



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 199 80 940 B4** 2005.05.25

(12)

## Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **199 80 940.2**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP99/01964**  
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/52662**  
(86) PCT-Anmeldetag: **13.04.1999**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **21.10.1999**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **31.05.2000**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **25.05.2005**

(51) Int Cl.7: **B23B 27/14**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(30) Unionspriorität:  
**10/101658 14.04.1998 JP**  
(71) Patentinhaber:  
**Sumitomo Electric Industries, Ltd., Osaka, JP**  
(74) Vertreter:  
**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &  
Schwanhäusser, 80538 München**

(72) Erfinder:  
**Uchino, Katsuya, Itami, Hyogo, JP; Ikegaya,  
Akihiko, Itami, Hyogo, JP**  
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
**EP 06 00 115 B1**  
**JP 09-5 07 528**

(54) Bezeichnung: **Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug**

(57) Hauptanspruch: Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug mit

(1) einem Hartmetallsubstrat, umfassend

(a) eine Hartstoffphase mit

(a1) Wolframcarbid als Hauptbestandteil und

(a2) mindestens einem Vertreter, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Carbide, Nitrid und Carbonitrid von Metallen der Gruppen IVa, Va und VIa; und

(b) eine Bindephase, die hauptsächlich aus Co besteht; und

(2) einer Keramik-Überzugsschicht auf dem Hartmetallsubstrat, wobei die Keramik-Überzugsschicht eine innere Schicht und eine äußere Schicht umfaßt, wobei

(a) die innere Schicht mindestens eine Schicht aus  $Ti(C_wB_xN_yO_z)$  umfaßt, worin

$w + x + y + z = 1$ , und  $w, x, y$  und  $z \geq 0$ , und

(b) die äußere Schicht eine  $Al_2O_3$ -Schicht an der Stelle aufweist, an der die äußere Schicht mit der inneren Schicht in Kontakt steht, mit Körnern aus

(c)  $\alpha-Al_2O_3$  und einem Bereich, in dem Körner mit einer  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur und Körner mit einer  $\kappa$ -Typ-Kristallstruktur nebeneinander in der ersten...

### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug (spanabhebendes bzw. Zerspanungs-Werkzeug) mit einer hohen Zähigkeit und einer verbesserten Verschleißfestigkeit.

**[0002]** Die Verlängerung der Standzeit eines Werkzeugs erfolgte bisher in der Praxis durch Abscheidung von Titancarbid, Titannitrid, Titancarbonitrid,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder einer anderen Überzugsschicht auf der Oberfläche eines Sintercarbid- bzw. Hartmetall-Schneidwerkzeugs. Zur Bildung der Überzugsschicht werden in großem Umfang chemische Abscheidungsverfahren (CVD)-, Plasma-CVD- und physikalische Dampfabscheidungsverfahren angewendet.

**[0003]** Die Verschleißfestigkeit der Überzugsschichten war jedoch unzureichend und die Lebensdauer bzw. Standzeit eines Werkzeugs wurde verkürzt durch Beschädigung oder Abplatzen der Überzugsschicht, insbesondere wenn diese beschichteten Hartmetall-Schneidwerkzeuge verwendet wurden für die folgenden spanabhebenden Bearbeitungen: (1) maschinelle Bearbeitung, z.B. Hochgeschwindigkeits-Schneiden von Stahl oder Hochgeschwindigkeits-Bearbeitung von Gußeisen, die Verschleißfestigkeit und Kolkungsbeständigkeit in der Überzugsschicht bei hohen Temperaturen erfordern, und (2) eine maschinelle Bearbeitung, beispielsweise eine Bearbeitung von Kleinteilen, die viele Bearbeitungsprozesse und viele führende Teile auf dem Werkstück umfaßt.

### Stand der Technik

**[0004]** Um diese Probleme zu lösen, wurden der Aufbau und das orientierte Gefüge der Überzugsschicht bei einer Mehrschichten-Struktur untersucht, bei der die äußere Schicht das eine verbesserte Härte aufweist und sich mit Sintercarbiden besser verbindet. So ist beispielsweise in der publizierten japanischen Patentanmeldung Tokuhyohei 9-507528 ein Beschichtungsverfahren beschrieben, bei dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur, das bei hohen Temperaturen beständig ist, ein bestimmter Anteil eines orientierten Gefüges verliehen wird, um die Hochtemperatur-Eigenschaften zu verbessern. Obgleich angegeben ist, daß das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur verbesserte Hochtemperatur-Eigenschaften aufweist, ist das Material allgemein dafür bekannt, daß Schwierigkeiten bei der Erzielung einer hohen Bindungsfestigkeit auftreten, die ein Abplatzen beim Schneiden verhindert. Bei dem vorstehend beschriebenen Stand der Technik wurde auch versucht, eine hohe Bindungsfestigkeit zu erzielen durch eine Einstellung des Feuchtigkeitsgehaltes in der Anfangsstufe der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung. Es kann jedoch nicht davon gesprochen werden, daß bei diesem Verfahren eine ausreichende Bindungsfestigkeit erzielt wurde.

**[0005]** EP 0 600 115 B1 offenbart ein mehrlagig beschichtetes Sintercarbid- bzw. Hartmetall-Schneidwerkzeug für die spanabhebende Bearbeitung, umfassend ein Sintercarbid-Substrat aus Wolframcarbid mit einer Vielzahl von Beschichtungen und einer Grenzflächenschicht aus Kobalt, Titan, Tantal und Niobcarbiden, wobei die erste Beschichtung aus  $\text{TICN}$  und die zweite Beschichtung aus  $\text{AC}_2\text{C}_3$   $\text{TICN}$  und/oder  $\text{TIN}$  besteht.

### Aufgabenstellung

**[0006]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, die Standzeit von Werkzeugen in großem Umfang zu verlängern und zu stabilisieren durch (1) Verbesserung der Abblätterungs- bzw. Abplatzbeständigkeit der Überzugsschicht zum Zeitpunkt des Schneidens, (2) durch Erhöhung der Abriebbeständigkeit bzw. Verschleißfestigkeit und der Kolkbeständigkeit der Überzugsschicht und (3) durch Verbesserung der Bruchfestigkeit der Überzugsschicht im Vergleich zu den konventionellen beschichteten Schneidwerkzeugen.

**[0007]** Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand des Anspruchs 1 gelöst.

**[0008]** Vorzugsweise umfaßt die äußere Schicht zusätzlich zu dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mindestens eine Schicht aus  $\text{Ti}(\text{C}_w\text{B}_x\text{N}_y\text{O}_z)$ , worin  $w + x + y + z = 1$  und  $w, x, y$  und  $z \geq 0$ .

**[0009]** Die folgenden Effekte werden durch die Koexistenz von Körnchen mit einer  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur und von Körnchen mit einer  $\kappa$ -Typ-Kristallstruktur in der ersten Reihe der Kristallkörner, die auf die innere Schicht aufwachsen, erzielt.

**[0010]** Erstens kann eine hohe Bindungsfestigkeit zwischen der äußeren Schicht und der inneren Schicht erzielt werden durch Bereitstellung eines bestimmten Anteils an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer  $\kappa$ -Typ-Kristallstruktur, die in bezug auf die Bindung an die direkt darunterliegende Schicht in der ersten Reihe an der Grenzfläche zu der in-

neren Schicht verbessert ist. Außerdem ermöglicht das graduelle Überwiegen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur gegenüber dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer  $\kappa$ -Typ-Kristallstruktur während des Kornwachstumsprozesses des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der äußersten Schicht ein Endwachstum des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur, die eine verbesserte mechanische und chemische Verschleißfestigkeit und Bruchfestigkeit unter Hochtemperatur-Schneidbedingungen aufweist.

**[0011]** Zweitens ermöglicht die Struktur, die praktisch keine Poren in den Kristallkörnern aus dem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in diesem Bereich aufweist, die Unterdrückung der Abnahme der Bindungsfestigkeit; diese Abnahme führt zu Problemen bei den konventionellen beschichteten Schneidwerkzeugen, die  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufweisen. Die niedrige Bindungsfestigkeit des konventionellen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist auf die Abnahme der Festigkeit der Überzugsschicht, die durch die Poren hervorgerufen wird, zurückzuführen; diese Abnahme der Festigkeit löst einen Bruch-Mechanismus aus, auf den das Abblättern (Abplatzen) der Schicht folgt.

**[0012]** Wie vorstehend beschrieben, ermöglicht die erfindungsgemäße Struktur die Bildung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das eine verbesserte Überzugsschicht auf der inneren Schicht mit einer beträchtlich hohen Bindungsfestigkeit aufweist, unter drastischer Verbesserung des Schneid-Leistungsvermögens.

**[0013]** Es ist erwünscht, daß die innere Schicht zwei oder mehr Schichten aus  $\text{Ti}(\text{C}_w\text{B}_x\text{N}_y\text{O}_z)$  umfaßt, worin  $w + x + y + z = 1$ , und  $w, x, y$  und  $z \geq 0$ , und daß die Schichten hauptsächlich aus Titancarbonitrid, das ein Stengelgefüge aufweist, besteht. Dieser Aufbau ermöglicht die Erzielung einer sehr hohen Verschleißfestigkeit nicht nur durch Verhinderung des Beginns einer Beschädigung an der äußeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht während des intermittierenden Schneidens und des Schneidens zur spanabhebenden Bearbeitung von Teilen, sondern auch durch Verhinderung des Bruchs der Überzugsschicht in der inneren Schicht und der Trennung zwischen der inneren Schicht und dem Substrat, wodurch eine dramatische Verbesserung des Werkzeug-Leistungsvermögens ermöglicht wird.

**[0014]** Es ist erwünscht, daß das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur in der erfindungsgemäßen Struktur ein  $\kappa/\alpha$ -Verhältnis von 0,25 bis 0,75 in der ersten Reihe, die auf der inneren Schicht aufliegt, aufweist, wobei unter dem  $\kappa/\alpha$ -Verhältnis das existierende Verhältnis zwischen den Körnern aus dem  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und den Körnern aus dem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bedeutet. Das  $\kappa/\alpha$ -Verhältnis in diesem Bereich ermöglicht eine leichtere gleichzeitige Erzielung einer hohen Bindungsfestigkeit und eines Schlußüberzugs aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur in der äußersten Schicht. Es ist bevorzugt, daß die  $\kappa/\alpha$ -Koexistenz nicht beschränkt ist auf die erste Reihe, sondern sich auch auf die folgenden Reihen in einer solchen Weise erstreckt, daß das  $\kappa/\alpha$ -Verhältnis in der Aufwärtsrichtung ab der ersten Reihe abnimmt und innerhalb der Überzugsschicht zu Null wird. Der Grund ist der, daß dann, wenn eine Koexistenz vom  $\kappa$ -Typ und vom  $\alpha$ -Typ nur in der ersten Reihe vorliegt, die Spannungen, die durch die abrupte Änderung der Verteilung der Kristallstruktur verursacht werden, die Festigkeit der Überzugsschicht an dieser Stelle verringern können. Es ist jedoch bevorzugt, daß der Koexistenz-Bereich auf einen Wert innerhalb von 1,5  $\mu\text{m}$  der Grenzfläche gegenüber der inneren Schicht begrenzt ist, weil dann, wenn der Koexistenz-Bereich sich über diesen Grenzwert hinaus erstreckt, das Vorliegen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer  $\kappa$ -Typ-Kristallstruktur die Qualität der Überzugsschicht zu verschlechtern beginnt.

**[0015]** In der erfindungsgemäßen Struktur kann durch Erhöhung der anfänglichen Keimbildungsdichte in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf der inneren Schicht die Bindungsfestigkeit erhöht werden. Dieser Anstieg der Bindungsfestigkeit ist ganz hervorragend, wenn die Keimbildungsdichte einen solchen Wert hat, daß die Mehrzahl der Körner in der ersten Reihe, in der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gleichzeitig vorliegen, auf der inneren Schicht einen Korndurchmesser von 500 nm oder weniger hat.

**[0016]** Der Korndurchmesser wird erfindungsgemäß auf die folgende Weise bestimmt: zuerst wird eine Mikrophotographie eines Querschnittes aufgenommen unter einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bei einer Vergrößerung von 50 000-fach. Zweitens wird die Anzahl der Körner in der ersten Reihe auf einer 2  $\mu\text{m}$  langen Linie gezählt, die willkürlich auf die Mikrophotographie aufgezeichnet wird. Schließlich wird der Korndurchmesser erhalten durch Dividieren von 2  $\mu\text{m}$  durch die Anzahl der Körner.

**[0017]** In der erfindungsgemäßen Struktur ist es bevorzugt, daß die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht eine Dicke von 2 bis 20  $\mu\text{m}$  hat. Wenn sie dünner als 2  $\mu\text{m}$  ist, kann das  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schwierigkeiten haben, seine Effekte auszuüben. Wenn sie dicker als 20  $\mu\text{m}$  ist, kann sogar das eigentlich feste  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  einen Mangel an Festigkeit aufweisen, der ein Brechen der Schicht während des Schneidens oder eine Abnahme der Verschleißfestigkeit der Schicht verursacht wegen der Vergrößerung der Kristallkörnchen, die aus der Zunahme der Schichtdicke resultiert.

**[0018]** Es wurde durch Röntgenbeugung bestätigt, daß die schließlich gebildete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht an der Ober-

fläche der Überzugsschicht nur eine  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur aufweist, aufgrund der Tatsache, daß alle Beugungspeaks die  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigten, d.h. daß kein Peak gefunden wurde, der der  $\kappa$ -Typ-Kristallstruktur entspricht.

**[0019]** Das Vorliegen von  $\alpha$ -Typ- und  $\kappa$ -Typ-Körnchen in der Anfangsstufe der Beschichtung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird bestimmt durch Analysieren von Elektronenstrahlbeugungsmustern mittels eines TEM. Zehn oder mehr Körnchen werden willkürlich aus der ersten Reihe auf der Grenzfläche zu der inneren Schicht zur Durchführung der Analyse entnommen. Die Körnchen in der zweiten und in den folgenden Reihen werden nach dem gleichen Verfahren analysiert. Die Analyse wird fortgesetzt, bis eine Reihe gefunden wird, in der kein  $\kappa$ -Typ-Körnchen nachgewiesen wird. Es wird angenommen, daß die Reihen jenseits dieser Reihe nur eine  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur haben, aufgrund der obengenannten Ergebnisse sowie aufgrund der Tatsache, daß die Röntgenbeugung an der Oberfläche nur die  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur zeigt. Die Anwesenheit oder Abwesenheit von Poren in der Schicht des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das eine  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur aufweist, wird unter Verwendung von Mikrophotographien von Querschnitten beurteilt, die mit einem TEM bei einer Vergrößerung von 50 000-fach erhalten wurden.

**[0020]** Es ist bevorzugt, daß die äußerste Schicht, die mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der äußeren Schicht der inneren Schicht in Kontakt steht, eine nadelförmige Mikrostruktur aufweist, in der die nadelförmigen Kristalle eine Dicke von 200 nm oder weniger haben. Dies erleichtert die Bildung von feinen einheitlichen Körnchen in der ersten Reihe der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, die auf der inneren Schicht aufliegt, und verhindert die Abnahme der Festigkeit in dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , verursacht durch die Vergrößerung der Körnchen nach dem Beschichten.

**[0021]** Vorzugsweise umfaßt die äußerste Schicht der inneren Schicht  $\text{Ti}(\text{C}_w\text{B}_x\text{N}_y\text{O}_z)$ , worin  $w + x + y + z = 1$  und  $x \geq 0,05$ . Die Einarbeitung von Bor ermöglicht die Unterdrückung der Oxidation der inneren Schicht an der Oberfläche bei der anfänglichen Beschichtungsstufe des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und verbessert weiter die Bindung zwischen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht und der äußersten Schicht der inneren Schicht.

**[0022]** In der erfindungsgemäßen Struktur ist es bevorzugt, daß der orientierte Gefüge-Koeffizient  $\text{TCa}$  des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das eine  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur hat, der Bedingung genügt:  
 $\text{TCa}(012) > 1,3$  oder  $\text{TCa}(104) > 1,3$  und  $\text{TCa}(116) > 1,3$ .

Gleichung 1

$$\text{TCa}(\text{hkl}) = \frac{I(\text{hkl})}{I_0(\text{hkl})} \cdot \frac{1}{6} \left\{ \sum \frac{I(\text{hkl})}{I_0(\text{hkl})} \right\}^{-1},$$

worin bedeuten:

$I(\text{hkl})$ : die gemessene Beugungsdichte der (hkl)-Ebene,

$I_0(\text{hkl})$ : die Pulverbeugungsdichte der (hkl)-Ebene des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur nach dem ASTM Standard, und

(hkl): die (012)-, (104)-, (110)-, (113)-, (024)- und (116)-Ebenen.

**[0023]** Die erfindungsgemäße Struktur ermöglicht die gleichzeitige Erhöhung der Festigkeit und der Härte der Überzugsschicht und sie ermöglicht auch die Verlängerung der Standzeit (Lebensdauer) des Werkzeugs, die resultiert aus der Verbesserung der Verschleißfestigkeit und der Beständigkeit der Überzugsschicht gegen Abplatzen (Abblättern).

**[0024]** Es ist jedoch bevorzugt, daß der orientierte Gefüge-Koeffizient  $\text{TC}$  der Titancarbonitrid-Schicht, die ein Stengelgefüge in der inneren Schicht aufweist, den höchsten Wert bei  $\text{TC}(311)$  hat, der nicht weniger als 1,3 und nicht mehr als 3 beträgt, oder sowohl einen  $\text{TC}(422)$  als auch einen  $\text{TC}(311)$  von nicht weniger als 1,3 und von nicht mehr als 3 aufweist, wobei  $\text{TC}(422)$  den orientierten Gefüge-Koeffizienten der (422)-Ebene und  $\text{TC}(311)$  denjenigen der (311)-Ebene bedeuten.

Gleichung 2

$$\text{TC}(\text{hkl}) = \frac{I(\text{hkl})}{I_0(\text{hkl})} \cdot \frac{1}{8} \left\{ \sum \frac{I(\text{hkl})}{I_0(\text{hkl})} \right\}^{-1},$$

worin bedeuten:

$I(hkl)$ : die gemessene Beugungsintensität der  $(hkl)$ -Ebene,

$I_0(hkl)$ : den Durchschnittswert der Pulverbeugungsintensität der  $(hkl)$ -Ebenen von TiC und TiN nach dem ASTM Standard, und

$(hkl)$ : die  $(111)$ -,  $(200)$ -,  $(220)$ -,  $(311)$ -,  $(331)$ -,  $(420)$ -,  $(422)$ - und  $(511)$ -Ebenen (insgesamt 8 Ebenen).

**[0025]** Der orientierte Gefüge-Koeffizient, der in dem erfindungsgemäßen Bereich liegt, ermöglicht eine beträchtliche Erhöhung der Bruchfestigkeit des Films der inneren Schicht und verhindert ein allmähliches (winziges) Abblättern des Films, wodurch die Verschleißfestigkeit beträchtlich erhöht wird. Wenn jedoch der orientierte Gefüge-Koeffizient den Wert 3 übersteigt, nimmt die Bruchfestigkeit der Überzugsschicht ab wegen der übermäßig starken Orientierung in einer bestimmten Richtung.

**[0026]** Der Synergismus der vorstehend beschriebenen Effekte, der aus der Kombination aus Qualität und Struktur der inneren und äußeren Schichten resultiert, ermöglicht eine dramatische Verlängerung der Standzeit (Lebensdauer) des Werkzeugs.

**[0027]** Nachstehend wird das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Struktur erläutert.

**[0028]** Zuerst wird das erfindungsgemäße Titancarbonitrid in einer Gasatmosphäre aus  $TiCl_4$ ,  $CH_3CN$ ,  $N_2$  und  $H_2$  abgeschieden. Die Beschichtungs-Bedingungen für die erste Hälfte sind verschieden von denjenigen für die zweite Hälfte, wie nachstehend angegeben: das  $(TiCl_4+CH_3CN)/\text{Gesamtgasvolumen-Verhältnis}$  für die erste Hälfte (120 min ab Beginn der Beschichtung) ist niedriger als dasjenige für die zweite Hälfte und das  $N_2/\text{Gesamtgas-Volumen-Verhältnis}$  für die erste Hälfte beträgt das Zwei- oder Mehrfache desjenigen für die zweite Hälfte. Unter diesen Bedingungen wird die erfindungsgemäße Struktur erhalten. Die Titancarbonitridschicht, die eine Dicke von weniger als  $10\text{ }\mu\text{m}$  hat, ermöglicht einen orientierten Gefüge-Koeffizienten TC(311), der nicht weniger als 1,3 und nicht mehr als 3 beträgt. Die Überzugsschicht, die eine Dicke von  $10\text{ }\mu\text{m}$  oder mehr aufweist, ermöglicht sowohl einen TC(311) als auch einen TC(422) von nicht weniger als 1,3 und nicht mehr als 3.

**[0029]** Danach wird das erfindungsgemäße  $Al_2O_3$  nach dem üblichen CVD-Verfahren unter Verwendung von  $AlCl_3$  und  $CO_2$  als Materialgas hergestellt.

**[0030]** Nachstehend wird das spezifische Verfahren zur Herstellung des Koexistenz-Bereiches der  $\alpha$ -Typ-Struktur und der  $\kappa$ -Typ-Struktur in der anfänglichen Bildungsstufe der  $Al_2O_3$ -Schicht erläutert.

**[0031]** Zuerst wird das Beschichten durchgeführt bis zu der inneren Schicht unmittelbar unterhalb der  $Al_2O_3$ -Schicht. Zweitens werden nach der Reinigung der Innenseite des Beschichtungssofens mit einer  $N_2$ -Atmosphäre  $CO_2$  und  $AlCl_3$  gleichzeitig eingeführt. Während dieses Zeitraums wird das anfängliche  $CO_2$ -Volumen geändert, bis sich konstante (Gleichgewichts-)Beschichtungs-Bedingungen eingestellt haben. Insbesondere wird das Verhältnis zwischen dem anfänglichen  $CO_2$ -Volumen und dem  $CO_2$ -Gleichgewichts-Volumen stufenweise oder treppenstufenförmig erhöht von 0,1 bis auf 1,0 innerhalb von 3 bis 15 min. Die Temperatur wird während dieses Zeitraums zwischen  $950$  und  $1050^\circ\text{C}$  gehalten. Diese Bedingung ermöglicht die Bildung der  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Schicht, in der der Koexistenz-Bereich von  $\alpha$ -Typ- und  $\kappa$ -Typ-Strukturen in der Anfangsstufe vorhanden ist, ohne Berücksichtigung der Temperatur zum Beschichten des  $Al_2O_3$ . Durch Einstellung dieses Anfangs-Zustandes kann das existierende Verhältnis von  $\alpha$ -Typ zu  $\kappa$ -Typ und die Dicke der Anfangsschicht kontrolliert werden. Dadurch wird der orientierte Gefüge-Koeffizient der schließlich erhaltenen  $Al_2O_3$ -Überzugsschicht kontrolliert. Der orientierte Gefüge-Koeffizient kann auch verändert werden durch Änderung der Dicke der  $Al_2O_3$ -Schicht, die unter den gleichen oxidativen Bedingungen hergestellt worden ist.

**[0032]** Wenn der Anfangszustand von den vorstehend angegebenen Angaben abweicht, können die erfindungsgemäßen Effekte wie nachstehend angegeben nicht erzielt werden.

- (1) der Koexistenz-Bereich des  $\alpha$ -Typs und des  $\kappa$ -Typs in der Anfangsstufe kann nicht erhalten werden;
- (2) selbst wenn der Koexistenz-Bereich erhalten wird, kann schließlich eine  $\kappa$ - $Al_2O_3$ -Schicht gebildet werden;
- (3) selbst wenn der Koexistenz-Bereich erhalten wird, ist eine Anzahl von Poren in den Körnchen aus dem  $Al_2O_3$  mit einer  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur enthalten, wie sie bei dem konventionellen  $\alpha$ - $Al_2O_3$  festgestellt wurden.

**[0033]** Nach dem Beschichten werden dann, wenn die beschichtete Oberfläche mit einem Sandstrahlverfahren oder einem mechanischen Verfahren, beispielsweise durch Bürsten, behandelt wird, bis die  $Al_2O_3$ -Schicht an der Schneide des Werkzeugs glatt oder dünn wird im Vergleich zu den übrigen Teilen oder entfernt wird, die vorstehend beschriebenen Effekte weiter verbessert. Die Effekte werden noch verstärkt, wenn die

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht an der Schneide eine Oberflächenrauheit  $R_{\text{max}}$  von  $0,4\text{ }\mu\text{m}$  oder weniger aufweist, wobei die Rauheit gemessen wird über eine Länge von  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Es ist jedoch erwünscht, daß die äußerste Schicht der Schneide aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt ist oder daß die freiliegende innere Schicht und die äußerste Schicht der anderen Abschnitte als der Schneide aus TiN hergestellt sind. Eine Beschädigung, die durch die Ausscheidung des Werkstückes an anderen Teilen als der Schneide unter einigen Schneid-Bedingungen hervorgerufen werden kann, kann durch den Effekt von TiN unterdrückt werden, das eine verbesserte Ausscheidungs-Beständigkeit aufweist.

**[0034]** Eine zusätzliche Erläuterung bezüglich des Umfangs dieser Behandlung wird nachstehend gegeben.

**[0035]** Um den erfindungsgemäßen Effekt zu erzielen, ist es erforderlich, daß die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht an der Schneide glatt oder dünn wird oder entfernt wird, ohne daß ein Fehler an dem Schneide-Abschnitt auftritt, der zum Zeitpunkt des Schneidens von Chips tatsächlich berührt wird, daß jedoch die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht an der Schneide, die von dem Schneide-Abschnitt entfernt ist, der mit Chips in Berührung kommt, so verbleiben kann, ohne daß er dünn gemacht wird oder ohne daß er entfernt wird. Obgleich die vorliegende Erfindung angibt, daß die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht glatt oder dünn wird oder entfernt wird nur an der Schneide, kann diese Behandlung auch an angulären Abschnitten durchgeführt werden, die nicht in direkter Beziehung mit dem Schneiden stehen, beispielsweise den peripheren Abschnitten der Auflage-Oberfläche bei einem Schneidewerkzeug, ohne daß sich in der Praxis der Effekt der vorliegenden Erfindung verändert.

**[0036]** Die vorstehend beschriebene Oberflächen-Behandlung der Überzugsschicht kann auch zu einer Herabsetzung der restlichen Zugspannung in der Überzugsschicht bis herab auf  $10\text{ kg/mm}^2$  oder darunter an der TiCN-Schicht in der inneren Schicht führen, wodurch die Bruchfestigkeit der Überzugsschicht verbessert wird.

**[0037]** Wenn ein Sintercarbid-Substrat in dem Oberflächen-Bereich gehärtet wird durch Vermindern oder Entfernen der harten Phase, ausgenommen Wolframcarbid, in der Weise, daß der Bereich eine Dicke von nicht weniger als  $10\text{ }\mu\text{m}$  und von nicht mehr als  $50\text{ }\mu\text{m}$  in den anderen Abschnitten als der Schneide hat, und mit der Überzugsschicht und der Oberflächen-Behandlung der Erfindung kombiniert wird, kann eine Beschädigung, bei der die Überzugsschicht zusammen mit einigen Teilen in der Nähe der Oberfläche der Sintercarbide verschwindet, mit einer bemerkenswerten Wirksamkeit verhindert werden.

**[0038]** Der Gehalt an Zr in dem Sintercarbid-Substrat ist besonders bevorzugt. Das gesamte Zr löst sich nicht in der Bindemittelphase des Sintercarbids, sondern mindestens ein Teil des Zr stellt einen Teil der harten Phase dar. Dadurch ist eine weitere Verbesserung der Härte und Festigkeit des Substrats bei hohen Temperaturen möglich.

**[0039]** In der erfindungsgemäßen Struktur wird dann, wenn der Oberflächen-Bereich eine Härte aufweist, die geringer ist als die durchschnittliche Härte im Innern des Substrats und wenn der Bereich unmittelbar unterhalb des Oberflächen-Bereiches eine Härte aufweist, die höher ist als im Innern des Substrats, eine weitere bemerkenswerte Verbesserung in bezug auf die Zähigkeit (Härte), die resultiert aus dem Effekt des Oberflächen-Bereiches, sowie in bezug auf die Beständigkeit gegen plastische Verformung wegen des Bereiches mit hoher Härte erzielt.

**[0040]** Der Grund dafür, warum erfindungsgemäß angegeben wird, daß der Oberflächen-Bereich des Substrats eine Dicke von nicht weniger als  $10\text{ }\mu\text{m}$  und von nicht mehr als  $50\text{ }\mu\text{m}$  haben sollte, ist folgender: wenn mehr als  $50\text{ }\mu\text{m}$  vorliegen, besteht die Neigung, daß der Oberflächen-Bereich eine geringfügige plastische Verformung oder eine elastische Verformung während des Schneidens verursacht. Wenn die Dicke weniger als  $10\text{ }\mu\text{m}$  beträgt, ist der Effekt in bezug auf die Erhöhung der Härte bzw. Zähigkeit minimal.

**[0041]** Der vorstehend beschriebene Oberflächen-Bereich kann nach den folgenden allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden: bei einem Verfahren wird ein Hartphasen-Material verwendet, das Stickstoff enthält, und bei den anderen Verfahren wird eine Stickstoff enthaltende Atmosphäre bei der Temperatursteigerungsperiode in dem Sinterverfahren verwendet und diese Atmosphäre wird geändert in eine denitrifizierte, decarbonisierte Atmosphäre, nachdem eine flüssige Phase in der Bindungsphase auftritt.

Beste Art der Durchführung der Erfindung

Beispiel 1

**[0042]** Es wurden Sintercarbid-Substrate auf WC-Basis hergestellt, die 8% Co, 2% TiC, 2% TaC und WC als

Rest umfassen und die Form (Gestalt) CNMG120408 haben. Vier Typen der Innenschicht-Strukturen, wie sie in der Tabelle 1 angegeben sind, wurden auf die Substrate aufgebracht. Anschließend wurden die in der Tabelle 2 angegebenen äußeren Schichten auf die inneren Schichten auflaminiert. Die angewendeten anfänglichen Beschichtungs-Bedingungen für das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind in der Tabelle 3 als A bis E (F und G in den Vergleichsbeispielen) angegeben. Die unter diesen Bedingungen in Kombination hergestellten Proben sind in der Tabelle 4 angegeben, in der die gleichen Symbole wie in den Tabellen 1 bis 3 verwendet werden.

Tabelle 1

	Nr.	Innenschicht Außenschicht- → Substrat- Seite ← Seite	Orientierter Gefüge-Koeffizient der TiCN-Schicht	
			(311)	(422)
erfindungsgemäße Proben	1a	TiBN(0,5)/TiCN(12)/TiN(1)	1,3	3,0
	2a	TiBN(0,5)/TiCN(8)/TiN(1)	3,0	1,3
	3a	TiBN(0,5)/TiCN(6)/TiN(1)	3,0	1,0
	4a	TiC(3)/TiCN(2)	1,3	0,9

\*: Die Nummern 2a und 3a haben einen orientierten Gefüge-Koeffizienten TC(311), der höher ist als irgendein anderer Koeffizient.

Tabelle 2

	Nr.	Struktur der äußeren Schicht äußerste Schicht ← → innerste Schicht
erfindungsgemäße Proben	1b	TiN(3)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (2)
	2b	TiN(0,5)/TiC(0,5)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (10)
	3b	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (20)
	4b	TiN(0,5)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (7)
Vergleichsproben	5b	TiN(1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,5)
	6b	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (22)

Tabelle 3

	Nr.	anfängliches $\text{CO}_2$ / Gleichgewichts- $\text{CO}_2$	Anfängliche Behandlungsdauer (min)	$\kappa/\alpha$ - Verhältnis in der ersten Reihe	Dicke des Koexistenz- Bereiches ( $\mu\text{m}$ )
erfindungsgemäße Proben	A	0,3 → 2	10	0,25	0,8
	B	0,1 → 2	5	0,75	1,5
	C	0,4 → 2	15	0,2	0,5
	D	0,1 → 2	3	0,8	2,0
	E	0,1 → 2	10	0,45	1,2
Vergleichsprobe	F	0,1	2	1,0	-
	G	2	16	0,05	0,5

\*: Es wurde bestätigt, daß die Nummern B und C einen  $\kappa/\alpha$ -Koexistenzbereich aufweisen, in dem das  $\kappa/\alpha$ -Verhältnis in der Aufwärtsrichtung abnimmt.

Tabelle 4

	Probe Nr.	Innenschicht-Struktur	Außenschicht-Struktur	anfängliche Beschichtungsbedingungen für das $\text{Al}_2\text{O}_3$	Orientierter Gefüge-Koeffizient des $\text{Al}_2\text{O}_3$		
					(012)	(104)	(116)
erfindungsgemäße Proben	1	1a	1b	A	0,8	1,3	1,6
	2	1a	1b	B	1,3	1,2	0,8
	3	1a	1b	C	1,0	1,3	1,3
	4	3a	3b	E	0,6	3,1	1,3
	5	2a	4b	E	0,7	2,8	1,4
	6	2a	2b	D	1,1	1,1	1,1
	7	4a	1b	E	1,1	1,3	1,5
Vergleichsproben	8	3a	3b	F	--	--	--
	9	2a	4b	G	1,1	1,3	1,2
	10	1a	5b	E	1,0	1,2	1,2
	11	4a	6b	E	0,6	3,3	1,1

**[0043]** Die TiCN-Schichten in der Tabelle 1, die in den erfindungsgemäßen inneren Schichten verwendet wurden, wurden nach dem Beschichten zerbrochen, um die Bruchsnitte mit einem Abtast-Elektronenmikroskop (SEM) zu untersuchen; die Ergebnisse zeigten, daß alle TiCN-Schichten ein Stengelgefüge-Struktur aufweisen. Die als äußerste Schicht verwendeten TiBN-Schichten haben eine einheitliche Dicke und eine nadelförmige Mikrostruktur, in der die nadelförmigen Kristalle eine Dicke von 200 nm oder weniger aufweisen. Die TiBN-Schichten wurden durch Energieverteilungs-Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert, wobei Sauerstoff nachgewiesen wurde, der in den Schichten enthalten war, obgleich die Menge unbekannt ist. Eine Probe mit nur einer inneren Schicht, die in dem 3a-Zustand gebildet wurde, wurde hergestellt und quantitativ analysiert an der Oberfläche durch Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse (ESCA). Als Ergebnis wurde bestätigt, daß die Probe Bor enthielt in einem Mengenanteil von 5/100.

**[0044]** Die Tabelle 1 zeigt auch die orientierten Gefüge-Koeffizienten der (311)- und (422)-Ebenen der TiCN-Schichten in den inneren Schichten.

**[0045]** Aus dem Beugungspeak der Röntgenbeugung wurde der orientierte Gefüge-Koeffizient der TiCN-Schicht in der inneren Schicht erhalten. Da sich der Beugungspeak der (311)-Ebene von TiCN mit dem Beugungspeak der (111)-Ebene von WC in dem Substrat überlappt, ist es erforderlich, sie voneinander zu trennen. Weil die Peakintensität der (111)-Ebene von WC 1/4 der Peak-Intensität der (101)-Ebene beträgt, welches die höchste Intensität in WC ist, wurde eine Berechnung durchgeführt, um die Peak-Intensität der (111)-Ebene von WC zu erhalten, und dieser errechnete Wert wurde von der Peak-Intensität subtrahiert, die an der Stelle für die (311)-Ebene von TiCN gemessen wurde, wobei man die echte Peak-Intensität der (311)-Ebene von TiCN erhielt.

**[0046]** Die Tabelle 3 enthält Daten, die mit den Proben erhalten wurden, die unter den jeweiligen anfänglichen Beschichtungs-Bedingungen hergestellt wurden; die Daten sind das  $\kappa/\alpha$ -Verhältnis der Körnchen in der ersten Reihe und die Dicke des Bereiches, in dem die  $\kappa$ -Typ- und  $\alpha$ -Typ-Strukturen nebeneinander vorliegen. Der Querschnitt in der Nähe der Grenzfläche zwischen der inneren Schicht und der benachbarten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht wurde unter einem TEM bei einer 50 000-fachen Vergrößerung betrachtet; das orientierte Gefüge des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde durch Röntgenbeugung an der Oberfläche der einzelnen Proben nach dem Beschichten bewertet. Die Ergebnisse für die erfindungsgemäßen Proben bestätigten, daß (1) 90% oder mehr Körnchen in der ersten Reihe eine körnige Struktur mit einem Korndurchmesser von 500 nm oder weniger aufweisen, (2) die Körnchen mit einer  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur in diesem Bereich keine Poren enthalten und (3) die äußerste Schicht in der äußeren Schicht nur eine  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur aufweist, weil ein  $\kappa$ -Typ durch Röntgenbeugung an der Oberfläche



nicht nachgewiesen wurde. Andererseits weist eine Vergleichsprobe F keinen Koexistenz-Bereich von  $\kappa$ -Typ- und  $\alpha$ -Typ-Strukturen in der Anfangsstufe auf und sie weist eine  $\kappa$ -Typ-Kristallstruktur in der äußersten Schicht auf. Die Ergebnisse der Vergleichsprobe G bestätigten, daß (1) der Koexistenz-Bereich vorhanden ist, (2) die äußerste Schicht eine  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur hat, (3) die  $\alpha$ -Typ-Körnchen in dem Koexistenz-Bereich in der ersten Reihe eine Anzahl von Poren aufweisen und (4) die Kristallkörnchen in der ersten Reihe insgesamt grob sind bis zu einem solchen Ausmaß, daß die meisten Körnchen einen Durchmesser von nicht weniger als 600 nm haben.

**[0047]** Die Tabelle 4 enthält die orientierten Gefüge-Koeffizienten der (012)-, (104)- und (116)-Ebenen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**[0048]** Die Beschichtungs-Bedingungen für die einzelnen Schichten waren folgende:

TiN-Schicht:

Temperatur: 860°C

Druck: 200 Torr,

Zusammensetzung des Reaktionsgases: 48 Vol.-%  $\text{H}_2$ , 4 Vol.-%  $\text{TiCl}_4$  und 48 Vol.-%  $\text{N}_2$ .

TiCN-Schichten für die erfindungsgemäßen Proben 1 bis 3

**[0049]** Für die erste Hälfte (120 min) des Beschichtungsverfahrens:

Temperatur: 920°C,

Druck: 50 Torr,

Zusammensetzung des Reaktionsgases: 68 Vol.-%  $\text{H}_2$ , 1,7 Vol.-%  $\text{TiCl}_4$ , 0,3 Vol.-%  $\text{CH}_3\text{CN}$  und 30 Vol.-%  $\text{N}_2$ .

**[0050]** Für die zweite Hälfte (den Rest des Beschichtungsverfahrens):

Temperatur: 920°C,

Druck: 50 Torr,

Zusammensetzung des Reaktionsgases: 78 Vol.-%  $\text{H}_2$ , 6 Vol.-%  $\text{TiCl}_4$ , 1 Vol.-%  $\text{CH}_3\text{CN}$  und 15 Vol.-%  $\text{N}_2$ .

TiBN-Schicht:

Temperatur: 950°C,

Druck: 360 Torr,

Zusammensetzung des Reaktionsgases: 46 Vol.-%  $\text{H}_2$ , 4 Vol.-%  $\text{TiCl}_4$ , 48 Vol.-%  $\text{N}_2$  und 2 Vol.-%  $\text{BCl}_3$ .

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht:

Temperatur: 1000°C

Druck: 50 Torr,

Zusammensetzung des Reaktionsgases: 86 Vol.-%  $\text{H}_2$ , 9 Vol.-%  $\text{AlCl}_3$  und 5  $\text{CO}_2$ .

TiC-Schicht:

Temperatur: 1020°C,

Druck: 50 Torr,

Zusammensetzung des Reaktionsgases: 90 Vol.-%  $\text{H}_2$ , 3 Vol.-%  $\text{TiCl}_4$  und 7 Vol.-%  $\text{CH}_4$ .

**[0051]** Die unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen hergestellten Proben wurden bewertet anhand der nachstehend angegebenen Schneid-Bedingungen:

Schneid-Bedingung 1:

Werkstück: SCM415 (HB = 170) mit 4 Rillen

Schneid-Geschwindigkeit: 350 m/min,

Zuführung: 0,20 mm/rev,

Schneidtiefe: 1,5 mm

Anzahl der aufgegebenen Schläge: 500

Schneidöl: wasserlösliches Öl

[0052] Die Ergebnisse der Bewertung sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

	Pro- be Nr.	Schneid- Bedingung 1		
		Flanken- Verschleiß	Kolk- Verschleiß	Abplatzen der Überzugs- schicht, Bruch an der Korn- grenze und dgl.
erfindungs- gemäße Proben	1	0,18	sehr gering	--
	2	0,20	gering	--
	3	0,17	sehr gering	geringes Abblättern+Abplatzen an den Korngrenzen
	4	0,21	keiner	--
	5	0,19	keiner	--
	6	0,20	keiner	geringes Abplatzen an den Korngrenzen
	7	0,24	sehr gering	--
Vergleichs- proben	8	0,33	stark	viele abgeplatzte Teile in der Überzugsschicht an der Schneide
	9	0,30	stark(Abblättern des $Al_2O_3$ )	viele abgeplatzte Teile in der Überzugsschicht an der Schneide
	10	0,19	stark	--
	11	0,29	keiner	viele abgeplatzte Teile in der Überzugsschicht an der Schneide

Schneid-Bedingung 2

Werkstück FC25,  
 Schneid-Geschwindigkeit: 350 m/min  
 Zuführung: 0,3 mm/rev,  
 Schneidtiefe: 1,5 mm  
 Schneidezeit: 20 min  
 Schneidöl: wasserlösliches Öl

[0053] Die Ergebnisse der Bewertung sind in der Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

	Pro- be Nr.	Schneid- Bedingung 1		
		Flanken- Verschleiß	Kolk- Verschleiß	Abplatzen der Überzugs- schicht, Bruch an der Korn- größe und dgl.
erfindungs- gemäße Proben	1	0,16	gering	--
	2	0,17	gering	--
	3	0,15	gering	Abblättern und Abplatzen an den Korngrenzen
	4	0,19	keiner	geringes Abplatzen an den Korngrenzen
	5	0,16	keiner	--
	6	0,17	keiner	mäßig hohe abgeplatzte Teile an den Korngrenzen
	7	0,24	gering	--
Vergleichs- proben	8	0,68 (Kol- kbruch)	sehr stark	starke Beschädigung an den Korngrenzen
	9	0,40	sehr stark (mit Abblättern)	sehr starkes Abblättern an der Korngrenze
	10	0,49 (Kol- kbruch)	sehr stark	--
	11	0,42	gering (mit Abplatzen)	starkes Abplatzen an der Korngrenze und Beschädi- gung

**[0054]** Diese Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Proben eine Überzugsschicht aufweisen, die verbessert ist gegenüber derjenigen der konventionellen Produkte in bezug auf die Verschleißfestigkeit, die Beständigkeit gegen Abblättern, die Beständigkeit gegen Abplatzen und die Kolkungs(Crater)-Beständigkeit.

**[0055]** Eine Betrachtung dieser Proben nach dem Schneidtest zeigte, daß die mit TiN als äußerster Schicht beschichteten Proben eine geringere Ausscheidung des Werkstückes auf der Oberfläche als Ganzes aufwiesen als die Proben, die freiliegendes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufwiesen. Obgleich der Typ der äußersten Schicht innerhalb des Rahmens dieses Bewertungstests nicht in direkter Beziehung steht zu der Verschleiß- bzw. Abriebsmenge, kann er die Beschädigung an der Oberfläche bei fortschreitendem Schneiden beeinflussen.

#### Beispiel 2

**[0056]** Die in Beispiel 1 hergestellten Proben 3, 4 und 6 wurden für dieses Beispiel verwendet. Die Oberfläche der Überzugsschicht wurde mit einer SiC enthaltenden Nylonbürste behandelt. Die Dauer der Oberflächen-Behandlung wurde geändert, wobei man Proben mit unterschiedlichen Behandlungsgraden erhielt. Die 1, 5 und 10 min lang behandelten Proben werden als H1, H5 bzw. N10 bezeichnet. In der Tabelle 7 ist das Verhältnis zwischen der Dicke der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht an der Schneidkante (Schneide) und derjenigen in den anderen Abschnitten als der Schneidkante (Schneide) angegeben, es ist die Oberflächenrauheit der Überzugsschicht an der Schneidkante (Schneide) angegeben und es ist die restliche Zugspannung an der Schneidkante (Schneide) der einzelnen Proben angegeben.

Tabelle 7

Pro- be	Verhältnis zwischen der Dicke der Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Schicht an der Schneide und derjeni- gen in den übrigen Abschnitten	Oberflächenrauhei- t der Überzugs- schicht an der Schneide  R <sub>max</sub> (µm)	restliche Zugs- pannung in dem TiCN an der Schneide  (kg/mm <sup>2</sup> )
3	1	0,50	32
3H1	1	0,40	29
3H5	0,5	0,31	12
3H10	0	0,25	9
4	1	0,65	27
4H1	1	0,51	24
4H5	0,95	0,30	13
4H10	0,9	0,29	8
6	1	0,48	29
6H1	1	0,36	27
6H5	0,9	0,26	12
6H10	0,8	0,27	6

**[0057]** Die restliche Zugspannung wurde erhalten unter Verwendung einer Röntgen-Analysen-Vorrichtung nach dem 2Ψ-Verfahren mit der TiCN-Schicht in der inneren Schicht. Diese Proben wurden den gleichen Schneidbewertungstests wie in Beispiel 1 unterzogen; die Ergebnisse sind in den Tabellen 8 und 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9

	Pro- be Nr.	Schneid- Bedingung 2		
		Flanken- Verschleiß	Kolk- Verschleiß	Abplatzen der Überzugs- schicht, Bruch an der Korn- grenze und dgl.
erfindungs- gemäße Proben	3H1	0,14	gering	Abplatzen an den Korngren- zen und geringes Abblättern geringes Abplatzen an den Korngrenzen
	3H5	0,12	gering	—
	3H10	0,12	gering	geringes Abplatzen an den Korngrenzen
	4H1	0,19	keiner	minimale abgeplatzte Teile an den Korngrenzen
	4H5	0,18	keiner	--
	4H10	0,18	keiner	mäßig hohe abgeplatzte Teile an den Korngrenzen
	6H1	0,16	keiner	einige wenige abgeplatzte Teile an den Korngrenzen
	6H5	0,13	keiner	--
	6H10	0,12	keiner	

**[0058]** Die Ergebnisse zeigen, daß durch die Oberflächen-Behandlung die Festigkeit der Überzugsschicht verbessert wird und daß außerdem eine Beschädigung, die auf das Leistungsvermögen der Überzugsschicht zurückzuführen ist, unterdrückt wird. Alle Oberflächen-behandelten Proben 3 und 6 zeigten, daß die äußerste TiN-Schicht an der Schneidkante (Schneide) entfernt worden war, daß sie jedoch an den anderen Abschnitten als der Schneidkante (Schneide) verblieben war. Der Effekt der Oberflächen-Behandlung wurde bestätigt durch die Tatsache, daß die einer Oberflächen-Behandlung unterzogenen Proben nicht nur eine erhöhte Verschleißfestigkeit aufwiesen, wie aus den Tabellen 8 und 9 ersichtlich, sondern daß auch die Menge der Ausscheidung des Werkstückes an der Oberfläche vermindert war im Vergleich zu den Proben, die eine freiliegende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche an den anderen Abschnitten als der Schneidkante (Schneide) aufwiesen.

### Beispiel 3

**[0059]** Für dieses Beispiel wurde die gleiche Zusammensetzung wie für die in Beispiel 1 hergestellte Probe 6 verwendet, mit Ausnahme der Zusammensetzung des Substrats. Das in der Probe 6 verwendete Substrat wird hier als X bezeichnet; das Substrat, dessen Zusammensetzung in 8% Co, 2% TiC, 2% ZrC und WC als Rest geändert wurde, wird hier als Y bezeichnet; das Substrat, dessen Zusammensetzung in 8% Co, 4% ZrN und WC als Rest geändert wurde, wird hier als Z bezeichnet.

**[0060]** Die Substrate X1, Y1 und Z1 wurden ebenfalls durch Sintern der Substrate mit der gleichen Zusammensetzung wie die Substrate X, Y bzw. Z unter unterschiedlichen Bedingungen und unterschiedlich bezeichnet hergestellt: sie wurden in einer Stickstoff-Atmosphäre mit einem Druck von 150 Torr während des Temperatursteigerungs-Zeitraums von 1200 auf 1400°C gesintert. Die Oberflächen-Analyse durch einen Elektronen-sonden-Mikroanalysator (EPMA) bestätigte, daß das Zr in den Substraten Y, Y1, Z und Z1 einen Teil der harten Phase darstellte. Die Tabelle 10 zeigt, daß bei der Dicke (P) der Schicht, in der die harte Phase mit Ausnahme von Wolframcarbid in dem Oberflächen-Bereich entfernt ist, ein Härteunterschied (Q) des Substrats zwischen dem Oberflächen-Bereich und dem Innern und ein Härteunterschied (R) zwischen dem Bereich hoher Härte unmittelbar unterhalb des Oberflächen-Bereiches und dem Innern bei den einzelnen Proben vorlag. Die Härte wurde mit einer Mikro-Vickers-Härte-Testvorrichtung bei einer Belastung von 500 g gemessen.

Tabelle 10

Substrat Nr.	P ( $\mu\text{m}$ )	Q ( $\text{kg/mm}^2$ )	R ( $\text{kg/mm}^2$ )
X	0	0	0
X1	10	210	230
Y	0	0	0
Y1	30	200	180
Z	50	160	0
Z1	58	180	0

**[0061]** Proben, welche diese unterschiedlichen Substrate aufwiesen, wurden unter den gleichen Bedingungen wie die Probe 6 in Beispiel 1 hergestellt. Diese Proben wurden einem Bewertungstest zur Bestimmung der Bruchfestigkeit unter den nachstehend angegebenen Schneid-Bedingungen 3 und einem Bewertungstest zur Bestimmung der Beständigkeit gegen plastische Verformung unter den nachstehend angegebenen Schneidbedingungen 4 unterzogen. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 9 angegeben. Die Bruchrate unter den Schneidbedingungen 3 wurde erhalten durch Bildung eines Durchschnitts aus den an 24 Ecken erhaltenen Daten.

## Schneidbedingung 3

Werkstück SCM435 (HB = 230) mit 4 Rillen  
 Schneid-Geschwindigkeit: 100 m/min  
 Zuführung: 0,15 bis 0,30 mm/rev,  
 Schneidtiefe 1,5 mm  
 Schneidezeit: maximal 30 s  
 Anzahl der Ecken: 24  
 Schneidöl: es wurde kein Öl verwendet

## Schneidbedingung 4

Werkstück SK5,  
 Schneid-Geschwindigkeit: 100 m/min  
 Zuführung: 0,4 mm/rev,  
 Schneidezeit: 5 min  
 Schneidöl: es wurde kein Öl verwendet

Tabelle 11

Substrat Nr.	Schneidbedingung 3 (Bruchrate) (%)	Schneidbedingung 4 (plastische Verformung) (mm)
X	65	0,23
X1	38	0,09
Y	55	0,13
Y1	19	0,06
Z	10	0,13
Z1	8	0,18

**[0062]** Obgleich die Daten dafür nicht angegeben sind, wurden die einer Oberflächen-Behandlung unterzo-

genen Proben, die in Beispiel 2 als H10 bezeichnet werden, ebenfalls in entsprechender Weise bewertet; alle Proben zeigten eine Abnahme der Bruchrate um einen Faktor 2 oder mehr bei praktisch unveränderter Beständigkeit gegen plastische Verformung. Die Substrate Y und Z, die eine von der Probe 6 in Beispiel 1 verschiedene Zusammensetzung hatten, zeigten die gleichen Ergebnisse wie die Probe 6, wenn sie unter den Schneidbedingungen 1 und 2 in Beispiel 1 getestet wurden, was bedeutet, daß die Bewertungsergebnisse nur von dem Typ der Überzugsschicht abhängig sind.

#### Industrielle Anwendbarkeit

**[0063]** Das erfindungsgemäße beschichtete Sintercarbid-Schneidwerkzeug weist eine beträchtlich längere Standzeit (Lebensdauer) auf, die resultiert aus der verbesserten Verschleißfestigkeit der Überzugsschicht und einer Verhinderung der Beschädigung und des Abblätterns der Überzugsschicht, wenn es insbesondere für die folgenden Arten der spanabhebenden Bearbeitung verwendet wird: (1) maschinelle Bearbeitung, z.B. Hochgeschwindigkeits-Schneiden von Stahl oder Hochgeschwindigkeits-Bearbeiten von Gußeisen, wobei Verschleißfestigkeit und Kolk-Beständigkeit in der Überzugsschicht bei hohen Temperaturen erforderlich sind, und (2) maschinelle Bearbeitung, z.B. Bearbeitung von Kleinteilen, die zahlreiche Bearbeitungs-Verfahren erforderlich sind und viele Führungsteile auf dem Werkstück umfaßt.

#### Patentansprüche

1. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug mit
  - (1) einem Hartmetallsubstrat, umfassend
    - (a) eine Hartstoffphase mit
      - (a1) Wolframcarbid als Hauptbestandteil und
      - (a2) mindestens einem Vertreter, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Carbid, Nitrid und Carbonitrid von Metallen der Gruppen IVa, Va und VIa; und
    - (b) eine Bindephase, die hauptsächlich aus Co besteht; und
  - (2) einer Keramik-Überzugsschicht auf dem Hartmetallsubstrat, wobei die Keramik-Überzugsschicht eine innere Schicht und eine äußere Schicht umfaßt, wobei
    - (a) die innere Schicht mindestens eine Schicht aus  $Ti(C_wB_xN_yO_z)$  umfaßt, worin  $w + x + y + z = 1$ , und  $w, x, y$  und  $z \geq 0$ , und
    - (b) die äußere Schicht eine  $Al_2O_3$ -Schicht an der Stelle aufweist, an der die äußere Schicht mit der inneren Schicht in Kontakt steht, mit Körnern aus
      - (c)  $\alpha-Al_2O_3$  und einem Bereich, in dem Körner mit einer  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur und Körner mit einer  $\kappa$ -Typ-Kristallstruktur nebeneinander in der ersten Reihe der Kristallkörner vorliegen, die auf der inneren Schicht aufwachsen, wobei dieser Bereich Körner aus  $\alpha-Al_2O_3$  aufweist, in denen praktisch keine Poren vorhanden sind.
2. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, bei dem die äußere Schicht mindestens eine Schicht aus  $Ti(C_wB_xN_yO_z)$  umfaßt, worin  $w + x + y + z = 1$ , und  $w, x, y$  und  $z \geq 0$ .
3. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, bei dem die innere Schicht zwei oder mehr Schichten aus  $Ti(C_wB_xN_yO_z)$  umfaßt, worin  $w + x + y + z = 1$ , und  $w, x, y$  und  $z \geq 0$ , und die Schichten hauptsächlich aus Titancarbonitrid bestehen, das ein Stengelgefüge aufweist.
4. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, bei dem die erste Reihe der  $Al_2O_3$ -Schicht, die auf der inneren Schicht liegt, ein  $\kappa/\alpha$ -Verhältnis von 0,25 bis 0,75 aufweist, wobei unter dem  $\kappa/\alpha$ -Verhältnis das bestehende Verhältnis zwischen Körnern aus  $\kappa-Al_2O_3$  und Körnern aus  $\alpha-Al_2O_3$  zu verstehen ist.
5. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 4, wobei das  $\kappa/\alpha$ -Verhältnis in der Aufwärtsrichtung ab der ersten Reihe abnimmt und innerhalb der Überzugsschicht zu Null wird.
6. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 4, wobei der Koexistenz-Bereich von  $\alpha-Al_2O_3$  und  $\kappa-Al_2O_3$  innerhalb von 1,5  $\mu m$  der Grenzflächenschicht zu der inneren Schicht liegt.
7. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, wobei die Körner in der ersten Reihe, die auf der inneren Schicht liegen, eine solche Kornstruktur haben, daß die Mehrzahl der Körner einen Durchmesser von 500 nm oder weniger hat, wobei die erste Reihe ein Bereich ist, in dem  $\alpha-Al_2O_3$  und  $\kappa-Al_2O_3$  nebeneinander vorliegen.

8. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, wobei die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht eine Dicke von 2 bis 20  $\mu\text{m}$  hat.

9. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, wobei die innere Schicht, die mit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht in Kontakt steht, eine nadelförmige Mikrostruktur aufweist, in der die nadelförmigen Kristalle eine Dicke von 200 nm oder weniger aufweisen.

10. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 9, bei dem die innere Schicht, die mit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht in Kontakt steht,  $\text{Ti}(\text{C}_w\text{B}_x\text{N}_y\text{O}_z)$  umfaßt, worin  $w + x + y + z = 1$ ,  $w, x, y$  und  $z \geq 0$ , und  $x \geq 0,05$ .

11. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, wobei das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das eine  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur aufweist, einen orientierten Gefüge-Koeffizienten  $\text{TCa}$  aufweist, der der Bedingung  $\text{TCa}(012) > 1,3$  genügt, wobei der Gefüge-Koeffizient  $\text{TCa}$  durch die nachstehende Gleichung 1 gegeben ist:

Gleichung 1

$$\text{TCa}(hkl) = \frac{I(hkl)}{I0(hkl)} \left\{ \frac{1}{6} \sum \frac{I(hkl)}{I0(hkl)} \right\}^{-1}$$

worin bedeuten:

$I(hkl)$ : die gemessene Beugungsintensität der (hkl)-Ebene,

$I0(hkl)$ : die Pulverbeugungsintensität der (hkl)-Ebene des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer  $\alpha$ -Typ-Kristallstruktur nach dem ASTM Standard, und

(hkl): die (012)-, (104)-, (110)-, (113)-, (024)- und (116)-Ebenen.

12. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, wobei der orientierte Gefüge-Koeffizient  $\text{TCa}$ , wie er in Gleichung 1 in Anspruch 11 definiert ist, der Bedingung genügt:  $\text{TCa}(104) > 1,3$  und  $\text{TCa}(116) > 1,3$ .

13. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 3, wobei die Titancarbonitrid-Schicht, mit einem Stengelgefüge in der inneren Schicht einen orientierten Gefüge-Koeffizienten  $\text{TC}$  aufweist, der den höchsten Wert in  $\text{TC}(311)$  annimmt, wobei der Wert nicht weniger als 1,3 und nicht mehr als 3 beträgt, wobei der orientierte Gefüge-Koeffizient  $\text{TC}$  durch die folgende Gleichung 2 gegeben ist:

Gleichung 2

$$\text{TC}(hkl) = \frac{I(hkl)}{I0(hkl)} \left\{ \frac{1}{8} \sum \frac{I(hkl)}{I0(hkl)} \right\}^{-1},$$

worin bedeuten:

$I(hkl)$ : die gemessene Beugungsintensität der (hkl)-Ebene,

$I0(hkl)$ : der Durchschnittswert der Pulverbeugungsintensität der (hkl)-Ebenen von TiC und TiN nach dem ASTM Standard,

(hkl): die (111)-, (200)-, (220)-, (311)-, (331)-, (420)-, (422)- und (511)-Ebenen (insgesamt 8 Ebenen).

14. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 13, wobei der orientierte Gefüge-Koeffizient  $\text{TC}$  nicht weniger als 1,3 und nicht mehr als 3 beträgt bei  $\text{TC}(422)$  und  $\text{TC}(311)$ , wobei  $\text{TC}(422)$  für den orientierten Gefüge-Koeffizienten der (422)-Ebene und  $\text{TC}(311)$  für denjenigen der (311)-Ebene stehen.

15. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, wobei die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht an der Schneide des Schneidwerkzeugs dünner ist als in den anderen Abschnitten als der Schneide oder fehlt.

16. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 15, wobei die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht an der Schneide eine Oberflächenrauheit  $R_{\text{max}}$  von 0,4  $\mu\text{m}$  oder weniger über eine Länge von 10  $\mu\text{m}$  aufweist.

17. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 15, wobei die äußerste Schicht der anderen Abschnitte als der Schneide aus TiN hergestellt ist.

18. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 15, wobei die restliche Zugspannung in dem Titancarbonitrid in der inneren Schicht mindestens an der Schneide 10  $\text{kg/mm}^2$  beträgt.



19. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 1, wobei der Oberflächen-Bereich des Sintercarbid-Substrats eine Schicht aufweist, in der die Hartstoffphase mit Ausnahme von Wolframcarbid vermindert oder entfernt ist bei einer Dicke von nicht weniger als 10  $\mu\text{m}$  und von nicht mehr als 50  $\mu\text{m}$  in den flachen Abschnitten.

20. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 19, wobei das Hartmetallsubstrat Zr in einer solchen Weise umfaßt, daß mindestens ein Teil des Zr ein Vertreter der Bestandteile der Hartstoffphase ist.

21. Beschichtetes Hartmetall-Schneidwerkzeug nach Anspruch 19, wobei der Oberflächen-Bereich des Hartmetallsubstrats eine Härte aufweist, die geringer ist als die Durchschnittshärte im Innern des Substrats und der Bereich unmittelbar unterhalb des Oberflächen-Bereiches eine Härte aufweist, die höher ist als im Innern des Substrats.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen