

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum

30. Oktober 2014 (30.10.2014)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2014/173755 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 16/34 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/057720

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. April 2014 (16.04.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 10 2013 104 254.6 26. April 2013 (26.04.2013) DE

(71) Anmelder: WALTER AG [DE/DE]; Derendinger Straße 53, 72072 Tübingen (DE).

(72) Erfinder: STIENS, Dirk; Hans-Reyhing-Str. 63/3, 72762 Reutlingen (DE). RUPPI, Sakari; Herrenberger Str. 69, 72070 Tübingen (DE). MANNS, Thorsten; Stäudach 32, 72074 Tübingen (DE).

(74) Anwälte: WEBER, Roland et al.; Postfach 61 45, Kaiser-Friedrich-Ring 98, 65051 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

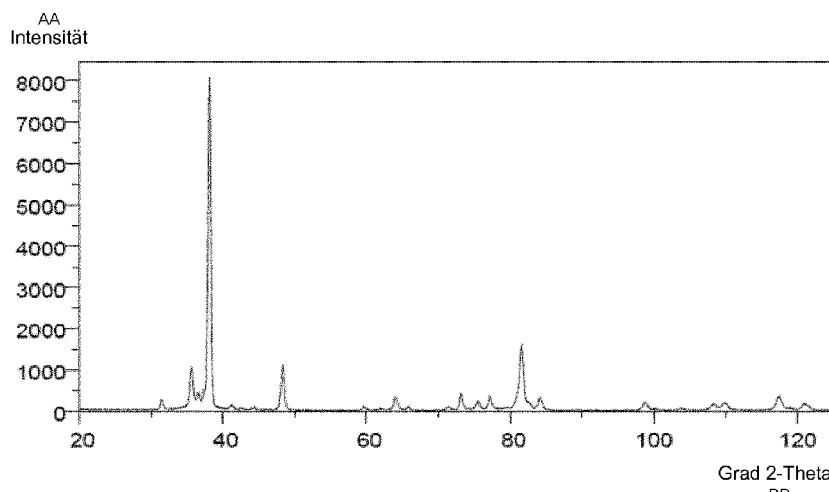
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: TOOL HAVING CVD COATING

(54) Bezeichnung : WERKZEUG MIT CVD-BESCHICHTUNG



Figur 4

Röntgendiffraktogramm Beschichtung Nr. 4 (Erfindung)  
CC

AA Intensity

BB Degree 2-Theta

CC X-ray diffractogram coating no. 4 (invention)

(57) **Abstract:** The invention relates to a tool having a base body made of carbide, cermet, ceramic, steel or high speed steel and a single or multiple layer wear-protection coating applied thereto in the CVD process, wherein the wear-protection coating has at least one  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  layer having stoichiometric coefficients  $0.70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y \leq 0.25$  and  $0.75 \leq z < 1.15$ , wherein the  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  layer has a thickness in the range from 1  $\mu m$  to 25  $\mu m$  and has a crystallographically preferred orientation, which is characterized by a ratio of the intensities of the x-ray diffraction peaks of the crystallographic  $\{111\}$  plane and the  $\{200\}$  plane, wherein  $I\{111\} / I\{200\} > 1 + h$  ( $In h^2$ ), wherein  $h$  is the thickness of the  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -layer in "  $\mu m$ ."

(57) **Zusammenfassung:** Werkzeug mit einem Grundkörper aus Hartmetall, Cermet, Keramik, Stahl oder Schnellarbeitsstahl und einer darauf im CVD-Verfahren aufgebrachten ein- oder mehrlagigen Verschleißschutzbeschichtung, wobei die

Verschleißschutzbeschichtung wenigstens eine  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage aufweist mit Stöchiometriekoeffizienten  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y \leq 0,25$  und  $0,75 \leq z < 1,15$ ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



---

wobei die  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage eine Dicke im Bereich von 1  $\mu m$  bis 25  $\mu m$  hat und eine kristallographische Vorzugsorientierung aufweist, die durch ein Verhältnis der Intensitäten der Röntgenbeugungspeaks der kristallografischen  $\{111\}$ -Ebene und der  $\{200\}$ -Ebene charakterisiert ist, bei dem  $I\{111\} / I\{200\} > 1 + h$  ( $\ln h$ )<sup>2</sup>, wobei  $h$  die Dicke der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage in " $\mu m$ " ist.

---

## Werkzeug mit CVD-Beschichtung

---

### Gegenstand der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Werkzeug mit einem Grundkörper aus Hartmetall, Cermet, Keramik,

- 5 Stahl oder Schnellarbeitsstahl und einer darauf im CVD-Verfahren aufgebrachten ein- oder mehrlagigen Verschleißschutzbeschichtung, wobei die Verschleißschutzbeschichtung wenigstens eine  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage aufweist mit Stöchiometriekoeffizienten  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 0,25$  und  $0,75 \leq z < 1,15$  und mit einer kristallographischen Vorzugsorientierung. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Werkzeugs.

10

### Hintergrund der Erfindung

Schneideinsätze für die Werkstoffbearbeitung, insbesondere für die zerspanende Metallbearbei-

- 15 tung, bestehen aus einem Substratkörper aus Hartmetall, Cermet, Keramik, Stahl oder Schnellarbeitsstahl, der in den meisten Fällen zur Verbesserung der Schneid- und/oder Verschleißeigenschaften mit einer ein- oder mehrlagigen Hartstoffbeschichtung versehen ist. Die Hartstoffbeschichtung besteht aus übereinander angeordneten Lagen monometallischer oder gemischtmetallischer Hartstoffphasen. Beispiele für monometallische Hartstoffphasen sind TiN, TiC, TiCN  
20 und  $Al_2O_3$ . Beispiele für gemischtmetallische Phasen, bei denen in einem Kristall ein Metall teilweise durch ein anderes ersetzt ist, sind TiAlN und TiAlCN. Beschichtungen der vorgenannten Art werden durch CVD-Verfahren (chemische Dampfphasenabscheidung), PCVD-Verfahren (Plasma-unterstützte CVD-Verfahren) oder durch PVD-Verfahren (physikalische Dampfphasenabscheidung) aufgebracht.

25

Es hat sich gezeigt, dass bestimmte Vorzugsorientierungen des Kristallwachstums bei der Abscheidung im PVD- oder CVD-Verfahren besondere Vorteile haben können, wobei für unterschiedliche Anwendungen des Schneideinsatzes auch unterschiedliche Vorzugsorientierungen bestimmter Lagen einer Beschichtung besonders vorteilhaft sein können. Die Vorzugsorientierung des Wachstums wird in der Regel in Bezug auf die über die Miller-Indizes definierten Ebe-

30

nen des Kristallgitters angegeben und als kristallographische Textur (z. B. Fasertextur) bezeichnet.

Die DE 10 2005 032 860 offenbart eine Hartstoffbeschichtung mit einer Lage aus kubisch flächenzentriertem  $Ti_{1-x}Al_xN$  mit einem Al-Gehalt von  $0,75 < x < 0,93$  und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die DE 10 2007 000 512 offenbart eine Hartstoffbeschichtung mit einer Lage aus TiAlN, die auf einer unmittelbar auf dem Substrat abgeschiedenen ersten Lage aus TiN, TiCN oder TiC und einer zwischen den beiden Lagen vorgesehenen Anbindungslage mit einem Phasengradienten abgeschieden ist. Die Lage aus TiAlN weist eine Vorzugsorientierung des Kristallwachstums bezüglich der (200)-Ebene des Kristallgitters auf.

Die Offenlegungsschriften WO 2009/112115, WO 2009/112116 und WO 2009/112117A1 offenbaren mittels CVD-Verfahren abgeschiedene TiAlN- und TiAlCN-Lagen mit hohem Al-Anteil und kubisch flächenzentriertem Gitter, jedoch sind keine kristallographischen Vorzugsorientierungen des Kristallwachstums beschrieben.

Mittels PVD-Verfahren hergestellte TiAlN-Beschichtungen mit verschiedenen kristallographischen Vorzugsorientierungen des Kristallwachstums sind bekannt, jedoch sind PVD-Beschichtungen mit kubisch flächenzentriertem Gitter der TiAlN-Beschichtungen im Gegensatz zu CVD-Beschichtungen auf Al-Gehalte von weniger als 67 % beschränkt. TiAlN-Beschichtungen mit einer kristallographischen Vorzugsorientierung der {200}-Ebene bezüglich der Wachstumsrichtung der Kristallite werden als vorteilhaft für die Metallbearbeitung beschrieben (z. B. US 2009/0274899, US 2009/0074521 und WO 2009/127344).

### **Aufgabe**

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindungen bestand in der Bereitstellung von Schneideinsätzen für die spanende Metallbearbeitung, insbesondere die Dreh- und Fräsbearbeitung von Stahl- oder Gusswerkstoffen, die eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Verschleißbeständigkeit aufweisen.

## Beschreibung der Erfindung

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Werkzeugs mit einem Grundkörper aus Hartmetall, Cermet, Keramik, Stahl oder Schnellarbeitsstahl und einer darauf im

5 CVD-Verfahren aufgebrachten ein- oder mehrlagigen Verschleißschutzbeschichtung, wobei die Verschleißschutzbeschichtung wenigstens eine  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage aufweist mit Stöchiometriekoeffizienten  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 0,25$  und  $0,75 \leq z < 1,15$  und mit einer Dicke im Bereich von  $1 \mu m$  bis  $25 \mu m$ , wobei zur Herstellung der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage

a) die zu beschichtenden Körper in einem im Wesentlichen zylindrischen CVD-Reaktor platziert werden, der für ein Anströmen der zu beschichtenden Körper mit den Prozessgasen in einer Richtung im Wesentlichen radial zur Längsachse des Reaktors ausgelegt ist,

10 b) zwei Vorläufergasgemische (VG1) und (VG2) bereitgestellt werden, wobei das erste Vorläufergasgemisch (VG1)

15 0,005% bis 0,2 Vol.-%  $TiCl_4$ ,

0,025% bis 0,5 Vol.-%  $AlCl_3$  und

als Trägergas Wasserstoff ( $H_2$ ) oder ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff ( $H_2/N_2$ ) enthält und

20 das zweite Vorläufergasgemisch (VG2)

0,1 bis 3,0 Vol.-% wenigstens eines N-Donors, ausgewählt unter Ammoniak ( $NH_3$ ) und Hydrazin ( $N_2H_4$ ), und

als Trägergas Wasserstoff ( $H_2$ ) oder ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff ( $H_2/N_2$ ) enthält,

25 und das erste Vorläufergasgemisch (VG1) und/oder das zweite Vorläufergasgemisch (VG2) gegebenenfalls einem C-Donor, ausgewählt unter Acetonitril ( $CH_3CN$ ), Ethan ( $C_2H_6$ ), Ethen ( $C_2H_4$ ) und Ethin ( $C_2H_2$ ) und Gemischen davon, enthält, wobei der Gesamt-Vol.-%-Anteil von N-Donor und C-Donor in den Vorläufergasgemischen (VG1, VG2) im Bereich von 0,1 bis 3,0 Vol.-% liegt,

30 c) die zwei Vorläufergasgemische (VG1, VG2) vor dem Eintritt in die Reaktionszone getrennt gehalten werden und bei einer Prozesstemperatur im CVD-Reaktor im Bereich von  $600^\circ C$  bis  $850^\circ C$  und einem Prozessdruck im CVD-Reaktor im Bereich von 0,2 bis 18 kPa im Wesentlichen radial zur Längsachse des Reaktors eingeleitet werden, wobei das Verhältnis der Volumengasströme ( $\dot{V}$ ) der Vorläufergasgemische (VG1, VG2)  $\dot{V} (VG1) / \dot{V} (VG2)$  kleiner als 1,5 beträgt.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung beziehen sich Vol.-%-Anteile in den Vorläufergasgemischen auf das Gesamtvolumen des in die Reaktionszone eingeleiteten Gasgemisches aus den ersten und zweiten Vorläufergasgemischen.

5 Es wurde überraschend gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Prozessführung  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ - und  $Ti_{1-x}Al_xN_z$ -Lagen mit Stöchiometriekoeffizienten  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 0,25$  und  $0,75 \leq z < 1,15$  und mit kubisch flächenzentriertem Gitter hergestellt werden können, die eine ausgeprägte Vorzugsorientierung des Kristallwachstums bezüglich der {111}-Ebene des Kristallgitters aufweisen. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen im Vergleich zu bekannten

10 Beschichtungen mit TiAlCN- und TiAlN-Lagen, insbesondere solchen mit Vorzugsorientierung des Kristallwachstums bezüglich der {200}-Ebene des Kristallgitters, überragende Eigenschaften in der Metallbearbeitung auf. Es wurde weiterhin überraschenderweise gefunden, dass man bei einem Schneideinsatz mit einer Beschichtung der hierin beschriebenen Art bei der spanenden Metallbearbeitung, insbesondere bei der Dreh- und Fräsbearbeitung von Stahl- oder Gusswerk-

15 stoffen, eine gegenüber bekannten Schneideinsätzen verbesserte Verschleißbeständigkeit und einem breiteren Anwendungsbereich erzielen kann.

Bei dem erfindungsgemäßen CVD-Verfahren werden zwei Vorläufergasgemische (VG1) und (VG2) bereitgestellt, wobei das erste Vorläufergasgemisch (VG1) die Metalle Ti und Al in der

20 Form ihrer Chloride und Trägergas enthält und das zweite Vorläufergasgemisch (VG2) wenigstens einen N-Donor enthält. Für die Herstellung einer reinen TiAlN-Lage wird in der Regel nur N-Donor Ammoniak ( $NH_3$ ) oder Hydrazin ( $N_2H_4$ ) eingesetzt. Für die Herstellung TiAlCN-Lage werden N-Donor und C-Donor eingesetzt, beispielsweise Ammoniak ( $NH_3$ ) im Gemisch mit Ethen ( $C_2H_4$ ). Acetonitril ( $CH_3CN$ ) wirkt im erfindungsgemäßen Verfahren überwiegend als C-Donor und

25 wird demzufolge im Gemisch mit einem N-Donor eingesetzt. Je nach gewünschter Stöchiometrie können Gemische mit weiteren N-Donoren und C-Donoren eingesetzt werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist erforderlich, dass der N-Donor getrennt von den Chloriden der Metalle Ti und Al zugeführt wird, dagegen kann der C-Donor sowohl über das erste Vorläufergasgemisch (VG1) als auch über das zweite Vorläufergasgemisch (VG2) zugeführt werden. In einer

30 weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der N-Donor Ammoniak ( $NH_3$ ).

Das erfindungsgemäß angewendete CVD-Verfahren ist ein MT-CVD-Verfahren bei einer Prozesstemperatur im CVD-Reaktor im Bereich von  $600^{\circ}C$  bis  $850^{\circ}C$  und einem Prozessdruck im Bereich von 0,2 bis 18 kPa. Der CVD-Reaktor ist ein im Wesentlichen zylindrischer Reaktor, der

35 für ein Anströmen der zu beschichtenden Körper mit den Prozessgasen in einer Richtung im Wesentlichen radial zur Längsachse des Reaktors ausgelegt ist, d. h. von der Mittelachse des zylind-

rischen Reaktors in Richtung der vom Zylindermantel gebildeten Außenwände des Reaktors. Solche zylindrischen Reaktoren sind bekannt und kommerziell erhältlich, beispielsweise die CVD-Beschichtungssysteme des Typs Bernex® BPXpro der Firma Ionbond AG Olten, Schweiz.

5 Eine wesentliche Verfahrensmaßnahme des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die zwei Vorläufergasgemische (VG1) und (VG2) vor dem Eintritt in die Reaktionszone getrennt gehalten werden. Wird dies nicht eingehalten, können die Vorläufergasströme bereits zu früh reagieren, beispielsweise in den Zuführungsleitungen, und die gewünschte Beschichtung wird nicht erzielt.

10

Eine weitere wesentliche Verfahrensmaßnahme des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass das Verhältnis der Volumengasströme ( $\dot{V}$ ) der Vorläufergasgemische (VG1, VG2)  $\dot{V}$  (VG1) /  $\dot{V}$  (VG2) kleiner als 1,5 beträgt. Wählt man das Verhältnis der Volumengasströme ( $\dot{V}$ ) der Vorläufergasgemische (VG1, VG2)  $\dot{V}$  (VG1) /  $\dot{V}$  (VG2) größer als 1,5, erhält man nicht die gewünschten Eigenschaften der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage, insbesondere nicht die Vorzugsorientierung des Kristallwachstums bezüglich der {111}-Ebene des Kristallgitters, die hierin als das Verhältnis der Intensitäten der Röntgenbeugungspeaks  $I\{111\} / I\{200\}$  definiert ist und erfindungsgemäß  $>1 + h \ln h$  sein soll, wobei  $h$  die Dicke der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage in "μm" ist.

15

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Prozesstemperatur im CVD-Reaktor im Bereich von 650°C bis 800 °C, vorzugsweise im Bereich von 675°C bis 750 °C.

Ist die Prozesstemperatur im CVD-Reaktor zu hoch, werden hohe Gehalte an hexagonalem AlN in der Schicht erhalten, wodurch u.a. die Schichthärte sinkt.

25

Ist die Prozesstemperatur im CVD-Reaktor hingegen zu niedrig, kann die Abscheiderate in einen unwirtschaftlichen Bereich sinken. Zudem werden bei niedrigen Temperaturen Schichten mit Chlor-Gehalten >1 At.-% und geringerer Härte erhalten.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der Prozessdruck im CVD-Reaktor im Bereich von 0,2 bis 7 kPa, vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 1,8 kPa.

Ist der Prozessdruck im CVD-Reaktor zu hoch, führt dies zu einer ungleichmäßigen Schichtdicken-Verteilung an den Werkzeugen mit erhöhter Schichtdicke an den Kanten, dem sogenannten

35

Dogbone-Effekt. Zudem werden häufig hohe Anteile an hexagonalem AlN erhalten.

Ein Prozessdruck im CVD-Reaktor kleiner 0,2 kPa ist hingegen technisch schwierig zu realisieren. Zudem ist bei zu niedrigem Prozessdruck die gleichmäßige Beschichtung der Werkzeuge nicht mehr gewährleistet.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Verhältnis der Volumengasströme ( $\dot{V}$ ) der Vorläufergasgemische (VG1, VG2)  $\dot{V}$  (VG1) /  $\dot{V}$  (VG2) kleiner als 1,25, vorzugsweise kleiner als 1,15.

10 Ist das Verhältnis der Volumengasströme ( $\dot{V}$ ) der Vorläufergasgemische (VG1, VG2) zu hoch, wird in der Regel eine andere als die erfindungsgemäße {111}-Vorzugsorientierung erhalten.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Konzentration von TiCl<sub>4</sub> in dem Vorläufergasgemisch (VG1) und die Konzentration von N-Donor in dem Vorläufergasgemisch (VG2) so eingestellt, dass das molare Verhältnis von Ti zu N in den in Stufe c) in den Reaktor einleiteten Volumengasströmen  $\dot{V}$  (VG1) und  $\dot{V}$  (VG2)  $\leq 0,25$  beträgt.

20 Es wurde überraschend festgestellt, dass man bei einem höheren molaren Verhältnis von Ti zu N der in den Reaktor einleiteten Volumengasströmen  $\dot{V}$  (VG1) und  $\dot{V}$  (VG2) sehr Ti-reiche Lagen erhält, insbesondere bei Verwendung von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) als N-Donor. Es wird vermutet, dass bei einem zu hohen Verhältnis von Ti zu N in den Volumengasströmen die Reaktion des AlCl<sub>3</sub> aufgrund von Komplexbildung zwischen TiCl<sub>4</sub> und dem N-Donor zurückgedrängt wird.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das zweite Vorläufergasgemisch (VG2)  $\leq 1,0$  Vol.-%, vorzugsweise  $\leq 0,6$  Vol.-% des N-Donors.

30 Ist die Konzentration des N-Donors, gegebenenfalls im Gemisch mit C-Donor, in dem zweiten Vorläufergasgemisch (VG2) zu hoch, so werden die gewünschte Zusammensetzung und kristallographische Vorzugsorientierung nicht erhalten.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verschleißschutzbeschichtung einer Strahlbehandlung mit einem partikulären Strahlmittel, vorzugsweise Korund, unter Bedingungen unterzogen, dass die Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>-Lage nach der Strahlbehandlung Eigenspannungen im Bereich von +300 bis -5000 MPa, vorzugsweise im Bereich von -1 bis -3500 MPa aufweist.

Ist die Druckeigenspannung der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage zu hoch, so kann es zum Abplatzen der Beschichtung an den Kanten des Werkzeugs kommen.

Liegen hingegen Zugeigenspannungen in der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage vor, so wird nicht die optimale

5 Beständigkeit des Werkzeugs gegen thermomechanische Wechselbeanspruchung bzw. gegen die Ausbildung von Kammrissen erzielt.

Zum Einbringen der bevorzugten Eigenspannungen in die  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage lassen sich mit Vor-

10 teil Trocken- oder Nassstrahlbehandlung einsetzen. Die Strahlbehandlung wird zweckmäßiger-weise bei einem Strahlmitteldruck von 1 bar bis 10 bar durchgeführt.

Die für das Einbringen der erfindungsgemäßen Eigenspannungen erforderliche Dauer der Strahl-

behandlung und der erforderliche Strahldruck sind Parameter, die der Fachmann innerhalb der hierin definierten Grenzen durch einfache Experimente ermitteln kann. Eine pauschale Angabe

15 ist hier nicht möglich, da die sich einstellenden Eigenspannungen nicht nur von der Dauer der Strahlbehandlung und dem Strahldruck abhängen, sondern auch von dem Aufbau und der Dicke der Gesamtbeschichtung. Allerdings hat der Strahldruck dabei im Vergleich zur Strahldauer den wesentlich größeren Einfluss auf die Veränderung der Eigenspannungen in der Beschichtung und dem Substratkörper. Geeignete Strahlbehandlungsdauern liegen üblicherweise im Bereich

20 von 10 bis 600 Sekunden.

Der Strahlwinkel, d. h. der Winkel zwischen dem Behandlungsstrahl und der Oberfläche des

Werkzeugs, hat ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf den Eintrag von Eigenspannungen. Bei

25 einem Strahlwinkel von  $90^\circ$  erfolgt der maximale Eintrag von Druckeigenspannungen. Geringere Strahlwinkel, d. h. schräges Einstrahlen des Strahlmittels, führen zu einer stärkeren Abrasion der

Oberfläche und geringerem Druckeigenspannungseintrag.

Die Erfindung umfasst auch ein Werkzeug mit einem Grundkörper aus Hartmetall, Cermet, Ke-

ramik, Stahl oder Schnellarbeitsstahl und einer darauf im CVD-Verfahren aufgebrachten ein- oder

30 mehrlagigen Verschleißschutzbeschichtung, wobei die Verschleißschutzbeschichtung wenigstens eine  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage aufweist mit Stöchiometriekoeffizienten  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 0,25$  und  $0,75 \leq z < 1,15$ , dadurch gekennzeichnet, dass

die  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage eine Dicke im Bereich von 1  $\mu m$  bis 25  $\mu m$  hat und eine kristallographische Vorzugsorientierung aufweist, die durch ein Verhältnis der Intensitäten der Röntgenbeugungs-

35 peaks der kristallografischen {111}-Ebene und der {200}-Ebene charakterisiert ist, bei dem  $I\{111\} / I\{200\} > 1 + h \ln h^2$ , wobei  $h$  die Dicke der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage in "  $\mu m$ " ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Halbwertsbreite (FWHM) des Röntgenbeugungspeaks der {111}-Ebene der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage  $< 1^\circ$ , vorzugsweise  $< 0,6^\circ$ , besonders bevorzugt  $< 0,45^\circ$ .

5

Ein zu hohe Halbwertsbreite (FWHM) des Röntgenbeugungspeaks der {111}-Ebene der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage deutet auf geringere Korngrößen der kubisch flächenzentrierten (fcc) Phase oder gar auf Anteile amorpher Phasen hin. Dies hat sich in den bisherigen Tests als nachteilig für die Verschleißbeständigkeit erwiesen.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage wenigstens 90 Vol.-%  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Phase mit kubisch flächenzentriertem (fcc) Gitter, vorzugsweise wenigstens 95 Vol.-%  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Phase mit kubisch flächenzentriertem (fcc) Gitter, besonders bevorzugt wenigstens 98 Vol.-%  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Phase mit kubisch flächenzentriertem (fcc) Gitter auf.

15

Ist der Anteil an  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Phase mit kubisch flächenzentriertem (fcc) Gitter zu gering, wird eine geringere Verschleißbeständigkeit beobachtet.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage Stöchiometriekoeffizienten  $0,70 \leq x < 1$ ,  $y = 0$  und  $0,95 \leq z < 1,15$  auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage eine Dicke im Bereich von 3  $\mu m$  bis 20  $\mu m$ , vorzugsweise im Bereich von 4 bis 15  $\mu m$  auf.

25

Ist die Dicke der die  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage zu gering, ist die Verschleißbeständigkeit des Werkzeugs nicht ausreichend.

30 Ist die Dicke der die  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage hingegen zu hoch, kann es aufgrund der thermischen Eigenspannungen nach der Beschichtung zum Abplatzen der Schicht kommen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt das Verhältnis der Intensitäten der Röntgenbeugungspeaks der kristallografischen {111}-Ebene und der (200)-Ebene der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage  $> 1+(h+3)x(\ln h)^2$ .

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage eine Vickers-Härte (HV) > 2300 HV, vorzugsweise > 2750 HV, besonders bevorzugt > 3000 HV auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist zwischen dem Grundkörper und

5 der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage wenigstens eine weitere Hartstofflage angeordnet, ausgewählt unter einer TiN-Lage, einer mittels Hochtemperatur-CVD (CVD) oder Mitteltemperatur-CVD (MT-CVD) abgeschiedenen TiCN-Lage, einer  $Al_2O_3$ -Lage und Kombinationen davon. Besonders bevorzugt ist es, die weiteren Lagen im gleichen Temperaturbereich, d. h. durch Mitteltemperatur-CVD (MT-CVD), aufzubringen wie die  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage, um unwirtschaftliche Abkühlzeiten zu vermeiden.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist über der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage wenigstens eine weitere Hartstofflage angeordnet ist, vorzugsweise wenigstens eine  $Al_2O_3$ -Lage der Modifikation  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $\kappa$ - $Al_2O_3$  oder  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , wobei die  $Al_2O_3$ -Lage mittels Hochtemperatur-CVD (CVD) oder Mitteltemperatur-CVD (MT-CVD) abgeschieden ist. Besonders bevorzugt ist es, die 15 Aluminiumoxid-Lage aus den oben genannten Gründen im gleichen Temperaturbereich, d. h. durch Mitteltemperatur-CVD (MT-CVD), aufzubringen wie die  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage, um mögliche Phasenumwandlungen der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage zu vermeiden. Verfahren zur Herstellung von  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $\kappa$ - $Al_2O_3$  oder  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Schichten im Bereich von 600 bis 850°C sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus EP 1 122 334 und EP 1 464 727.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die kristallographische Vorzugsorientierung der {111}-Ebene der fcc- $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage derart ausgeprägt, dass sich das röntgenographisch oder mittels EBSD gemessene absolute Maximum der {111}-Intensität der fcc- $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage innerhalb eines Winkelbereichs von  $\alpha = \pm 10^\circ$ , bevorzugt innerhalb  $\alpha = \pm 5^\circ$ , besonders bevorzugt 25 innerhalb  $\alpha = \pm 1^\circ$  befindet, ausgehend von der Normalenrichtung der Probenoberfläche. Maßgeblich hierbei ist der Schnitt durch die {111}-Polfigur des fcc- $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  nach Integration der Intensitäten über den Azimut-Winkel  $\beta$  (Rotationswinkel um die Probenoberflächennormale).

### 30 **Beschreibung der Figuren**

Figur 1: Schneidkante einer Wendeschneidplatte mit Beschichtung Nr. 9 nach dem Stand der Technik nach einem Drehversuch;

Figur 2: Schneidkante einer Wendeschneidplatte mit Beschichtung Nr. 8 nach dem Stand 35 der Technik nach einem Drehversuch;

- Figur 3: Schneidkante einer Wendeschneidplatte mit erfindungsgemäßer  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Beschichtung Nr. 1 nach einem Drehversuch;
- Figur 4: Röntgendiffraktogramm der Beschichtung Nr. 4 (Erfindung);
- Figur 5: Röntgendiffraktogramm der Beschichtung Nr. 8 (Stand der Technik);
- 5 Figur 6: Inverse Polfigur für die Normalenrichtung der Beschichtung Nr. 1 (Erfindung);
- Figur 7: Schnitt durch Polfigur des Röntgendiffraktogramms nach Integration über  $\beta$  der Beschichtung Nr. 1 (Erfindung);
- Figur 8: Schnitt durch die Polfigur des Röntgendiffraktogramms nach Integration über  $\beta$  der Beschichtung Nr. 2 (Erfindung).

10

### Beispiele

#### Herstellung von beschichteten Hartmetall-Wendeschneidplatten

15

Als Substratkörper wurden in diesen Beispielen Hartmetall-Wendeschneidplatten der Geometrie CNMA120412 mit einer Zusammensetzung von 86,5 Gew.-% WC, 5,5 Gew.-% Co, 2 Gew.-% TiC, 6 Gew.-% (NbC+TaC) und mit einer mischcarbidfreien Randzone verwendet.

20 Zur Beschichtung der Hartmetall-Wendeschneidplatten wurde eine CVD-Beschichtungsanlage des Typs Bernex BPX325S mit einer Reaktorhöhe von 1250 mm und einem Reaktordurchmesser von 325 mm eingesetzt. Der Gasfluss erfolgte radial zur Längsachse des Reaktors.

25 Zur Anbindung der erfindungsgemäßen  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lagen sowie der Vergleichslagen wurde unmittelbar auf dem Hartmetall-Substrat zunächst eine etwa 0,3  $\mu m$  dicke TiN-Lage oder TiCN-Lage mittels CVD unter den in Tabelle 1 angegebenen Abscheidebedingungen aufgebracht:

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen bei der Herstellung von Anbindungslagen

Anbindungslage	Temp. [°C]	Druck [kPa]	Reaktivgasgemisch [Vol.-%]			
			TiCl <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN
TiN	850	15	0,8	44,1	55,1	---
TiCN	830	6	1,0	37,0	61,7	0,3

30

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lagen wurden ein erstes Vorläufergasgemisch (VG1) mit den Ausgangsverbindungen TiCl<sub>4</sub> und AlCl<sub>3</sub> und ein zweites Vorläufergasge-

misch (VG2) mit der Ausgangsverbindung NH<sub>3</sub> als reaktive Stickstoffverbindung voneinander getrennt in den Reaktor eingeleitet, so dass eine Vermischung der beiden Gasströme erst bei Eintritt in die Reaktionszone erfolgte.

- 5 Die Volumengasströme der Vorläufergasgemische (VG1) und (VG2) wurden so eingestellt, dass bei Herstellung erfindungsgemäßer Beschichtungen das Verhältnis der Volumengasströme  $\dot{v}$  (VG1) /  $\dot{v}$  (VG2) kleiner als 1,5 war. Die Parameter bei der Herstellung erfindungsgemäßer Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>-Beschichtungen sowie von Vergleichsbeschichtungen sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

10

#### Herstellung von Vergleichsbeschichtungen

Als weitere Vergleichsbeispiele nach dem Stand der Technik wurden Hartmetall-Wendeschneidplatten mit

- 15 a) einem 12 µm dicken Lagensystem der Abfolge TiN / MT-Ti(C,N) / TiN (Beschichtung Nr. 9) und b) einem 5 µm dicken Lagensystem der Abfolge TiN / MT-Ti(C,N) (Beschichtung Nr. 10) beschichtet. Hierfür wurden die Abscheidebedingungen gemäß nachfolgender Tabelle 2 verwendet:

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Beschichtung Nr. 9 und 10 (Vgl.)

20

Lagen	Temp. [°C]	Druck [kPa]	Zeit [min]	Reaktivgasgemisch [Vol.-%]				Dicke [µm]
				TiCl <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	
<b>Beschichtung Nr.9</b>								
TiN	910	16	60	1,1	39,6	59,4	---	0,5
MT-TiCN	890	12	220	1,8	10,7	85,9	0,9	11
TiN	920	80	50	0,8	22,4	76,8	---	0,5
<b>Beschichtung Nr.10</b>								
TiN	910	16	30	1,1	39,6	59,4	---	0,2
MT-TiCN	870	9	105	1,8	10,7	85,9	0,9	4,8

Zur Untersuchung von Zusammensetzung, Textur, Eigenspannungen und Härte der Beschichtungen wurden folgende Verfahren verwendet.

25

Zur Bestimmung der kristallographischen Vorzugsorientierung können sowohl Verfahren der Röntgenbeugung (XRD) als auch Elektronenbeugung, insbesondere EBSD, angewendet werden. Zur sicheren Bestimmung einer Vorzugsorientierung sind Beugungsmessungen an Reflexen ein-

zelner Flächen  $\{hkl\}$  nicht geeignet, sondern es muss die Orientierungsdichtefunktion (ODF) ermittelt werden. Deren Darstellung in Form einer inversen Polfigur zeigt die Lage und Schärfe einer eventuell vorhandenen Fasertextur. Die Orientierungsdichtefunktion muss entweder aus statistisch ausreichend vielen Einzelorientierungsmessungen konstruiert (bei EBSD) oder aus Messungen einer Mindestanzahl von Polfiguren an verschiedenen Reflexen  $\{hkl\}$  (bei XRD) berechnet werden. Siehe hierzu: L. Spieß et al., Moderne Röntgenbeugung, 2. Auflage, Vieweg & Teubner, 2009.

Bei den erfindungsgemäßen  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Schichten wurde durch XRD-Messung eines Polfiguren-  
10 Satzes und ODF-Berechnung verifiziert, dass eine Fasertextur mit Faserachse entweder genau in  
 $<111>$ -Richtung oder in einer kristallographischen Richtung mit  $<10^\circ$  Winkelabweichung von  
 $<111>$  vorliegt. Zur Quantifizierung dieser Textur kann das Intensitäts-Verhältnis der  $\{111\}$ - und  
 $\{200\}$ -Reflexe aus  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen herangezogen werden. Die Lage der Faserachse kann aus  
15 der inversen Polfigur oder der röntgenographisch gemessenen Polfigur des  $\{111\}$ -Reflexes ermittelt werden.

### Röntgendiffraktometrie

Röntgenbeugungsmessungen wurden an einem Diffraktometer des Typs GE Sensing & Inspection Technologies PTS3003 unter Verwendung von  $CuK\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Für  $\theta$ - $2\theta$ -Eigenspannungs- und Polfigurmessungen wurde eine Parallelstrahloptik verwendet, die primärseitig aus einer Polykapillare und einem 2mm-Pinhole als Kollimator bestand. Sekundärseitig wurde ein Parallelplatten-Kollimator mit  $0,4^\circ$  Divergenz und ein Nickel  $K\beta$ -Filter verwendet.

25 Peakintensitäten und –halbwidthsbreiten wurden anhand von  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen bestimmt. Nach Abzug des Untergrundes wurden Pseudo-Voigt-Funktionen an die Messdaten gefitett, wobei der  $K\alpha_2$ -Abzug mittels  $K\alpha_1/K\alpha_2$ -Dublett-Anpassung erfolgte. Die in Tabelle 4 aufgeführten Werte der Intensitäten und Halbwertsbreiten beziehen sich auf die derart angefitteten  $K\alpha_1$ -Interferenzen. Die Gitterkonstanten sind nach dem Vergardschen Gesetz unter Annahme der Gitterkonstanten von  
30 TiN und AlN aus den PDF-Karten 38-1420 bzw. 46-1200 berechnet.

### Unterscheidung zwischen kubisch flächenzentriertem (fcc) $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ und hexagonalem AlN

Die  $\{101\}$ - bzw.  $\{202\}$ -Interferenzen von hexagonalem AlN und der  $\{111\}$ - bzw.  $\{222\}$ -Reflex von  
35 kubischem  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  können sich je nach chemischer Zusammensetzung mehr oder weniger stark überlagern. Lediglich die Interferenz der  $\{200\}$ -Ebene des kubischen  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  wird durch

keine weiteren Interferenzen, wie z. B. durch den Substratkörper oder darüber oder darunter angeordnete Lagen, überlagert und besitzt für regellose Orientierung die höchste Intensität.

Zur Beurteilung des Volumenanteils an hexagonalem AlN im Messvolumen und zur Vermeidung

5 von Fehlinterpretationen bezüglich der {111}- und {200}-Intensitäten des kubischen  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ , wurden Messungen ( $\theta$ -2 $\theta$ -Scans) unter zwei verschiedenen Kippwinkeln  $\psi$  ( $\psi = 0^\circ$  und  $\psi = 54,74^\circ$ ) durchgeführt. Da der Winkel zwischen den Ebenennormalen von {111} und {200} etwa  $54,74^\circ$  beträgt, ergibt sich bei einer starken {111}-Fasertextur ein Intensitätsmaximum des {200}-Reflexes bei dem Kippwinkel  $\psi = 54,74^\circ$ , während die Intensität des {111}-Reflexes gegen  
10 Null geht. Umgekehrt erhält man bei dem Kippwinkel  $\psi = 54,74^\circ$  ein starkes Intensitätsmaximum des {111}-Reflexes bei einer starken {200}-Fasertextur, während die Intensität des {200}-Reflexes gegen Null geht.

Für die gemäß den Beispielen hergestellten texturierten Schichten kann auf diese Weise über-

15 prüft werden, ob die gemessene Intensität bei  $2\theta \approx 38,1^\circ$  vornehmlich der kubisch flächenzentrierten  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Phase zuzuordnen ist oder ob größere Anteile von hexagonalem AlN in der Schicht enthalten sind. Sowohl Röntgenbeugungsmessungen als auch EBSD-Messungen zeigen übereinstimmend nur sehr geringe Anteile hexagonaler AlN-Phase in den erfindungsgemäßen Schichten.

20

### Polfiguren

Polfiguren des {111}-Reflexes wurden bei  $2\theta = 38,0^\circ$  über einen Winkelbereich von  $0^\circ < \alpha < 75^\circ$

(Inkrement  $5^\circ$ ) und  $0^\circ < \beta < 360^\circ$  (Inkrement  $5^\circ$ ) bei kreisförmiger Anordnung der Messpunkte er-

25 stellt. Die Intensitätsverteilung aller gemessenen und rückgerechneten Polfiguren war annähernd rotationssymmetrisch, d.h. die untersuchten Schichten wiesen Fasertexturen auf. Zur Überprüfung der Vorzugsorientierung wurden zusätzlich zur {111}-Polfigur an den {200}- und {220}-Reflexen Polfiguren gemessen. Die Orientierungsdichte-Verteilungsfunktion (ODF) wurde mit der Software LaboTex3.0 der Firma LaboSoft, Polen, berechnet und die Vorzugsorientierung als inverse Polfigur dargestellt. Bei den erfindungsgemäßen Schichten befand sich das Intensitätsmaximum in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung oder  $\leq 10^\circ$  Winkelabweichung von  $\langle 111 \rangle$ .

### Eigenspannungsanalysen

35 Für die Eigenspannungsanalysen nach der  $\sin^2\psi$ -Methode wurde die {222}-Interferenz der kubisch flächenzentrierten  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage verwendet und unter 25  $\psi$ -Winkeln von  $-60^\circ$  bis  $60^\circ$

(Inkrement 5°) vermessen. Nach Untergrundabzug, Lorentz-Polarisation-Korrektur und  $\text{Ka}_2$ -Abzug (Rachinger-Trennung) wurden die Linienlagen der Interferenzen mittels Anpassung von Profilfunktionen an die Messdaten bestimmt. Die verwendeten elastischen Kostanten waren  $\frac{1}{2}s_2 = 1,93 \text{ TPa}^{-1}$  und  $s_1 = -0,18 \text{ TPa}^{-1}$ . Die Eigenspannung in der WC-Phase des Hartmetall-5 Substrats wurde in gleicher Weise anhand der {201}-Interferenz unter Verwendung der elastischen Konstanten  $\frac{1}{2}s_2 = 1,66 \text{ TPa}^{-1}$  und  $s_1 = -0,27 \text{ TPa}^{-1}$  bestimmt.

Eigenspannungen werden üblicherweise in der Einheit Megapascal (MPa) angegeben, wobei Zugeigenspannungen mit einem positiven Vorzeichen (+) und Druckeigenspannungen mit einem 10 negativen Vorzeichen (-) bezeichnet werden.

#### EDX-Messungen (Energiedispersiv Rögenspektroskopie)

EDX-Messungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop Supra 40 VP der Firma Carl 15 Zeiss bei 15 kV Beschleunigungsspannung mit einem EDX-Spektrometer Typ INCA x-act der Firma Oxford Instruments, UK, durchgeführt.

#### Mikrohärte-Bestimmung

20 Die Messung der Mikrohärte erfolgte nach DIN EN ISO 14577-1 und -4 mit einem Universalhärteprüfer Fischerscope H100 der Firma Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen, Deutschland, an einem Querschliff der beschichteten Körper.

#### Strahlbehandlung

25 Die in den Beispielen beschichteten Hartmetall-Wendeschneidplatten wurden nach der CVD-Beschichtung einer Druckluft-Trockenstrahlbehandlung unterzogen. Die Eigenspannungen in der  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$ -Schicht und im Substrat (WC) wurden vor und nach der Strahlbehandlung gemessen. Die verwendeten Strahlparameter und die gemessenen Eigenspannungswerte sind in Tabel-30 le 5 angegeben.

Tabelle 3: Abscheidebedingungen  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage

Beschich- tung Nr.	Anbind- ungslage	Abscheidebedingungen $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage													
		Temp. [°C]	Druck [kPa]	Zeit [min]	Vorläufergasgemisch VG1 [Vol.-%]	Vorläufergasgemisch VG2 [Vol.-%]	Vorläufergasgemisch VG1 / VG2	Verhältnis Volumengas- ströme $\dot{V} (VG1) /$ $\dot{V} (VG2)$	Dicke $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ [µm]						
1 (Eff.)	TiN	700	1	260	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	0,96	0,7	12	
2 (Eff.)	TiN	700	1	260	40,88	---	0,08	0,32	0	36,56	21,2	---	0,37	1,2	6
3 (Eff.)	TiN	700	1	260	54,35	---	0,03	0,25	0	45,00	---	---	---	1,2	11
4 (Eff.)	TiN	700	1,2	360	53,33	---	0,06	0,25	0	27,95	16,2	2,21	---	1,2	11
5 (Eff.)	TiN	700	1,2	180	52,69	---	0,02	0,16	0	46,90	---	0,23	1,1	1,1	11
6 (Eff.)	TiN	670	1,2	300	52,69	---	0,02	0,16	0	46,90	---	0,23	1,1	4,5	5
7 (Eff.)	TiCN	720	1,2	150	52,69	---	0,02	0,16	0,1	46,79	---	0,23	1,1	4	4
8 (Vgl.)	TiN	700	1	260	68,45	---	0,08	0,31	0	28,33	---	2,83	2,2	12	12

Tabelle 4: Röntgenbeugungsdaten und Elementarzusammensetzungen der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lagen

Beschich- tung Nr.	Röntgenbeugungsintensitäten*			Halbwertsbreite des 111- Reflexes [ $^{\circ}$ ]*	Gitter- konstante $a^*$	Elementarzusammensetzung mäß EDX-Analyse [Atom-%]*			$x$ in $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ gemäß EDX- Analyse	Mikro- Härte [HV <sub>0,05</sub> ]
	I(111)	I(200)	I(111)/ I(200)			Ti	Al	N	C	
1 (Erf.)	2628	32	184	0,556	4,101 $\pm$ 0,007	12,3	31,9	55,1	0	0,7 0,72 $\pm$ 0,1 2750
2 (Erf.)	1389	114	67	0,409	4,094 $\pm$ 0,014	10,5	35,1	54,2	0	0,2 0,77 $\pm$ 0,1 n.g.**
3 (Erf.)	1738	21	136	0,414	4,080 $\pm$ 0,001	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.**
4 (Erf.)	5502	98	182	0,444	4,097 $\pm$ 0,011	10,6	34,6	54,6	0	0,2 0,77 $\pm$ 0,06 2939
5 (Erf.)	2253	135	17	0,406	4,090 $\pm$ 0,009	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.**
6 (Erf.)	2635	85	38	0,411	4,084 $\pm$ 0,004	6,3	41	52,5	0	0,3 0,87 $\pm$ 0,01 n.g.**
7 (Erf.)	3898	92	42	0,451	4,095 $\pm$ 0,009	8,8	37,1	51,7	2,3	0,1 0,81 $\pm$ 0,1 3040
8 (Vgl.)	120	2297	0,06	3,25	4,129 $\pm$ 0,004	16,8	26,1	55,5	0	1,6 0,61 $\pm$ 0,03 1800

\* Durchschnitt aus Messungen an 4 Proben von unterschiedlichen Reaktor-Positionen

\*\* n.g. = nicht gemessen

Tabelle 5: Strahlbehandlung und Eigenspannungsmessungen verschiedener Beschichtungen

Probe	Beschichtung Nr.	Strahlmittel	Strahl-abstand [mm]	Strahl-druck [bar]	Strahl-dauer [s]	Eigenspannung vor dem Strahlen [MPa]	Eigenspannung nach dem Strahlen [MPa]	$T_{i_x} A_{i_x} C_y N_z$
S1	2	Edelkorund (280-320 Mesh)	90	3	6	-1032	+1286	-997
S2	4	Edelkorund (280-320 Mesh)	90	3	6	-766	+884	-706
S3	2	Edelkorund (280-320 Mesh)	90	3	30	-1079	+1286	-156
S4	4	Edelkorund (280-320 Mesh)	90	3	30	-832	+793	-104
S5	5	Edelkorund (Korngröße 106-150 µm)	90	1,5	10	-113	+682	-3627
S6	5	Edelkorund (Korngröße 106-150 µm)	90	2	30	-113	+682	-4062
S7	4	SiC (Korngröße 45-75 µm)	90	1,5	24	-766	+833	-1876
S8	5	ZrO <sub>2</sub> (Korngröße 80-125 µm)	90	4	20	-156	+598	-1096
S9	5	ZrO <sub>2</sub> (Korngröße 80-125 µm)	90	6,5	20	-209	+743	-883

### Zerspanversuche - Drehen

Hartmetall-Wendeschneidplatten der Geometrie CNMA120412 mit einer Zusammensetzung von 86,5 Gew.-% WC, 5,5 Gew.-% Co, 2 Gew.-% TiC, 6 Gew.-% (NbC+TaC) und mit einer mischcar-

5 bidfreien Randzone wurden mit den in Tabelle 3 angegebenen CVD-Beschichtungen Nr. 1 und Nr. 8 sowie mit der oben beschriebenen Beschichtung Nr. 9 (TiN / MT-Ti(C,N) / TiN) beschichtet. Die Gesamtschichtdicke betrug bei allen Werkzeugen etwa 12  $\mu\text{m}$ . Mit den Schneideinsätzen wurden Längsdrehbearbeitungen unter folgenden Schnittbedingungen durchgeführt:

10 Werkstückmaterial: Grauguss GG25  
Kühlflüssigkeit: Emulsion  
Vorschub:  $f = 0,32 \text{ mm}$   
Schnitttiefe:  $a_p = 2,5 \text{ mm}$   
Schnittgeschwindigkeit:  $v_c = 200 \text{ m/min}$

15 Die Figuren 1 bis 3 zeigen die eingesetzten Schneidkanten der Wendeschneidplatten nach einer Eingriffszeit von  $t = 9 \text{ min}$ . Die beiden Wendeschneidplatten nach dem Stand der Technik (Figur 1: Beschichtung 9; Figur 2: Beschichtung 8) zeigen großflächige Abplatzungen der Schicht entlang der Schneidkante. Bei der Wendeschneidplatte mit der erfindungsgemäßen  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$ -  
20 Beschichtung (Figur 3: Beschichtung 1) sind kaum Abplatzungen zu beobachten.

### Zerspanversuche – Fräsen (1)

25 Hartmetall-Wendeschneidplatten der Geometrie SEHW1204AFN mit einer Zusammensetzung von 90,47 Gew.-% WC, 8 Gew.-% Co und 1,53 Gew.-% TaC/NbC wurden mit den in Tabelle 3 angegebenen CVD-Beschichtungen Nr. 4 und Nr. 8 beschichtet. Die Gesamtschichtdicke betrug bei allen Werkzeugen etwa 11  $\mu\text{m}$ . Mit den Schneideinsätzen wurden Fräsvorgänge unter folgenden Schnittbedingungen durchgeführt:

30 Werkstückmaterial: Kugelgraphitguss GGG70 (Festigkeit 680 MPa)  
Gleichlauf, Trockenbearbeitung  
Zahnvorschub:  $f_z = 0,2 \text{ mm}$   
Schnitttiefe:  $a_p = 3 \text{ mm}$   
35 Schnittgeschwindigkeit:  $v_c = 185 \text{ m/min}$   
Einstellwinkel:  $\kappa = 45^\circ$

Arbeitseingriff:  $a_e = 98 \text{ mm}$

Überstand:  $u_e = 5 \text{ mm}$

Anschließend wurde die maximale Verschleissmarkenbreite  $v_{B,\max}$  an der Hauptschneide nach 3200 m Fräsweg bestimmt:

5

Beschichtung Nr.	Verschleissmarkenbreite $v_{B,\max}$ [mm]
4 (Erfindung)	0,25
8 (Stand der Technik):	0,35

### Zerspanversuche – Fräsen (2)

- 10 Hartmetall-Wendeschneidplatten der Geometrie SEHW1204AFN mit einer Zusammensetzung von 90,47 Gew.-% WC, 8 Gew.-% Co und 1,53 Gew.-% TaC/NbC wurden mit der in Tabelle 3 angegebenen CVD-Beschichtung Nr. 5 sowie mit der oben beschriebenen Beschichtung Nr. 10 (TiN / MT-Ti(C,N)) beschichtet. Wendeschneidplatten mit Beschichtung Nr. 5 wurden einerseits in ungestrahltem Zustand und andererseits nach einer Trockenstrahlbehandlung mit  $\text{ZrO}_2$  als  
15 Strahlmittel gemäß Probe S8 in Tabelle 5 eingesetzt. Mit den Schneideinsätzen wurden Fräsoperationen unter folgenden Schnittbedingungen durchgeführt:

Werkstückmaterial: Grauguss GG25

Gleichlauf, Trockenbearbeitung

- 20 Zahnvorschub:  $f_z = 0,2 \text{ mm}$   
 Schnitttiefe:  $a_p = 3 \text{ mm}$   
 Schnittgeschwindigkeit:  $v_c = 283 \text{ m/min}$   
 Einstellwinkel:  $\kappa = 45^\circ$   
 Arbeitseingriff:  $a_e = 98 \text{ mm}$   
 25 Überstand:  $u_e = 5 \text{ mm}$

Anschließend wurde die mittlere Verschleissmarkenbreite  $v_B$  und die Anzahl der Kammrisse an der Hauptschneide nach 2400 m Fräsweg bestimmt:

<b>Beschichtung Nr.</b>	<b>Verschleissmarkenbreite <math>v_B</math> [mm]</b>	<b>Kammrisse</b>
5 ungestrahlt (Erfindung)	0,05	3
5 gestrahlt (Erfindung)	0,05	0
10 (Stand der Technik):	0,10	8

### Zerspanversuche – Fräsen (3)

5

Hartmetall-Wendeschneidplatten der Geometrie SEHW1204AFN mit einer Zusammensetzung von 90,47 Gew.-% WC, 8 Gew.-% Co und 1,53 Gew.-% TaC/NbC wurden mit der in Tabelle 3 angegebenen CVD-Beschichtung Nr. 5 sowie mit der oben beschriebenen Beschichtung Nr. 10 (TiN / MT-Ti(C,N)) beschichtet. Es wurden je Beschichtungsvariante 3 Schneideinsätze getestet.

10 Mit den Schneideinsätzen wurden Fräseroperationen unter folgenden Schnittbedingungen durchgeführt:

Werkstückmaterial: Baustahl St37 (Festigkeit ca. 500 MPa)

Gleichlauf, Trockenbearbeitung

15 Zahnvorschub:  $f_z = 0,3$  mm

Schnitttiefe:  $a_p = 6$  mm

Schnittgeschwindigkeit:  $v_c = 299$  m/min

Einstellwinkel:  $\kappa = 75^\circ$

Arbeitseingriff:  $a_e = 50$  mm

20 Überstand:  $u_e = 350$  mm

Anschließend wurde die Anzahl der Kammrisse an der Hauptschneide nach 3200 m Fräsweg bestimmt:

<b>Beschichtung Nr.</b>	<b>Kammrisse</b>
5 (Erfindung) - 1	0
5 (Erfindung) - 2	0
5 (Erfindung) - 3	0
10 (Stand der Technik) - 1	4
10 (Stand der Technik) - 2	3
10 (Stand der Technik) - 3	3

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines Werkzeugs mit einem Grundkörper aus Hartmetall, Cermet, Keramik, Stahl oder Schnellarbeitsstahl und einer darauf im CVD-Verfahren aufgebrachten ein- oder mehrlagigen Verschleißschutzbeschichtung, wobei die Verschleißschutzbeschichtung wenigstens eine  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage aufweist mit Stöchiometriekoeffizienten  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 0,25$  und  $0,75 \leq z < 1,15$  und mit einer Dicke im Bereich von 1  $\mu m$  bis 25  $\mu m$ , wobei zur Herstellung der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage
  - 5 a) die zu beschichtenden Körper in einem im Wesentlichen zylindrischen CVD-Reaktor platziert werden, der für ein Anströmen der zu beschichtenden Körper mit den Prozessgasen in einer Richtung im Wesentlichen radial zur Längsachse des Reaktors ausgelegt ist,
  - 10 b) zwei Vorläufergasgemische (VG1) und (VG2) bereitgestellt werden, wobei das erste Vorläufergasgemisch (VG1) 15  $0,005\%$  bis 0,2 Vol.-%  $TiCl_4$ ,  
 $0,025\%$  bis 0,5 Vol.-%  $AlCl_3$  und als Trägergas Wasserstoff ( $H_2$ ) oder ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff ( $H_2/N_2$ ) enthält und das zweite Vorläufergasgemisch (VG2)
  - 20  $0,1$  bis 3,0 Vol.-% wenigstens eines N-Donors, ausgewählt unter Ammoniak ( $NH_3$ ) und Hydrazin ( $N_2H_4$ ), und als Trägergas Wasserstoff ( $H_2$ ) oder ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff ( $H_2/N_2$ ) enthält,  
25 und das erste Vorläufergasgemisch (VG1) und/oder das zweite Vorläufergasgemisch (VG2) gegebenenfalls einem C-Donor, ausgewählt unter Acetonitril ( $CH_3CN$ ), Ethan ( $C_2H_6$ ), Ethen ( $C_2H_4$ ) und Ethin ( $C_2H_2$ ) und Gemischen davon, enthält, wobei der Gesamt-Vol.-%-Anteil von N-Donor und C-Donor in den Vorläufergasgemischen (VG1, VG2) im Bereich von 0,1 bis 3,0 Vol.-% liegt,
  - 30 c) die zwei Vorläufergasgemische (VG1, VG2) vor dem Eintritt in die Reaktionszone getrennt gehalten werden und bei einer Prozesstemperatur im CVD-Reaktor im Bereich von 600 °C bis 850 °C und einem Prozessdruck im CVD-Reaktor im Bereich von 0,2 bis 18 kPa im Wesentlichen radial zur Längsachse des Reaktors eingeleitet werden,  
35 wobei das Verhältnis der Volumengasströme ( $\dot{v}$ ) der Vorläufergasgemische (VG1, VG2)  $\dot{v}$  (VG1) /  $\dot{v}$  (VG2) kleiner als 1,5 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Prozesstemperatur im CVD-Reaktor im Bereich von 650°C bis 800 °C, vorzugsweise im Bereich von 675°C bis 750 °C liegt und/oder der Prozessdruck im CVD-Reaktor im Bereich von 0,2 bis 7 kPa, vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 1,8 kPa liegt.

5

3. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Volumengasströme ( $\dot{V}$ ) der Vorläufergasgemische (VG1, VG2)  $\dot{V}$  (VG1) /  $\dot{V}$  (VG2) kleiner als 1,25, vorzugsweise kleiner als 1,15 beträgt.

10 4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration von TiCl<sub>4</sub> in dem Vorläufergasgemisch (VG1) und die Konzentration von N-Donor in dem Vorläufergasgemisch (VG2) so eingestellt werden, dass das molare Verhältnis von Ti zu N in den in Stufe c) in den Reaktor einleiteten Volumengasströmen  $\dot{V}$  (VG1) und  $\dot{V}$  (VG2)  $\leq 0,25$  beträgt.

15

5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Vorläufergasgemisch (VG2)  $\leq 1,0$  Vol.-%, vorzugsweise  $\leq 0,6$  Vol.-% des N-Donors enthält.

20 6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der N-Donor Ammoniak (NH<sub>3</sub>) ist.

25 7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verschleißschutzbeschichtung einer Strahlbehandlung mit einem partikulären Strahlmittel, vorzugsweise Korund, unter Bedingungen unterzogen wird, dass die Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>-Lage nach der Strahlbehandlung Eigenspannungen im Bereich von +300 bis -5000 MPa, vorzugsweise im Bereich von -1 bis -3500 MPa aufweist.

30 8. Werkzeug mit einem Grundkörper aus Hartmetall, Cermet, Keramik, Stahl oder Schnellarbeitsstahl und einer darauf im CVD-Verfahren aufgebrachten ein- oder mehrlagigen Verschleißschutzbeschichtung, wobei die Verschleißschutzbeschichtung wenigstens eine Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>-Lage aufweist mit Stöchiometriekoeffizienten  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 0,25$  und  $0,75 \leq z < 1,15$ , dadurch gekennzeichnet, dass

35 die Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>-Lage eine Dicke im Bereich von 1 µm bis 25 µm hat und eine kristallographische Vorzugsorientierung aufweist, die durch ein Verhältnis der Intensitäten der Röntgenbeugungspeaks der kristallografischen {111}-Ebene und der {200}-Ebene charak-

terisiert ist, bei dem  $I\{111\} / I\{200\} > 1+h(\ln h)^2$ , wobei  $h$  die Dicke der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage in "µm" ist.

9. Werkzeug nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbwertsbreite (FWHM)

5 des Röntgenbeugungspeaks der {111}-Ebene der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage  $< 1^\circ$ , vorzugsweise  $< 0,6^\circ$ , besonders bevorzugt  $< 0,45^\circ$  beträgt.

10. Werkzeug nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die

10  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage wenigstens 90 Vol.-%  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Phase mit kubisch flächenzentriertem (fcc) Gitter, vorzugsweise wenigstens 95 Vol.-%  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Phase mit kubisch flächenzentriertem (fcc) Gitter, besonders bevorzugt wenigstens 98 Vol.-%  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Phase mit kubisch flächenzentriertem (fcc) Gitter aufweist.

15. Werkzeug nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die

15  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage Stöchiometriekoeffizienten  $0,70 \leq x < 1$ ,  $y = 0$  und  $0,95 \leq z < 1,15$  aufweist.

20. Werkzeug nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die

20  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage eine Dicke im Bereich von 3 µm bis 20 µm, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 15 µm aufweist.

25. Werkzeug nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Intensitäten der Röntgenbeugungspeaks der kristallografischen {111}-Ebene und der (200)-Ebene der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage  $> 1+(h+3)x(\ln h)^2$  beträgt.

25. Werkzeug nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die

25  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage eine Vickers-Härte (HV)  $> 2300$  HV, vorzugsweise  $> 2750$  HV, besonders bevorzugt  $> 3000$  HV aufweist.

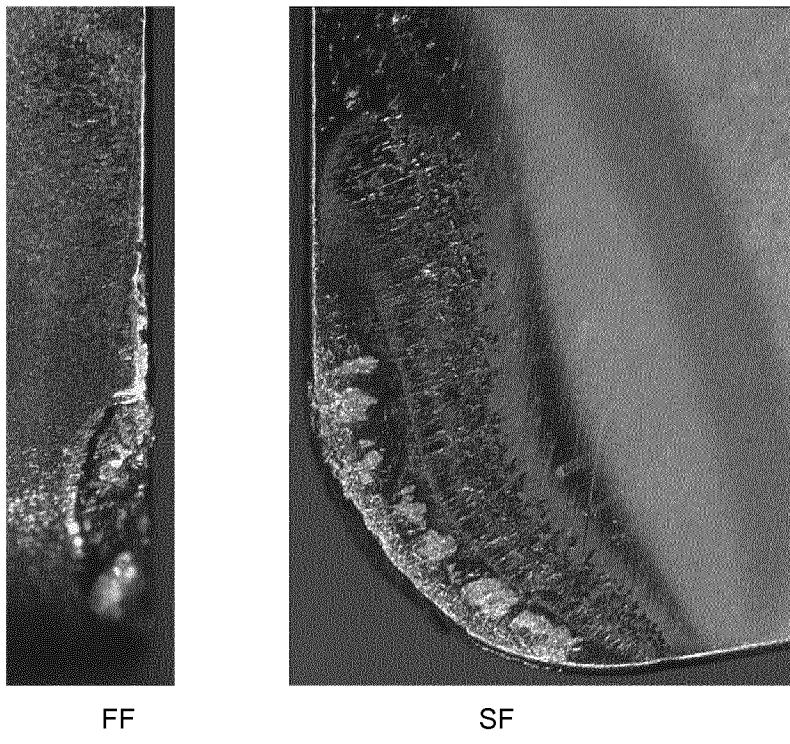
30. 15. Werkzeug nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet,

30 dass zwischen dem Grundkörper und der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage wenigstens eine weitere Hartstofflage angeordnet ist, ausgewählt unter einer TiN-Lage, einer mittels Hochtemperatur-CVD (CVD) oder Mitteltemperatur-CVD (MT-CVD) abgeschiedenen TiCN-Lage, einer  $Al_2O_3$ -Lage und Kombinationen davon und/oder

35 dass über der  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ -Lage wenigstens eine weitere Hartstofflage angeordnet ist, vorzugsweise wenigstens eine  $Al_2O_3$ -Lage der Modifikation  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $\kappa$ - $Al_2O_3$  oder  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ,

besonders bevorzugt eine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lage, wobei die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lage mittels Hochtemperatur-CVD (CVD) oder Mitteltemperatur-CVD (MT-CVD) abgeschieden ist.

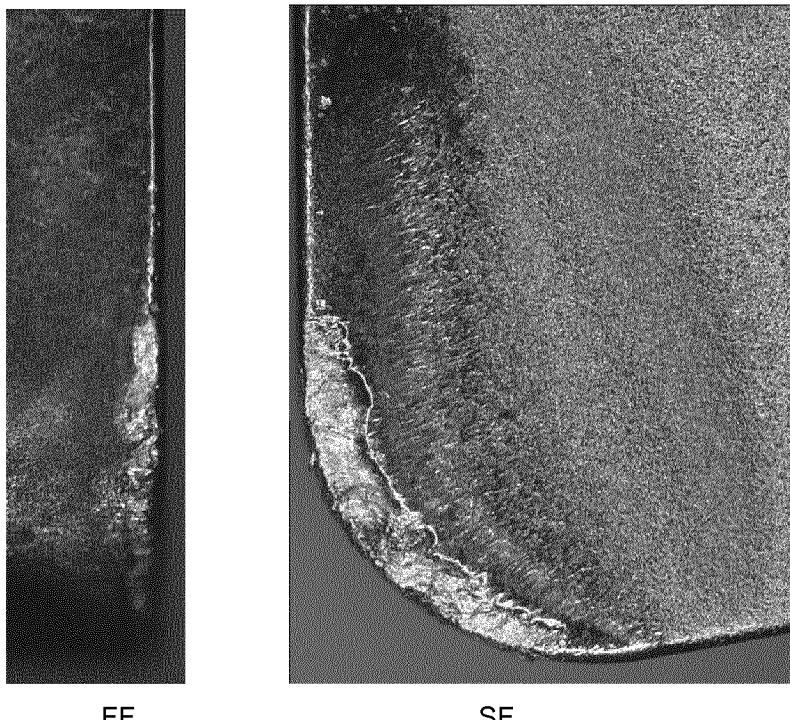
16. Werkzeug nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sich das  
5 röntgenographisch oder mittels EBSD gemessene absolute Maximum der Beugungsin-  
tensität der kristallographischen {111}-Ebenen der fcc-Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>-Schicht innerhalb ei-  
nes Winkelbereichs von  $\alpha = \pm 10^\circ$ , bevorzugt innerhalb  $\alpha = \pm 5^\circ$ , besonders bevorzugt in-  
nerhalb  $\alpha = \pm 1^\circ$  befindet, ausgehend von der Normalenrichtung der Probenoberfläche.
- 10 17. Werkzeug nach einem der Ansprüche 8 bis 16, hergestellt nach einem der Ansprüche 1  
bis 16.



**Figur 1**

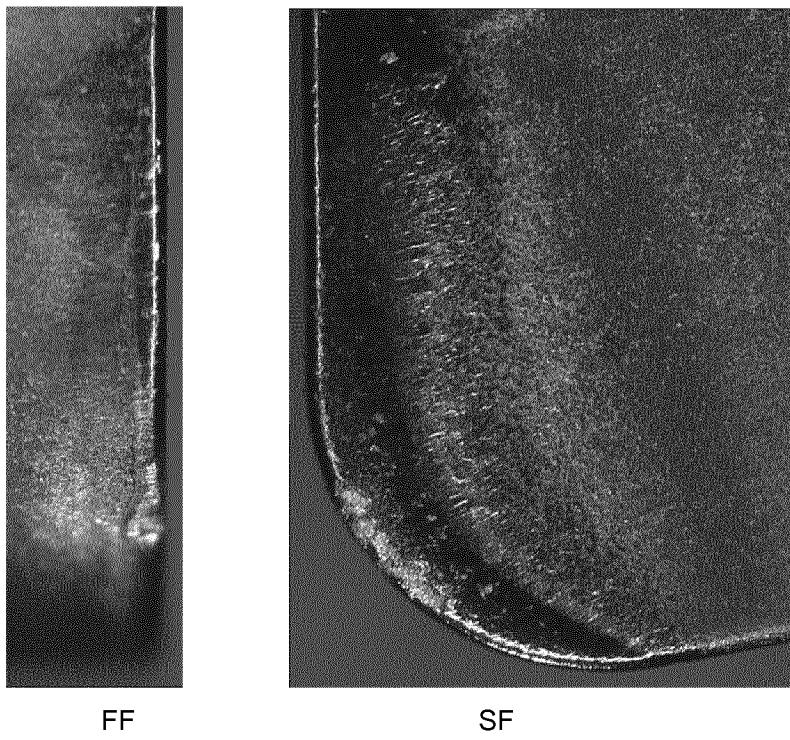
Werkzeug mit Beschichtung Nr. 9 (Stand der Technik)

FF = Freifläche; SF = Spanfläche

**Figur 2**

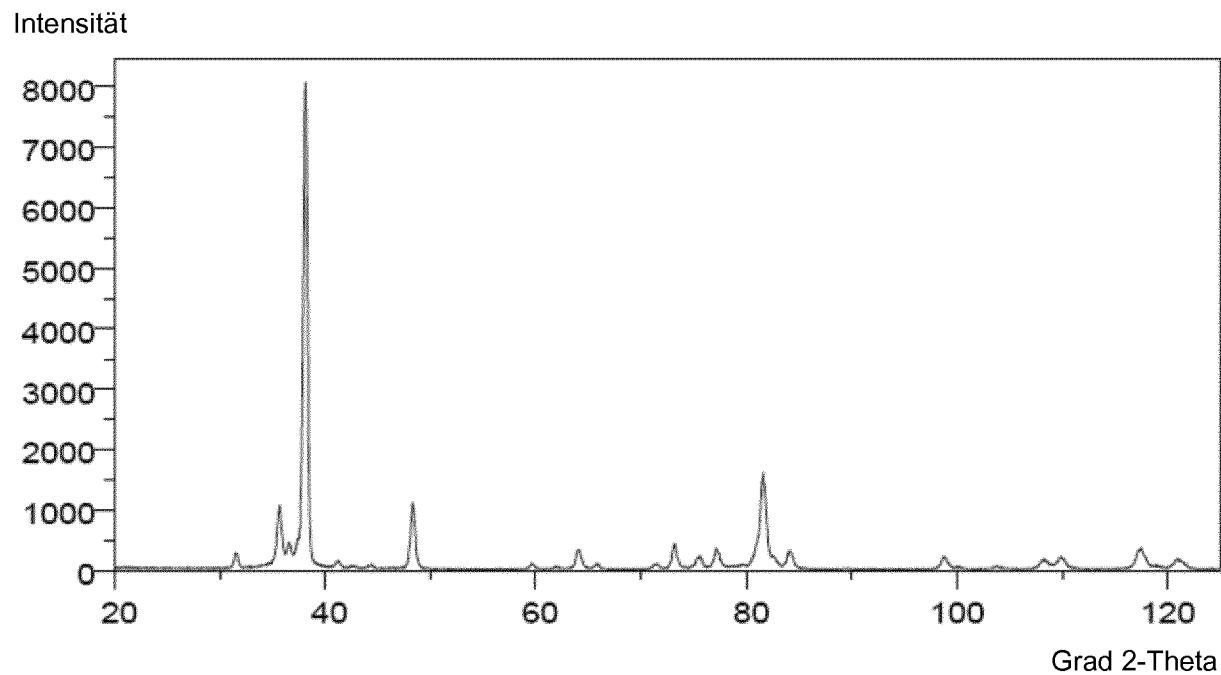
Werkzeug mit Beschichtung Nr. 8 (Stand der Technik)

FF = Freifläche; SF = Spanfläche

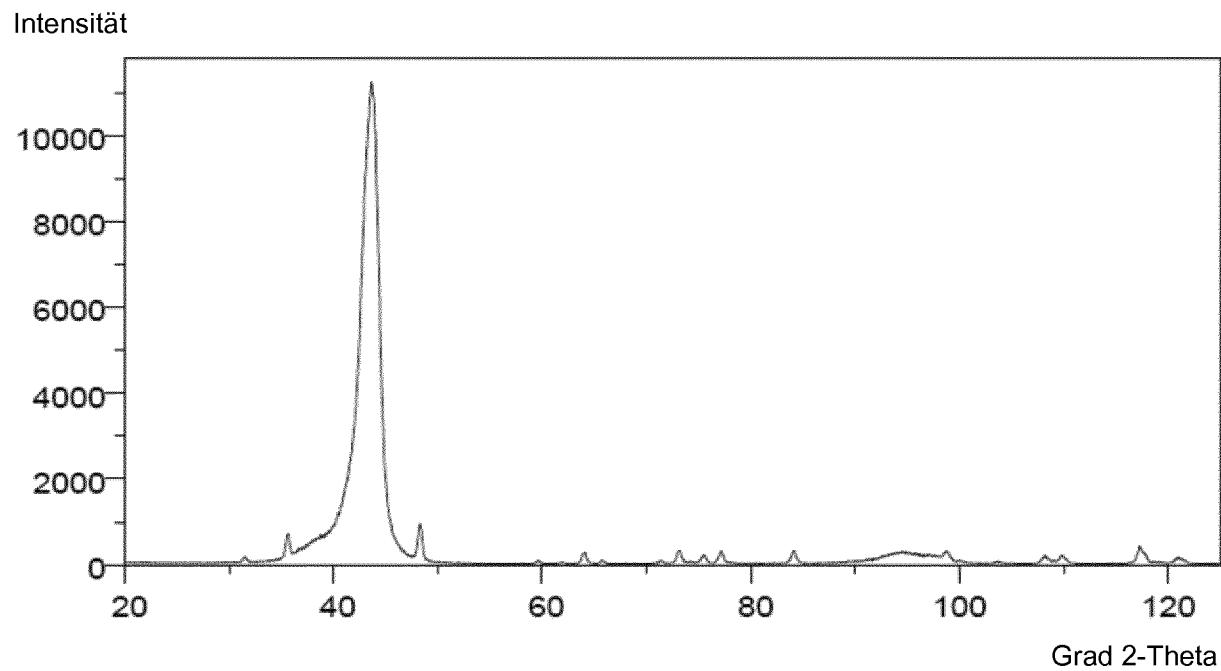
**Figur 3**

Werkzeug mit Beschichtung Nr. 1 (Erfindung)

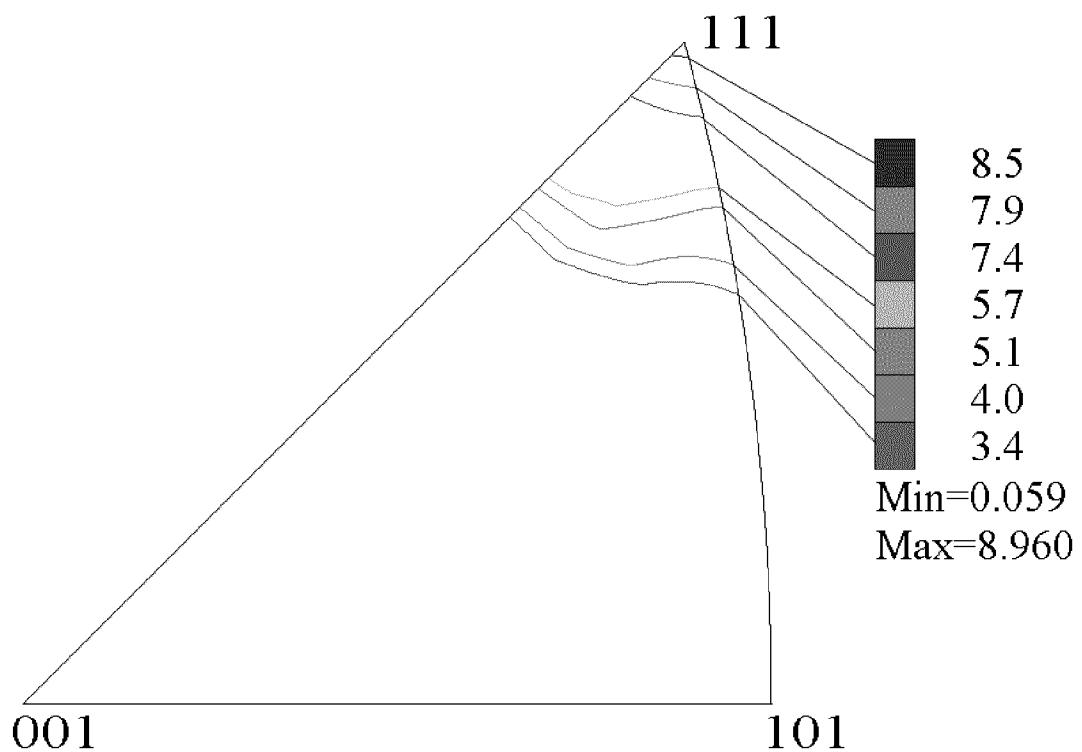
FF = Freifläche; SF = Spanfläche

**Figur 4**

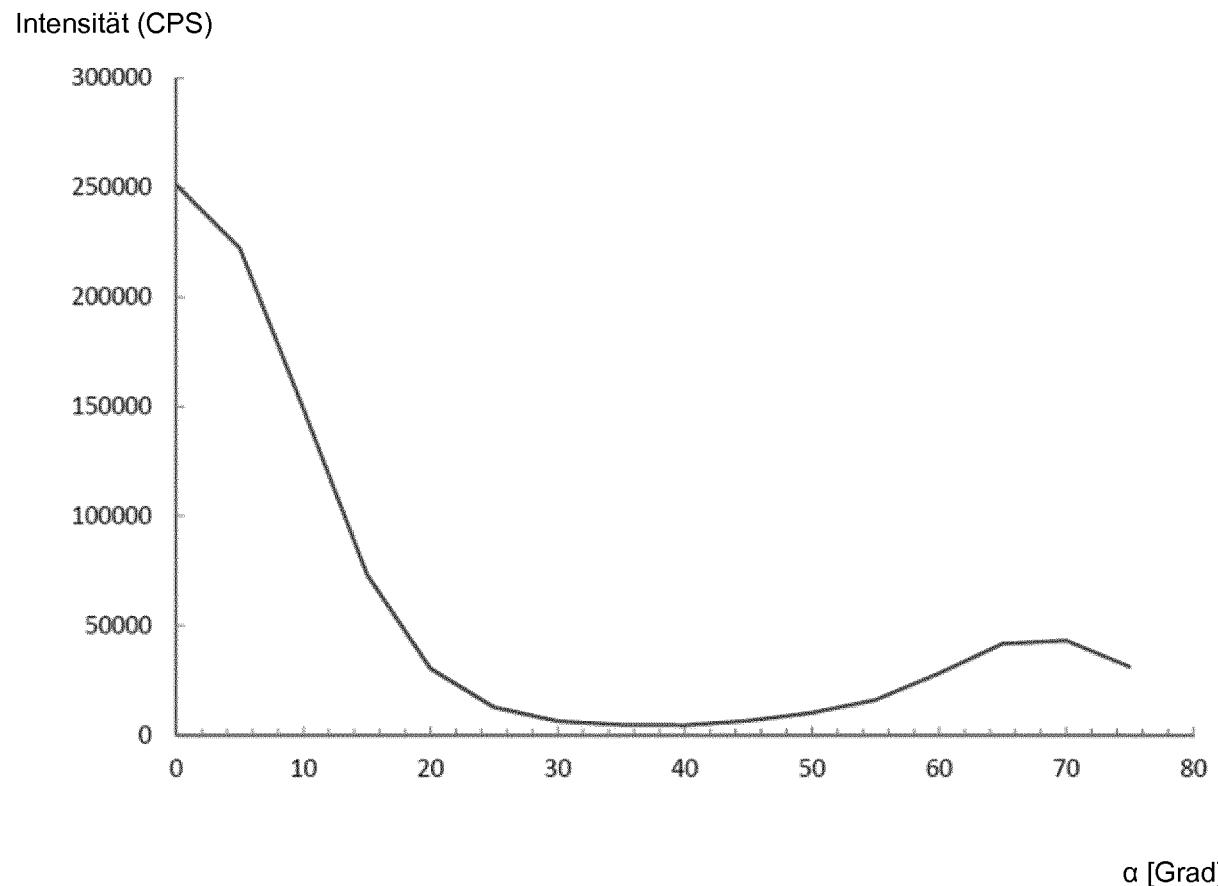
Röntgendiffraktogramm Beschichtung Nr. 4 (Erfindung)

**Figur 5**

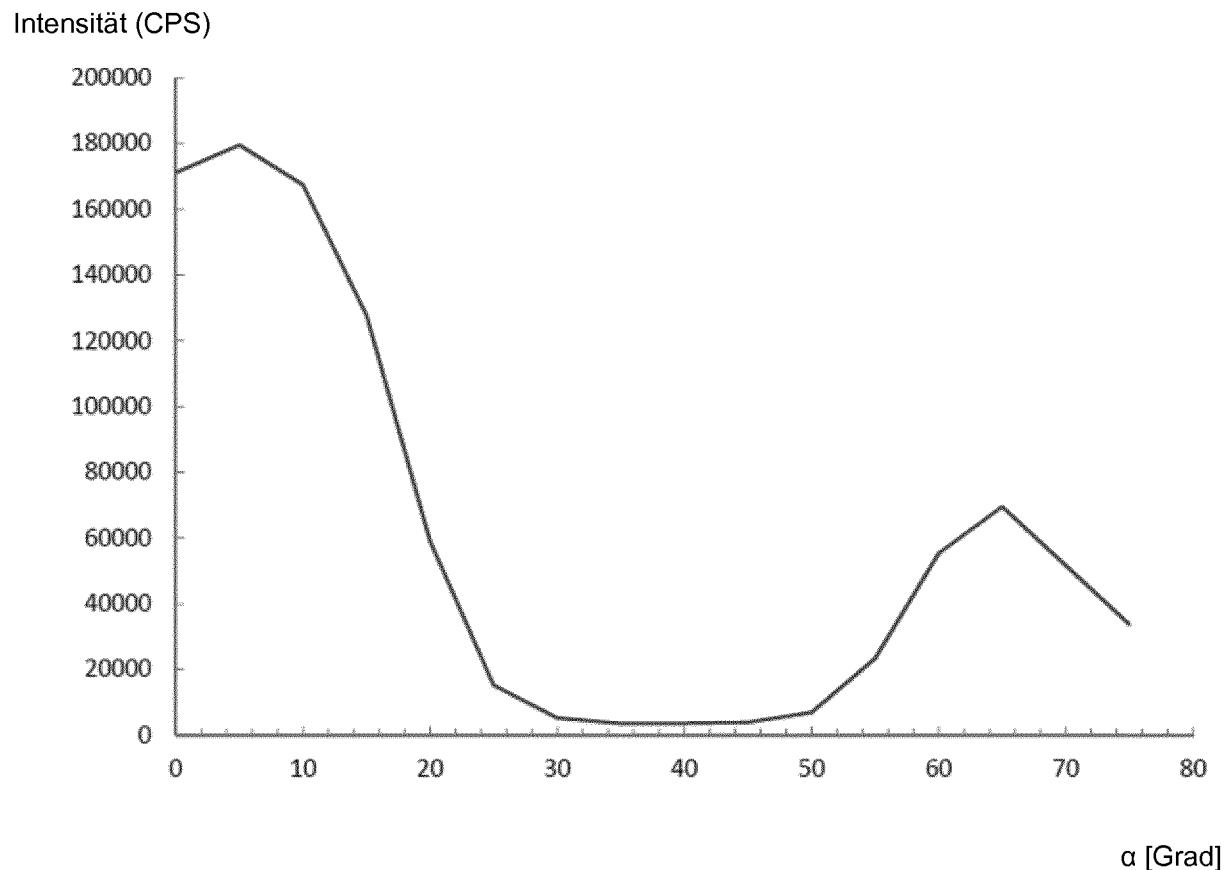
Röntgendiffraktogramm Beschichtung Nr. 8 (Stand der Technik)

**Figur 6**

Inverse Polfigur für die Normalenrichtung der Beschichtung Nr. 1 (Erfindung)

**Figur 7**

Schnitt durch Polfigur des Röntgendiffraktogramms nach Integration über  $\beta$  der Beschichtung Nr. 1 (Erfindung)

**Figur 8**

Schnitt durch die röntgenographisch gemessene Polfigur des {111}-Reflexes der fcc- $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$ -Schicht nach Integration über  $\beta$  der Beschichtung Nr. 2 (Erfindung)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/057720

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C23C16/34  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ENDLER I ET AL: "Aluminum-rich TiAlCN coatings by Low Pressure CVD", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 205, no. 5, 25 November 2010 (2010-11-25), pages 1307-1312, XP027507482, ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2010.09.002 [retrieved on 2010-09-07] figure 1 page 1308 - page 1309 -----	1-17
X	JP 2001 341008 A (HITACHI TOOL ENG) 11 December 2001 (2001-12-11) examples 30-32 paragraphs [0012], [0020] -----	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 June 2014	02/07/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Schuhmacher, Jörg

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2014/057720

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001341008	A 11-12-2001	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/057720

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C23C16/34  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ENDLER I ET AL: "Aluminum-rich TiAlCN coatings by Low Pressure CVD", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 205, Nr. 5, 25. November 2010 (2010-11-25), Seiten 1307-1312, XP027507482, ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2010.09.002 [gefunden am 2010-09-07] Abbildung 1 Seite 1308 - Seite 1309 -----	1-17
X	JP 2001 341008 A (HITACHI TOOL ENG) 11. Dezember 2001 (2001-12-11) Beispiele 30-32 Absätze [0012], [0020] -----	1-17



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24. Juni 2014

02/07/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schuhmacher, Jörg

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/057720

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001341008	A 11-12-2001	KEINE	