

(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
22. April 2010 (22.04.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/043364 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C22F 1/04 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)
C23C 8/24 (2006.01) C23C 14/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/007326

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Oktober 2009 (12.10.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 051 665.1.
15. Oktober 2008 (15.10.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ...** [DE/DE]; Hansastrasse 27C,
80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MEIER, Sven**
[DE/DE]; Schänzlestr. 8, 79104 Freiburg (DE).

(74) Anwalt: **GAGEL, Roland**; Landsberger Str. 480a, 81241
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (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, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR SURFACE COATING METAL COMPONENTS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENVERGÜTUNG VON METALLISCHEN BAUTEILEN

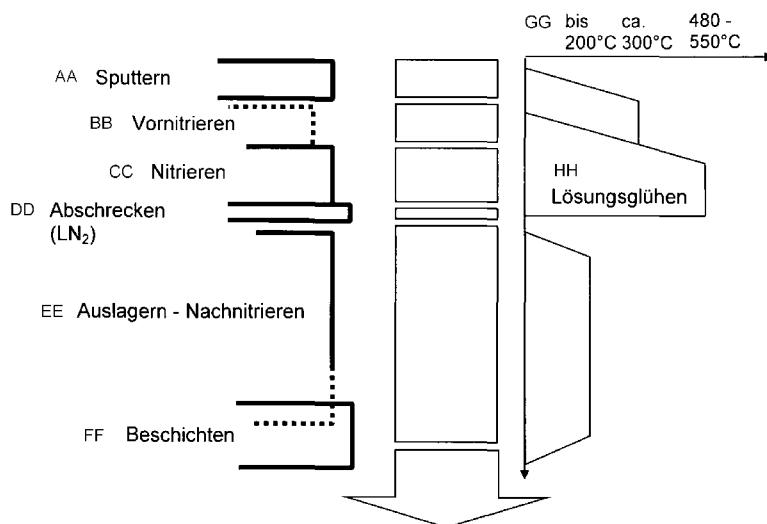


Fig. 1

AA	Sputtering	EE	Aging - post-nitriding
BB	Pre-nitriding	FF	Coating
CC	Nitriding	GG	up to approximately
DD	Quenching	HH	Solution annealing

(57) Abstract: The present invention relates to a method for surface coating metal components, particularly made from aluminum or an aluminum alloy, which are subjected to heat treatment during the course of the production process thereof after the shaping. In the method the surface coating is carried out by hardening a boundary layer by means of plasma diffusion in a plasma system, wherein the heat treatment is conducted simultaneously with the plasma diffusion using controlled temperature management during the plasma diffusion process. Subsequently to said heat treatment and plasma diffusion process, a coating may be applied to the hardened boundary layer. The method enables the production of components from aluminum or aluminum alloys comprising wear-resistant surfaces.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenvergütung von metallischen Bauteilen, insbesondere aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, die im Verlauf ihres Herstellungsprozesses nach einer Formgebung noch einer Wärmebehandlung unterzogen

werden. Bei dem Verfahren erfolgt die Oberflächenvergütung durch Härtung einer Randschicht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



mittels Plasmadiffusion in einer Plasmaanlage, wobei die Wärmebehandlung simultan zur Plasmadiffusion durch eine gesteuerte Temperaturführung während der Plasmadiffusion erfolgt. Im Anschluss an diese Wärmebehandlung und Plasmadiffusion kann dann noch eine Beschichtung auf die gehärtete Randschicht aufgebracht werden. Das Verfahren ermöglicht die Erzeugung von Bauteilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit verschleißfesten Oberflächen.

Verfahren zur Oberflächenvergütung von metallischen
Bauteilen

Technisches Anwendungsgebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren
5 zur Oberflächenvergütung von metallischen Bauteilen,
insbesondere von Bauteilen aus Aluminium oder einer
Aluminiumlegierung, die zu einer erhöhten Verschleiß-
beständigkeit führt.

10 Aluminium und Aluminiumlegierungen haben in den
letzten Jahren neben anderen Leichtbauwerkstoffen wie
Magnesium, Titan und polymeren Verbundwerkstoffen aus
ökonomischen und ökologischen Gründen zunehmend an
Bedeutung gewonnen. Aluminiumlegierungen spielen dabei
15 wegen der vergleichsweise geringen Sprödigkeit und der
unkomplizierten Wärmebehandlung eine wichtige Rolle für
den Leichtbau. Für zahlreiche Bauteile im Maschinenbau
und in der Fahrzeugtechnik, bspw. für Motorblöcke,
Zylinderköpfe oder Getriebegehäuse, werden jedoch auch
20 erhöhte Anforderungen an die Verschleiß- und
Korrosionsbeständigkeit gestellt, welche der Werkstoff
Aluminium aufgrund seiner geringen Härte und seiner
Neigung zur Kaltverschweißung ohne weitere Maßnahmen
nur unzureichend erfüllen kann.

25

Stand der Technik

Zur Erhöhung der Verschleiß- und Korrosions-
beständigkeit von metallischen Bauteilen sind
30 verschiedene Verfahren der Oberflächenvergütung

- 2 -

bekannt. Neben den üblichen umweltbedenklichen Vergütungsverfahren wie Hartanodisieren, Cadmieren und Chromatieren wird auch versucht, alternative und umweltschonende Methoden einzusetzen. Hierzu gehören
5 neben den rein chemischen (CVD: Chemical Vapor Deposition) und physikalischen (PVD: Physical Vapor Deposition) Gasphasenabscheidungsverfahren auch die Ionenstrahl-gestützten Abscheidungsverfahren. Eine Anwendung dieser Techniken bei Bauteilen aus Aluminium
10 oder Aluminiumlegierungen ist jedoch problematisch, da Aluminiummaterialien vergleichsweise weiche Grundwerkstoffe sind. Somit besteht unter hoher mechanischer Belastung aufgrund der unzureichenden Stützfunktion durch das Bauteilmaterial selbst oder einer fehlenden
15 tiefer reichenden Härtegradientenschicht die Gefahr einer frühzeitigen Zerstörung der aufgetragenen Hartstoffschicht durch ein Einbrechen in den Grundwerkstoff. Der Einsatz von Dünnschichten auf Aluminiummaterialien ist damit bisher auf Anwendungsfälle mit
20 lokal geringen mechanischen Belastungen beschränkt und nur in Ausnahmefällen lohnenswert.

Bei Stahlbauteilen werden zur Einstellung der erforderlichen Randschichthärte thermische Verfahren
25 oder Plasmadiffusionsbehandlungen seit langem intensiv genutzt. Auf den so vorbereiteten Randschichten können dann die entsprechenden Dünnschichten abgeschieden werden und ihre Vorteile voll zur Geltung bringen. Der Einsatz thermischer Verfahren führt bei Bauteilen aus
30 Aluminium jedoch nicht zu der erforderlichen Randschichthärte. Eine Härtung der Randschichten von Aluminiumbauteilen mit der Technik der Plasmadiffusion, insbesondere der Plasmanitrierung, wurde zwar bereits

- 3 -

von verschiedenen Autoren berichtet, führte jedoch bisher nicht zu Bauteilen, die in Verbindung mit einer aufgetragenen Dünnschicht die Anforderungen an die Verschleißfestigkeit erfüllen.

5

So generierten bspw. T. Arai et al., Proc. 1st Intern. Conf. Ion Nitriding, Cleveland, OH (1986) 37, bereits mit Hilfe eines Stickstoffplasmas harte Aluminiumnitrid-Diffusionsschichten auf Aluminium-
10 oberflächen. Aufgrund der Schwierigkeiten beim Sputtern von Aluminiumoxid und der schwer kontrollierbaren Diffusion von Stickstoff in Aluminium bei inakzeptabel hohen Temperaturen für die eingesetzten Bauteile können die durch Plasmadiffusion erzeugten Aluminium-
15 nitridoberflächen jedoch nicht als Unterbau für moderne Hartstoffschichten in praxisrelevanten Anwendungen eingesetzt werden.

Sabina Gredelj et al., Radio frequency plasma
20 nitriding of aluminium at higher power levels, in: This Solid Films 515 (2006) 1480-1485, zeigen die Verwendung von HF-Plasmen zur Realisierung des Nitrierschritts bei Aluminiumbauteilen. Auch hier besteht jedoch das Problem, dass durch die bei der Plasmanitrierung
25 auftretenden hohen Temperaturen die vorgefertigten Aluminiumbauteile in ihrer Struktur geschädigt werden.

Eine Randschichthärtung von Aluminiumbauteilen mit einer Aluminiumoxidschicht (Al_2O_3) ist zur Erzeugung
30 eines Untergrundes für Hartstoffschichten nur unzureichend geeignet. Eine Aluminiumoxidschicht besitzt zwar eine höhere Härte als eine Aluminium-nitridschicht, ist aber wesentlich spröder und neigt in

- 4 -

Schichtform zur Rissbildung. Weiterhin ist eine derartige Schicht nur geringfügig temperaturleitfähig und bildet als entscheidenden Nachteil keine gradierte Diffusionszone aus. Dadurch kann auch durch Eloxieren
5 bzw. Hartanodisieren von Aluminiumbauteilen kein ausreichender Untergrund für nachfolgende Dünnschichtprozesse erzeugt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht
10 darin, ein Verfahren zur Oberflächenvergütung von metallischen Bauteilen anzugeben, das eine Vergütung von Bauteilen aus Aluminiummaterialien ermöglicht und zu einer erhöhten Verschleißfestigkeit der Bauteile führt.

15

Darstellung der Erfindung

Die Aufgabe wird mit dem Verfahren gemäß Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen
20 des Verfahrens sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche oder lassen sich der nachfolgenden Beschreibung sowie dem Ausführungsbeispiel entnehmen.

Das vorgeschlagene Verfahren lässt sich für
25 metallische Bauteile einsetzen, die im Verlauf ihres Herstellungsprozesses nach einer Formgebung noch einer Wärmebehandlung unterzogen werden, die für die Bildung des gewünschten inneren Werkstoffgefüges der Bauteile erforderlich ist. Eine derartige Wärmebehandlung ist
30 auch unter dem Begriff des Lösungsglühens bekannt, um Legierungselemente homogen in der Matrix zu lösen und gleichmäßige, homogene Gefüge- und Werkstoffeigenschaften zu erhalten.

- 5 -

Bei dem vorgeschlagenen Verfahren wird nun die Härtung der Randschicht des Bauteils nicht nach dessen kompletter Fertigstellung, d. h. nach der Durchführung
5 der Wärmebehandlung, sondern simultan mit der Wärmebehandlung durchgeführt. Hierzu wird der Prozess der Plasmadiffusion, vorzugsweise einer Plasmanitrierung, in der eingesetzten Plasmaanlage so in der Temperatur gesteuert, dass der für die Wärmebehandlung erforderliche Temperaturverlauf eingehalten wird.
10 Plasmadiffusion und Wärmebehandlung erfolgen somit gleichzeitig, so dass das gewünschte homogene Werkstoffgefüge während des Plasmaprozesses gebildet und nicht durch hohe Temperaturen bei einem später erfolgenden Plasmadiffusionsprozess wieder gestört
15 wird.

Mit einer derartigen Vorgehensweise lässt sich insbesondere bei Bauteilen aus Aluminium oder
20 Aluminiumlegierungen ohne Zerstörung des Werkstoffgefüges eine gehärtete Randschicht erzeugen, die als Unterbau für die nachfolgende Aufbringung einer Dünnschicht, insbesondere einer Hartstoffschicht, gut geeignet ist.

25

Ein derartiger Plasmadiffusions- oder Plasmanitrierungsprozess kann bspw. in einer Plasmaanlage durchgeführt werden, die für eine Plasmabehandlung mittels eines DC-Plasmas (Gleichstromplasma)
30 ausgebildet ist. Beispielsweise können hierzu klassische Nitrieranlagen mit gepulster DC- bzw. MF-Generatoreinheit verwendet werden. Der Ausbau der Anlage muss jedoch die notwendige Temperaturführung

- 6 -

zulassen, d. h. die geeigneten Temperaturen entweder über die Plasmaerzeugung oder unterstützt durch zusätzliche Wärmequellen, bspw. über einen beheizbaren Rezipienten, ermöglichen. In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung wird jedoch die Plasmadiffusion mit einem HF-Plasma durchgeführt. Eine geeignete Plasmaanlage ist bspw. aus der WO 2007/042017 A1 bekannt. Der Einsatz eines HF-Plasmas zur Plasmaitrierung hat den Vorteil einer verbesserten
5 Plasmaitalytik. Die Plasmaitalyteter lassen sich bei einem derartigen Plasma besser erfassen als bei einem DC-Plasma, so dass bspw. die Abtragung der auf Aluminiumbauteilen vorhandenen Aluminiumoxidschicht sowie die Plasmaitalytusion selbst durch Erfassung der
10 Plasmaitalyteter genauer gesteuert werden können. Dadurch werden qualitativ hochwertigere Randschichten und Randschichtoberflächen für die anschließende Beschichtung erzielt. Eine Erfassung von Plasmaitalyteter in DC-Plasmen ist demgegenüber ohne
15 nachhaltige Beeinflussung des Plasmas nicht möglich.
20

Der Einsatz einer Plasmaanlage zur Erzeugung eines HF-Plasmas hat auch den weiteren Vorteil, dass dann ein nachfolgender Beschichtungsprozess zur Aufbringung
25 einer Dünnschicht, insbesondere einer Hartstoffschicht, unabhängig vom Material der aufzubringenden Schicht in der gleichen Plasmaanlage erfolgen kann. Dies betrifft insbesondere elektrisch nicht leitende Schichten, für die der Einsatz eines DC-Plasmas nicht möglich ist.

30

Die Temperaturführung für die Wärmebehandlung des dem Plasmaitalytusions- oder Plasmaititrierungsprozess unterzogenen Rohlings des Bauteils erfordert neben der

- 7 -

Erwärmung und erforderlichen Haltezeit bei den entsprechenden Temperaturen auch eine anschließende Abschreckung. In der bevorzugten Ausgestaltung des vorgeschlagenen Verfahrens erfolgt diese Abschreckung
5 durch gezielte Injektion von flüssigem Stickstoff in die Plasmaanlage. Auf diese Weise muss das Bauteil für die Abschreckung nicht aus der Plasmaanlage entfernt werden. Prinzipiell ließe sich auch ein anderes flüssiges Gas bei entsprechend tiefen Temperaturen
10 nutzen. Aufgrund der Nutzung von Stickstoff für die Plasmanitrierung bietet die Verwendung von flüssigem Stickstoff zur Abschreckung hier jedoch den Vorteil, dass keine Verunreinigung des Rezipienten durch andere Gase in Kauf genommen werden muss.

15

In einer sehr vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens erfolgt die Oberflächenvergütung durch Kombination der Plasmanitrierung mit einer anschließenden Aufbringung einer Dünnschicht zur
20 Erzeugung der gewünschten Oberflächeneigenschaften. Diese Kombination, auch als Duplexverfahren bezeichnet, erfolgt bei dem vorliegenden Verfahren vorzugsweise durchgängig in der gleichen Plasmaanlage mittels HF-Plasmadiffusion für die Plasmanitrierung und
25 anschließender HF-Plasmaabscheidung durch PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) oder PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition). Dabei kann ohne Unterbrechung der Stickstoffatmosphäre von der Wärmebehandlung und dem simultanen Plasmanitrierungsprozess
30 zum anschließenden Beschichtungsprozess übergegangen werden. Der unmittelbar im Anschluss an die Wärmebehandlung durchzuführende Auslagerungsschritt erfolgt dabei ebenfalls unter der Stickstoffatmosphäre, so dass

- 8 -

hier eine zusätzlich Nachnitrierung der Bauteil-
oberfläche stattfindet. Ohne ein Brechen von Vakuum und
Plasma kann der letzte Schritt der Beschichtung dann in
einfacher Weise durch Austausch der Gase in der
5 Plasmakammer gestartet werden.

Die Beschichtung erfolgt vorzugsweise durch
Abscheidung einer oder mehrerer DLC- (Diamant Like
Carbon) oder BN- (Bornitrid) Schichten. Diese Schichten
10 weisen einen geringen Reibwert sowie einen hohen
Verschleißwiderstand auf.

Die Plasmadiffusionsbehandlung hat bei dieser
Ausgestaltung die Aufgabe, die Bauteiloberfläche zu
15 Härten und die Haftung für die anschließend aufge-
brachte DLC- oder BN-Schicht zu verbessern. Durch die
Härtung des Randbereichs kann die Bauteiloberfläche die
nachfolgende Beschichtung bei hohen Belastungen besser
unterstützen und so die Belastbarkeit des Schicht-
20 systems deutlich verbessern. Das Bauteil erhält dabei
intern seine duktilen (zähen) Eigenschaften, die sich
positiv auf Schwingfestigkeit und Bruchdehnung aus-
wirken. Selbstverständlich lassen sich auch mehrere
Dünnschichten auf ein derart randschichtgehärtetes
25 Bauteil aufbringen. Auch andere Schichten als DLC- oder
BN-Schichten sind selbstverständlich möglich. Die DLC-
bzw. BN-Schicht ist Funktionsträger für die tribo-
logische Wechselwirkung des Bauteils mit einem
Reibpartner im Einsatz. Die Erzeugung der Diffusions-
30 schicht und des darauf aufgebracht Schichtsystems
durch plasmagestützte Prozesse bietet die verfahrens-
technisch attraktive Möglichkeit, beide Schritte in
einem durchgängigen Prozess in einer einzigen Plasma-

- 9 -

anlage zu realisieren. Damit wird insbesondere für Bauteile aus Aluminium und Aluminiumlegierungen eine tragfähige Randschicht erzeugt, gefolgt von einer Beschichtung mit harten, chemisch resistenten, reib-
5 und verschleißmindernden DLC- oder BN-Schichten. Derartige Bauteile lassen sich bspw. sehr vorteilhaft als Leichtbauteile im Maschinenbau und in der Fahrzeugtechnik einsetzen.

10 Bei Einsatz von Bauteilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen muss vor jeder Plasmadiffusionsbehandlung die vorhandene Oxidschicht an der Bauteiloberfläche entfernt werden, da diese eine Diffusionsbarriere für Stickstoff und andere Elemente darstellt.
15 Die Entfernung der Oxidschicht erfolgt beim vorliegenden Verfahren vorzugsweise durch einen Plasma-Sputterprozess, der sich in der eingesetzten Plasmaanlage ohne weiteres durchführen lässt. Im Anschluss an diesen Sputterprozess kann in der
20 Plasmaanlage optional ein Vornitrieren bei einer für die verwendete Werkstofflegierung optimalen Temperatur erfolgen.

Um die für die Plasmadiffusion und die simultane
25 Wärmebehandlung notwendigen Temperaturen in der Plasmakammer bzw. dem Rezipienten zu erreichen, können gepulste DC-Generatoren hoher Leistung verwendet und mit einem beheizbaren Rezipienten kombiniert werden. Um den hohen Energieverbrauch einer derartigen Verfahrensführung drastisch zu reduzieren, wird jedoch vorzugs-
30 weise auf beheizbare Rezipientenwände verzichtet und ein anderes Anlagenkonzept vorgeschlagen, das auf der Nutzung von HF-Plasmen basiert. Ein großer Vorteil bei

- 10 -

der Verwendung von hochfrequenten Strömen liegt in der Möglichkeit, eine vollständige thermische Entkopplung zwischen dem Innenleben der Anlage und der Durchführung zu realisieren, indem ein kapazitiver Übertrager
5 eingesetzt wird. Um zusätzlich die Abstrahlung von Wärmeleistung zu behindern, werden alle Bauteile vorzugsweise in separaten Keramik- oder Glastöpfen behandelt (Topfnitrieren). Die HF-Zuleitung erfolgt über eine Keramik, welche lediglich von einem
10 Metallfilm oder einer Metallhülse umgeben ist. Sollte eine Nachheizung erforderlich sein, kann außerhalb des Glaskessels ein Wärmestrahler angebracht werden. Es kann jedoch auch ein klassisch aufgebauter Kessel eingesetzt werden, wenn dieser die elektrischen und
15 thermischen Anforderungen erfüllt. Idealerweise ist dieser Kessel elektrisch und thermisch gegenüber dem Massesystem isoliert, wenn der Aufbau der Anlage dem Anlagenprinzip der WO 2007/042017 A1 entspricht. Im Durchgangsbereich zwischen den beiden Kesselsystemen
20 befindet sich dabei eine zweite Plasmaquelle. Diese Quelle kann eine induktiv gekoppelte Plasmaquelle sein, die von einer Mittel- bzw. Hochfrequenz versorgt wird. Eine Mikrowellenquelle kann auch verwendet werden. Auf diese Weise findet eine Entkopplung von Ionenenergie
25 und Plasmadichte statt.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Das vorgeschlagene Verfahren wird nachfolgend
30 anhand eines Ausführungsbeispiels in Verbindung mit der Zeichnung nochmals kurz erläutert. Hierbei zeigt:

- 11 -

Fig. 1 eine schematische Darstellung der Verfahrensführung gemäß einem Ausführungsbeispiel des vorgeschlagenen Verfahrens.

5

Wege zur Ausführung der Erfindung

Das vorgeschlagene Verfahren wird nachfolgend anhand eines möglichen Ausführungsbeispiels nochmals erläutert, bei dem Bauteile aus einer Aluminium-
10 legierung mit einem Duplexverfahren in einer HF-Plasmaanlage oberflächenvergütet werden.

Die Figur 1 zeigt die unterschiedlichen Verfahrensabschnitte und Temperaturen, denen das Bauteil während des Verfahrens ausgesetzt ist. In einem ersten Schritt erfolgt eine Abtragung der Aluminiumoxid-Schicht von der Oberfläche der Bauteile durch Verwendung eines HF-Plasmas, das durch HF-Ströme angeregt wird. Durch den Sputterprozess kann die
20 Aluminiumoxidschicht zuverlässig entfernt werden. Das Sputter-Ergebnis kann durch die Gaszusammensetzung, die HF-Parameter und den Prozessdruck massiv beeinflusst werden. Neben dem immer vorhandenen Anteil an Argon, sollte auch Wasserstoff dem Prozessgas zugesetzt
25 werden. Der Zeitpunkt der vollständigen Entfernung der Schicht kann durch eine geeignete Plasmadiagnostik ermittelt werden, da sich die Plasmaeigenschaften aufgrund des Übergangs von einer elektrisch isolierenden Bauteiloberfläche (Aluminiumoxid-Schicht)
30 zu einer elektrisch leitenden Bauteiloberfläche ändern. Im Anschluss an den Sputter-Schritt findet in diesem Beispiel durch Einbringen von Stickstoff in den Plasmakessel bzw. Rezipienten eine Vornitrierung statt.

- 12 -

Das Vornitrieren findet bei moderaten Temperaturen (<400°C) statt. Die zur Anwendung kommenden Ionenenergien müssen sich mehrheitlich unter der Sputterschwelle befinden. Prozessdruck und Leistung sind dementsprechend zu wählen. Die Temperatur für die Vornitrierung orientiert sich dabei an der gewünschten Diffusionstiefe und Diffusionszeit. Dieser Prozessschritt ist optional. Der anschließende Hauptnitrier-
schritt mit gleichzeitigem Lösungsglühen findet bei den
10 meisten Aluminiumlegierungen bei Temperaturen um etwa 500°C statt, vorzugsweise im Bereich zwischen 450°C und 550°C. Die Zeit für das Lösungsglühen ist beliebig wählbar und orientiert sich an der gewünschten Nitriertiefe. Die Temperatur wird hierbei durch geeignete
15 Steuerung der Plasmaerzeugung in dem dargestellten Bereich gehalten. Der Prozessdruck und die HF-Leistung sind so aufeinander abzustimmen, dass die Sputterschwelle mehrheitlich nicht erreicht wird. Üblicherweise werden Prozessdrücke zwischen 100 Pa und 500 Pa
20 angestrebt. Die zu behandelnden Aluminiumbauteile befinden sich hierbei in einem Topf aus Keramik oder Glas oder in einem anderen elektrisch und thermisch isolierenden Material, das den Temperaturverlauf während der Wärmebehandlung verträgt. Dieser Topf
25 enthält ein Strahlungsschild welches die infrarote Wärmestrahlung behindert.

Anschließend wird das für die Wärmebehandlung erforderliche Abschrecken der Bauteile durchgeführt.
30 Dieser Schritt erfolgt in der gleichen Plasmaanlage durch gezielte Injektion von flüssigem Stickstoff, so dass die bereits bestehende Stickstoffatmosphäre dadurch nicht gestört wird.

- 13 -

Der nach der Wärmebehandlung erforderliche Auslagerungsschritt über mehrere Stunden bei Temperaturen zwischen 100°C und 300°C erfolgt ebenfalls unter
5 Stickstoffatmosphäre, so dass die Bauteile hierdurch nachnitriert werden. Die zur Anwendung kommenden Prozessparameter sind denen für das Vornitrieren ähnlich, wobei die notwendige HF-Leistung geringer ist. Nach dem Auslagerungsschritt wird schließlich ohne ein
10 Brechen von Vakuum und Plasma der abschließende Beschichtungsschritt durchgeführt. Hierzu werden die Ausgangsgase im Plasmakessel bzw. Rezipienten ausgetauscht. Dieser Prozessteil entspricht einem marktüblichen Verfahren hinsichtlich ausgewählter Gase
15 und Prozessparameter. Der Prozessdruck sinkt damit mit Beginn dieses Prozessschritts auf 0,5 bis 5 Pa. Durch Aufbringen einer DLC-Schicht auf die Bauteile wird bei diesem Schritt eine besonders verschleißfeste Oberfläche der Bauteile erhalten. Der ganze Prozess der
20 Oberflächenvergütung erfolgt damit in einer einzigen Plasmaanlage ohne die Notwendigkeit die Bauteile zwischenzeitlich herausnehmen zu müssen.

Besonders vorteilhaft wird eine Plasmaanlage für
25 das vorgeschlagene Verfahren eingesetzt, wie sie aus der WO 2007/042017 A1 bekannt ist. Diese mit der Anlage verwirklichte eigenständige PACVD-Technologie ist weitgehend skalierfähig, arbeitet reinigungsfrei und ist durch räumlich verschobene Gegenelektroden
30 hervorragend 3D-fähig, d. h. zur Behandlung von dreidimensionalen Bauteilen geeignet. Es handelt sich um einen Mehrquellenprozess der den gleichzeitigen Betrieb von kapazitiv und induktiv gekoppelten Plasmen

- 14 -

vorsieht. Diese PACVD-Anlagentechnologie kann optional bei Bedarf auch durch eine spezielle Verschaltung von HF- und bipolar gepulster DC-Plasmaanregung der kapazitiv angekoppelten Substratelektrode ergänzt
5 werden.

Besonders vorteilhaft zum erfolgreichen Absputtern der Al_2O_3 -Haut wird ein HF-angeregtes Plasma mit variabler Plasmadichte eingesetzt, die unabhängig von
10 der Ionenenergie einstellbar ist, was sich mit der oben genannten Plasmaanlage erreichen lässt. Für den gleichmäßigen Aufbau einer Diffusionszone können im Rahmen einer Plasmadiagnostik Plasmaparameter des HF-Plasmas erfasst werden, um die Plasmanitrierung mit
15 einem kontrollierten Mehrquellen-Hochfrequenzprozess durchzuführen. Das Aufbringen der DLC-Schicht im selben Rezipienten kann durch bekannte und etablierte Prozesse erfolgen.

- 15 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenvergütung von metallischen Bauteilen, insbesondere aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, die im Verlauf ihres Herstellungsprozesses nach einer Formgebung noch einer Wärmebehandlung unterzogen werden, bei dem die Oberflächenvergütung eine Härtung einer Randschicht mittels Plasmadiffusion in einer Plasmaanlage umfasst,
- dadurch gekennzeichnet,
- dass die Wärmebehandlung simultan zur Plasmadiffusion durch eine gesteuerte Temperaturführung während der Plasmadiffusion erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
- dadurch gekennzeichnet, dass
- vor der Plasmadiffusion eine Oxidschicht, die nach der Formgebung auf Rohlingen der Bauteile gebildet ist, durch Sputtern entfernt wird,
 - eine im Rahmen der Wärmebehandlung erforderliche Abschreckung der Bauteile durch Injektion von flüssigem Stickstoff in die Plasmaanlage erfolgt,
 - die Oberflächenvergütung weiterhin eine Beschichtung der Bauteile umfasst, die auf die gehärtete Randschicht aufgebracht wird, und
 - zwischen der Plasmadiffusion und der Beschichtung ein Auslagerungsschritt in der Plasmaanlage durchgeführt wird, während dem unter Stickstoffatmosphäre eine Nachnitrierung erfolgt.

30

- 16 -

3. Verfahren nach der Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass eine im Rahmen der Wärmebehandlung
erforderliche Abschreckung der Bauteile durch
5 Injektion von flüssigem Stickstoff in die
Plasmaanlage erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Oberflächenvergütung weiterhin eine
Beschichtung der Bauteile umfasst, die auf die
gehärtete Randschicht aufgebracht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 4,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass als Beschichtung eine Hartstoffschicht,
insbesondere eine DLC- oder eine BN-Schicht,
aufgebracht wird.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 2, 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Beschichtung mittels Plasmaabscheidung,
insbesondere mittels Plasma-CVD oder Plasma-PVD,
aufgebracht wird.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Plasmadiffusion und die Beschichtung in
einem durchgängigen Prozess in der gleichen
30 Plasmaanlage erfolgen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 3 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,

- 17 -

dass zwischen der Plasmadiffusion und der Beschichtung ein Auslagerungsschritt in der Plasmaanlage durchgeführt wird, während dem unter Stickstoffatmosphäre eine Nachnitrierung erfolgt.

5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Plasmadiffusion eine Oxidschicht, die nach der Formgebung auf Rohlingen der Bauteile gebildet ist, durch Sputtern entfernt wird.

10

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Sputtern und der Plasmadiffusion ein Vornitrierungsschritt durchgeführt wird.

15

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Härtung der Randschicht durch eine Plasmanitrierung erfolgt.

20

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmadiffusion mit einem HF-Plasma durchgeführt wird.

25

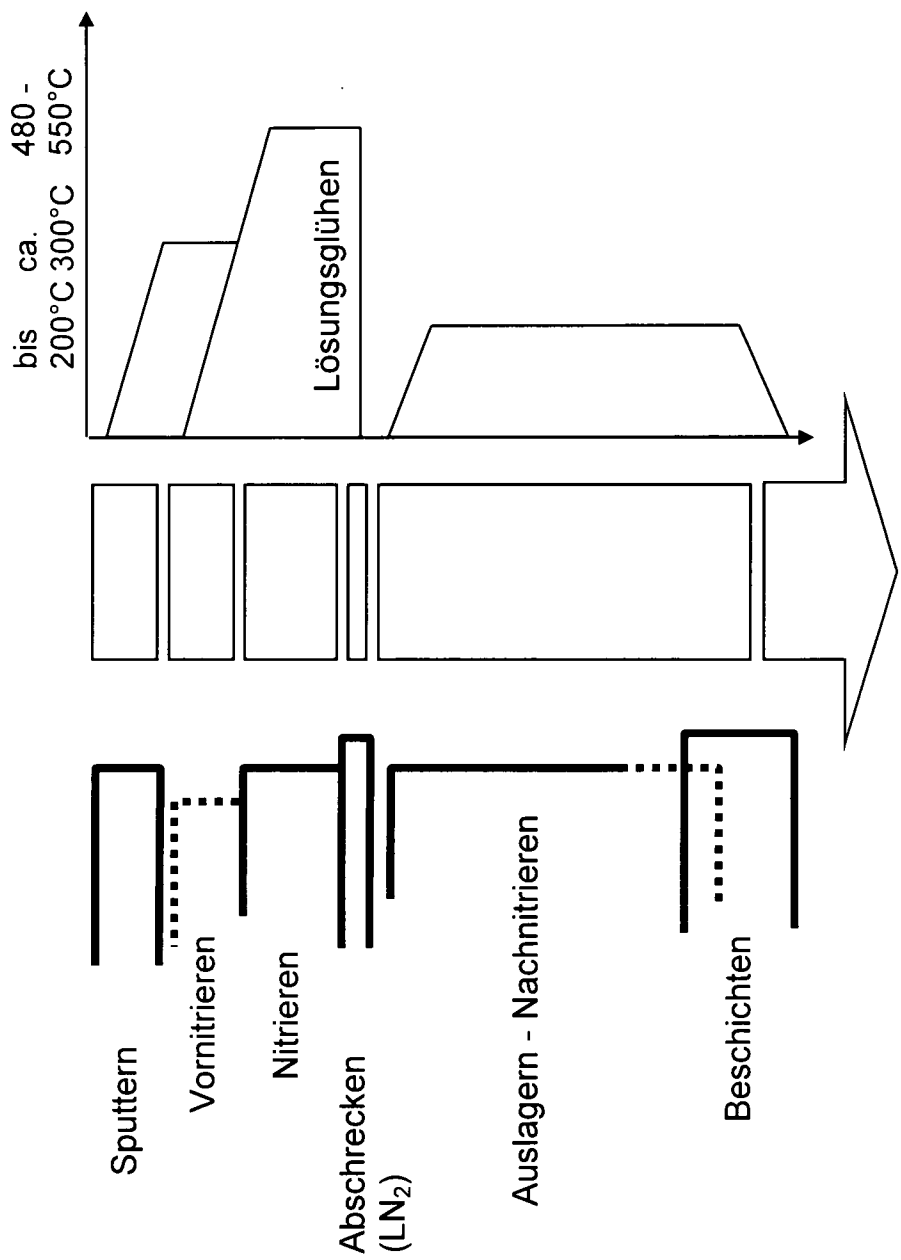


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C22F1/04 C23C8/24 C23C14/06 C23C14/24

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)

C22F 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, 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	GREDELJ S ET AL: "Radio frequency plasma nitriding of aluminium at higher power levels" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 515, no. 4, 5 December 2006 (2006-12-05), pages 1480-1485, XP025007463 ISSN: 0040-6090 [retrieved on 2006-12-05] cited in the application the whole document ----- -/--	1-12

☒ 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 document 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

18 January 2010

Date of mailing of the international search report

28/01/2010

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

Patton, Guy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/007326

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GREDELJ S ET AL: "Inductively coupled plasma nitriding of aluminium" APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 199, no. 1-4, 30 October 2002 (2002-10-30), pages 183-194, XP002458049 ISSN: 0169-4332 the whole document -----	1-12
X	EP 1 591 551 A1 (RES INST FOR APPLIED SCIENCES [JP]; AIZAWA TATSUHIKO [JP]) 2 November 2005 (2005-11-02) the whole document -----	1-12
X	GREDELJ S ET AL: "Plasma nitriding and in situ characterisation of aluminium" APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 199, no. 1-4, 30 October 2002 (2002-10-30), pages 234-247, XP002458050 ISSN: 0169-4332 the whole document -----	1-12
X	GREDELJ, SABINA ET AL: "Interaction of aluminium with stainless steel during plasma nitriding" APPLIED SURFACE SCIENCE , 193(1-4), 189-194 CODEN: ASUSEE; ISSN: 0169-4332, 2002, XP002562841 the whole document -----	1-12
X	GREDELJ, S. ET AL: "Characterization of aluminum surfaces with and without plasma nitriding by X-ray photoelectron spectroscopy" APPLIED SURFACE SCIENCE , 174(3-4), 240-250 CODEN: ASUSEE; ISSN: 0169-4332, 2001, XP002562842 the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/007326

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1591551	A1	02-11-2005	
		CA 2514060 A1	05-08-2004
		CN 1742110 A	01-03-2006
		WO 2004065653 A1	05-08-2004
		KR 20060003327 A	10-01-2006
		US 2007009661 A1	11-01-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007326

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C22F1/04 C23C8/24 C23C14/06 C23C14/24

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C22F 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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GREDELJ S ET AL: "Radio frequency plasma nitriding of aluminium at higher power levels" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 515, Nr. 4, 5. Dezember 2006 (2006-12-05), Seiten 1480-1485, XP025007463 ISSN: 0040-6090 [gefunden am 2006-12-05] in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- -/--	1-12



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" älteres Dokument, 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 erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen 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

18. Januar 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/01/2010

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

Patton, Guy

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GREDELJ S ET AL: "Inductively coupled plasma nitriding of aluminium" APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 199, Nr. 1-4, 30. Oktober 2002 (2002-10-30), Seiten 183-194, XP002458049 ISSN: 0169-4332 das ganze Dokument -----	1-12
X	EP 1 591 551 A1 (RES INST FOR APPLIED SCIENCES [JP]; AIZAWA TATSUHIKO [JP]) 2. November 2005 (2005-11-02) das ganze Dokument -----	1-12
X	GREDELJ S ET AL: "Plasma nitriding and in situ characterisation of aluminium" APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 199, Nr. 1-4, 30. Oktober 2002 (2002-10-30), Seiten 234-247, XP002458050 ISSN: 0169-4332 das ganze Dokument -----	1-12
X	GREDELJ, SABINA ET AL: "Interaction of aluminium with stainless steel during plasma nitriding" APPLIED SURFACE SCIENCE , 193(1-4), 189-194 CODEN: ASUSEE; ISSN: 0169-4332, 2002, XP002562841 das ganze Dokument -----	1-12
X	GREDELJ, S. ET AL: "Characterization of aluminum surfaces with and without plasma nitriding by X-ray photoelectron spectroscopy" APPLIED SURFACE SCIENCE , 174(3-4), 240-250 CODEN: ASUSEE; ISSN: 0169-4332, 2001, XP002562842 das ganze Dokument -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007326

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1591551	A1	02-11-2005	CA	2514060 A1	05-08-2004
			CN	1742110 A	01-03-2006
			WO	2004065653 A1	05-08-2004
			KR	20060003327 A	10-01-2006
			US	2007009661 A1	11-01-2007
