



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **219 799 B1**

4(51) **C 22 C 29/00**
C 23 C 16/30

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 22 C / 258 137 4

(22) 19.12.83

(45) 04.03.87

(44) 13.03.85

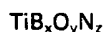
(71) VEB Hartmetallwerk Immelborn, 6217 Immelborn, Am Bahnhof 5, DD

(72) Weitz, Wolfgang; Westphal, Hartmut, Dr. rer. nat.; Lutz, Dieter, Dipl.-Krist.; Schowanek, Marlies, DD

(54) **Sinterhartmetallkörper mit Oberflächenschichten aus Titan-Bor-Nitrid-Verbindungen**

Erfindungsanspruch:

1. Sinterhartmetallkörper, insbesondere Schneideinsätze für die Metallbearbeitung, bestehend aus gesinterten Carbiden von Metallen der IV. bis VI. Nebengruppe des PSE und Bindemetall der Eisengruppe, die eine oder mehrere durch chemische Abscheidung aus der Dampfphase einer Reaktionsatmosphäre aus TiCl_4 , BCl_3 , N_2 und H_2 aufgebrachte Oberflächenschichten auf der Grundlage von Titan-Bor-Nitrid-Verbindungen aufweisen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aus der bekannten Reaktionsatmosphäre unter Zusatz von Wasserdampf abgeschiedene Oberflächenschicht aus Titan-Bor-Oxinitrid der allgemeinen Formel



besteht, wobei $x = 0,30$ bis $0,75$, $y = 0,05$ bis $0,25$ und $x + y + z = 0,98$ bis $1,3$ betragen.

2. Sinterhartmetallkörper nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schichtdicke der Titan-Bor-Oxinitrid-Schicht 2 bis $12\ \mu\text{m}$ beträgt.
3. Sinterhartmetallkörper nach den Punkten 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich die Zusammensetzung der Titan-Bor-Oxinitrid-Schicht innerhalb der gegebenen Grenzen kontinuierlich ändert.
4. Sinterhartmetallkörper nach den Punkten 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Titan-Bor-Oxinitrid-Schicht mit Schichten aus Carbiden, Nitriden der IV. bis VI. Nebengruppe des PSE, deren Mischphasen, mit Aluminiumoxid und/oder Zirkonoxid kombiniert ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Sinterhartmetallkörper, insbesondere Schneideinsätze für die Metallbearbeitung, bestehend aus gesinterten Carbiden von Metallen der IV. bis VI. Nebengruppe des PSE und Bindemetall der Eisengruppe, die eine oder mehrere durch chemische Abscheidung aus der Dampfphase einer Reaktionsatmosphäre aus TiCl_4 , BCl_3 , N_2 und H_2 aufgebrachte Oberflächenschichten auf der Grundlage von Titan-Bor-Nitrid-Verbindungen aufweisen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Erhöhung des Verschleißwiderstandes von Hartmetallgrundkörpern durch Oberflächenschichten aus Hartstoffen ist in einer Vielzahl von Veröffentlichungen beschrieben und in Erzeugnissen realisiert. Bekannt sind Oberflächenschichten aus reinen Hartstoffen, wie Carbiden, Boriden, Nitriden und Siliziden der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente, aus diesen Hartstoffen gebildete Mischphasen, aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Borcarbid, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Kohlenstoff mit diamantähnlichen Eigenschaften, kubischem Bornitrid in Form von Monoschichten, mehrlagigen Schichten, Multischichten und Schichtkombinationen.

Die häufigsten Beschichtungsverfahren sind die chemische Dampfphasenabscheidung (CVD-Verfahren) und die physikalische Dampfphasenabscheidung (PVD-Verfahren).

Besonders günstige Eigenschaften zeigen durch chemische Dampfphasenabscheidung hergestellte borhaltige Hartstoffe, wie sie z. B. in der DD-PS 144930 beschrieben sind. In der DE-OS 2263210 wird vorgeschlagen, in Titanboronitridschichten Kohlenstoff und Stickstoff teilweise oder ganz durch Bor oder Silicium zu ersetzen. Die DE-OS 2517288 empfiehlt hochverschleißfeste Schichten aus Vertretern der IV.–VI. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente mit Kohlenstoff und/oder Stickstoff und/oder Bor und/oder Silicium.

In der DE-OS 2323652 ist ein CVD-Verfahren beschrieben, nach dem Titanhalogenid mit einer Bor- und/oder Stickstoffquelle zu einer harten Titanverbindung umgesetzt wird, die in Form einer Hartstoffschicht verschleißmindernd wirkt. Die europäische Patentanmeldung Nr. 6534 beinhaltet eine nach dem CVD-Verfahren hergestellte Schichtkombination, die im Übergang einer TiN-Schicht zu einer außenliegenden TiB_2 -Schicht eine $\text{Ti}(\text{BN})$ -Schicht enthält.

Alle vorgenannten Vorschläge enthalten die Möglichkeit der Herstellung von Hartstoffverbindungen vorzugsweise nach den CVD-Verfahren aus Titan, Bor und Stickstoff in Form von Hartstoffschichten mit verschleißmindernder Wirkung. Entsprechend der für diese Kombination zutreffenden chemischen Bildungsbedingungen entstehen daraus die Hartstoffe Titanitrid und Titandiborid. Die Bildung einer $\text{Ti}(\text{BN})$ -Phase ist nach Untersuchungen von Samsomov und Petrash (Metalloved. Obr. Metallov [1955] Nr. 6 S. 19–24) insofern möglich, als sich bis zu 8 Vol.-% TiB_2 in TiN lösen, während eine umgekehrte Löslichkeit nicht gegeben ist. Die vorgeschlagenen Hartstoffschichten des Systems Titan-Bor-Stickstoff sind folglich, wenn sie oberhalb der Löslichkeitsgrenze des TiB_2 im TiN liegen, Gemische aus TiN und TiB_2 . Nach Angaben der o. g. Autoren ergeben sich die für den Verschleißwiderstand relevanten Eigenschaften einer zum Beispiel durch Koabscheidung erhaltenen Schicht additiv aus den Phasenanteilen. Solche Schichten des Systems Titan-Bor-Stickstoff liegen in ihren Eigenschaften demnach zwischen TiN und TiB_2 .

Die französische Patentschrift Nr. 2370551 beschreibt verschleißfeste Titanbornitridschichten der Zusammensetzung TiB_xN_y , wobei $x = 0,05$ – $0,80$ und $1 \leq x + y < 1,25$ sein sollen. Solche Schichten werden durch chemische Dampfphasenabscheidung in Niederdruckbereichen von 60 bis 100 Torr und bei Temperaturen von 1050–1500°C erhalten. Abhängig von dem Molverhältnis Borhalogenid/Wasserstoff, dem Stickstoffpartialdruck, der Abscheidetemperatur und dem Druck in dem vorgenannten Bereich entstehen ein- und zweiphasige Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften. Bei Anwendung von atmosphärischem Druck (Normaldruck) werden keine Schichten, sondern pulverförmiger Niederschlag erzeugt. Die abgeschiedenen Phasen sind mit leicht veränderten Gitterkonstanten dem kubisch-flächenzentrierten Titanitrid und dem hexagonalen Titandiborid isomorph, woraus geschlossen werden kann, daß mehr Bor im Titanitrid gelöst ist, als Samsomov und Petrash angeben und Stickstoff in der Titandiboridphase gelöst ist.

Die zur Erzeugung der Titanbornitridschichten notwendigen Temperaturen und Abscheidezeiten führen aufgrund der hohen Beweglichkeit der Boratome dazu, daß die Hartmetallunterlage boriiert wird, wodurch Veränderungen in deren Gefügebau eintreten, die den Gebrauchswert derart beschichteter Hartmetallkörper beeinträchtigen können. Nach Untersuchungen von Riehle („Untersuchungen über das Borieren von Hartmetallen“ Abschlußbericht 1974, Technische Universität Dresden, Sektion Werkstoffwissenschaften) reagieren unter solchen Bedingungen die Bestandteile des Hartmetalls zu Boriden. Die Boridbildung erfolgt zunächst mit der Bindemetallphase z. B. zu Cobaltborid und vorzugsweise bei Temperaturen $> 1050^{\circ}\text{C}$ auch unter Beteiligung der carbidischen Hartstoffphasen unter Ausscheidung von Kohlenstoff zu sogenannten η -Boriden. Eine derartige Borierung des Hartmetallgrundkörpers führt zu einer erheblichen Verminderung der Bruchfestigkeit des beschichteten Hartmetallkörpers, die u. a. Fehlleistungen bei dessen Einsatz für Zerspanung im unterbrochenen Schnitt (Fräsen) zur Folge hat.

Es ist weiterhin bekannt, die Oxidationsbeständigkeit von beschichteten Hartmetallen durch sauerstoffhaltige Deckschichten zu verbessern. So werden in der US-Patentschrift Nr. 4018631 eine Titanoxinitridschicht und in der DE-AS 1954602 sauerstoff- und stickstoffhaltige Carbidschichten der Elemente der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente für diesen Zweck empfohlen.

In der DD-PS 155826 wird ein Werkzeugeinsatz zur spanenden Bearbeitung vorgeschlagen, der aus einer gesinterten Hartmetalllegierung besteht, auf die ein bornitridhaltiger Verbund aufgebracht werden soll, dem gegebenenfalls wahlweise während des Beschichtungsprozesses ein oder mehrere Metalle der III. bis VII. Nebengruppe des PSE und/oder u. a. ein oder mehrere Oxinitride dieser Metalle zugemischt sein können.

Die Basis des bornitridhaltigen Verbundes sind offensichtlich kubische Bornitridschichten, die plasma- oder ionengestützt in einem Hochvakuum-rezipienten abgeschieden werden, was eine sehr komplizierte und bezogen auf die Masse des pro Charge zu beschichtenden Materials, eine wenig leistungsfähige Beschichtungstechnologie darstellt, die hohe Anlagenkosten erfordert.

In der DE-OS 3234931 werden ähnliche Oberflächenschichten beschrieben, die aus einem ungeordneten Material bestehen sollen, das mindestens ein Übergangselement, beispielsweise Titan, und mindestens ein nichtmetallisches Element, beispielsweise Bor, Stickstoff, Sauerstoff, enthält.

Unter einem ungeordneten Material werden nichtstöchiometrische Werkstoffverbunde verstanden, die keine ausgedehnten Gitterebenen aufweisen und als amorphe, polykristalline (ohne weitreichende Ordnung), mikrokristalline Phasen oder deren Mischungen vorliegen. Dabei wird angenommen, daß ungeordnete verschleißfeste Überzüge bessere Eigenschaften haben als einphasige kristalline Überzüge. Diese Annahme trifft jedoch nicht für alle in Betracht gezogenen Substrate und auch nicht für den weiteren Bereich der möglichen Schichtkombinationen zu. Es ist auch so, daß verschleißfeste Überzüge aus ungeordnetem Material mit amorphen, polykristallinen und mikrokristallinen Phasen nur durch physikalische Beschichtungsverfahren herstellbar sind, die gegenüber der chemischen Abscheidung aus der Dampfphase eine niedrigere Durchsatzleistung haben und wesentlich höhere Anlagenkosten erfordern.

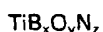
Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die für die Oberflächenbeschichtung von Sinterhartmetallkörpern bekannten, durch chemische Abscheidung aus der Dampfphase herstellbaren Schichten aus Titan-Bor-Nitrid-Verbindungen unter wirtschaftlichen Verfahrensbedingungen in ihren Eigenschaften, wie Härte, Abriebfestigkeit, Haftfestigkeit, Bruchfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit zu verbessern, um insbesondere die damit beschichteten Schneideinsätze für die Metallbearbeitung verschleißfester und temperaturwechselbeständiger zu machen, damit diese auch bei stark wechselnden Beanspruchungen, wie beispielsweise zum Fräsen, eingesetzt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Zusammensetzung und die Verschleißfestigkeit der bekannten Oberflächenschichten aus Titan-Bor-Nitrid-Verbindungen zu verbessern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die aus der bekannten Reaktionsatmosphäre unter Zusatz von Wasserdampf abgeschiedene Oberflächenschicht aus Titan-Bor-Oxinitrid der allgemeinen Formel



besteht, wobei $x = 0,30$ bis $0,75$, $y = 0,05$ bis $0,25$ und $x + y + z = 0,98$ bis $1,3$ betragen.

Aus Gründen der Festigkeitseigenschaften und eines ökonomisch vertretbaren Beschichtungsaufwandes hat es sich als zweckmäßig erwiesen, daß die Schichtdicke der Titan-Bor-Oxinitridschicht 2 bis $12\text{ }\mu\text{m}$ beträgt.

Innerhalb der Titan-Bor-Oxinitridschicht kann auch deren Zusammensetzung innerhalb der gegebenen Grenzen kontinuierlich geändert werden.

Eine weitere Abwandlung der Eigenschaften der Oberflächenschicht ist auch dadurch möglich, daß die Titan-Bor-Oxinitridschicht mit Schichten aus Carbiden, Nitriden, Siliciden der IV. bis VI. Nebengruppe des PSE, deren Mischphasen, mit Aluminiumoxid und/oder Zirkonoxid kombiniert ist.

Titanboroxinitridschichten der Zusammensetzung $\text{TiB}_x\text{O}_y\text{N}_z$ haben im Vergleich zu den aus dem System Titan-Bor-Stickstoff bekannten Hartstoffen höhere Härten, höhere Abriebfestigkeit, höhere Oxidationsbeständigkeit, höhere Bruchfestigkeit. Entsprechend beschichtete Hartmetallgrundkörper sind verschleißfester, insbesondere bei der spanenden Formung kurzspanender Eisenwerkstoffe, hoch- und niedriglegierter Stähle, von Superlegierungen und von NE-Werkstoffen. Titan-Bor-Oxinitrid-Schichten weisen im Vergleich zu den aus dem System Titan-Bor-Sauerstoff-Stickstoff bekannten anderen Hartstoffen eine veränderte Struktur auf. Diese durch chemische Dampfphasenabscheidung aus Borhalogenid, Titanhalogenid, Stickstoff und Wasserstoff, wobei Stickstoff und/oder Wasserstoff mit Taupunkten um -35 bis -45°C den notwendigen Sauerstoffanteil in Form von H_2O -Dampf oder äquivalent in Form von O_2 -Gas enthalten, herzustellende Hartstoffschicht weist z. B. Mikrohärtungen auf,

die erheblich über den der bisher aus dem System Titan-Bor-Sauerstoff-Stickstoff bekannten liegen. Anhand besonders dicker, für die Hartmessung langs und quer der Schichtwachstumsrichtung extra hergestellter Modellschichten wurden bei verschiedenen Zusammensetzungen der Titan-Bor-Oxinitrid-Schicht Mikrohartn mh_{100p} 4500–5400 gefunden. Zum Beispiel wurden an Titan-Bor-Oxinitrid-Schichten

$TiB_{0,70}O_{0,10}$	$N_{0,22}$	mh_{100p} 4700	und
$TiB_{0,40}O_{0,22}$	$N_{0,51}$	mh_{100p} 5300	gemessen

Die vergleichsweise niedrigen Abscheidetemperaturen von 850–1030°C für die Erzeugung der erfindungsgemäßen Titan-Bor-Oxinitrid-Schicht und deren hohe Bildungsgeschwindigkeit verhindern weitgehend die Diffusion von Bor in die Hartmetallunterlage und bilden die Voraussetzung für die Ausbildung einer superfeinkörnigen Struktur. Neben der chemischen Zusammensetzung resultieren die besonderen verschleißmindernden Eigenschaften aus dieser Schichtstruktur. Im Gegensatz zu Titan-Bor-Nitrid, wie es in der französischen Patentschrift 23 70 551 vorgeschlagen wird, läßt sich Titan-Bor-Oxinitrid bei Drucken auch oberhalb 100 Torr, vorzugsweise bei atmosphärischem Druck, problemlos als festhaftende Schicht auf Hartmetallunterlagen direkt oder auf bereits in an sich bekannter Weise mit anderen Hartstoffschichten versehenen Hartmetallunterlagen abscheiden.

Je nach Verwendungszweck können durch Konzentrationsgradienten des Bors, des Sauerstoffs und des Stickstoffs innerhalb der Schicht in den vorgenannten Grenzen die Eigenschaften der Titan-Bor-Oxinitridschichten variiert werden. So werden die höchsten Harten bei etwa gleichgewichtigen Anteilen von Bor und Stickstoff und die höchste Oxidationsbeständigkeit bei Sauerstoffanteilen von $y = 0,1-0,2$ erzielt. Die Kombination der Titan-Bor-Oxinitridschicht mit anderen Hartstoffschichten kann in den Grenzbereichen höhere Konzentrationen an Stickstoff erfordern, wenn mit Carbid- oder Nitridschichten kombiniert wird, oder höhere Sauerstoffgehalte erfordern, wenn mit Oxidschichten kombiniert wird.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Ein K 10/K 20-Hartmetall wird mit einer Doppelschicht versehen, die aus einer 1. Lage TiC, 3 µm dick, und einer 2. Lage $TiB_{0,40}O_{0,12}N_{0,51}$, 4 µm dick, besteht. Der Gebrauchswert der Schicht wird in einem Frastest ermittelt, der z. B. besonders hohe Anforderungen an die Temperaturwechselfestigkeit, Bruchfestigkeit, Haftfestigkeit und Abriebfestigkeit stellt.

Testbedingungen Einzahnfräsen

1. Test. Werkstoff GGL 20

$v = 224$ m/min

$a = 1$ mm

$s_z = 0,4$ mm

Fraserwerkzeug FPXH 315-22

Wendeplatte TNGN 2204 ZD

Kriterium Freiflächenverschleiß $B \leq 0,8$ mm

	K 20-Hartmetall unbeschichtet	K 10/K 20-Hartmetall Ti(CN)/TiN-beschichtet	K 10/K 20-Hartmetall TiC/TiB _{0,40} O _{0,12} N _{0,51} -beschichtet
Standweg in m	1,5	2,5	3,6
B in mm	0,86	0,75	0,70

2. Test: Werkstoff, Werkzeug, Wendeplatte wie Test 1

$v = 140$ m/min

$a = 2$ mm

$s_z = 0,5$ mm

Kriterium Freiflächenverschleiß $\leq 1,0$ mm

	K 20-Hartmetall unbeschichtet	K 10/K 20-Hartmetall Ti(CN)-TiC-beschichtet	K 10/K 20-Hartmetall TiC/TiB _{0,40} O _{0,12} N _{0,51} -beschichtet
Standweg in m	2,0	3,0	5,0
B in mm	0,93	0,86	0,98