

(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
11. Juni 2009 (11.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/070820 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 16/38 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2008/000430

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Dezember 2008 (04.12.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
GM 732/2007 6. Dezember 2007 (06.12.2007) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CERATIZIT AUSTRIA GMBH [AT/AT]; A-6600
Reutte (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WALLGRAM, Wolf-
gang [AT/AT]; Gipsmühlstrasse 32a, A-6600 Breitenwang
(AT). SCHLEINKOFER, Uwe [AT/AT]; Lärchenweg 1,
A-6600 Reutte (AT). GIGL, Karl [AT/AT]; Stadtgraben
7, A-6682 Vils (AT). THURNER, Josef [AT/AT]; Achfeld
13, A-6611 Heiterwang (AT).

(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, 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, 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, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(54) Title: COATED ARTICLE

(54) Bezeichnung: BESCHICHTETER GEGENSTAND

(57) Abstract: The invention relates to a coated article, in particular a tool for cutting machining, which has at least one titanium diboride layer which has been deposited by a thermal CVD process and has a thickness of at least 0.1 µm. According to the invention, the titanium diboride layer has an extremely fine-grained microstructure having an average grain size of not more than 50 nm.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen beschichteten Gegenstand, insbesondere ein Werkzeug für die spanabhebende Bearbeitung, welches mindestens eine durch ein thermisches CVD-Verfahren abgeschiedene, mindestens 0,1 µm dicke Titandiboridschicht aufweist. Erfindungsgemäß besitzt die Titandiboridschicht ein extrem feinkörniges Gefüge mit einer mittleren Korngröße von maximal 50 nm.



WO 2009/070820 A1

BESCHICHTETER GEGENSTAND

Die Erfindung betrifft einen beschichteten Gegenstand, bestehend aus einem
5 Substratmaterial und aus einer ein- oder mehrlagigen Hartstoffschicht, wobei
die Hartstoffschicht mindestens eine durch ein thermisches CVD-Verfahren
abgeschiedene, mindestens 0,1 μm dicke Titandiboridschicht umfasst.

Es ist bekannt, ein- oder mehrlagige Hartstoffschichten, welche zumindest eine
10 Titandiboridschicht umfassen, durch verschiedene Beschichtungsverfahren, wie
PVD (Physical Vapor Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition) oder auch
mit plasmaunterstützten CVD-Verfahren (P-CVD, ICP-PVD) abzuscheiden.

Wenn man allgemein von CVD-Verfahren spricht, ist in der Regel das
15 thermische CVD-Verfahren gemeint, bei dem in einem Rezipienten bei einem
Temperaturbereich oberhalb 700 bis 750°C unter Normaldruck oder Unterdruck
mit Hilfe eines sich bei den Beschichtungstemperaturen zersetzenden
Gasgemisches der Reaktionskomponenten eine entsprechende Hartstoffschicht
auf dem Substrat abgeschieden wird.

20 Beim plasmaunterstützten CVD-Verfahren zersetzen sich die
Reaktionskomponenten des Gasgemisches durch ein im Reaktionsraum
angelegtes Plasma sowie durch Einwirken der Temperatur. Das Plasma kann
dabei beispielsweise durch Hochfrequenz (P-CVD) oder durch Induktion
25 (ICP-CVD = Inductively Coupled Plasma CVD) erzeugt werden. Dabei treten
deutlich niedrigere Temperaturen als beim thermischen CVD-Verfahren im
Bereich von etwa 400 bis 600°C auf, so dass auch Substrate beschichtet
werden können, deren Gefüge durch zu hohe Temperatureinwirkung verändert
werden könnte. Die plasmaunterstützten CVD-Verfahren sind mit einem hohen
30 verfahrenstechnischen und apparativen Aufwand verbunden und haben sich zur
wirtschaftlichen Beschichtung von verschleißfesten Massenteilen, wie
beispielsweise Wendeschneidplatten zur Zerspanung in der Praxis bis heute
nicht durchgesetzt.

Beim PVD-Verfahren werden die zu beschichtenden Substrate in einem Temperaturbereich zwischen 300 bis 500°C durch physikalisches Abtragen einer geeigneten Beschichtungsquelle und durch Einbringen einer reaktiven Gaskomponente mit der gewünschten Hartstoffschicht beschichtet.

5

Verschleißfeste Gegenstände bei denen bisher eine Hartstoffschicht mit einer Titandiboridschicht über ein thermisches CVD-Verfahren hergestellt wurden, weisen zwischen Substratmaterial und Titandiboridschicht oder auch vielfach zwischen Titandiboridschicht und einer darunter liegenden anderen

- 10 Hartstoffschicht eine borhaltige Diffusionszone auf. Diese Diffusionszone führt zu einer Versprödung dieses Bereiches, eventuell verbunden mit einer schlechten Haftfestigkeit der Titandiboridschicht und damit zu einer verringerten Verschleißfestigkeit des beschichteten Gegenstandes.

Aus diesem Grund wurden verschleißfeste Teile, insbesondere

- 15 Schneideinsätze für die spanabhebende Bearbeitung mit einer Titandiboridschicht in den überwiegenden Fällen mittels PVD-Verfahren beschichtet, obwohl PVD-Verfahren gegenüber thermischen CVD-Verfahren in der Regel mit höheren Herstellkosten verbunden sind.

- 20 Titandiboridschichten, welche mit einem PVD-Verfahren abgeschieden werden, weisen eine texturierte Schichtstruktur mit einem stängelförmigen Gefüge auf. Die Härte dieser Schichten liegt bei etwa 3.000 (HV 0,03), was insbesondere bei der Zerspanung besonders schwer zerspanbarer Werkstoffe wie Titan, oftmals hinsichtlich der Verschleißbeständigkeit nur bedingt ausreichend ist.

25

Die DE 25 25 185 beschreibt verschleißfeste Formteile, die aus einem Hartmetallgrundkörper und einer Hartstoffschicht bestehen, wobei die Hartstoffschicht aus zwei übereinander liegenden Teilschichten zusammengesetzt ist, von denen die äußere aus Aluminiumoxid und/oder

30 Zirkonoxid und die innere Teilschicht aus einem oder mehreren Boriden, insbesondere den Diboriden der Elemente Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram besteht.

In einem Ausführungsbeispiel wird ein Hartmetallkörper in einer ersten Stufe mit einer 3 µm starken Titandiboridschicht versehen. Die Abscheidung dieser

Schicht erfolgt bei 1.000°C und einem Druck von 50 Torr, während einer Stunde unter Verwendung eines Gasgemisches aus 1900 l Wasserstoff, 20 ml TiCl_4 sowie 4 g BCl_3 .

In einer zweiten Reaktionsstufe wird dann der mit TiB_2 beschichtete

- 5 Hartmetallkörper mit einer Aluminiumoxidschicht von 5 μm Stärke überzogen. Nachteilig bei diesem Hartmetallkörper ist, dass durch die gewählten Beschichtungsbedingungen zur Abscheidung der Titandiboridschicht Bor in das Hartmetall eindiffundiert. Gleichzeitig bildet sich eine starke ϵ -Phase und/oder Bor enthaltende spröde Phasen aus, welche die Standzeit des beschichteten
- 10 Hartmetallkörpers deutlich herabsetzen. Darüber hinaus weist die Titandiboridschicht eine körnige bis säulige Gefügestruktur auf, welche durchschnittliche Korngrößen im μm -Bereich aufweisen.

- Die EP 0 015 451 beschreibt einen beschichteten Hartmetallgegenstand mit
- 15 einer mehrlagigen Hartstoffschicht mit einer äußeren, 5 bis 20 μm starken Schicht aus einem Borid, welches ausgewählt ist aus Titanborid, Hafniumborid, Zirkoniumborid und Tantalborid.

In einem Herstellungsbeispiel wird die Herstellung einer etwa 10 μm dicken Titandiboridschicht, durch Abscheiden aus einem Gasgemisch mit

- 20 3,3 Vol.% BCl_3 , 2 Vol.% TiCl_4 , Rest Wasserstoff bei etwa 800°C und einem Druck von 10^5Pa in einem Zeitraum von 90 Minuten, beschrieben.

Auch bei einem beschichteten Hartmetallgegenstand der nach diesem Verfahren beschichtet wird, weist die Titandiboridschicht eine körnige bis säulige Gefügestruktur auf, welche durchschnittliche Korngrößen im μm -Bereich

25 aufweist.

Die EP 1 245 693 beschreibt einen Schneideinsatz aus einem Substrat und einer Hartstoffschicht welche mindestens eine Schicht aus Titandiborid aufweist.

- 30 Entsprechend den Herstellungsbeispielen in diesem Dokument wird die Titandiboridschicht durch ein PVD-Verfahren hergestellt. Die Titandiboridschicht weist ein faserförmiges Mikrogefüge mit zylindrischen Körnern mit einem Durchmesser im Bereich von 5 bis 50 nm und mit einer Länge von mehr als

260 nm auf. Die zylindrischen Körner sind dabei im Wesentlichen senkrecht zur Substratoberfläche angeordnet.

- Aufgabe der Erfindung ist es einen mit einer Hartstoffschicht beschichteten
- 5 Gegenstand zu schaffen, dessen Hartstoffschicht eine Titandiboridschicht umfasst, der wirtschaftlich herstellbar ist und im Vergleich zu bekannten Hartstoffschichten mit einer Titandiboridschicht eine deutlich verbesserte Verschleißfestigkeit aufweist.
- 10 Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, dass die Titandiboridschicht ein extrem feinkörniges Gefüge mit einer mittleren Korngröße von maximal 50 nm aufweist.
- Erfindungsgemäß wurde überraschenderweise erkannt, dass bei
- 15 verschleißfesten Gegenständen, welche eine Hartstoffschicht mit einer Titandiboridschicht aufweisen, die Verschleißfestigkeit dadurch gesteigert werden kann, wenn diese die erfindungsgemäße Gefügestruktur aufweist.
- Die erfindungsgemäße Titandiboridschicht weist eine Härte von über
- 20 4300 (HV 0,03) auf, was zu sprunghaftem Anstieg der Verschleißfestigkeit führt. Darüber hinaus ist durch die extreme Feinkörnigkeit die Oberfläche sehr glatt, so dass es insbesondere bei der Zerspanung schwer zerspanbarer Werkstoffe wie Titanlegierungen, kaum zu Verklebungen an der Oberfläche mit den ablaufenden Spänen kommt, wodurch die Bearbeitungssicherheit beträchtlich
- 25 gesteigert wird.
- Wichtig dabei ist, dass eine mittlere Korngröße der Titandiboridschicht von maximal 50 nm nicht überschritten wird, da dann der vorteilhafte Effekt wieder verloren geht.
- 30 Weiters ist es vorteilhaft, wenn die Titandiboridschicht im Wesentlichen einphasig vorliegt. Unter im Wesentlichen ist dabei zu verstehen, dass mit den üblichen Phasenbestimmungsmethoden keine weiteren Phasenbestandteile detektiert werden können.

Die erfindungsgemäße Hartstoffschicht kann sowohl als einlagige Titandiboridschicht oder als mehrlagige Hartstoffschicht mit ein oder mehreren Titandiboridschichten im Wechsel mit anderen gebräuchlichen Hartstoffschichten wie Titannitrid, Titankarbid, Titankarbonitrid, 5 Titankarbobornitrid, Aluminiumoxid und dgl. ausgeführt sein.

Als Substratmaterial sind insbesondere Hartmetall und Cermet, aber auch Stahl und Keramik, geeignet.

10 Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Titandiboridschicht eine Schichtstärke im Bereich von 0,1 μm bis 15 μm , insbesondere im Bereich von 1 μm bis 10 μm aufweist. Eine Schichtdicke von unterhalb 0,1 μm würde keine nennenswerte Steigerung der Verschleißfestigkeit des Substratmaterials bewirken, während Schichtdicken von mehr als 15 μm hinsichtlich ihrer Zähigkeit beim Einsatz vor allem in der Metallzerspanung zu spröde wären.

15

Insbesondere hat es sich bewährt, wenn als Substratmaterial Hartmetall verwendet wird und wenn der beschichtete Gegenstand ein Werkzeug, insbesondere eine Wendeschneidplatte für die spanabhebende Bearbeitung ist.

20 Wird der beschichtete Gegenstand als Werkzeug für die spanabhebende Bearbeitung ausgeführt, kann es insbesondere von Vorteil sein, wenn die Hartstoffschicht mehrlagig ausgeführt ist und die Titandiboridschicht im Wechsel mit einer oder mehreren gebräuchlichen Hartstoffschichten vorliegt.

25 Ein besonders vorteilhaftes Werkzeug für die spanabhebende Bearbeitung weist einen Schichtaufbau der Hartstoffschicht auf, der beginnend von der Substratoberfläche aus einer oder mehreren Schichten aus der Gruppe Titannitrid, Titankarbonitrid, und Titankarbobornitrid mit einer Gesamtschichtstärke im Bereich von 0,1 μm bis 3 μm , gefolgt von einer 30 1 μm bis 5 μm dicken Titandiboridschicht besteht.

Ein anderes, besonders vorteilhaftes Werkzeug für die spanabhebende Bearbeitung weist einen Schichtaufbau der Hartstoffschicht, wie vorhergehend beschrieben auf, wobei zusätzlich noch auf die Titandiboridschicht eine

Deckschicht aus einer oder mehreren Schichten aus der Gruppe Titannitrid, Titankarbonitrid und Titankarbobornitrid mit einer Gesamtschichtstärke im Bereich von 0,1 µm bis 3 µm aufgebracht ist.

- 5 Von Vorteil ist es auch, wenn die Hartstoffbeschichtung einer Strahlbehandlung mit einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe Aluminium, Kupfer, Zink, Titan, Nickel, Zinn oder Basislegierungen dieser Metalle unterzogen wird. Dadurch wird die Gleiteigenschaft der Oberfläche nochmals verbessert, wodurch die Klebeneigung mit den ablaufenden Spänen weiter verringert wird.
- 10 Werkzeuge für die spanabhebende Bearbeitung, welche mit einer erfindungsgemäßen Hartstoffschicht versehen sind, sind insbesondere vorteilhaft zur Zerspanung nicht eisenhaltiger Werkstoffe, wie Titan, Aluminium oder deren Legierungen, einsetzbar.
- 15 Bei der Bearbeitung dieser Werkstoffe ist insbesondere die aus der feinkörnigen Struktur der Titandiboridschicht resultierende Glätte der erfindungsgemäßen Hartstoffschicht besonders günstig für die Zerspanung dieser Materialien.
- Bei einem thermischen CVD-Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen
- 20 Hartstoffschicht bei einer Temperatur im Bereich von 700 bis 900°C wird zur Herstellung der Titandiboridschicht ein Gasgemisch verwendet, welches aus 2,5 bis 50 Vol.% Wasserstoff, 0,1 bis 10 Vol.% TiCl_4 , 0,2 bis 20 Vol.% BCl_3 , Rest Inertgas, vorzugsweise Argon, besteht.
- Mit diesem Verfahren wird die gegenüber dem Stand der Technik deutlich
- 25 feinkörnigere Struktur der Hartstoffschicht erreicht.
- Wenn bei der Gaszusammensetzung die Grenzen der Reaktionskomponenten nach oben überschritten werden, entstehen grobkörnige, ungleichmäßige Schichtstrukturen. Bei einem Unterschreiten der Grenzen entstehen
- 30 unerwünschte Phasen in der Randzone der zu beschichtenden Substrate.

In einer besonders vorteilhaften Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Herstellung der Titandiboridschicht ein Gasgemisch mit der Zusammensetzung 5 bis 20 Vol.% Wasserstoff, 0,2 bis 1 Vol.% TiCl_4 ,

0,4 bis 2 Vol.% BCl_3 , Rest Inertgas, vorzugsweise Argon, verwendet und erfolgt die Beschichtung unter Normaldruck.

- In einer weiteren vorteilhaften Variante des Beschichtungsverfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hartstoffschicht wird vor dem Abscheiden
- 5 der Titandiboridschicht das Gasgemisch zunächst ohne dem BCl_3 -Anteil in den Reaktionsraum eingeleitet und nach einem Zeitraum von 0,5 bis 5 Minuten der BCl_3 -Anteil zugemischt. Auf diese Art und Weise wird auch die geringste Diffusion von Bor in den darunter liegenden Werkstoff vermieden.

- 10 Im Folgenden wird die Erfindung an Hand von Figuren und Herstellungsbeispielen näher erläutert.

Es zeigen:

- Fig. 1 die Schliffaufnahme einer nach Beispiel 1 erfindungsgemäß
- 15 beschichteten Wendeschneidplatte in einer lichtmikroskopischen Untersuchung mit etwa 1.500-facher Vergrößerung
- Fig. 2 die Bruchaufnahme des Gefüges der Wendeschneidplatte nach Fig. 1 in einer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung mit etwa 6.000-facher Vergrößerung
- 20 Fig. 3 die Oberflächenaufnahme der Wendeschneidplatte nach Fig. 1 in einer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung mit etwa 6.000-facher Vergrößerung
- Fig. 4 die Gefügaufnahme der Beschichtung der Wendeschneidplatte nach Fig. 1 in einer transmissionselektronenmikroskopischen
- 25 (TEM) Untersuchung mit etwa 200.000-facher Vergrößerung
- Fig. 5 die Elektronenbeugungsaufnahme der Beschichtung der Wendeschneidplatte nach Fig. 1
- Fig. 6 die Schliffaufnahme einer nach Beispiel 2 nach dem Stand der
- 30 Technik beschichteten Wendeschneidplatte in einer lichtmikroskopischen Untersuchung in etwa 1.500-facher Vergrößerung
- Fig. 7 das Verschleißdiagramm eines vergleichenden Fräsversuches zwischen einer Wendeschneidplatte die nach Beispiel 1 und einer Wendeschneidplatte die nach Beispiel 2 beschichtet wurde

- Fig. 8 die Bruchaufnahme des Gefüges einer Wendeschneidplatte
welche entsprechend Beispiel 3 nach dem Stand der Technik
mit einem PVD-Verfahren beschichtet wurde, in einer
rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung mit etwa
5 6.000-facher Vergrößerung
- Fig. 9 das Verschleißdiagramm eines vergleichenden Fräsversuches
zwischen einer Wendeschneidplatte die nach Beispiel 1 und
einer Wendeschneidplatte die nach Beispiel 3 beschichtet wurde
- Fig. 10 die Bruchaufnahme des Gefüges einer Wendeschneidplatte
welche entsprechend Beispiel 4 erfindungsgemäß beschichtet
10 wurde in einer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung
mit etwa 6.000-facher Vergrößerung
- Fig. 11 die Bruchaufnahme des Gefüges einer Wendeschneidplatte
welche entsprechend Beispiel 6 nach dem Stand der Technik
15 beschichtet wurde in einer rasterelektronenmikroskopischen
Untersuchung mit etwa 6.000-facher Vergrößerung
- Fig. 12 die Oberflächenaufnahme der Wendeschneidplatte nach Fig. 11
in einer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung mit
etwa 6.000-facher Vergrößerung
- 20 Fig. 13 die Schliffaufnahme einer nach Beispiel 7 erfindungsgemäß
beschichteten Wendeschneidplatte in einer lichtmikroskopischen
Untersuchung mit etwa 1.500-facher Vergrößerung
- Fig. 14 die Schliffaufnahme einer nach Beispiel 8 nach dem Stand der
Technik beschichteten Wendeschneidplatte in einer
25 lichtmikroskopischen Untersuchung mit etwa 1.500-facher
Vergrößerung
- Fig. 15 die Bruchaufnahme des Gefüges der Wendeschneidplatte nach
Fig. 14 in einer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung
mit etwa 6.000-facher Vergrößerung
- 30 Fig. 16 die Oberflächenaufnahme der Wendeschneidplatte nach Fig. 14
in einer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung
mit etwa 6.000-facher Vergrößerung

Fig. 17 das Verschleißdiagramm eines vergleichenden Fräsversuches zwischen einer Wendeschneidplatte die nach Beispiel 7 und einer Wendeschneidplatte die nach Beispiel 8 beschichtet wurde

5

Beispiel 1

In einem Graphitsuszeptor mit 200 mm Durchmesser und 280 mm Höhe wurden Wendeschneidplatten aus Hartmetall erfindungsgemäß mit einer Gaszusammensetzung aus 10 Vol.% Wasserstoff, 0,4 Vol.% TiCl_4 ,

10 0,7 Vol.% BCl_3 und 88,9 Vol.% Argon 1 Stunde lang unter Normaldruck und bei einer Temperatur von 800°C durch ein thermisches CVD-Verfahren beschichtet. Dabei hat sich auf den Wendeschneidplatten eine etwa 2,5 µm starke, sehr gleichmäßige Titandiboridschicht ausgebildet.

Aus Figur 1 ist klar zu erkennen, dass die Randzone des Hartmetallsubstrates zur Titandiboridschicht hin völlig frei von einer η-Phase oder einer borhaltigen Diffusionszone ist.

Aus Figur 2 ist bereits die Feinkörnigkeit der Beschichtung klar ersichtlich, so dass die Korngröße nicht mehr erkennbar ist.

Aus Figur 3 ist ebenfalls die Feinkörnigkeit der Oberfläche zu ersehen, die so weit geht, dass aus dieser Figur keine exakten Korngrößen zu entnehmen sind. Um die Korngrößen exakter ermitteln zu können, wurde zusätzlich eine erfindungsgemäß beschichtete Wendeschneidplatte mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) untersucht.

20 Aus Figur 4 ist die extreme Feinkörnigkeit der Kristallstruktur mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 10 - 30 nm zu erkennen.

Eine Elektronenbeugung der Probe ist in Figur 5 zu sehen und zeigt auch die Gleichförmigkeit der Kristallstruktur.

Beispiel 2

30 Zu Vergleichszwecken wurden identische Wendeschneidplatten, wie sie auch nach Beispiel 1 beschichtet wurden, mit einem thermischen CVD-Beschichtungsverfahren nach dem Stand der Technik entsprechend der DE 25 25 185 beschichtet. Die Beschichtung erfolgte im gleichen Graphitsuszeptor wie in Beispiel 1 mit einer Gaszusammensetzung von

99,74 Vol.% Wasserstoff, 0,22 Vol.% TiCl_4 und 0,04 Vol.% BCl_3 2 Stunden lang unter Normaldruck bei einer Temperatur von 1.000°C . Dabei wurde eine sehr unregelmäßige Titandiboridschicht ausgebildet, deren mittlere Schichtstärke etwa der Schichtstärke der nach Beispiel 1 hergestellten, erfindungsgemäßen Schicht, entspricht.

In Figur 6 ist die Unregelmäßigkeit dieser Schicht sowie deren Inhomogenität klar zu erkennen. Darüber hinaus weist die Randzone des Hartmetallsubstrates eine stark ausgeprägte η -Phase auf.

10 In einem Fräsversuch wurden die nach Beispiel 1 und 2 beschichteten Wendeschneidplatten miteinander verglichen.

Figur 7 zeigt die Standzeiten der entsprechenden Wendeschneidplatten beim Fräsen einer TiAl6V4-Titanlegierung unter den Schnittbedingungen $v_c = 50 \text{ m/min}$, $f_z = 0,12 \text{ mm}$, $a_p = 5 \text{ mm}$, $a_e = 49,9 \text{ mm}$, mit Kühlung.

15 Bei der nach Beispiel 2 beschichteten Wendeschneidplatte nach dem Stand der Technik ist die kritische Verschleißgröße $V_B [\text{max}]$ von 0,3 mm bereits nach 27 Minuten Fräszeit erreicht, während die erfindungsgemäß nach Beispiel 1 beschichtete Wendeschneidplatte nach 30 Minuten Fräszeit erst einen Verschleiß von 0,2 mm aufweist, d.h. der Verschleiß der Wendeschneidplatte
20 nach dem Stand der Technik ist um mehr als 30 % höher als bei der erfindungsgemäß beschichteten.

Beispiel 3

Zu Vergleichszwecken wurden identische Wendeschneidplatten, wie sie auch
25 nach Beispiel 1 beschichtet wurden, mittels eines PVD-Verfahrens nach dem Stand der Technik mit einer Titandiboridschicht mit einer Stärke von etwa $2,5 \mu\text{m}$, vergleichbar mit der Schichtstärke gemäß Beispiel 1, beschichtet. Figur 8 zeigt die stängelige Struktur dieser Titandiboridschicht.

30 In einem Fräsversuch unter denselben Bedingungen wie vorstehend, im Vergleich der Beispiele 1 und 2 beschrieben, wurden die Standzeiten der nach Beispiel 1 und Beispiel 3 beschichteten Wendeschneidplatten entsprechend der Figur 9 miteinander verglichen. Bezogen auf eine kritische Freiflächenverschleißbreite $V_B [\text{max}]$ von 0,3 mm wurde dabei mit der nach dem

Stand der Technik gemäß Beispiel 3 beschichteten Wendeschneidplatte eine Standzeit von 6,4 Minuten erreicht, während mit der erfindungsgemäß nach Beispiel 1 beschichteten Wendeschneidplatte eine Standzeit von 32,3 Minuten erreicht, was einer Steigerung der Verschleißfestigkeit um das 5-fache entspricht.

Beispiel 4

Identische Wendeschneidplatten, wie in Beispiel 1, wurden in derselben Beschichtungsanlage wie in Beispiel 1 erfindungsgemäß mit einem thermischen CVD-Verfahren in einem ersten Schritt mit einer etwa 1 µm starken Titannitridschicht beschichtet. Anschließend wurde unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 mit Ausnahme der Beschichtungsdauer, die in diesem Beispiel 75 Minuten betrug, eine etwa 3 µm starke, erfindungsgemäße Titandiboridschicht abgeschieden.

Figur 10 zeigt die bekannte säulenförmige Struktur der Titannitridschicht sowie die extrem feinkörnige Struktur der darüber liegenden Titandiboridschicht.

Beispiel 5

Identische Wendeschneidplatten wie in Beispiel 1, wurden in derselben Beschichtungsanlage wie in Beispiel 1 erfindungsgemäß mit einem thermischen CVD-Verfahren wie in Beispiel 4 in einem ersten Schritt mit einer etwa 1 µm starken Titannitridschicht beschichtet. Anschließend wurde unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 mit Ausnahme der Beschichtungsdauer, die in diesem Beispiel 65 Minuten betrug, eine etwa 2,6 µm starke erfindungsgemäße Titandiboridschicht abgeschieden. Anschließend wurde auf die Titandiboridschicht noch eine etwa 1 µm starke Titannitridschicht abgeschieden. Die derart beschichteten Wendeschneidplatten wurden abschließend durch eine Strahlbehandlung mit einer Kupferlegierung mit einer entsprechenden, ca. 0,2 µm starken Deckschicht überzogen.

30

In einem Fräsversuch unter denselben Bedingungen wie vorstehend im Vergleich der Beispiele 1 und 2 beschrieben, wurden die Standzeiten der nach Beispiel 4 und Beispiel 5 beschichteten Wendeschneidplatten ermittelt. Mit der nach Beispiel 4 erfindungsgemäß beschichteten Wendeschneidplatte wurde,

bezogen auf eine kritische Freiflächenverschleißbreite V_B [max] von 0,3 mm eine Standzeit von 30,3 Minuten erreicht, während mit der nach Beispiel 5 erfindungsgemäß beschichteten Wendeschneidplatte eine Standzeit von 37,8 Minuten erreicht wurde.

5

Beispiel 6

- Für Vergleichszwecke wurden identische Wendeschneidplatten, wie sie auch nach Beispiel 1 beschichtet wurden, mit einem thermischen CVD-Beschichtungsverfahren nach dem Stand der Technik entsprechend der
- 10 EP 0 015 451 in derselben Beschichtungsanlage wie in Beispiel 1 mit einer etwa 3 μm starken Titandiboridschicht beschichtet. Dazu wurde ein Gasgemisch mit der Zusammensetzung 94,7 Vol.% Wasserstoff, 3,3 Vol.% BCl_3 und 2 Vol.% TiCl_4 verwendet. Die Beschichtungsdauer betrug 45 Minuten bei einer Temperatur von 800°C.
- 15 Die Figuren 1-1 und insbesondere Figur 12 zeigen deutlich die grobkörnige Struktur der Schicht mit einer Korngröße von etwa 0,5 - 1 μm .

Beispiel 7

- Identische Wendeschneidplatten wie in Beispiel 1 wurden erfindungsgemäß mit
- 20 einem thermischen CVD-Verfahren mit derselben Gaszusammensetzung wie in Beispiel 1 30 Minuten lang unter Normaldruck bei einer Temperatur von 800°C beschichtet. Dabei hat sich auf den Wendeschneidplatten eine etwa 1,2 μm starke, sehr gleichmäßige Titandiboridschicht ausgebildet.
- Figur 13 zeigt die Gleichmäßigkeit der Beschichtung. Außerdem ist zu
- 25 erkennen, dass die Randzone des Hartmetallsubstrates völlig frei von einer η -Phase ist und auch keine borhaltige Diffusionszone aufweist.

Beispiel 8

- Für Vergleichszwecke wurden identische Wendeschneidplatten, wie sie auch
- 30 nach Beispiel 1 beschichtet wurden, mit einem thermischen CVD-Beschichtungsverfahren in derselben Beschichtungsanlage, wie in Beispiel 1, nach dem Stand der Technik entsprechend der DE 25 25 185 beschichtet. Die Beschichtung erfolgte im gleichen Graphitsuszeptor wie in Beispiel 1 mit derselben Gaszusammensetzung und denselben

Beschichtungsbedingungen wie in Beispiel 2, mit der Ausnahme, dass die Beschichtungszeit nur 1 Stunde betrug. Dabei wurde eine sehr unregelmäßige Titandiboridschicht mit einer maximalen Schichtstärke von 1,4 μm ausgebildet. Die Figuren 14 und 15 zeigen die starke Unregelmäßigkeit der Schicht.

- 5 Darüber hinaus ist aus Figur 14 eine stark ausgeprägte η -Zone in der Randzone des Hartmetallsubstrates zu erkennen.

Figur 16 zeigt die grobkörnige Struktur der Oberfläche, wobei die Korngröße im Bereich von 0,5 - 1 μm liegt.

- 10 In einem Fräsversuch wurden unter denselben Bedingungen wie bei den vorangegangenen Fräsversuchen die Standzeiten der nach Beispiel 7 und Beispiel 8 beschichteten Wendeschneidplatten ermittelt.

Wie aus der Figur 17 zu ersehen ist, liegt die Freiflächenverschleißbreite V_B nach einer Fräslänge von 400 mm bei der erfindungsgemäß nach Beispiel 7

- 15 beschichteten Wendeschneidplatte bei 0,1 mm, während sie bei der nach dem Stand der Technik entsprechend Beispiel 8 beschichteten Wendeschneidplatte bei 0,2 mm liegt, was bedeutet, dass diese Wendeschneidplatte doppelt so schnell verschleißt.

Patentansprüche

1. Beschichteter Gegenstand, bestehend aus einem Substratmaterial und aus einer ein- oder mehrlagigen Hartstoffschicht, wobei die Hartstoffschicht
5 mindestens eine durch ein thermisches CVD-Verfahren abgeschiedene, mindestens 0,1 μm dicke Titandiboridschicht umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die Titandiboridschicht ein feinkörniges Gefüge mit einer mittleren Korngröße von maximal 50 nm aufweist.
- 10 2. Beschichteter Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Titandiboridschicht eine Schichtstärke im Bereich von 0,1 μm bis 15 μm , insbesondere im Bereich von 1 μm bis 10 μm aufweist.
- 15 3. Beschichteter Gegenstand nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratmaterial Hartmetall ist.
4. Beschichteter Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand ein Werkzeug für die
20 spanabhebende Bearbeitung ist.
5. Werkzeug für die spanabhebende Bearbeitung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkzeug eine Wendeschneidplatte ist.
- 25 6. Werkzeug für die spanabhebende Bearbeitung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffschicht mehrlagig ist und die Titandiboridschicht im Wechsel mit einer oder mehreren anderen Hartstoffschichten vorliegt.
- 30 7. Werkzeug für die spanabhebende Bearbeitung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Schichtaufbau der Hartstoffschicht, beginnend von der Substratoberfläche, aus einer oder mehreren Schichten aus der Gruppe Titannitrid, Titankarbonitrid und Titankarbobornitrid mit einer Gesamtschichtstärke im Bereich von 0,1 μm bis 3 μm , gefolgt von einer

1 µm bis 5 µm dicken Titandiboridschicht, besteht.

- 5 8. Werkzeug für die spanabhebende Bearbeitung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Titandiboridschicht noch eine Deckschicht aus einer oder mehreren Schichten aus der Gruppe Titannitrid, Titankarbonitrid und Titankarbobornitrid mit einer Gesamtschichtstärke im Bereich von 0,1 bis 3 µm aufgebracht ist.
- 10 9. Werkzeug für die spanabhebende Bearbeitung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der Hartstoffbeschichtung durch eine Strahlbehandlung mit einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe Aluminium, Kupfer, Zink, Titan, Nickel, Zinn oder aus Basislegierungen dieser Metalle, behandelt ist.
- 15 10. Verwendung eines Werkzeuges für die spanabhebende Bearbeitung nach einem der Ansprüche 4 bis 9 zur zerspanenden Bearbeitung von nicht eisenhaltigen Werkstoffen wie Titan, Aluminium und deren Legierungen.
- 20 11. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Gegenstandes nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Beschichtung durch ein thermisches CVD-Verfahren bei einer Temperatur im Bereich von 700°C bis 950°C hergestellt wird. Dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Titandiboridschicht ein Gasgemisch verwendet wird, das aus 2,5 bis 50 Vol.% Wasserstoff, 0,1 bis 10 Vol.% TiCl_4 und 0,2 bis 20 Vol.% BCl_3 ,
25 Rest Intergas, vorzugsweise Argon, besteht.
- 30 12. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Gegenstandes nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Titandiboridschicht ein Gasgemisch mit der Zusammensetzung 5 bis 20 Vol.% Wasserstoff, 0,2 bis 1 Vol.% TiCl_4 , 0,4 bis 2 Vol.% BCl_3 , Rest Inertgas, vorzugsweise Argon, verwendet wird und die Beschichtung unter Normaldruck erfolgt.

13. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Gegenstandes nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Gasgemisch zunächst ohne den BCl_3 Anteil in den Reaktionsraum eingeleitet wird und nach einem Zeitraum von 0,5 bis 5 Minuten der BCl_3 Anteil zugemischt wird.

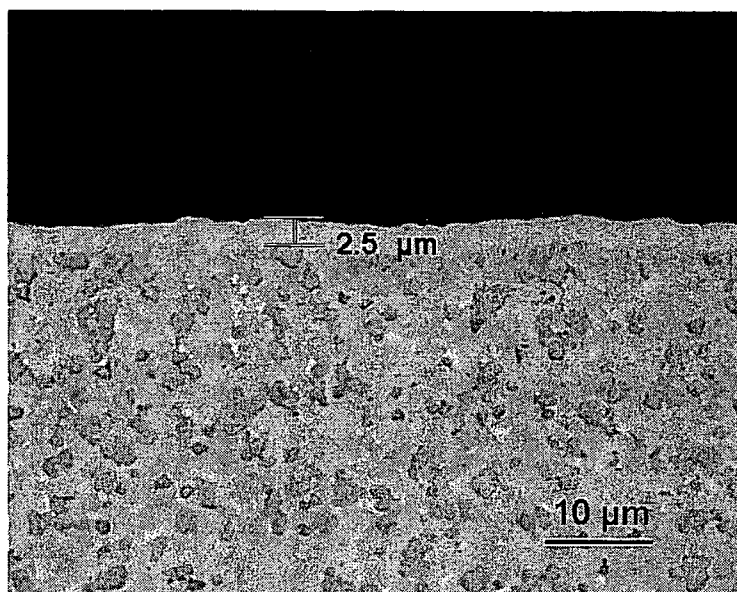


Fig. 1



Fig. 2

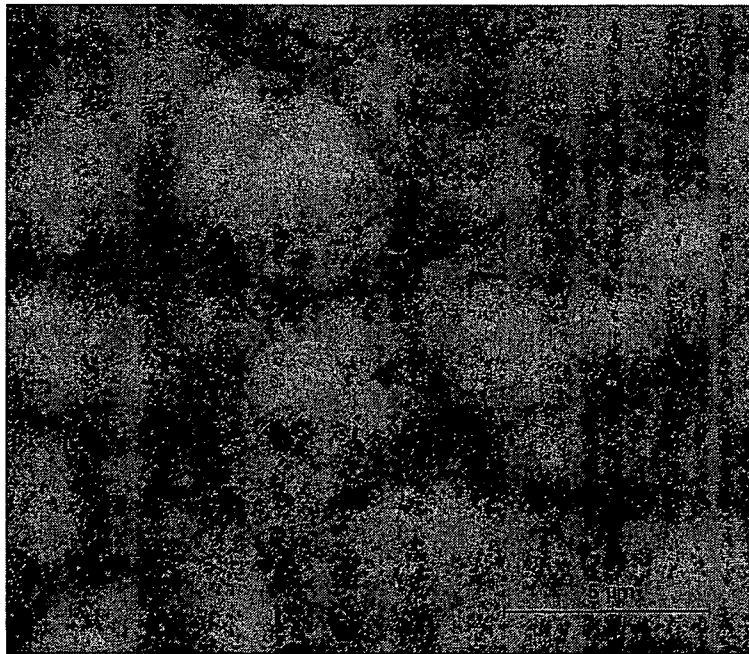


Fig. 3

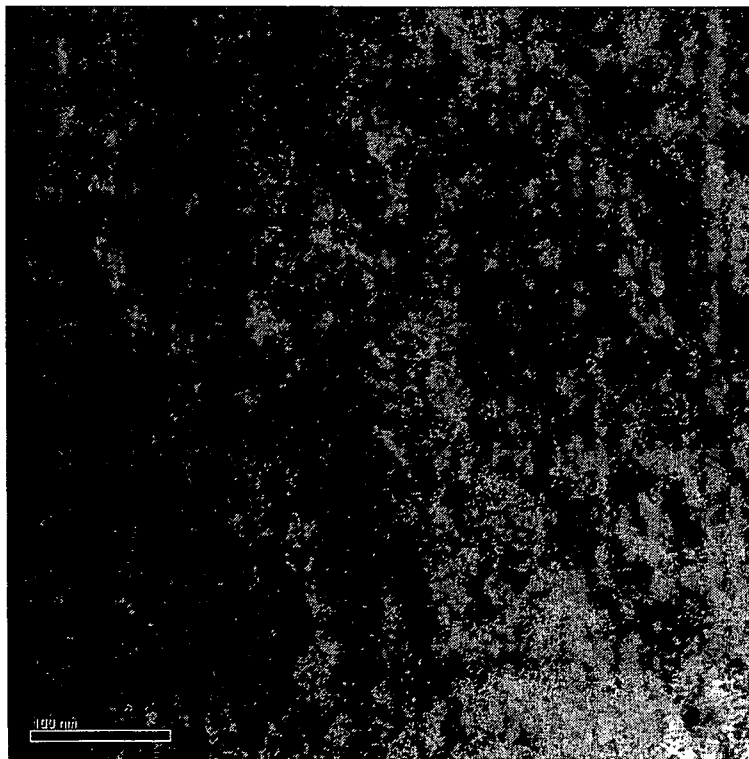


Fig. 4



Fig. 5

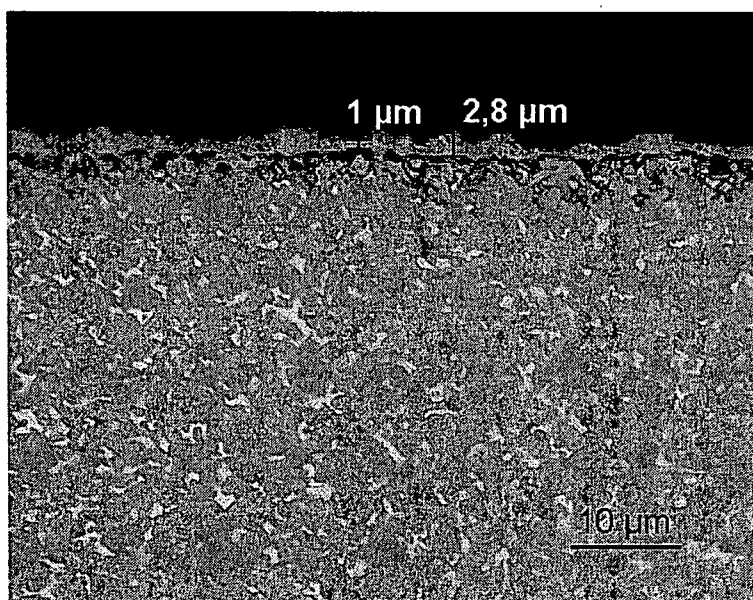


Fig. 6

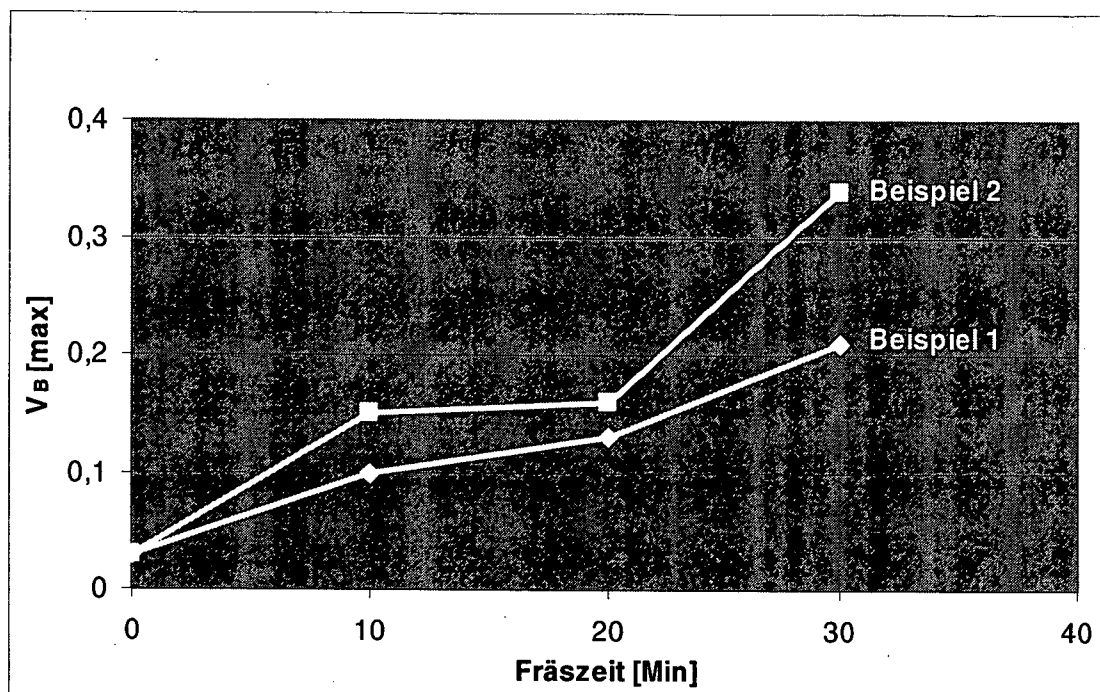


Fig. 7

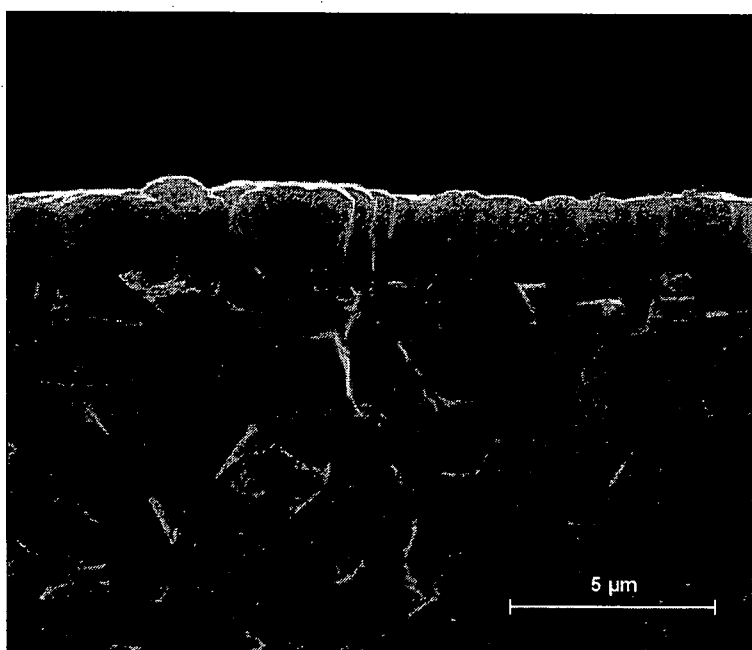


Fig. 8

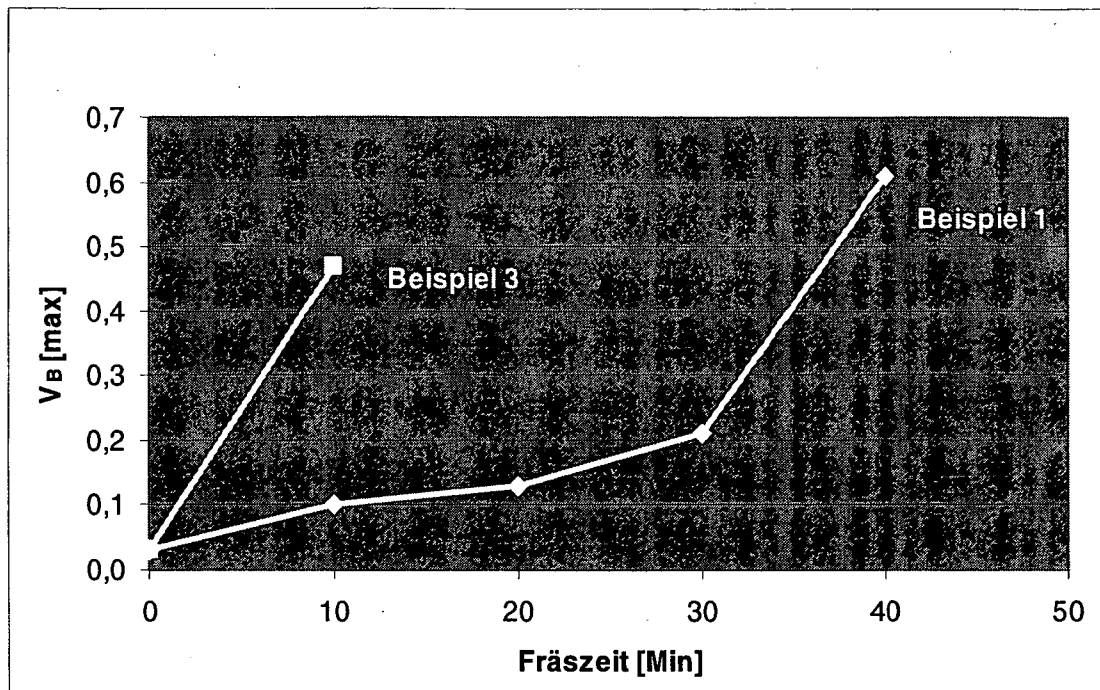


Fig. 9

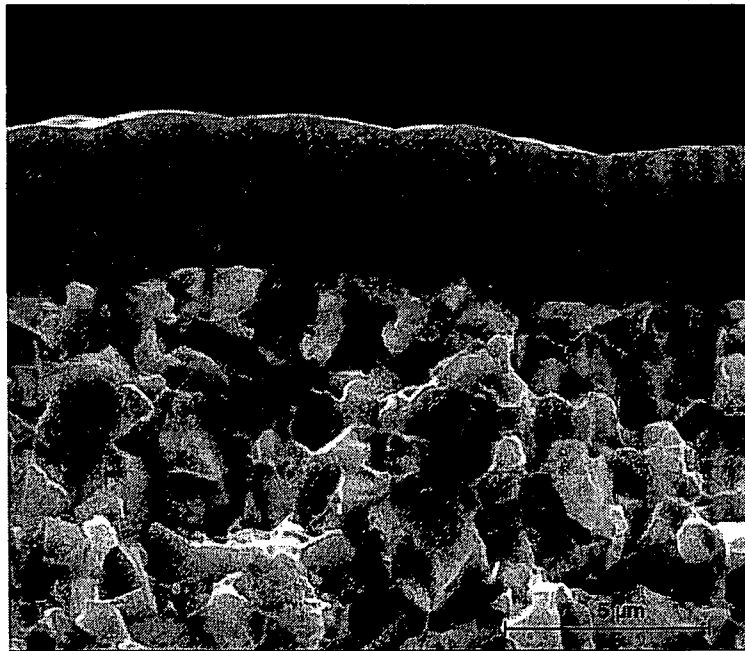


Fig. 10

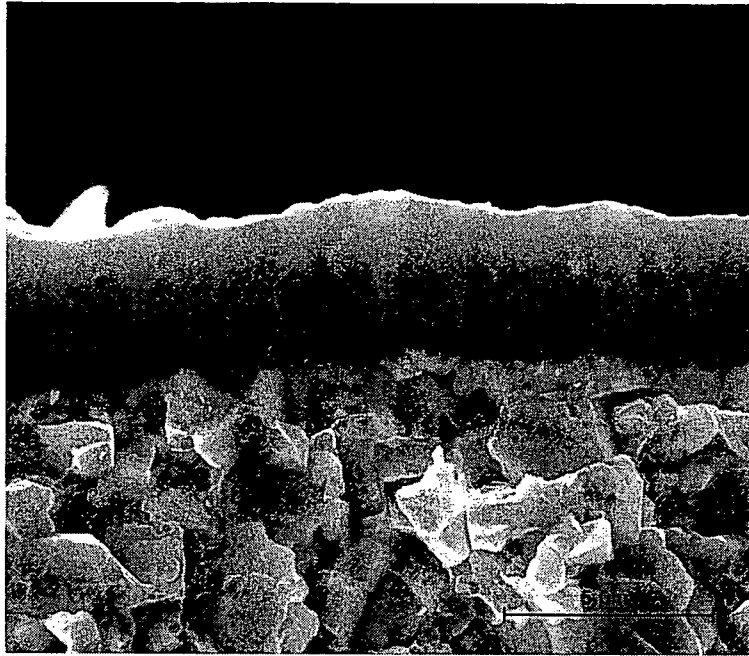


Fig. 11

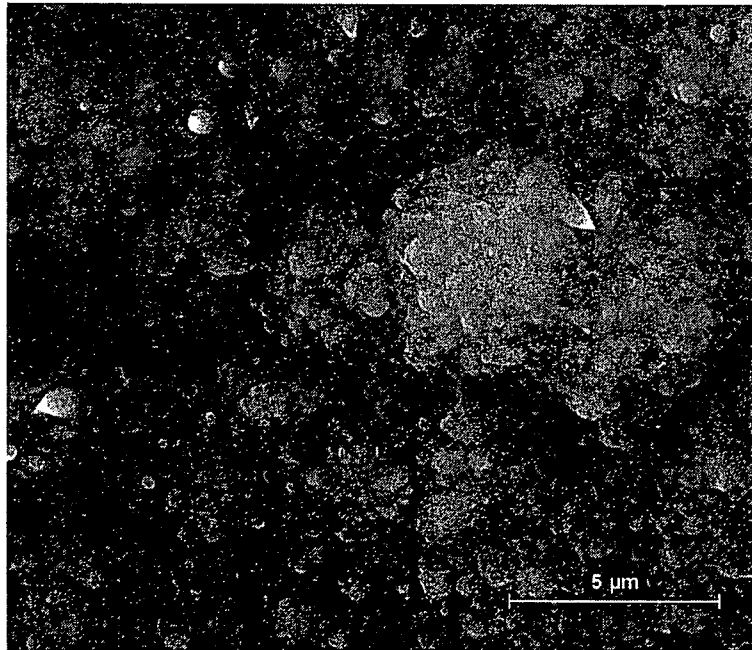


Fig. 12

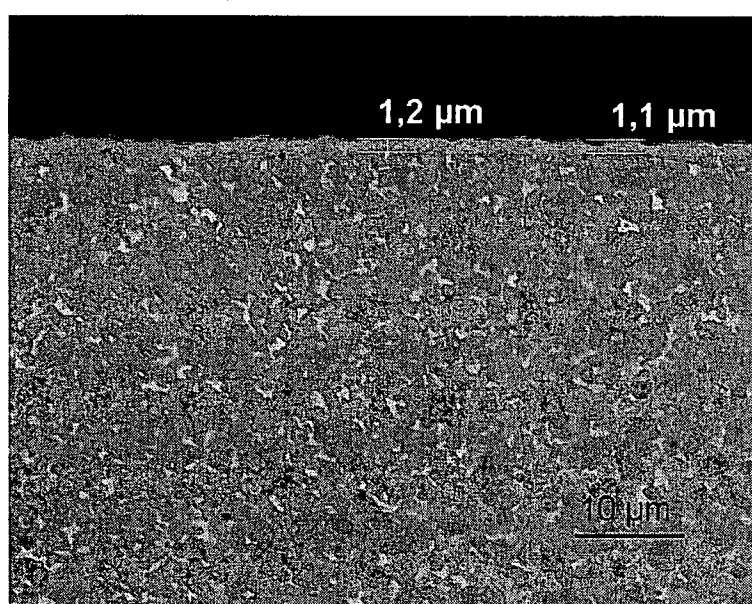


Fig. 13

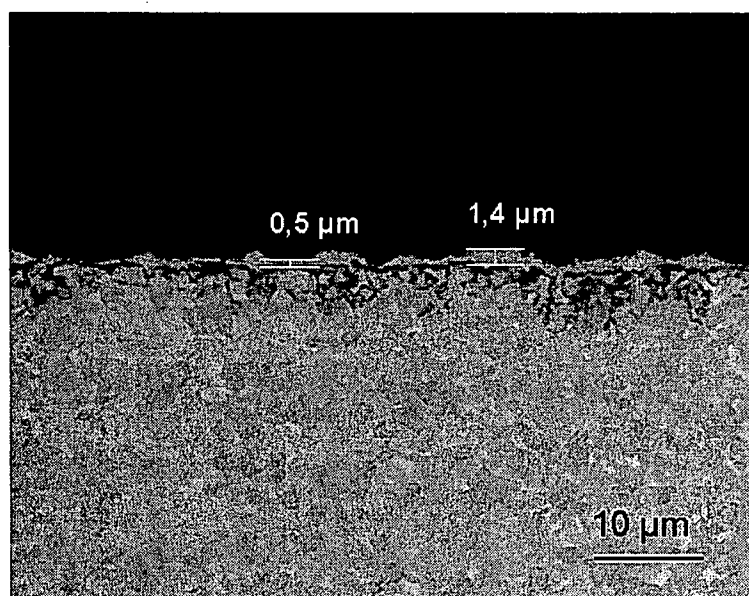


Fig. 14

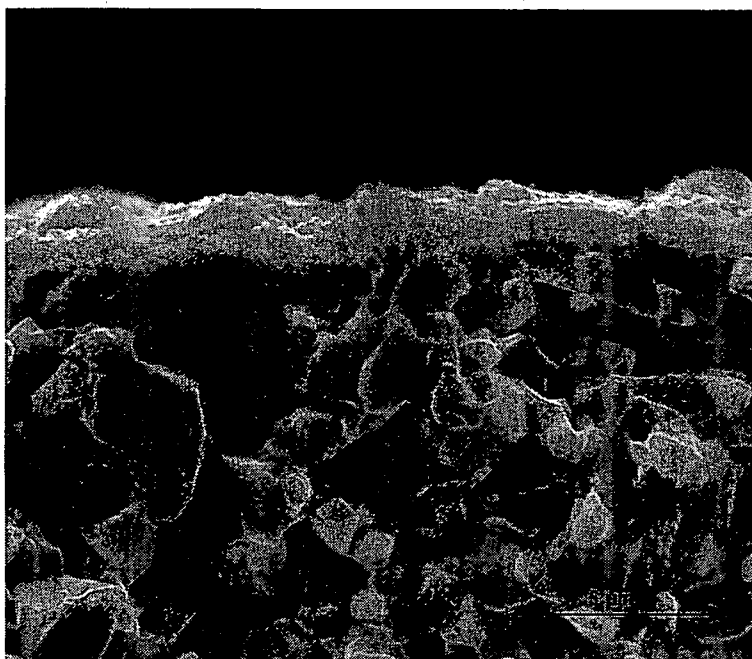


Fig. 15

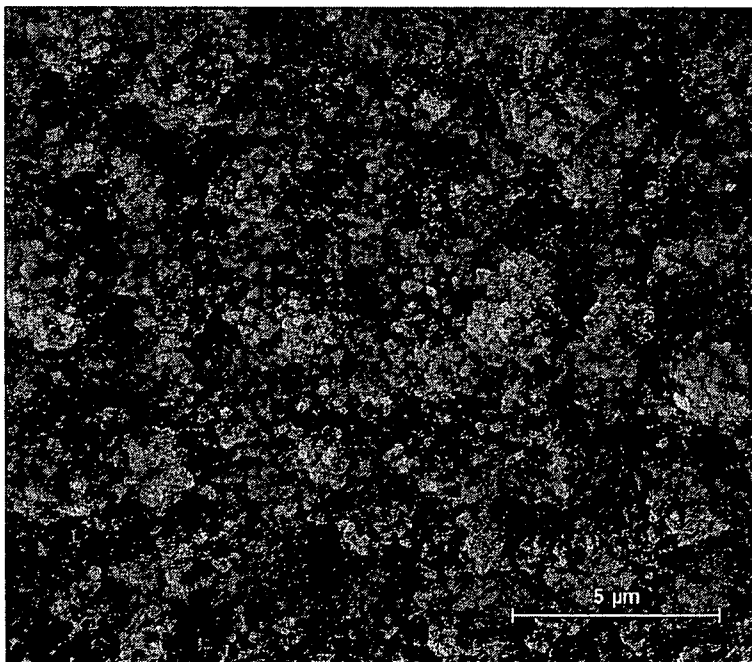


Fig. 16

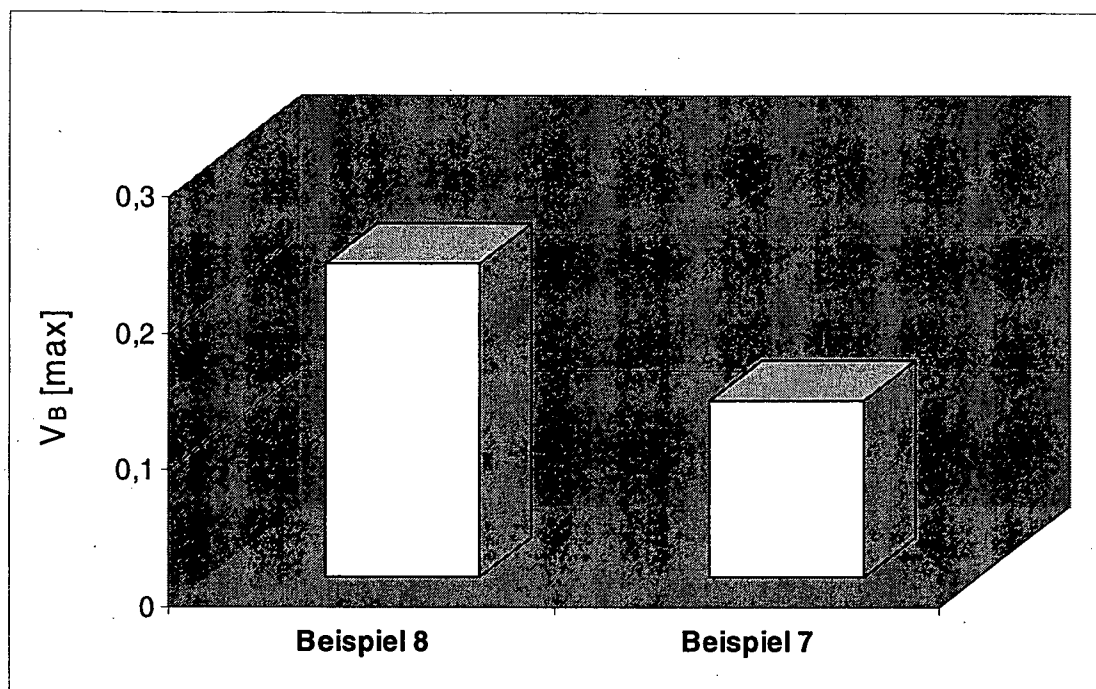


Fig. 17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2008/000430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C16/38

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, 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	PIERSON H O ET AL: "The chemical vapor deposition of TiB ₂ from diborane" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 72, no. 3, 15 October 1980 (1980-10-15), pages 511-516, XP024574685 ISSN: 0040-6090 [retrieved on 1980-10-15] paragraph [0003]; figure 3; table II	1,2
Y	-----	4-10
X	CAPUTO A J ET AL: "CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF EROSION-RESISTANT TiB ₂ COATINGS." ELECTROCHEMICAL SOCIETY EXTENDED ABSTRACTS 1984 ELECTROCHEMICAL SOC INC, vol. 84-1, 1984, page 288, XP002521751 the whole document ----- -/--	1,3

☒ 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

2 April 2009

Date of mailing of the international search report

16/04/2009

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

Ekhult, Hans

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/AT2008/000430

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SEIJI MOTOJIMA ET AL: "CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF TiB ₂ PROTECTIVE LAYERS ON A BRASS PLATE" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, SPRINGER / BUSINESS MEDIA, DORDRECHT, NL, vol. 23, no. 12 + INDEX, 1 December 1988 (1988-12-01), pages 4375-4378, XP000009259 ISSN: 0022-2461	11,12
Y	paragraph [0002]; figure 1 -----	13
Y	DD 144 930 A1 (VOIGT KLAUS; WEITZ WOLFGANG; WESTPHAL HARTMUT; ZICKLER HERBERT VOIGT K) 12 November 1980 (1980-11-12) example 1 -----	4,5,13
Y	DATABASE WPI Week 198403 Thomson Scientific, London, GB; AN 1984-015408 XP002521755 & JP 58 209554 A (HITACHI METALS LTD) 6 December 1983 (1983-12-06) abstract -----	6-8,10
Y	US 2006/051618 A1 (FESTEAU GILLES [FR] ET AL FESTEAU GILLES [FR] ET AL) 9 March 2006 (2006-03-09) paragraph [0032] -----	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2008/000430

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 144930	A1	12-11-1980	NONE	
JP 58209554	A	06-12-1983	NONE	
US 2006051618	A1	09-03-2006	EP 1786954 A1 WO 2006023222 A1	23-05-2007 02-03-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2008/000430

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C16/38

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter 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, COMPENDEX, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PIERSON H O ET AL: "The chemical vapor deposition of TiB ₂ from diborane" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 72, Nr. 3, 15. Oktober 1980 (1980-10-15), Seiten 511-516, XP024574685	1,2
Y	ISSN: 0040-6090 [gefunden am 1980-10-15] Absatz [0003]; Abbildung 3; Tabelle II	4-10
X	CAPUTO A J ET AL: "CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF EROSION-RESISTANT TiB ₂ COATINGS." ELECTROCHEMICAL SOCIETY EXTENDED ABSTRACTS 1984 ELECTROCHEMICAL SOC INC, Bd. 84-1, 1984, Seite 288, XP002521751 das ganze Dokument	1,3

-/--



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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. April 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/2009

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

Ekhult, Hans

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SEIJI MOTOJIMA ET AL: "CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF TIB2 PROTECTIVE LAYERS ON A BRASS PLATE" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, SPRINGER / BUSINESS MEDIA, DORDRECHT, NL, Bd. 23, Nr. 12 + INDEX, 1. Dezember 1988 (1988-12-01), Seiten 4375-4378, XP000009259 ISSN: 0022-2461	11,12
Y	Absatz [0002]; Abbildung 1	13
Y	DD 144 930 A1 (VOIGT KLAUS; WEITZ WOLFGANG; WESTPHAL HARTMUT; ZICKLER HERBERT VOIGT K) 12. November 1980 (1980-11-12) Beispiel 1	4,5,13
Y	DATABASE WPI Week 198403 Thomson Scientific, London, GB; AN 1984-015408 XP002521755 & JP 58 209554 A (HITACHI METALS LTD) 6. Dezember 1983 (1983-12-06) Zusammenfassung	6-8,10
Y	US 2006/051618 A1 (FESTEAU GILLES [FR] ET AL FESTEAU GILLES [FR] ET AL) 9. März 2006 (2006-03-09) Absatz [0032]	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2008/000430

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DD 144930	A1	12-11-1980	KEINE	
JP 58209554	A	06-12-1983	KEINE	
US 2006051618	A1	09-03-2006	EP 1786954 A1	23-05-2007
			WO 2006023222 A1	02-03-2006