



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 612 295 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.01.2006 Patentblatt 2006/01

(51) Int Cl.:
C23C 28/00 (2006.01) **C23C 28/04** (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05012216.7**

(22) Anmeldetag: **07.06.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR LV MK YU

(30) Priorität: **07.06.2004 DE 102004027718**

(71) Anmelder: **Fachhochschule Schmalkalden
98574 Schmalkalden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Der Erfinder hat auf seine Nennung verzichtet.**

(74) Vertreter: **Liedtke, Klaus
Liedtke & Partner
Patentanwälte
Elisabethstrasse 10
99096 Erfurt (DE)**

(54) **Beschichtetes Metallsubstrat und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Metallsubstrat, insbesondere aus Hartmetall, mit einer Verschleißschuttschicht, welche Druckeigenspannungen aufweist und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein beschichtetes Metallsubstrat und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, bei dem die Schicht nach der Herstellung Druckspannungen und eine hohe Haftfestigkeit aufweist.

Erfindungsgemäß gelingt die Lösung der Aufgabe dadurch, dass die Verschleißschuttschicht gradientenartig Elemente aus dem Substrat oder aus einer Zwischenschicht enthält, mit denen die Druckeigenspannungen während der Schichtherstellung mit einem nasschemischen Verfahren direkt in der Verschleißschuttschicht einstellbar sind und die gradientenartig angeordneten Elemente während der Schichtherstellung mit einem nasschemischen Verfahren und einem Brennprozess einstellbar eingebracht werden.

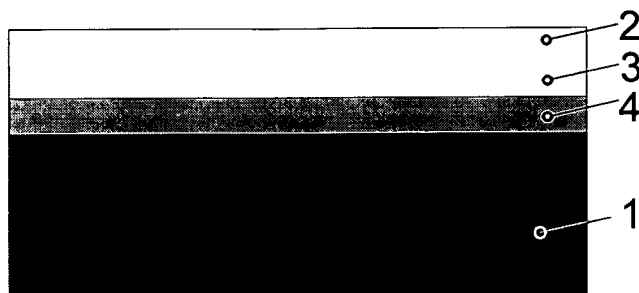


Fig. 1

EP 1 612 295 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Metallsubstrat mit einer Verschleißschuttschicht, welche Druckeigenspannungen aufweist und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0002] Hartstoffschichten werden zur Verminderung des Verschleißes, insbesondere bei Werkzeugen zur Erhöhung der Standzeiten aufgebracht.

[0003] Bei beschichteten Hartmetallsubstraten stehen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Verschleißschuttschicht- und Substratwerkstoff die Funktionsschichten häufig unter Zugeigenspannungen. Mit Zunahme der Zugspannungen vermindert sich die beabsichtigte Erhöhung der Verschleißbeständigkeit. Häufig führen zu hohe Zugeigenspannungen sogar zum Ablösen der Schichten vom Substrat. Dies trifft auch auf die Werkstoffpaarung Hartmetallsubstrat/oxidkeramische Schicht, insbesondere Al_2O_3 -Schicht zu.

[0004] Die Hartstoffschichten werden mit klassischen Verfahren des PVD (physical vapour deposition) bzw. des CVD (chemical vapour deposition) auf das Substrat aufgebracht. Dabei ist nachteilig, dass insbesondere bei der Kombination Hartmetallsubstrat/ Al_2O_3 -Schicht Zugeigenspannungen auftreten.

[0005] Mit verschiedenen im Stand der Technik bekannten Verfahren wurde versucht, den Auswirkungen dieser Spannungen entgegenzuwirken.

[0006] Nach DE 101 15 390 A1 ist ein beschichtetes Schneidwerkzeug mit hoher Abriebfestigkeit für das hochtourige Schneiden von Stahl bekannt, das ein hartes gesintertes Substrat und eine harte Beschichtung aufweist, die auf der Oberfläche des Substrates aufgetragen wird. Dabei weist die harte Beschichtung eine Schicht aus hartem Material als innere Schicht mit einer mittleren Dicke zwischen $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und $10\text{ }\mu\text{m}$ und eine durch physikalische Verdampfung aufgetragene remanente Druckspannung auf, sowie eine Aluminiumoxidschicht als äußere Schicht mit einer Dicke zwischen $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und $5\text{ }\mu\text{m}$ enthält, welche durch chemische Verdampfung bei mittleren Temperaturen aufgetragen wird.

[0007] Ferner ist in DE 34 43 329 A1 ein Verfahren zur Herstellung korrosionsbeständiger Verschleißschuttschichten mit Chrom-Endschicht angegeben, die aus einer 5 bis $30\text{ }\mu\text{m}$ dicken Nickelzwischen-schicht und einer 10 bis $40\text{ }\mu\text{m}$ dicken Chrom-Endschicht bestehen, wobei auf den Trägerwerkstoff die Nickelzwischen-schicht so aufgebracht wird, dass sie unter einer Druckeigenspannung von 20 bis 60 MPa steht und anschließend die Chrom-Endschicht in bekannter Weise aufgebracht wird.

[0008] Die Druckspannungen werden bei diesen beiden Verfahren allerdings in einer Zwischenschicht und nicht in der eigentlichen Funktionsschicht, nämlich der Verschleißschuttschicht erzeugt.

[0009] In DE 101 23 554 A1 ist die Erzeugung der Druckspannungen durch nachträgliche Strahlbehandlung beschrieben. Dieses Verfahren dient zur Erhöhung der Druckeigenspannung oder zur Erniedrigung der

Zugeigenspannung einer äußeren oder einer äußersten, mittels CVD, PCVD oder PVD auf einem Hartmetall-, Cermet-, oder Keramiksubstratkörper aufgetragenen Hartstoffschicht, bei dem der beschichtete Substratkörper nach der Beschichtung einer Trockenstrahlbehandlung unter Verwendung eines körnigen Strahlmittels unterzogen wird. Das Strahlmittel weist hierbei einen maximalen Durchmesser von $150\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise von maximal $100\text{ }\mu\text{m}$, auf.

[0010] Die Hartstoffschichten zur Verminderung des Verschleißes, damit zur Erhöhung der Standzeiten insbesondere von Werkzeugen, werden mit klassischen Verfahren des PVD (physical vapour deposition) bzw. des CVD (chemical vapour deposition) auf das Substrat aufgebracht.

[0011] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein beschichtetes Metallsubstrat und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, bei dem die Druckspannungen und eine hohe Haftfestigkeit aufweist.

[0012] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe mit einem Substrat, welches die in Anspruch 1 angegebenen Merkmale und mit einem Verfahren, welches die in Anspruch 14 angegebenen Merkmale aufweist, gelöst.

[0013] Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren verwendet zur Herstellung von oxidkeramischen Hartstoffschichten nasschemische Verfahrensschritte, beispielsweise die Sol-Gel-Technologie. Vorzugsweise werden Hartstoffschichten aus Al_2O_3 erzeugt. Durch Tauchen, Sprühen oder andere geeignete Methoden wird eine Vorstufe des Oxides in Form von Sol oder Gel auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wird das Sol oder das Gel durch einen zweistufigen Brennprozess in die gewünschte Hartstoffmodifikation umgewandelt.

Es hat sich herausgestellt, dass die Schicht dann über eine gute Haftfestigkeit verfügt, wenn entweder das Substrat oder eine zusätzlich aufgebrachte Zwischenschicht über geeignete Elemente verfügt, die in die Verschleißschicht eindiffundieren. Gleichzeitig bewirken diese Elemente die Erzeugung von Druckeigenspannungen in der Funktionsschicht.

Über die Zeitdauer des Brennprozesses ist die absolute Höhe der Spannungen bis in einen bestimmten Bereich wählbar. Eine nachträgliche Behandlung der Schicht ist nicht notwendig. Auch ist nicht das Aufbringen einer Zwischenschicht mit Druckeigenspannungen notwendig.

[0015] Die Erfindung zeichnet sich durch eine Reihe von Vorteilen aus. Hierzu zählen insbesondere:

1. Wegen der Reinheit der Ausgangssubstanzen, die für das Verfahren eingesetzt werden, ist die Schicht chemisch an allen Stellen des Substrates hochrein an Al_2O_3 , so dass eine hochqualitative Oxidkeramik entsteht.

2. Die Zusammensetzung der Schicht ist in Bereichen über den thermischen Prozess steuerbar (Ver-

hältnis von $\alpha/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), während dies beim CVD-Verfahren nur über chemische Beimengungen möglich ist.

3. Verfahren ist einfach und bedarf außer einem Schutzgas- bzw. Vakuumofen keiner teuren Anlagen. Es kann daher auch von kleineren Unternehmen zur Beschichtung verwendet werden.

4. Im Gegensatz zu CVD- und PVD-Verfahren können auch große Oberflächen beschichtet werden.

5. Während die Beschichtung von inneren Oberflächen für die klassischen Verfahren an das Verhältnis von Durchmesser zu Tiefe gebunden ist, sind infolge des nasschemischen Verfahrens auch kleinste Bohrungen mit großer Länge beschichtbar.

6. Die Schicht ist nicht texturiert und besitzt keine säulenartige Kristallstruktur

7. Mit dem Beschichtungszyklus können gleichzeitig Werkzeugstähle gehärtet werden. Ist das Sol auf bereits gehärteten und/oder angelassenen Stählen aufgebracht, wird eine partielle Wärmebehandlung der Schicht beispielsweise mit einem Laserstrahl notwendig.

[0016] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0017] In der zugehörigen Zeichnung zeigen:

Figur 1 einen Schnitt durch eine beschichtete Anordnung mit einer zusätzlichen Zwischenschicht und

Figur 2 einen Schnitt durch eine beschichtete Anordnung ohne Zwischenschicht,

[0018] Das Beispiel beschreibt ein Metallsubstrat 1 aus Hartmetall, das mit einem Schichtwerkstoff aus Al_2O_3 versehen wird. Diese Schichtsubstanz zeichnet sich durch hohe Härte und durch eine gegenüber Schichtwerkstoffen mit hohem metallischen Bindungsanteil relativ geringe Wärmeleitfähigkeit aus. Diese Eigenschaften sind sehr vorteilhaft für Beschichtungen, welche für die Hochgeschwindigkeitsbearbeitung bestimmt sind.

Die Abscheidung derartiger Substanzen mit konventionellen Beschichtungsverfahren, beispielsweise durch CVD- oder PVD-Verfahren, gestaltet sich kompliziert. Im Beispiel wird als Metallsubstrat 1 ein Vollhartmetallwerkzeug verwendet. Die Schichtdicke soll beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 2,0 μm liegen.

[0019] Über den direkten Sol-Gel-Prozess sind diese Dicken nur über eine Mehrfachbeschichtung erreichbar. Dabei wird aus Precursorlösungen das flüssige Sol, die Ausgangssubstanz, hergestellt. Über den Prozess der Hydrolyse entsteht ein Gel, das durch eine anschließen-

de mehrstufige Wärmebehandlung in eine Oxidkeramik umgewandelt wird.

[0020] Der Ausgangsstoff zur Schichtherstellung kann aber auch durch ein über den Sol-Gel-Prozess hergestelltes Produkt redispergiert werden.

Als vorteilhaft hat sich das Ausgangsprodukt Disperal P2 zur Beschichtung erwiesen. Als Ansatz sowohl für die spray- als auch für die dip-coating-Technik werden für eine Einzelschichtdicke im Bereich zwischen 0,5 und 2,0 μm 1,75 g Disperal in 10ml Wasser redispergiert.

Zur Herstellung einer oxidkeramischen Schicht ist es notwendig, das Metallsubstrat 1 mit dem flüssigen Sol zu benetzen. Dieser Vorgang kann mit allen bekannten Verfahren zum Beschichten aus dem flüssigen Zustand erfolgen. Zum Besprühen komplexer Formen ist das spray-coating-Verfahren vorteilhaft.

[0021] Da das Hartmetallsubstrat 1 nicht über Elemente verfügt, mit denen sich Druckspannungen einstellen lassen, werden die Hartmetalloberflächen vor der Beschichtung mit dem Sol mit einer zusätzlichen Zwischenschicht aus Titan überzogen. Im beschriebenen Beispiel wurde eine PVD-Beschichtung durchgeführt. Um die Stützwirkung des Metallsubstrates 1 möglichst wenig zu schwächen, sollte die Dicke der Zwischenschicht nicht mehr als 0,1 μm betragen.

Das Titan verteilt sich gradientenartig von der Grenzfläche, an der sich Zwischenschicht 4 und Verschleißschuttschicht 2 berühren, in die Verschleißschuttschicht 2 hinein und bildet einen Elementegradient 3.

[0022] Nach dem Aufbringen der Ausgangssubstanz schließt sich eine thermische Behandlung an. Hierzu erfolgt ein Trocknen bei 100°C, ein Kalzinieren bei 500°C sowie das Brennen der Schichtsubstanz bei 1000°C zur Einstellung einer Schicht aus einer γ -Phase, welche Anteile der Korundphase enthält. Gleichzeitig bewirkt der Brennprozess die Anbindung an das Metallsubstrat 1.

[0023] Über die Randbedingungen des Gesamtprozesses kann Einfluss auf die Eigenschaften der Verschleißschuttschicht 2 und des aus Verschleißschuttschicht 2 und Metallsubstrat 1 gebildeten Verbundes genommen werden.

Bei der Beschichtung von Hartmetallen wird über die Wahl der Elemente der Zwischenschicht 4 und über die thermische Behandlung bereits während der Schichtherstellung der Druckspannungszustand in der Verschleißschuttschicht 2 über einen athermischen Spannungsanteil eingestellt. Eine nachträgliche Behandlung, beispielsweise das Strahlen der Oberfläche, ist nicht erforderlich.

[0024] Die Korundschicht ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ist die Modifikation des Al_2O_3 mit der höchsten Härte. Jedoch besitzt Korund auch eine enorme Sprödigkeit. Durch Absenkung der eigentlichen Brenntemperatur kann vorteilhaft ein Gradient von $\alpha/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in der Verschleißschuttschicht 2 eingestellt werden. Die Standzeit dieser Schichten erhöht sich wesentlich gegenüber Schichten mit einer reinen Korundphase. Dieser Phasengradient ist auch beein-

flussbar durch die Schichtdicke bzw. über die Anzahl von Einzelbeschichtungen bei Mehrfachsichten.

[0025] Die keramischen Schichten sind meist nanokristallin und weisen keine Fasertexturen auf.

Die Haftfestigkeit dieser Schichten ist hoch. Die Schichten sind reproduzierbar sicher herstellbar. Wegen der hohen Reinheit der Ausgangssubstanzen besitzen die Schichten gleiche Eigenschaften in allen Schichtbereichen.

BEZUGSZEICHENLISTE

[0026]

- 1 Metallsubstrat
- 2 Verschleißschuttschicht
- 3 Elementgradient
- 4 Zwischenschicht

Patentansprüche

1. Beschichtetes Metallsubstrat (1) mit einer Verschleißschuttschicht (2), welche Druckeigenschaften aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschleißschuttschicht (2) gradientenartig Elemente (3) aus dem Substrat (1) oder aus einer Zwischenschicht (4) enthält, mit denen die Druckeigenschaften während der Schichtherstellung mit einem nasschemischen Verfahren und einem Brennpzess direkt in der Verschleißschuttschicht erzeugt wurden.
2. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallsubstrat (1) aus gehärtetem Stahl, vorzugsweise aus Werkzeugstahl besteht.
3. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallsubstrat (1) aus Hartmetall besteht.
4. Beschichtetes Metallsubstrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschleißschuttschicht (2) aus einem oxidkeramischen Material besteht.
5. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschleißschuttschicht (2) aus hochreinem nanokristallinen Al_2O_3 besteht.
6. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschleißschuttschicht (2) aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ besteht.
7. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 6, **da-**

durch gekennzeichnet, dass die Verschleißschuttschicht (2) aus einem Gradient von $\alpha\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ besteht.

8. Beschichtetes Metallsubstrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschleißschuttschicht (2) auf einer dünnen Zwischenschicht (4) aufgebracht ist.
9. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht (4) eine Metallschicht, vorzugsweise eine Titanschicht ist.
10. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht (4) eine Sol-Gel-Schicht ist.
11. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht (4) eine Sol-Gel-Schicht ist, welche Metallteilchen enthält.
12. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Metallsubstrates nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf dem Metallsubstrat (1) eine Verschleißschuttschicht (2) mit gradientenartig angeordneten Elementen (3) mit einem nasschemischen Verfahren und einem Brennpzess einstellbar eingebracht wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung einer Verschleißschuttschicht (2) aus oxidkeramischen Hartstoffschichten ein Sol oder Gel auf das Metallsubstrat (1) aufgebracht und anschließend durch einen zweistufigen Brennpzess in eine Hartstoffmodifikation umgewandelt wird, wobei ein Eindiffundieren von Elementen des Metallsubstrates (1) oder einer Zwischenschicht (4) in die Verschleißschicht (2) erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch den Brennpzess in der Verschleißschicht (2) Druckspannungen erzeugt werden, deren Höhe durch die Zeitdauer des Brennpzesses und die Brenntemperatur bestimmt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine sich im Inneren des Metallsubstrates (1) befindende Oberfläche mit der Verschleißschicht (2) beschichtet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche die Fläche einer Bohrung ist, deren Durchmesser zwischen 0,1 und 6 mm, vorzugsweise zwischen 0,25 und 2 mm, beträgt.

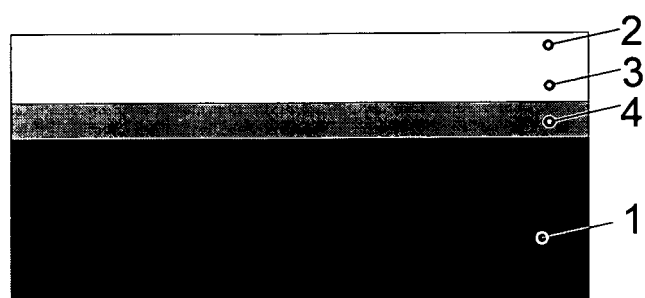


Fig. 1

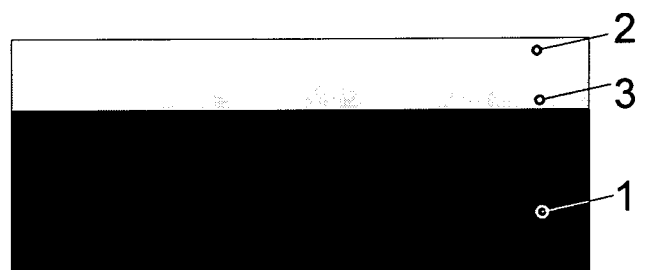


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 01 2216

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 188 369 A (RAYCHEM LIMITED) 23. Juli 1986 (1986-07-23) Ansprüche 1, 5, 8, 11, 13, 16; Seite 19, letzter Absatz bis Seite 21, erster Absatz; Seite 29, 3. Absatz -----	1-15	C23C28/00 C23C28/04 C23C18/12
X	US 6 235 402 B1 (SHOUP SHARA S ET AL) 22. Mai 2001 (2001-05-22) Ansprüche 1, 5; Spalte 2, Zeilen 15-21 -----	1-4,8-15	
X	US 6 077 344 A (SHOUP ET AL) 20. Juni 2000 (2000-06-20) Ansprüche 1, 5, 9 -----	1-4,8-15	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 016, Nr. 581 (C-1012), 21. Dezember 1992 (1992-12-21) & JP 04 232248 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 20. August 1992 (1992-08-20) * Zusammenfassung * -----	1-4,8-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 11. November 2005	Prüfer Ramos Flores, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 01 2216

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-11-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0188369	A	23-07-1986	CA	1295889 C	18-02-1992
			DE	3666993 D1	21-12-1989
			JP	61165909 A	26-07-1986

US 6235402	B1	22-05-2001	KEINE		

US 6077344	A	20-06-2000	US	6270908 B1	07-08-2001
			US	6440211 B1	27-08-2002

JP 04232248	A	20-08-1992	KEINE		

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82