



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 291 784 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 23 C 28/00
C 23 C 16/02
C 23 C 16/30

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 23 C / 337 549 7	(22)	02.02.90	(44)	11.07.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Ilgen, Frank, Dipl.-Chem.; Weitz, Wolfgang; Westphal, Hartmut, Dr. rer. nat.; Schowanek, Marlies, DE				
(73)	VEB Hartmetallwerk Immelborn, Am Bahnhof 5, O - 6217 Immelborn, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von mehrlagigen Hartstoffschichten mit mindestens einer vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehenden Zwischenschicht				

(55) Hartstoffschicht; Zwischenschicht; Aluminiumoxid; Verschleißfestigkeit; Verschleißteil; Schneidplatte; Hartmetall; Keramik; Cermet; Stahl; Dampfphase; Gasgemisch

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mehrlagigen Hartstoffschichten mit mindestens einer vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehenden Zwischenschicht für die Erhöhung der Verschleißfestigkeit von Verschleißteilen, insbesondere von Schneidplatten aus Hartmetall, Keramik, Cermets oder Stahl, wobei die Hartstoffschichten chemisch oder physikalisch aus der Dampfphase abgeschieden werden. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die bei der Herstellung von vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehenden Schichten oder Zwischenschichten durch Volumenreaktion sich ablagernden Al_2O_3 -Partikel zu beseitigen und die Aluminiumoxidschicht in einen solchen Zustand zu versetzen, der auf dieser eine störungsfreie Abscheidung einer Hartstoffschicht ermöglicht. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehende Zwischenschicht vor der Abscheidung einer weiteren Hartstoffschicht in einem Gasgemisch aus H_2 mit 0,05 bis 2 Vol.-% $TiCl_4$ bei einer Temperatur von 800 bis 1370 K unter einem Druck von 300 bis 1500 HPa innerhalb einer Behandlungsdauer von 1 bis 25 Minuten und bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches im Reaktor von 0,3 bis 50 m/min behandelt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von mehrlagigen Hartstoffschichten mit mindestens einer vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehenden Zwischenschicht für die Erhöhung der Verschleißfestigkeit von Verschleißteilen, insbesondere von Schneidplatten aus Hartmetall, Keramik, Cermets oder Stahl, wobei die mehrlagigen Hartstoffschichten aus carbidischen, nitridischen und/oder oxidischen Verbindungen bestehen und chemisch oder physikalisch aus der Dampfphase abgeschieden werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehende Zwischenschicht vor der Abscheidung einer weiteren Hartstoffschicht in einem Gasgemisch aus H_2 mit 0,05 bis 2 Vol.-% $TiCl_4$ bei einer Temperatur von 800 bis 1370 K unter einem Druck von 300 bis 1500 HPa innerhalb einer Behandlungsdauer von 1 bis 25 Minuten und bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches im Reaktor von 0,3 bis 50 m/min behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die bevorzugten Bedingungen der Verfahrensführung eine Gasatmosphäre von H_2 mit 0,2 bis 0,6 Vol.-% $TiCl_4$, eine Temperatur zwischen 1100 bis 1340 K, ein Druck zwischen 900 und 1200 HPa, eine Behandlungsdauer von 3 bis 10 Minuten und eine Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor von 1 bis 15 m/sec. sind.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen dem Substrat und der vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehenden Zwischenschicht eine oder mehrere andere Hartstoffschichten vorhanden sind.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Behandlungsverfahren auch bei Aluminiumoxid-Deckschichten angewendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mehrlagigen Hartstoffschichten mit mindestens einer vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehenden Zwischenschicht für die Erhöhung der Verschleißfestigkeit von Verschleißteilen, insbesondere von Schneidplatten aus Hartmetall, Keramik, Cermets oder Stahl, wobei die mehrlagigen Hartstoffschichten aus carbidischen, nitridischen und/oder oxidischen Verbindungen bestehen und chemisch oder physikalisch aus der Dampfphase abgeschieden werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Werkzeuge und Verschleißteile aus Hartmetall, Cermets, Keramik oder Stahl für die Erhöhung der Verschleißfestigkeit mit Hartstoffschichten zu versehen. Hierzu wird in dem Bericht über das Symposium „Schneidstoffe“ vom 3./4. 11. 1988 in Hagen (BRD) (Reiter; Kolaska; S. 153–156) zusammengefaßt festgestellt, daß der Stand der Technik auf dem Gebiet der Hartstoffschichten für die Erhöhung der Verschleißfestigkeit im wesentlichen durch Einzel- und Mehrlagenschichten aus TiC , TiN , $TiCN$, Al_2O_3 und $AION$ charakterisiert ist. Es werden in Patentschriften wie DD-PS 259 003, DD-PS 263 544, DD-PS 208 482, DD-PS 224 882, DD-PS 224 339, DD-PS 131 827, DD-PS 243 512 und DE-OS 33 09 028 auch noch spezielle Hartstoffschichten aus Carbiden, Boriden, Nitriden, Siliciden der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und deren Mischphasen sowie Si_3N_4 , B_4C , ZrN , ZrO_2 für die Erhöhung der Verschleißfestigkeit vorgeschlagen. Wie aus DE-AS 29 17 348, DE-PS 30 39 775 und EP-A 74 759 hervorgeht, hat Al_2O_3 aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften als Schichtmaterial, insbesondere in der Kombination mit anderen Hartstoffen große Bedeutung für die Erhöhung der Verschleißfestigkeit, weil sich Al_2O_3 -Schichten durch eine hohe Widerstandsfestigkeit gegen die Verschleißfaktoren Oxidation, Diffusion und Abrasion auszeichnen. Bei der Herstellung von mehrlagigen Hartstoffschichten mit einer Aluminiumoxidschicht als Zwischenschicht und einer auf dieser abgeschiedenen Hartstoffschicht mit metallischer Bindung tritt der Nachteil auf, daß diese nur unzureichend auf der heteropolar gebundenen Aluminiumoxidschicht haftet. Die Ursachen für diese unzureichende Haftfestigkeit sind die hohen Grenzflächenspannungen und die sich dadurch ergebende schlechte Benetzbarkeit.

Ein weiteres Problem, das besonders bei Hartstoffschichten auftritt, die durch chemische Dampfphasenabscheidung (CVD) hergestellt worden sind, entsteht dadurch, daß neben der Aluminiumoxidabscheidung als Schicht durch eine unvermeidliche Volumenreaktion (homogene Gasphasenreaktion) pulverförmige Al_2O_3 -Partikel entstehen, die sich auf der Al_2O_3 -Schicht und auch im gesamten CVD-Reaktor ablagern, wodurch die Abscheidung einer weiteren Hartstoffschicht auf der Aluminiumoxidschicht erheblich gestört oder ganz unmöglich gemacht wird. Zur Vermeidung dieser nachteiligen Volumenreaktion wurde vorgeschlagen, den Beschichtungsvorgang bei niedrigerem Druck, niedriger Reaktionstemperatur und bei großem Temperaturgradienten zwischen der Gasphase und dem Substratkörper durchzuführen (Sladek, Journ. elektrochem. Soc. 118 [1971] 4, S. 654–665.) In der DD-PS 107 723 wird zur Vermeidung der Volumenreaktion ein spezieller CVD-Reaktor vorgeschlagen. Es wurde festgestellt, daß die vorgeschlagene Verfahrensmaßnahme und der spezielle CVD-Reaktor nicht geeignet sind, die nachteilige Volumenreaktion bei der Herstellung von vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehenden Schichten bzw. Zwischenschichten zu verhindern, so daß die auf diesen Schichten abgeschiedenen Zwischen- oder Deckschichten eine ungenügende Haftfestigkeit aufweisen.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die bekannten Verfahren zur Herstellung von mehrlagigen Hartstoffschichten mit mindestens einer vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehenden Zwischenschicht weiterzuentwickeln, um die Haftfestigkeit zwischen einer vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehenden Zwischenschicht und der auf dieser abgeschiedenen Hartstoffschicht zu erhöhen und um dadurch auch die Eigenschaften der betreffenden Hartstoffschicht, wie Verschleißfestigkeit, Schneidhaltigkeit, Oxidationsbeständigkeit und Abriebfestigkeit zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die bei der Herstellung von vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehenden Schichten oder Zwischenschichten bei der Dampfphasenabscheidung durch Volumenreaktion sich ablagernden Al_2O_3 -Partikel zu beseitigen und die Aluminiumoxidschicht in einen solchen Zustand zu versetzen, der auf dieser eine störungsfreie Abscheidung einer Hartstoffschicht ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehende Zwischenschicht vor der Abscheidung einer weiteren Hartstoffschicht in einem Gasgemisch aus H_2 mit 0,05 bis 2 Vol.-% TiCl_4 bei einer Temperatur von 800 bis 1370 K unter einem Druck von 300 bis 1500 HPa innerhalb einer Behandlungsdauer von 1 bis 25 Minuten und bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches im Reaktor von 0,3 bis 50 m/min behandelt wird.

Auf den Effekt der erfindungsgemäßen Behandlung wirkt es sich besonders gut aus, wenn die bevorzugten Bedingungen der Verfahrensführung eine Gasatmosphäre von H_2 mit 0,2 bis 0,6 Vol.-% TiCl_4 , eine Temperatur zwischen 100 bis 1340 K, ein Druck zwischen 900 und 1200 HPa, eine Behandlungsdauer von 3 bis 10 Minuten und eine Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor von 1 bis 15 m/sec. sind.

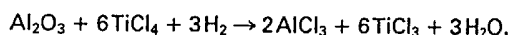
Zweckmäßig ist es auch, wenn zwischen dem Substrat und der vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehenden Zwischenschicht eine oder mehrere andere Hartstoffschichten vorhanden sind.

Neben dem bevorzugten Anwendungsgebiet des erfindungsgemäßen Verfahrens für Zwischenschichten aus Aluminiumoxid können auch Vorteile in der Verbesserung der Verschleißfestigkeit von Verschleißteilen dadurch erreicht werden, daß das Behandlungsverfahren auch bei Aluminiumoxid-Deckschichten angewendet wird.

Die Durchführung der erfindungsgemäßen Behandlung erfolgt in einem der bekannten CVD- oder PVD-Reaktoren, in dem auf dem betreffenden Substrat eine vollständig oder überwiegend aus Aluminiumoxid bestehende Zwischenschicht abgeschieden worden ist. Das Behandlungsverfahren sollte normalerweise in den Verfahrenszyklus einer Mehrfachbeschichtung einbezogen werden und in demselben Reaktor erfolgen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, das Behandlungsverfahren bei notwendiger Unterbrechung dieses Zyklus in einem gesonderten Reaktor durchzuführen.

Durch die Behandlung der Aluminiumoxidschicht mit dem TiCl_4/H_2 -Gemisch wird erreicht, daß die durch Volumenreaktion entstandenen pulverförmigen Aluminiumoxidpartikel restlos entfernt werden und die Oberfläche der Aluminiumoxidschicht in ihrer Sekundärstruktur so verändert wird, daß die nachfolgende Hartstoffschicht störungsfrei mit sehr hoher Haftfestigkeit aufwachsen kann.

Die beschriebene Wirkung wird aufgrund folgender Reaktion erzielt:



Die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Reaktionsprodukte sind bei den vorgegebenen Behandlungstemperaturen gasförmig und werden mit Wasserstoff und/oder Argon aus dem Reaktor gespült. Die restlose Entfernung der durch Volumenreaktion entstandenen pulverförmigen Al_2O_3 -Partikel resultiert daraus, daß diese eine sehr große spezifische Oberfläche aufweisen und entsprechend vorstehender Reaktionsgleichung bevorzugt abgebaut werden.

Die kompakte Al_2O_3 -Schicht wird in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur und -dauer aufgeraut, wodurch sich deren aktive Oberfläche vergrößert mit dem Ergebnis, daß eine nachfolgende Schicht durch eine innige Verzahnung eine wesentlich bessere Hartfestigkeit erzielt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Schichtkombinationen zeigen besonders auf Schneidplatten für die spanende Formung wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Ausführungsbeispiel 1

Wendeschnidplatten, bestehend aus 86% WC; 4,5% TaC; 2% TiC und 7,5% Co werden in einem CVD-Reaktor unter Inertgas auf 1340 K aufgeheizt. Danach werden diese bei einem Druck von 1050 HPa 60 Minuten in einer H_2 - TiCl_4 - C_6H_6 - C_7H_{16} -Atmosphäre behandelt, wodurch eine TiC-Grundsicht gebildet wird.

Danach wird der Reaktorraum mit H_2 gespült und ein Gasgemisch, bestehend aus Ar - H_2 - AlCl_3 - WCl_6 - CO_2 , eingestellt. Mit diesem Gasgemisch werden die Wendeschnidplatten 15 Minuten behandelt, wodurch eine Al_2O_3 -WC-Verbundschicht gebildet wird. Diese Al_2O_3 -WC-Verbundschicht wurde in einer H_2 - C_6H_6 -Atmosphäre während einer Zeit von 5 Minuten ausgekohlt. Anschließend wird der Reaktorraum mit H_2 gespült und ein Gasgemisch mit folgender Zusammensetzung eingestellt:

99,7 Vol.-% H_2O
0,3 Vol.-% TiCl_4 .

Die Wendeschnidplatten wurden bei einem Druck von 1050 HPa 10 Minuten bei 1340 K in dieser Atmosphäre behandelt. Nach

erneutem Spülen des Reaktorraumes mit H_2 wurden diese Wendeschneidplatten in einer H_2 - $TiCl_4$ - N_2 -Atmosphäre 5 Minuten beschichtet, wodurch eine TiN-Schicht gebildet wurde.

Die Abkühlung der so beschichteten Wendeschneidplatten erfolgte im Reaktor unter Stickstoffatmosphäre.

Die Wendeschneidplatten wiesen im Schichtaufbau eine ca. $6\ \mu m$ starke TiC-Grundsicht, eine ca. $2\ \mu m$ starke Al_2O_3 -WC-Verbandschicht und eine ca. $1\ \mu m$ starke TiN-Deckschicht auf. Der Gebrauchswert wurde an einem Drehtest ermittelt, der hohe Anforderungen an Oxidations-, Difusions- und Abriebfestigkeit stellt:

Werkstoff: 100Cr6

Schnittgeschwindigkeit: $v = 160\ m\ min^{-1}$

Vorschub: $s = 0,4\ mm\ U^{-1}$

Spantiefe: $a = 3\ mm$

Verwendete Wendeschneidplatte: SNMM 150412-340

Kriterium Freiflächenverschleiß: $B = 0,5\ mm$

Standzeit:

Konventionell mit TiC, Al_2O_3 /WC und TiN beschichtete Wendeschneidplatte: 60 min

Erfindungsgemäß beschichtete Wendeschneidplatte: 98 min

Ausführungsbeispiel 2

Wendeschneidplatten, bestehend aus 93% WC, 1% TaC und 6% Co werden in einem Reaktor unter Inertgas auf 1340K aufgeheizt und dann 30 Minuten in einer H_2 - $TiCl_4$ - C_6H_6 - C_7H_8 -Atmosphäre bei einem Druck von 105KPa behandelt, wodurch eine TiC-Grundsicht gebildet wird. Als zweiter Verfahrensschritt wurde der Reaktorraum mit H_2 gespült und ein Gasgemisch eingestellt, welches aus Ar - H_2 - CO_2 - $AlCl_3$ besteht. Die Behandlung mit dem Gasgemisch wird 10 Minuten durchgeführt, wodurch sich eine Al_2O_3 -Schicht und in geringem Umfang durch Volumenreaktion pulverförmige Al_2O_3 -Partikel abscheiden. Danach wurde als 3. Verfahrensschritt der Reaktorraum mit Wasserstoff gespült und ein Gasgemisch mit folgender Zusammensetzung eingestellt:

99,5 Vol.-% H_2

0,5 Vol.-% $TiCl_4$.

Die Wendeschneidplatten wurden bei einem Druck von 1050HPa 5 Minuten bei 1340K in dieser Atmosphäre behandelt. Nach erneutem Spülen mit H_2 wurden diese Wendeschneidplatten im 4. Behandlungsschritt 5 Minuten einer H_2 - $TiCl_4$ - C_6H_6 - N_2 -Atmosphäre ausgesetzt, wobei eine TiCN-Schicht gebildet wurde.

Der 2. bis 4. Behandlungsschritt wurde anschließend zweimal wiederholt und dann unter Argon abgekühlt.

Die Wendeschneidplatten wiesen im Schichtaufbau eine ca. $4\ \mu m$ starke TiC-Grundsicht auf, auf der sich im Wechsel Al_2O_3 - und TiCN-Schichten mit je einer Schichtdicke von ca. $1\ \mu m$ befanden.

Der Gebrauchswert wurde gegenüber einer handelsüblichen Hartmetallplatte ermittelt, die den gleichen Schichtaufbau aufwies, bei der jedoch keine Behandlung der Al_2O_3 -Schicht durchgeführt wurde.

Werkstoff: GGL20

Schnittgeschwindigkeit: $v = 180\ m\ min^{-1}$

Vorschub: $s = 0,5\ mm\ U^{-1}$

Spantiefe: $a = 5\ mm$

Verwendete Wendeschneidplatte: SNMM 190616-350

Kriterium Freiflächenverschleiß: $B = 0,8\ mm$

Standzeit Vergleichswendeplatte: 59 min

Erfindungsgemäß beschichtete Wendeschneidplatte: 72 min.