



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 628 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 16/30
C 23 C 30/00
C 23 C 28/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 23 C / 333 804 1 (22) 23. 10. 89 (44) 04. 04. 91

- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE
(72) Leonhardt, Albrecht, Dr. rer. nat.; Seidler, Manfred, Dr. rer. nat.; Wolf, Erich, Prof. Dr. sc. nat.; Schönherr, Manfred, Dr.-Ing.; Zetzsche, Annemarie; Mai, Hermann, Dr. sc. nat., DE
(73) Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstoffforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Helmholtzstraße 20, O - 8027 Dresden, DE
(74) siehe (73)
-

(54) Verschleißfester Überzug und Verfahren zu seiner Herstellung

(55) verschleißfester Überzug; Verschleißteile; Hartmetalle; Schneidwerkzeuge; alternierende Einzelschichten; Gesamtschichtdicke; unterschiedliche Zusammensetzung; Gasphasenabscheidung; Schichtkombination; Abscheideparameter

(57) Die Erfindung betrifft einen verschleißfesten Überzug und Verfahren zu seiner Herstellung. Objekte, auf die sich die Erfindung bezieht, sind Werkzeuge und Verschleißteile aus Metallen, Hartmetallen und keramischen Werkstoffen. Ihre Anwendung ist besonders zweckmäßig bei Schneidwerkzeugen für die spanende Formgebung. Erfindungsgemäß besteht der Überzug aus einer Folge von alternierenden Einzelschichten mit einer Einzelschichtdicke von 0,2 bis 1 µm und einer Gesamtschichtdicke zwischen 2 und 50 µm, wobei benachbarte Einzelschichten eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen, und wird hergestellt durch Gasphasenabscheidung, indem die Ausgangsgasmischung mit einem Verhältnis der Stoffmengenanteile von V zu Ti im Bereich von 0,006 bis 0,03 während des gesamten Abscheideprozesses der Schichtkombination mit unveränderter Zusammensetzung sowie unveränderten Abscheideparametern kontinuierlich durchgeführt wird.

Patentansprüche:

1. Verschleißfester Überzug auf metallischer, hartmetallischer oder keramischer Unterlage, insbesondere für Schneidwerkzeuge und Verschleißteile, aus Titan-Vanadium-Carbiden, -Nitriden, -Oxycarbiden, -Oxinitriden, -Carbonitriden oder -Oxycarbonitriden, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Überzug aus einer Folge von alternierenden Einzelschichten mit einer Einzelschichtdicke von 0,2 bis 1 µm besteht, die Gesamtschichtdicke zwischen 2 und 50 µm liegt und benachbarte Einzelschichten eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen.
2. Verschleißfester Überzug nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß benachbarte Einzelschichten sich im Titan/Vanadium-Verhältnis um 10% unterscheiden.
3. Verfahren zur Herstellung eines verschleißfesten Überzuges auf metallischer, hartmetallischer oder keramischer Unterlage, insbesondere für Schneidwerkzeuge und Verschleißteile, aus Titan-Vanadium-Carbiden, -Nitriden, -Oxycarbiden, -Oxinitriden, -Carbonitriden oder -Oxycarbonitriden, der aus einer Folge von alternierenden Einzelschichten mit einer Einzelschichtdicke von 0,2 µm bis 1 µm besteht, dessen Gesamtschichtdicke zwischen 2 µm und 50 µm liegt und bei dem benachbarte Einzelschichten eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen, mittels $TiCl_4$, H_2 , einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen, N_2 und/oder NH_3 und VCl_4 oder $VOCl_3$ im Temperaturbereich von 800°C bis 1200°C durch Abscheidung aus der Gasphase, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ausgangsgasmischung mit einem Verhältnis der Stoffmengenanteile von V zu Ti im Bereich von 0,006 bis 0,03 während des gesamten Abscheideprozesses der Schichtkombination mit unveränderter Zusammensetzung sowie unveränderten Abscheidparametern kontinuierlich zugeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf den Verschleißschutz von Werkzeugen und Verschleißteilen aus Metallen, keramischen Werkstoffen und Hartmetallen. Ihre Anwendung ist bei allen Werkzeugen und Verschleißteilen möglich, jedoch bei Schneidwerkzeugen aus Hartmetall für die spanende Formgebung besonders geeignet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Werkzeuge und Verschleißteile durch Gasphasenabscheidung mit verschleißhemmenden mehrlagigen Hartstoffschichten unterschiedlicher Zusammensetzung (Schichtkombination aus Carbiden, Oxiden, Nitriden, Karbonitriden, Oxikarbiden, Oxinitriden oder Oxycarbonitriden der Metalle Al und Ti) zu versehen (DE-OS 2253745, DE-OS 2525185). Der Nachteil der so beschichteten Teile besteht darin, daß es aufgrund der zu geringen Haftfestigkeit der Schichten zum Verbundkörper zu einer Verringerung der Verschleißfestigkeit kommt. Dieser Mangel wird nach der DE-AS 291 7348 durch Aufbringen einer Hartstoffschicht aus sehr vielen (30 bis ca. 750) dünnen Einzelschichten mit einer Dicke von jeweils 0,02 bis 0,1 µm vermindert. Das wird realisiert durch eine entsprechend der jeweilig abzuschcheidenden Einzelschicht ständig wechselnde Ausgangsgasmischung.

Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht im hohen technologischen Aufwand und langen Beschichtungszeiten. Ursache dafür sind die zur Schichtherstellung notwendigen sehr kleinen Schichtwachstumsgeschwindigkeiten, die nur im Unterdruckverfahren aufgrund des geringen Stoffangebotes pro Zeiteinheit technisch realisiert werden können. Ein Mangel dieser Schichten besteht in der verminderten mechanischen Festigkeit durch auftretende epitaktische Verwachsungen und Stengelkristalle. Die Ursache, die zum Auftreten von epitaktischen Verwachsungen und Stengelkristallen führt, ist in den sehr kleinen Schichtwachstumsraten zu suchen, die jedoch zur Herstellung dieser Schichten notwendig sind.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Erhöhung der Verschleißfestigkeit der beschichteten Verbundkörper, Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Schichten und in der Absenkung des technologischen Aufwandes bei der Schichtherstellung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen verschleißfesten Überzug anzugeben, der eine hohe Haftfestigkeit zum Verbundkörper aufweist und bei dem keine epitaktischen Verwachsungen und Stengelkristalle auftreten sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung vorzuschlagen, das mit hohen Schichtwachstumsgeschwindigkeiten und im Normaldruckverfahren durchführbar ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Überzug, bestehend aus Titan-Vanadium-Carbiden, -Nitriden, -Oxycarbiden, -Oxinitriden, -Carbonitriden oder -Oxycarbonitriden, aus einer Folge von alternierenden Einzelschichten mit einer Einzelschichtdicke von 0,2 bis 1 µm besteht, die Gesamtschichtdicke zwischen 2 und 50 µm liegt und benachbarte Einzelschichten eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen. Vorteilhaft ist es, wenn sich die benachbarten Einzelschichten im Titan/Vanadium-Verhältnis mindestens um 10% unterscheiden.

Hergestellt wird dieser Überzug mittels $TiCl_4$, H_2 , einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen, N_2 und/oder NH_3 und VCl_4 oder $VOCl_3$ im Temperaturbereich von 800–1200°C durch Abscheidung aus der Gasphase.

Erfindungsgemäß wird die Ausgangsgasmischung mit einem Verhältnis der Stoffmengenanteile von V zu Ti im Bereich von 0,006 bis 0,03 während des gesamten Abscheideprozesses der Schichtkombination mit unveränderter Zusammensetzung sowie unveränderten Abscheideparametern kontinuierlich zugeführt.

Es wurde überraschend gefunden, daß in dem angegebenen Konzentrationsbereich trotz Konstanthalten dieser Ausgangsgasmischung und der Abscheidungstemperatur ein Überzug entsteht, der aus einer Folge alternierender Einzelschichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung entsteht, was auf einen oszillierenden Abscheidungsmechanismus schließen läßt. Das Konstanthalten der Verfahrensparameter hat den Vorteil, daß eine hohe Reproduzierbarkeit der Abscheidung garantiert ist, da Störungen des Wachstumsprozesses, die u. a. bei Änderung der Verfahrensparameter an den Wachstumsfronten auftreten, entfallen. Vorteilhaft ist auch, daß das Abscheidungsverfahren in jeder Normaldruck-CVD-Anlage ohne zusätzlichen technologischen Aufwand realisiert werden kann.

Scratch-Tests dieser oben erwähnten Hartstoffschichten auf Hartmetallen ergaben sehr hohe Haftfestigkeiten (kritische Last $L_c > 100 N$), Delaminationen konnten nicht beobachtet werden. Darüberhinaus haben Biegebruchuntersuchungen gezeigt, daß die Biegebruchfestigkeit der Hartmetalle durch die Beschichtung mit diesen Überzügen nur geringfügig vermindert wird. Dadurch zeigen auf diese Art beschichtete Hartmetallwerkzeuge eine hohe Stabilität, insbesondere bei schwerem und unterbrochenem Schnitt und können vorteilhaft für Schneidwerkzeuge für die Dreh- und Fräsbearbeitung von Eisenwerkstoffen eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

1. Hartmetallwendschneidplatten werden in einen CVD-Reaktor eingebracht und unter Argon auf 1050°C erwärmt. Dann wird bei Normaldruck in den Reaktor eine Gasmischung der Zusammensetzung 4,5 Stoffmengenanteile $TiCl_4$, 2,2 Stoffmengenanteile C_6H_6 , 0,2 Stoffmengenanteile $n-C_7H_{16}$, 0,1 Stoffmengenanteile $VOCl_3$ und Rest H_2 eingeleitet. Nach einer Beschichtungszeit von 35 min hat sich eine 30 µm dicke, festhaftende Hartstoffschicht, die aus (Ti, V)oxycarbiden unterschiedlicher Zusammensetzung besteht, gebildet. Nach einer Ätzung in einer konzentrierten HNO_3 -Lösung besitzt die Schicht folgendes Aussehen. Es zeigen sich etwa 90 Einzelschichten mit einer mittleren Schichtdicke von 0,3 µm. Augenspektroskopische Untersuchungen ergaben, daß die Konzentrationen von Titan und Vanadium ein gegenläufiges Verhalten zeigen und zwischen 8 und 23 Stoffmengenanteilen (Vanadium) bzw. 26 und 42 Stoffmengenanteilen (Titan) alternieren. Die Sauerstoffkonzentration korreliert mit Vanadium, die Kohlenstoffkonzentration mit Titan.

2. Auf eine Wendschneidplatte der Zusammensetzung 68,3 Massenanteile WC, 16,8 Massenanteile TiC, 7,9 Massenanteile TaC/NbC und 7 Massenanteile Co wird nach dem CVD-Verfahren bei Normaldruck eine 10 µm dicke Titan-Vanadiumoxycarbonitridschicht mit einer Gasmischung der Zusammensetzung 4,2 Stoffmengenanteile $TiCl_4$, 2,1 Stoffmengenanteile C_6H_6 , 0,2 Stoffmengenanteile $n-C_7H_{16}$, 0,1 Stoffmengenanteile $VOCl_3$, 6,2 Stoffmengenanteile N_2 und Rest H_2 aufgebracht. Der Aufbau dieser Hartstoffschicht ist analog dem 1. Ausführungsbeispiel. Schneidversuche mit dieser beschichteten Wendschneidplatte mit X8CrNiTi 1810 als Gegenwerkstoff zeigen bei $v = 140 m/min$, $s = 0,4 mm/U$ und $a = 2 mm$ (M10-Bereich eine Verschleißmarkenbreite $VB = 0,15 mm$ nach 40 min Schnittzeit. Eine vergleichbare TiC_xN_y -Schicht, ohne $VOCl_3$ -Zusatz hergestellt, zeigte diese Verschleißmarkenbreite bereits nach 25 min Schnittzeit.

3. Auf eine Wendschneidplatte, bestehend aus WC/Co mit 6 Massenanteilen Co, wird eine TiC_x -Hartstoffschicht auf bekannte Art und Weise nach dem CVD-Verfahren aufgebracht. Dabei wird jeweils nach 90 sec Beschichtungszeit für 90 sec der Gasmischung 0,1 Stoffmengenanteile $VOCl_3$ zugegeben. Nach 13 min Beschichtungszeit ist eine 12 µm dicke festhaftende Hartstoffschicht entstanden. Sie besteht aus 9 Einzelschichten, wobei jede zweite Einzelschicht aus in der Zusammensetzung alternierenden Titan-Vanadium-Oxycarbiden aufgebaut ist. Schneidversuche mit dieser erfindungsgemäßen Schicht mit GGL 25 als Gegenwerkstoff zeigen bei $v = 200 m/min$, $s = 0,3 mm/U$ und $a = 2 mm$ gegenüber einer Wendschneidplatte gleicher Zusammensetzung und einer TiC-Monoschicht eine 50% höhere Verschleißfestigkeit.