

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 476/2007**

(51) Int. Cl.⁸: **C23C 16/34** (2006.01)

(22) Anmeldetag: **27.03.2007**

(43) Veröffentlicht am: **15.09.2008**

(73) Patentinhaber:

BOEHLERIT GMBH & CO.KG.
A-8605 KAPFENBERG (AT)

(72) Erfinder:

KÖPF ARNO DR.
KAPFENBERG (AT)
JIANG XIN DR.
SIEGEN (DE)
FEISTRITZER STEFAN DR.
GRAZ (AT)

(54) **HARTMETALLKÖRPER MIT EINER BESCHICHTUNG AUS KUBISCHEM BORNITRID**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Hartmetallkörpers mit einer Beschichtung oder Beschichtungslage aus zumindest überwiegend kubischem Bornitrid. Um eine gut haftende Schicht mit überwiegendem Anteil an kubischem Bornitrid und geringen Schichtspannungen zu erreichen, ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass das Verfahren folgende Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen eines Hartmetallkörpers enthaltend etwa gleichmäßig verteilt Hartstoff mit Wolframcarbid und zumindest einem Carbid, Nitrid und/oder Carbonitrid eines oder mehrerer zusätzlicher Metalle ausgewählt aus den Gruppen IV B, V B und VI B des Periodensystems der Elemente sowie Eisen und/oder Nickel und/oder Cobalt als Bindemetall(e), wobei ein Hartstoffanteil mehr als 60 Gewichtsprozent beträgt,
- b) Behandeln des Hartmetallkörpers, um an einer mit Bornitrid zu beschichtenden Oberfläche des Hartmetallkörpers eine Zone zu erhalten, die ein Carbonitrid, Nitrid, Bornitrid, Borcarbid und/oder Borcarbonitrid der zusätzlichen Metalle als Hauptbestandteil(e) enthält,
- c) Aufbringen von Keimen aus Diamant und/oder kubischem Bornitrid auf die in Schritt b) erhaltene Zone,
- d) Abscheiden einer Bornitridschicht auf der bekeimten Zone.



Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Hartmetallkörpers mit einer Beschichtung oder Beschichtungslage aus zumindest überwiegend kubischem Bornitrid.

- 5 Um eine gut haftende Schicht mit überwiegendem Anteil an kubischem Bornitrid und geringen Schichtspannungen zu erreichen, ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass das Verfahren folgende Schritte umfasst:
- a) Bereitstellen eines Hartmetallkörpers enthaltend etwa gleichmäßig verteilt Hartstoff mit Wolframcarbid und zumindest einem Carbid, Nitrid und/oder Carbonitrid eines oder
 - 10 mehrerer zusätzlicher Metalle ausgewählt aus den Gruppen IV B, V B und VI B des Periodensystems der Elemente sowie Eisen und/oder Nickel und/oder Cobalt als Bindemetall(e), wobei ein Hartstoffanteil mehr als 60 Gewichtsprozent beträgt,
 - b) Behandeln des Hartmetallkörpers, um an einer mit Bornitrid zu beschichtenden Oberfläche des Hartmetallkörpers eine Zone zu erhalten, die ein Carbonitrid, Nitrid,
 - 15 Bornitrid, Borcarbid und/oder Borcarbonitrid der zusätzlichen Metalle als Hauptbestandteil(e) enthält,
 - c) Aufbringen von Keimen aus Diamant und/oder kubischem Bornitrid auf die in Schritt b) erhaltene Zone,
 - d) Abscheiden einer Bornitridschicht auf der bekeimten Zone.

20

Fig. 4



Hartmetallkörper mit einer Beschichtung aus kubischem Bornitrid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Hartmetallkörpers mit einer Beschichtung oder Beschichtungslage aus zumindest überwiegend kubischem Bornitrid.

5

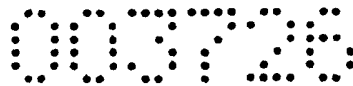
Des Weiteren betrifft die Erfindung einen Hartmetallkörper, insbesondere Schneidplatte oder Schneidwerkzeug, welcher Hartmetallkörper Hartstoff mit Wolframcarbid und zumindest einem Carbid, Nitrid und/oder Carbonitrid eines oder mehrerer zusätzlicher

10 Elemente sowie Eisen und/oder Nickel und/oder Cobalt als Bindemetall(e) enthält, wobei ein Hartstoffanteil mehr als 60 Gewichtsprozent beträgt, und welcher Hartmetallkörper eine Beschichtung bzw. Beschichtungslage aus Bornitrid umfasst.

Es ist bekannt, Werkzeuge aus einem Hartmetall, welches Hartstoffe wie Wolframcarbid
15 und ein Bindemetall wie Cobalt, Nickel und/oder Eisen enthält, mit Beschichtungen aus Diamant zu versehen, um eine Verschleißfestigkeit der Werkzeuge zu erhöhen.

Diamantbeschichtete Schneidplatten oder Schneidwerkzeuge aus Hartmetall verschleifen im Einsatz deutlich langsamer als unbeschichtete. Allerdings können solche
20 Schneidplatten bzw. Schneidwerkzeuge nicht zur spanenden Bearbeitung von Stahl oder anderen hoch eisenhaltigen Werkstoffen eingesetzt werden, da bei den hohen lokalen Werkzeugtemperaturen, welche beispielsweise bei einem Drehen erreicht werden, Kohlenstoff der Diamantbeschichtung mit Stahl bzw. einem eisenhaltigen Werkstoff reagieren kann.

25 Es besteht daher ein erhebliches Interesse an einer Herstellung von Beschichtungen aus kubischem Bornitrid auf Hartmetallkörpern, beispielsweise Schneidplatten. Da auch kubisches Bornitrid äußerst hart und verschleißfest ist, darüber hinaus aber auch bei erhöhten Temperaturen nicht mit Werkstoffen aus Eisenbasislegierungen reagiert, könnten dadurch lang einsatzfähige Werkzeuge für eine spanende Bearbeitung von
30 Eisenwerkstoffen geschaffen werden. Diesem in der Theorie überzeugenden Konzept stehen in der Praxis allerdings mehrere Kriterien entgegen, die erfüllt sein sollen; andernfalls können die gewünschten Effekte nicht erreicht werden. Als erstes Kriterium ist zu nennen, dass die abgeschiedene Schicht aus Bornitrid am Untergrund bzw. Substrat, vorzugsweise direkt am Hartmetall, möglichst gut haften soll, um sich beim Einsatz der



Schneidplatte bzw. des Schneidwerkzeuges nicht abzulösen. Als zweites Kriterium ist zu nennen, dass die abgeschiedene Schicht möglichst dick bzw. mit möglichst großer Stärke ausgebildet sein soll, damit im Einsatz der Schneidplatte bzw. des Schneidwerkzeuges die Vorteile der hochharten Beschichtung möglichst lange wirksam sind. Ein weiteres

- 5 Kriterium ist schließlich, dass die abgeschiedene Bornitridschicht einen möglichst großen Anteil an kubischem Bornitrid aufweisen soll. Ähnlich wie im Fall des Kohlenstoffs bzw. Diamant/Grafit ist auch bei Bornitrid die Ausbildung verschiedener polymorpher Modifikationen wie hexagonales Bornitrid und kubisches Bornitrid möglich. Während das kubische Bornitrid hochhart ist, ist das hexagonale Bornitrid ähnlich wie Grafit weich und
- 10 daher bei Anwendungen, für welche eine hohe Verschleißfestigkeit gefordert wird, nicht erwünscht.

Es wurde schon versucht, die vorstehenden Kriterien zu erfüllen bzw. die damit verbundenen Probleme zu bewältigen, indem auf Hartmetallkörper zuerst

- 15 Diamantschichten und auf diese wiederum Schichten aus Bornitrid aufgebracht wurden. Bei dieser Vorgehensweise soll die Diamantschicht die Ausbildung einer Schicht aus kubischem Bornitrid fördern. Allerdings, so wurde festgestellt, können auch bei diesem Verfahren erhebliche Anteile an hexagonalem Bornitrid gebildet werden, was unerwünscht ist. Nachteilig ist auch, dass das Verfahren aufwändig ist, da vorab eine Diamantschicht
- 20 aufzubringen ist, deren Herstellung ebenfalls problembehaftet ist. Weil auch Diamantschichten grundsätzlich eine schlechte Haftung auf Hartmetall aufweisen, wird dadurch das Problem der Anbindung an das Substrat und damit der Haftung letztlich nur auf die Diamantschicht verschoben und nicht gelöst. Dabei ist weiter auch zu berücksichtigen, dass bei der Zwischenschicht aus Diamant, die unmittelbar auf einem
- 25 Hartmetallkörper abgeschieden ist, große Schichtspannungen auftreten können, da diese Zwischenschicht wenig kompatibel mit dem Substrat aus Hartmetall ist. Diese Schichtspannungen am Übergang Hartmetall/Diamant bzw. in der Diamantschicht selbst können sich bis in die Bornitridschicht fortpflanzen.

- 30 Vom Stand der Technik ausgehend setzt sich die Erfindung das Ziel, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit welchem ein Hartmetallkörper mit einer Beschichtung oder Beschichtungslage aus zumindest überwiegend kubischem Bornitrid herstellbar ist, wobei die Bornitridschicht gut haftet und Schichtspannungen verringert sind.



Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, einen Hartmetallkörper der eingangs genannten Art anzugeben, bei welchem die Bornitridschicht gut haftet und geringe Schichtspannungen gegeben sind.

- 5 Das verfahrensmäßige Ziel der Erfindung wird dadurch erreicht, dass bei einem Verfahren der eingangs genannten Art folgende Schritte vorgesehen sind:
- a) Bereitstellen eines Hartmetallkörpers enthaltend etwa gleichmäßig verteilt Hartstoff mit Wolframcarbid und zumindest einem Carbid, Nitrid und/oder Carbonitrid eines oder mehrerer zusätzlicher Metalle ausgewählt aus den Gruppen IV B, V B und VI B des
 - 10 Periodensystems der Elemente sowie Eisen und/oder Nickel und/oder Cobalt als Bindemetall(e), wobei ein Hartstoffanteil mehr als 60 Gewichtsprozent beträgt,
 - b) Behandeln des Hartmetallkörpers, um an einer mit Bornitrid zu beschichtenden Oberfläche des Hartmetallkörpers eine Zone zu erhalten, die ein Carbonitrid, Nitrid, Bornitrid, Borcarbid und/oder Borcarbonitrid der zusätzlichen Metalle als
 - 15 Hauptbestandteil(e) enthält,
 - c) Aufbringen von Keimen aus Diamant und/oder kubischem Bornitrid auf die in Schritt b) erhaltene Zone,
 - d) Abscheiden einer Bornitridschicht auf der bekeimten Zone.
- 20 Die mit der Erfindung erzielten Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, dass durch das vorgesehene Schaffen einer Oberfläche des Hartmetallkörpers mit einer Zone, die aus einem Carbonitrid, Nitrid, Bornitrid, Borcarbid und/oder Borcarbonitrid des neben Wolfram zusätzlichen Metalls bzw. der zusätzlichen Metalle als Hauptbestandteil(e) gebildet ist oder gegebenenfalls daraus besteht, optimale Bedingungen für das nachfolgende
- 25 Abscheiden einer gut haftenden Bornitridschicht erreicht werden, wobei Schichtspannungen am Übergang Zone/Bornitridschicht sowie vermutlich in der Bornitridschicht selbst gering gehalten werden können. Daneben ist es auch wesentlich, dass eine Bekeimung der Zone der erwähnten Zusammensetzung erfolgt. Wie nämlich Versuche gezeigt haben, führen weder die alleinige Ausbildung bzw. Bereitstellung einer
- 30 Zone mit der erwähnten Zusammensetzung noch das Bekeimen alleine zum Wachstum einer gewünschten Bornitridschicht mit zumindest überwiegend kubischer Kristallstruktur.

Wenngleich die erwähnte Zone, beispielsweise mit Titancarbonitrid, Titannitrid, Titanbornitrid, Titanborcarbid und/oder Titanborcarbonitrid als Hauptbestandteil(en), auf

verschiedene Art geschaffen werden kann, zum Beispiel auch durch Abscheiden einer Zwischenlage auf dem Hartmetallkörper aus der Gasphase mittels Hochtemperatur-CVD (chemical vapor deposition) bei mehr als 900 °C, so hat es sich doch als besonders zweckmäßig erwiesen, wenn der Hartmetallkörper neben Wolframcarbid 1

- 5 Gewichtsprozent bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent, Metallcarbid, Metallnitrid und/oder Metallcarbonitrid eines oder mehrerer Metalle ausgewählt aus den Gruppen IV B, V B und VI B des Periodensystems der Elemente als Hartstoffe enthält und in Schritt b) die Zone durch Sintern des Hartmetallkörpers in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von größer 1100 °C, 10 vorzugsweise 1250 °C bis 1400 °C, erstellt wird. Durch diese Maßnahme wird im bzw. am Hartmetallkörper eine Randzone ausgebildet, welche reich an Metallcarbonitrid bzw. Metallnitrid ist. Es besteht Grund für die Annahme, dass wegen einer Affinität der vorgesehenen zusätzlichen Metalle aus den Gruppen IV B, V B und VI B (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo) zu Stickstoff und des herrschenden Stickstoffpartialdruckes beim Sintern eine 15 Diffusion der Metalle zum Rand des Hartmetallkörpers hin eintritt, die letztlich in einer mit Metallcarbonitrid bzw. Metallnitrid angereicherten Randzone resultiert. Wie sich gezeigt hat, eignet sich eine solche Zone auf Grund einer Rauheit der Oberfläche besonders vorzüglich zur unmittelbaren Abscheidung einer Bornitridschicht, welche zumindest überwiegend aus kubischem Bornitrid besteht, auf einem Hartmetallkörper.

20

- In diesem Zusammenhang stehen zwei Möglichkeiten offen: Zum einen kann der Hartmetallkörper bzw. die Schneidplatte in einem ersten Schritt bei ca. 1300 °C bis 1500 °C mit einer gewünschten Endkontur aus den Ausgangsmaterialien gesintert werden, danach auf Raumtemperatur abgekühlt werden und anschließend in einem getrennten 25 Arbeitsschritt auf die Nachsintertemperatur gebracht werden. Ebenso ist es aber möglich, und bevorzugt, den Nachsinterprozess unmittelbar anschließend an ein formgebendes Sintern des Hartmetallkörpers vorzunehmen. In diesem Fall wird der Hartmetallkörper zuerst in Schritt a) durch Sintern hergestellt, unmittelbar anschließend die Temperatur abgesenkt und Schritt b) bei einer niedrigeren Temperatur von 1250 °C bis 1400 °C 30 durchgeführt. Dies bringt den Vorteil einer Energieersparnis, da die Ausbildung einer geeigneten Randzone in einem Schritt mit der Herstellung des Schneidwerkzeuges an sich erfolgen kann.

Obwohl auch bei Abscheidung mittels Hochtemperatur-CVD-Verfahrens Schichten mit hoher Oberflächenrauheit herstellbar sind, ist eine Einstellung einer Randzone durch Sintern von Vorteil. Die durch Sintern erstellte Zone weist eine noch höhere Oberflächenrauheit auf und bietet in der Folge für die abzuscheidende Bornitridschicht

5 eine Oberfläche mit mechanischen Verankerungsmöglichkeiten. Dies ist wichtig, weil eine chemische Anbindung von Bornitrid bei den gegebenen Hartmetallzusammensetzungen kaum oder nicht möglich ist. Darüber hinaus ist die Einstellung einer derartigen Zone auch insofern von Vorteil, als dass Cobalt, welches als Bindemetall vorgesehen sein kann, überaus leicht mit Bor reagiert und so beim Beschichtungsvorgang Bor binden kann, was

10 nicht der Fall ist, wenn eine entsprechende Randzone vorgesehen ist, die als Barriere dient. Eine besonders vorteilhafte Randzone lässt sich einstellen, wenn das Metallcarbid, Metallnitrid und/oder Metallcarbonitrid des in Schritt a) bereitgestellten Hartmetallkörpers mit Titan und/oder Tantal als Metall gebildet ist.

15 Um diese Vorteile möglichst wirkungsvoll zur Geltung zu bringen, kann vorgesehen sein, dass die Zone mit einer Dicke von 1 µm bis 15 µm, vorzugsweise 3 µm bis 10 µm, erstellt wird.

Sofern Zonen aus Metallborcarbonitrid bzw. Metallbornitrid geschaffen werden sollen,

20 kann es empfehlenswert sein, dass der Hartmetallkörper zuerst in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von größer 1100 °C und anschließend in einer Bortrichlorid enthaltenen Atmosphäre bei einer Temperatur von größer 950 °C gesintert wird. Der Grund hierfür liegt darin, dass Bor äußerst leicht diffundiert und es daher zweckmäßig ist, den Hartmetallkörper zuerst einer Stickstoffbehandlung zu unterziehen,

25 ehe eine weitere diffusionsgesteuerte Änderung der Zusammensetzung bzw. des Gefüges mit Bor erfolgt.

Hinsichtlich der aufzubringenden Keime, die wie bereits erwähnt erforderlich sind, hat es sich bewährt, wenn diese eine durchschnittliche Partikelgröße von 0,1 µm bis 1,0 µm

30 aufweisen. Bezüglich der Bekeimung ist festzuhalten, dass sowohl Keime aus Diamant als auch solche aus kubischem Bornitrid geeignet sind, wenngleich solche aus kubischem Bornitrid bevorzugt sein können.

Zweckmäßig ist es, die Keime mittels einer Suspension aufzubringen. In diesem Fall werden die Keime in einer inerten Flüssigkeit, beispielsweise Wasser oder Alkohol, aufgeschlämmt, auf das Substrat, beispielsweise eine Schneidplatte, aufgebracht und die Suspension eintrocknen gelassen. Danach erfolgt dann ein Beschichten des bekeimten

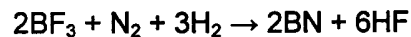
5 Substrates mit einer Bornitridlage.

Das Beschichten selbst kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, wird jedoch bevorzugt durch Abscheiden einer Bornitridschicht bzw. -lage aus der Gasphase durchgeführt. Diesbezüglich hat sich insbesondere das so genannte PA-CVD-Verfahren (plasma

10 assisted chemical vapor deposition) bewährt.

Um eine Verschleißfestigkeit über möglichst lange Zeiträume sicherzustellen, wird die Bornitridschicht mit einer Schichtdicke von mehr als 3 µm abgeschieden. Bei Abscheiden der Bornitridschicht aus der Gasphase wird bevorzugt ein Gemisch eingesetzt, welches

15 Bortrifluorid, Stickstoff und Wasserstoff enthält. Stickstoff und Bortrifluorid sind dabei zur Bildung von Bornitrid erforderlich. Wasserstoff ist vorgesehen, um entsprechend der Reaktionsgleichung

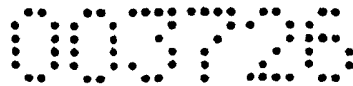


das Gleichgewicht zu Gunsten des Bornitrids zu verschieben. Wie gefunden wurde, kann dabei die Menge bzw. der Anteil an kubischem Bornitrid in der abgeschiedenen Bornitridschicht bzw. -lage optimiert werden, wenn ein molares Verhältnis von Wasserstoff zu Bortrifluorid 1,5 bis 2,5, vorzugsweise 1,75 bis 2,15, beträgt. Ein Einsatz

25 von Bortrifluorid als Borquelle ist auch insofern zweckmäßig, als dass Bortrifluorid bzw. daraus gebildete Radikale allfällig während dem Beschichten gebildetes hexagonales Bornitrid wegätzen.

Damit sich die abzuscheidende kubische Bornitridschicht, welche sich auf den ursprünglich abgeschiedenen (Primär-) Keimen bildet, über die gewünschte Schichtdicke weiter mit kubischer Kristallstruktur ausbilden kann, ist es empfehlenswert, den Hartmetallkörper beim Beschichten mit Bornitrid auf einer negativen Spannung zu halten und diesen mit Ionen zu beschießen. Wie gefunden wurde, führt diese Maßnahme dazu, dass im Laufe des Beschichtungsverfahrens, nachdem sich an den aufgebrachten

30



Primärkeimen bereits eine kubische Bornitridschicht gebildet hat, weiterhin Keime (so genannte Sekundärkeime) kubischen Bornitrids gebildet werden, sodass eine Ausbildung von hexagonalem Bornitrid über die gesamte Schichtdicke weitestgehend vermieden wird.

- 5 Das weitere Ziel der Erfindung wird bei einem Hartmetallkörper der eingangs genannten Art erreicht, wenn der Hartmetallkörper mit einer ein Carbonitrid, Nitrid, Bornitrid, Borcarbid und/oder Borcarbonitrid eines oder mehrerer der zusätzlichen Metalle als Hauptbestandteil(e) aufweisenden Randzone ausgebildet ist, auf welcher Randzone eine
10 zumindest überwiegend aus kubischem Bornitrid bestehende Bornitridschicht abgeschieden ist.

- Die mit einem erfindungsgemäßen Hartmetallkörper erzielten Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, dass ein Bindemetallanteil in der vorgesehenen Randzone gering oder vernachlässigbar ist und daher störende Einflüsse von Bindemetall mit Bezug auf ein
15 Schichtwachstum, vor allem zu Beginn des Abscheidens der Beschichtung, reduziert sind. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, dass auf Grund der vorgesehenen Randzone ein Sprung in den Eigenspannungswerten zwischen Beschichtung und Substrat geringer ist als bisher und Schichtspannungen am Übergang von der Randzone zur Bornitridschicht sowie vermutlich in der Bornitridschicht selbst daher reduziert sind. Dies trägt zu einer
20 guten Schichthaftung positiv bei.

- Für eine optimierte Realisierung der vorstehend dargelegten Effekte empfiehlt es sich, dass die Randzone eine Dicke von 1 μm bis 15 μm , vorzugsweise 3 μm bis 10 μm , aufweist.

25

Die Bornitridschicht ist bevorzugt mit einer Dicke von mehr als 3 μm ausgebildet, um zum Beispiel bei einer spanenden Bearbeitung die Vorzüge einer Verschleißfestigkeit kubischer Bornitridschichten möglichst lange nutzen zu können.

- 30 Bornitridschichten mit besonders hohem Anteil an kubischem Bornitrid können bei einem Hartmetallkörper ausgebildet werden, wenn dieser aus etwa 5 Gewichtsprozent bis 20 Gewichtsprozent Bindemetall, etwa 1 Gewichtsprozent bis 30 Gewichtsprozent, bevorzugt 5 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent, Titancarbid, Titannitrid, Titancarbonitrid,

Tantalcarbid, Tantalnitrid und/oder Tantalcarbonitrid, Rest Wolframcarbid besteht und die Randzone durch Sintern erstellt ist.

Weitere Merkmale, Vorteile und Wirkungen der Erfindung ergeben sich aus dem

- 5 Zusammenhang der Beschreibung und den nachstehend beschriebenen Ausführungsbeispielen, anhand derer die Erfindung noch weitergehend dargestellt ist.

Es zeigen

Fig. 1: Eine Beschichtungsapparatur;

- 10 Fig. 2: Ramanspektren von zuerst mit Diamant und anschließend mit Bornitrid beschichteten Körpern;

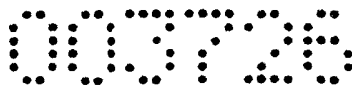
Fig. 3: Ramanspektren von mit Bornitrid beschichteten bzw. bekeimten Substraten;

Fig. 4: Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines mit kubischem Bornitrid beschichteten Hartmetallkörpers.

15

In Fig. 1 ist eine Vorrichtung dargestellt, wie sie bei einem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden kann. Bei der Vorrichtung handelt es sich um ein so genanntes ECR (electron cyclotron resonance) unterstütztes Mikrowellen-CVD-System des Unternehmens Astex. Die Vorrichtung umfasst neben Komponenten 5 zur Erzeugung von Mikrowellen
20 weiter Magnete 4 sowie eine so genannte ECR-Quelle 3 und eine Elektronenquelle 2. Mit einer solchen Vorrichtung lassen sich auch bei sehr geringen Drücken des Reaktions- bzw. Beschichtungsgases ausgesprochen hohe Plasmadichten erreichen.

- Die Vorrichtung umfasst schließlich auch einen Substraträger 1, auf dem zu
25 beschichtende Hartmetallkörper, beispielsweise Schneidplatten, angebracht werden können. Nach Anbringen zumindest eines zu beschichtenden Substrats auf dem Substrathalter 1, der während des Beschichtungsvorganges durch induktives Heizen auf einer Temperatur von ca. 600 °C bis 1100 °C gehalten wird, wird die Kammer auf einen Druck von 10^{-6} Torr evakuiert und ein lokales Sputtern mit Ar/N₂-Ionenbombardement
30 durchgeführt, um Restverunreinigungen vom Substrat zu entfernen. Anschließend kann ein Abscheiden von Bornitrid aus der Gasphase erfolgen, indem einer Prozessgas Mischung enthaltend Argon und Helium weiter Bortrifluorid, Stickstoff und Wasserstoff zugemischt werden, wobei im ECR-Modus ein Magnetfeld von 875 G im



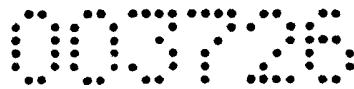
Zentrum der Beschichtungseinrichtung aufrechterhalten wird. Dabei wird ein Gesamtdruck des Reaktionsgases in einem Bereich von 10^{-3} Torr bis 10^{-4} Torr gehalten.

Entsprechend dem vorstehend beschriebenen Aufbau wurden verschieden vorbehandelte

- 5 Substrate aus Hartmetall mit Bornitrid beschichtet. Die Zusammensetzung und der Aufbau der so erstellten Bornitridlagen wurden mittels Ramanspektroskopie und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen untersucht.

- In Fig. 2 sind Ramanspektren gezeigt, die für ein bereits diamantbeschichtetes Substrat
10 vor bzw. nach dem Abscheiden einer Bornitridschicht auf der Diamantschicht erhalten wurden ((a) bzw. (b)). Spektrum (b) weist im Vergleich mit Spektrum (a) nach dem Beschichten zusätzliche Peaks auf. Diese Peaks sind auf Bornitrid zurückzuführen, nämlich amorphes Bornitrid und hexagonales Bornitrid. Zwar kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich auf der Zwischenlage aus Diamant auch kubisches Bornitrid
15 abscheidet. Diese Anteile scheinen jedoch im Verhältnis zu amorphem bzw. hexagonalem Bornitrid gering zu sein.

- In Fig. 3 ist mit Spektrum (c) das Ramanspektrum eines Hartmetallkörpers gezeigt, der aus Wolframcarbide und Titancarbid sowie Cobalt als Bindemetall besteht und mit einer
20 titancarbonitridreichen Randzone ausgebildet ist. Die titancarbonitridreiche Randzone wurde durch Sintern des Hartmetallkörpers bei einer Temperatur von ca. 1250 °C in einer Stickstoffatmosphäre (Stickstoffpartialdruck ca. 100 Millibar bis 400 Millibar) eingestellt. Der Hartmetallkörper wurde noch vor Aufnahme des Spektrums (c) mit Keimen aus Diamant mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von ca. 0,5 µm bekeimt. Wie aus
25 Spektrum (c) ersichtlich, ist die durch die Bekeimung vorhandene Konzentration an Diamant zu gering, um detektiert werden zu können. Der bekeimte Hartmetallkörper mit der wie beschrieben ausgebildeten Randzone wurde anschließend in der in Fig. 1 dargestellten Apparatur mit Bornitrid beschichtet. Das Reaktionsgas für die CVD-Abscheidung einer Bornitridschicht bestand aus Wasserstoff, Bortrifluorid, Stickstoff sowie
30 Helium und Argon. Die Substrattemperatur betrug ca. 990 °C und das Substrat wurde auf einer Spannung von – 61 Volt bis – 65 Volt gehalten. Die Beschichtungsdauer betrug sechs Stunden. Wie aus Fig. 3 anhand des Spektrums (a) ersichtlich ist, konnte in diesem Fall eine Beschichtung mit im Wesentlichen (zumindest mehr als 85 Gewichtsprozent) kubischem Bornitrid erreicht werden. Dies ist durch die entsprechenden Peaks belegt, die



auf Grund der nanokristallinen Struktur des abgeschiedenen Bornitrids verbreitert sind.

Eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (Fig. 4) des so beschichteten

Hartmetallkörpers zeigte, dass sich auf der überwiegend aus Titancarbonitrid

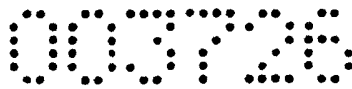
bestehenden Randzone eine durchgehende, mit dem Substrat fest verankerte Schicht aus

- 5 kubischem Bornitrid mit einer Schichtdicke von durchschnittlich mehr als 3,0 μm ausgebildet hatte.

In weiteren Versuchen zeigte sich, dass eine optimale Ausbildung einer Schicht mit

überwiegend kubischem Bornitrid erreicht werden kann, wenn ein molares Verhältnis von

- 10 H_2/BF_3 im Reaktionsgas etwa 1,5 bis 2,5 beträgt. Bei anderen molaren Verhältnissen kann es dazu kommen, dass neben dem gewünschten kubischen Bornitrid teilweise hexagonales Bornitrid abgeschieden wird (siehe Fig. 3, Spektrum (b)).



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Hartmetallkörpers mit einer Beschichtung oder Beschichtungslage aus zumindest überwiegend kubischem Bornitrid, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren folgende Schritte umfasst:
- 5 a) Bereitstellen eines Hartmetallkörpers enthaltend etwa gleichmäßig verteilt Hartstoff mit Wolframcarbid und zumindest einem Carbid, Nitrid und/oder Carbonitrid eines oder mehrerer zusätzlicher Metalle ausgewählt aus den Gruppen IV B, V B und VI B des Periodensystems der Elemente sowie Eisen und/oder Nickel und/oder Cobalt als
- 10 Bindemetall(e), wobei ein Hartstoffanteil mehr als 60 Gewichtsprozent beträgt,
- b) Behandeln des Hartmetallkörpers, um an einer mit Bornitrid zu beschichtenden Oberfläche des Hartmetallkörpers eine Zone zu erhalten, die ein Carbonitrid, Nitrid, Bornitrid, Borcarbid und/oder Borcarbonitrid der zusätzlichen Metalle als Hauptbestandteil(e) enthält,
- 15 c) Aufbringen von Keimen aus Diamant und/oder kubischem Bornitrid auf die in Schritt b) erhaltene Zone,
- d) Abscheiden einer Bornitridschicht auf der bekeimten Zone.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hartmetallkörper neben
- 20 Wolframcarbid 1 Gewichtsprozent bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent, Metallcarbid, Metallnitrid und/oder Metallcarbonitrid eines oder mehrerer Metalle ausgewählt aus den Gruppen IV B, V B und VI B des Periodensystems der Elemente als Hartstoffe enthält und in Schritt b) die Zone durch Sintern des Hartmetallkörpers in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur
- 25 von größer 1100 °C, vorzugsweise 1250 °C bis 1400 °C, erstellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Hartmetallkörper in Schritt a) durch Sintern erstellt wird und unmittelbar anschließend die Temperatur abgesenkt und Schritt b) durchgeführt wird.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallcarbid, Metallnitrid und/oder Metallcarbonitrid des in Schritt a) bereitgestellten Hartmetallkörpers mit Titan und/oder Tantal als Metall gebildet ist.



5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zone mit einer Dicke von 1 μm bis 15 μm , vorzugsweise 3 μm bis 10 μm , erstellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hartmetallkörper zuerst
5 in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von größer 1100 °C und anschließend in einer Bortrichlorid enthaltenden Atmosphäre bei einer Temperatur von größer 950 °C gesintert wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Keime
10 eine durchschnittliche Partikelgröße von 0,1 μm bis 1,0 μm aufweisen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Keime mittels einer Suspension aufgebracht werden.

15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Bornitridschicht aus der Gasphase abgeschieden wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Bornitridschicht mittels PA-CVD-Verfahrens abgeschieden wird.

20

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Bornitridschicht mit einer Schichtdicke von mehr als 3 μm abgeschieden wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die
25 Bornitridschicht aus einer Gasphase, welche Bortrifluorid, Stickstoff und Wasserstoff enthält, abgeschieden wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Bortrifluorid 1,5 bis 2,5, vorzugsweise 1,75 bis 2,15, beträgt.

30

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Hartmetallkörper beim Beschichten mit Bornitrid auf einer negativen Spannung gehalten und mit Ionen beschossen wird.

15. Hartmetallkörper, insbesondere Schneidplatte oder Schneidwerkzeug, welcher Hartmetallkörper Hartstoff mit Wolframcarbid und zumindest einem Carbid, Nitrid und/oder Carbonitrid eines oder mehrerer zusätzlicher Metalle ausgewählt aus den Gruppen IV B, V B und VI B des Periodensystems der Elemente sowie Eisen und/oder Nickel und/oder Cobalt als Bindemetall(e) enthält, wobei ein Hartstoffanteil mehr als 60 Gewichtsprozent beträgt, und welcher Hartmetallkörper eine Beschichtung bzw. Beschichtungslage aus Bornitrid umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass der Hartmetallkörper mit einer ein Carbonitrid, Nitrid, Bornitrid, Borcarbid und/oder Borcarbonitrid eines oder mehrerer der zusätzlichen Metalle als Hauptbestandteil(e) aufweisenden Randzone ausgebildet ist, auf welcher Randzone eine zumindest überwiegend aus kubischem Bornitrid bestehende Bornitridschicht abgeschieden ist.

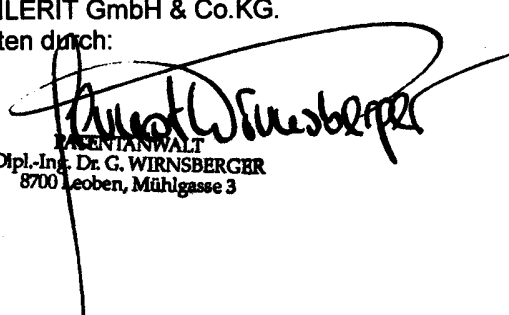
16. Hartmetallkörper nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Randzone eine Dicke von 1 μm bis 15 μm , vorzugsweise 3 μm bis 10 μm , aufweist.

17. Hartmetallkörper nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Bornitridschicht eine Dicke von mehr als 3 μm aufweist.

18. Hartmetallkörper nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Hartmetallkörper aus etwa 5 Gewichtsprozent bis 20 Bindemetall, etwa 1 Gewichtsprozent bis 30 Gewichtsprozent, bevorzugt 5 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent, Titancarbid, Titannitrid, Titancarbonitrid, Tantalcarbid, Tantalnitrid und/oder Tantalcarbonitrid, Rest Wolframcarbid besteht und die Randzone durch Sintern erstellt ist.

Leoben, am 26. März 2007

BOEHLERIT GmbH & Co.KG.
vertreten durch:


PATENTANWALT
Dipl.-Ing. Dr. G. WIRNSBERGER
8700 Leoben, Mühlgasse 3

000728

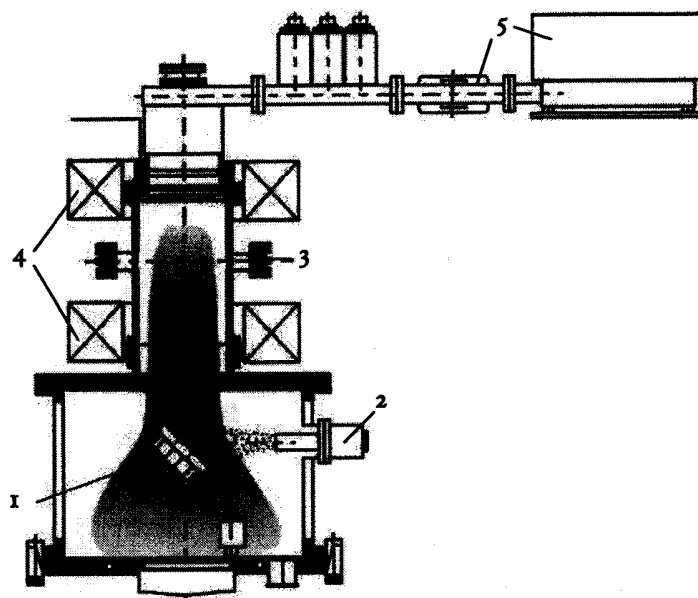


Fig. 1

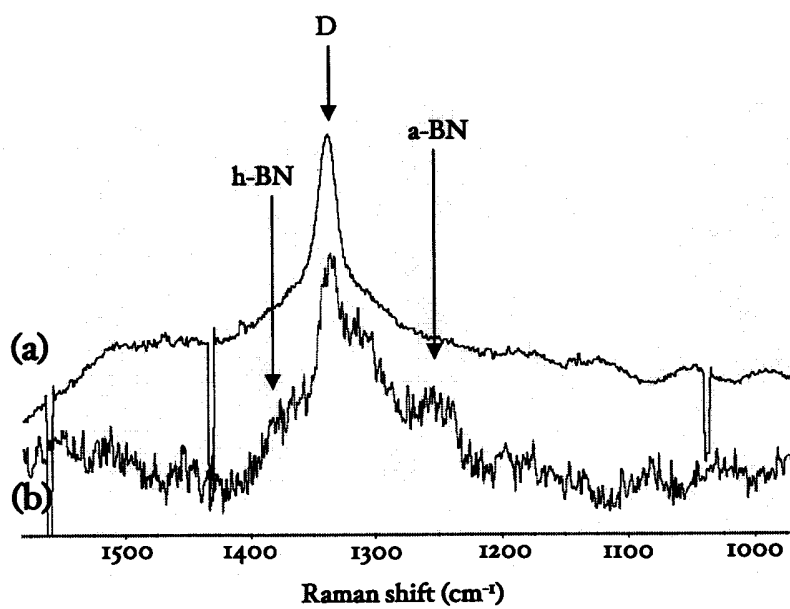


Fig. 2

003728

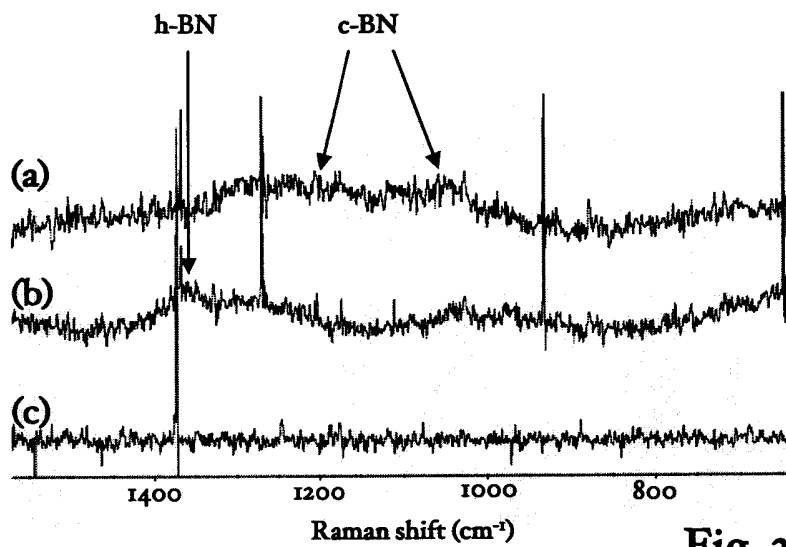


Fig. 3

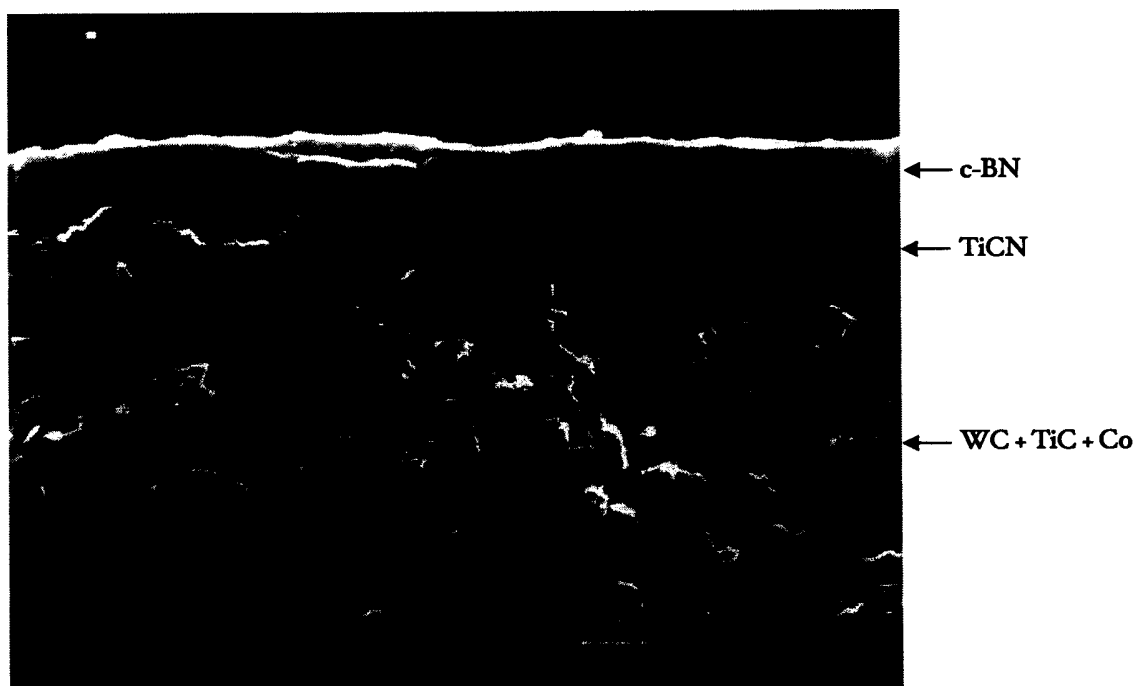


Fig. 4