

(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
24. Februar 2011 (24.02.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/020740 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 30/00 (2006.01)

Ingolf [DE/DE]; Friedewaldstraße 15a, 01640 Coswig (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/061607

(74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Dieter; 27 01 75, Bienertstraße 15, 01187 Dresden (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. August 2010 (10.08.2010)

(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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 028 579.2
17. August 2009 (17.08.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Hansastr. 27c, 80686 München (DE).

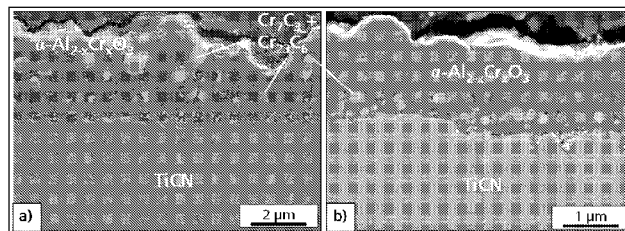
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖHN, Mandy [DE/DE]; Junghansstr. 30b, 01277 Dresden (DE). ENDLER,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METAL, HARD METAL, CERMET OR CERAMIC COATED BODIES AND METHOD FOR COATING SAID TYPE OF BODIES

(54) Bezeichnung : BESCHICHTETE KÖRPER AUS METALL, HARTMETALL, CERMET ODER KERAMIK SOWIE VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG DERARTIGER KÖRPER



AA Querschliffe der Komposit-Schichten bestehend aus α - $Al_{2-x}Cr_xO_3$, θ - Al_2O_3 und Chromcarbiden
a) Schicht mit $Cr_7C_3, Cr_{23}C_6$ gemäß Ausführungsbeispiel 1
b) Schicht mit Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 2

Abb. 2

AA Traverse section of the composite layers consisting of α - $Al_{2-x}Cr_xO_3$, θ - Al_2O_3 and chromcarbides
a) layer comprising $Cr_7C_3, Cr_{23}C_6$ according to example 1
b) layer comprising Cr_7C_3 according to example 2

(57) Abstract: The invention relates to metal, hard metal, cermet or ceramic coated bodies which are coated with a single or a multi-layered layer system containing at least one Al-based hard material layer, and to a method for coating said type of bodies. The aim of the invention is to produce Al-based hard material layers for said type of bodies, said layer being characterised by their high resistance to oxidation, being very hard and having an improved resistance to wear compared to traditional Al-based hard material layers. According to the invention, the bodies are coated with one or more Al-based hard material layers made of at least aluminium oxide and/or $Al_{2-x}Cr_xO_3$ wherein $x = 0,0001 - 1$ and one or more metal carbides of elements Cr, Zr, V, Nb and can contain other metal oxides of the elements Zr, V, Nb. Said bodies are coated at temperatures of between 700°C and 1050°C by means of a thermal CVD-process. The gas mixture used comprises carbon-containing compounds, oxygen-containing compounds, hydrogen and/or inert gases, said gas mixture containing, as a metal precursor, one or more ternary aluminium metal chlorides $Al_aM_1M_bCl_c$, wherein one of the metals $M_1 = Cr, Zr, V$ and Nb and $a = 1, 2$ or $3, b = 1$ and $c = 6, 7, 8, 10$ or 12 and which can be added to the

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2011/020740 A2



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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

aluminium halogenide. A sublimed aluminium trichloride for producing the ternary aluminium metal chloride $Al_aM_1_bCl_c$ is guided to a second metal chloride at a temperature of between 150 °C - 600°C. Said claimed Al-based hard material layer can be used, in particular as a wear-resistant layer on Si_3N_4 - and WC/Co-indexable inserts and steel components.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft beschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik, beschichtet mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem, das mindestens eine Al-basierte Hartstoffschicht enthält, sowie Verfahren zur Beschichtung derartiger Körper. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für derartige Körper Al-basierte Hartstoffschichten zu schaffen, die sich durch eine hohe Oxidationsbeständigkeit, eine höhere Härte und bessere Verschleißfestigkeit im Vergleich zu herkömmlichen Al-basierten Hartstoffschichten auszeichnen. Erfindungsgemäß sind die Körper mit einer oder mehreren n Al-basierten Hartstoffschichten beschichtet, die mindestens aus Aluminiumoxid und/oder $Al_{2-x}Cr_xO_3$ mit $x = 0,0001$ bis 1 und einem oder mehreren Metallcarbiden der Elemente Cr, Zr, V, Nb bestehen und die weitere Metalloxide der Elemente Zr, V, Nb enthalten können. Die Körper werden mittels eines thermischen CVD-Prozesses bei Temperaturen zwischen 800°C und 1050°C beschichtet, wobei eine Gasmischung aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen, sauerstoffhaltigen Verbindungen, Wasserstoff und/oder Inertgasen verwendet wird, die als Metallprecursor ein oder mehrere ternäre Aluminiummetallchloride $Al_aM_1_bCl_c$ mit einem der Metalle $M_1 = Cr, Zr, V$ und Nb und mit $a = 1, 2$ oder 3, $b = 1$ und $c = 6, 7, 8, 10$ oder 12 enthält und der ein Aluminiumhalogenid zuge-mischt sein kann. Zur Erzeugung des ternären Aluminiummetallchlorids $Al_aM_1_bCl_c$ ein sublimiertes Aluminiumtrichlorid über ein zweites Metallchlorid bei einer Temperatur von 150 °C bis 600°C geleitet. Die erfindungsgemäße Al-basierte Hartstoffschicht ist insbesondere als Verschleißschicht auf Si_3N_4 - und WC/Co-Wendeschneidplatten und Stahl-Bauteilen einsetzbar.

5

10 **Beschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik sowie
Verfahren zur Beschichtung derartiger Körper**

TECHNISCHES GEBIET

15 Die Erfindung betrifft beschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder
Keramik, beschichtet mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem, das
mindestens eine Al-basierte Hartstoffschicht enthält, sowie Verfahren zur
Beschichtung derartiger Körper. Die auf den Körpern erzeugte erfindungsgemäße
Hartstoffschicht zeichnet sich durch ihre glatte, homogene Oberfläche, ihre große
20 Härte und ihre gute Oxidationsbeständigkeit aus und ist insbesondere als
Verschleißschicht auf Si_3N_4 - und WC/Co-Wendeschnidplatten und Stahl-
Bauteilen einsetzbar.

STAND DER TECHNIK

25

Auf einer Vielzahl von Werkzeugen und Bauteilen werden heute Beschichtungen aus
Metalloxiden, Metallcarbiden und Metallnitriden zur Erhöhung der
Verschleißfestigkeit aufgebracht. Zu den industriell etablierten Schichtmaterialien
gehört unter anderem Aluminiumoxid Al_2O_3 . Durch Eigenschaften wie eine hohe
30 Oxidationsbeständigkeit, eine relativ hohe Härte, eine niedrige Wärmeleitfähigkeit
und eine hohe chemische Beständigkeit wird dieses erfolgreich als Verschleißschutz-
Beschichtung eingesetzt.

Die Herstellung erfolgt mit verschiedenen Verfahren der chemischen
35 Gasphasenabscheidung (CVD) und der physikalischen Gasphasenabscheidung
(PVD).

Im Fall des Einsatzes thermischer CVD-Verfahren kann entweder die thermodynamisch stabile α - Al_2O_3 -Phase oder die Modifikation κ - Al_2O_3 gezielt hergestellt werden, wie es beispielsweise in den US-Patenten 5,137,774 und 5,700,569 beschrieben wird.

Neben der thermischen CVD, die Beschichtungstemperaturen von etwa 1000°C erfordert, werden auch die Niedertemperatur-Beschichtungsverfahren der plasmagestützten CVD (PACVD) und PVD zur Herstellung von Aluminiumoxid-Hartstoffschichten eingesetzt, wie in den Patenten EP 1 034 319 B1 und EP 1 253 215 B1 beschrieben.

In der wissenschaftlichen Literatur taucht als weiteres Beschichtungsverfahren auch noch die metallorganische CVD auf, mit der sowohl α - Al_2O_3 als auch γ - Al_2O_3 -Schichten erhalten wurden (S. Blittersdorf, N. Bahlawane, K. Kohse-Höinghaus, B. Atakan, J. Müller, Chem. Vap. Deposition 9 (2003) 194-198).

Eigenschaftsverbesserungen und damit eine Erhöhung der Verschleißfestigkeit von Aluminiumoxid verspricht man sich von der Zumischung weiterer Oxide. So beschreibt die WO 00/17416 eine CVD-Verbundwerkstoff-Schicht aus Aluminiumoxid mit Zirkonoxid und/oder Hafniumoxid.

Eine Mischung aus verschiedenen Metalloxiden wird auch in DE 195 18 927 A1 erläutert. Dabei handelt es sich um die CVD-Abscheidung von Zwei-Phasen-Metalloxid-Schichten, die unter anderem aus Aluminiumoxid und Zirkonoxid bestehen. Eine Mischkristall-Schicht aus Aluminiumoxid und Chromoxid mit einem Chromanteil von mehr als 5 At.-% hergestellt mit einem PVD-Verfahren wird im Patent EP 0 513 662 B1 beschrieben.

Industriell weniger verbreitet sind Metallcarbid-Schichten der Metalle Chrom, Zirkon, Niob und Vanadium. Die WO 2005/085499 A1 beinhaltet eine PVD-Beschichtung insbesondere für ein Schneidwerkzeug, bei dem eine Deckschicht unter anderem aus ZrC oder CrC gebildet wird. Untersuchungen von Park et al. zur Herstellung von Zirkoncarbidschichten mit einem thermischen CVD-Prozess ergaben, dass sich

stöchiometrische ZrC-Schichten bei Abscheidungstemperaturen von 1350 bis 1400°C bilden (J.H. Park, C.H. Jung, D.J. Kim, J.Y. Park, Surface and Coating Technologies 203 (2008) 324-328). Mit steigender Abscheidungstemperatur erhöhte sich die Kristallitgröße bis auf rund 5 µm.

5

Wang et al. berichten von PVD-Chromcarbidschichten der Stöchiometrie C_3C_2 , die sehr gute tribologische Eigenschaften sowie eine hohe Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu Chromnitridschichten besitzen (D.Y.-Wang, K.-W. Wenig, C.-L. Chang, W.-Y. Ho, Surface and Coating Technologies 120-121 (1999) 622-628). Die gute Oxidationsbeständigkeit des Chromcarbides erklären Wang et al. damit, dass sich bei Einsatztemperatur an der Schneidkante das Chromcarbidgebiet zu Chromoxid umwandelt, welches sich durch eine hohe Oxidationsbeständigkeit auszeichnet. Chromcarbidgebiet-Schichten lassen sich auch mittels CVD-Prozessen herstellen. Dazu können organometallische Precursoren eingesetzt werden, wie das Patent RU 2 249 633 C1 zeigt.

10

15

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Beschichtungen aus Chromcarbidgebiet besteht in der Abscheidung von metallischen Cr-Schichten auf einem kohlenstoffhaltigen Substrat, wobei sich die Chromcarbidgebiet durch Reaktion mit dem Substratkohlenstoff bilden (A.B. Smith, A. Kempster, J. Smith, B. Mathiesen, J. Koh, G.W. Critchlow, Proc. 13th Int. Plansee Seminar (1993) Vol.3, 129-144). Einsatz finden diese Chromcarbidgebiet-Schichten beispielsweise bei der Bearbeitung von Aluminium- und Titan-Legierungen (M. Podob, Proc. International Conference on Surface Modification Technologies 12th Rosemont 1998, 15-24).

20

25

Verschleißschutz-Schichten mit einem Metallcarbidgebiet-Multilayer-Aufbau werden in der WO 98/44163 beschrieben. Diese Multilayer bestehen unter anderem aus Carbiden der Metalle Zirkon, Chrom, Niob und Vanadium, deren einzelne Lagen eine Dicke von 3 bis 100 nm aufweisen. Diese als „superlattice“ bezeichneten Schichten zeichnen sich durch eine hohe Härte aus.

30

Carbidgebiet-Schichten des Vanadiums finden wie in DE 10 2007 046 410 A1 beschrieben Einsatz als Oberflächenbeschichtung bei Gießereiwerkzeugen. Erzeugt

werden die beschriebenen Vanadiumcarbid-Schichten mittels thermischer Diffusion, einem CVD- oder PVD-Verfahren.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

5

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik ein ein- oder mehrlagiges Schichtsystem zu entwickeln, das mindestens eine Al-basierte Hartstoffschicht enthält, die sich durch eine hohe Oxidationsbeständigkeit, eine höhere Härte und bessere Verschleißfestigkeit im Vergleich zu herkömmlichen Al-basierten Hartstoffschichten auszeichnen. 10
Eingeschlossen in diese Aufgabe ist die Schaffung eines Verfahrens zur kostengünstigen Erzeugen derartiger Beschichtungen.

15

Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen der Patentansprüche gelöst, wobei die Erfindung auch Kombinationen der einzelnen abhängigen Ansprüche im Sinne einer UND-Verknüpfung mit einschließt.

20

Die erfindungsgemäß beschichteten Körper sind dadurch gekennzeichnet, dass die Al-basierte Hartstoffschicht mindestens aus Aluminiumoxid und/oder $Al_{2-x}Cr_xO_3$ mit $x = 0,0001$ bis 1 und einem oder mehreren Metallcarbiden der Elemente Cr, Zr, V, Nb besteht und weitere Metalloxide der Elemente Zr, V, Nb enthalten kann.

25

Gemäß vorteilhafter Ausgestaltungen der Erfindung enthält die Al-basierte Hartstoffschicht

- a) $Al_{2-x}Cr_xO_3$ und ein oder mehrere Chromcarbide Cr_nC_m oder
- b) $Al_{2-x}Cr_xO_3$, ein oder mehrere Chromcarbide Cr_nC_m und Al_2O_3 oder
- c) Al_2O_3 , ein oder mehrere Metalloxiden M_yO_z und ein oder mehrere Metallcarbide M_nC_m

mit den Metallen $M = Zr, V$ und Nb und mit

30

$x = 0,0001$ bis 1,

$y = 1$ oder 2,

$z = 1, 2, 3$ oder 5,

$m = 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10$ oder 23 und

$n = 1, 2, 3, 6, 7$ oder 8.

Im Falle eines mehrlagigen Hartstoff-Schichtsystems mit mehreren der Al-basierten Hartstoffschichten können diese einen unterschiedlichen Gehalt an Metallcarbiden aufweisen.

5

Erfindungsgemäß kann die Al-basierte Hartstoffschicht auch einen Gradienten hinsichtlich des Carbid-Gehaltes aufweisen.

Als Carbide kann die Al-basierten Hartstoffschicht vorteilhaft Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 ,
10 ZrC , VC , V_2C , NbC und/oder Nb_2C enthalten.

Gemäß vorteilhafter Ausgestaltungen der Erfindung kann das mehrlagige Schichtsystem neben einer oder mehreren der Al-basierten Hartstoffschichten zusätzlich eine oder mehrere weitere Schichten enthalten. Die zusätzlichen
15 Schichten können ausgewählt sein aus der Gruppe der Materialien α (alpha)- Al_2O_3 , γ (gamma)- Al_2O_3 , κ (kappa)- Al_2O_3 , TiN , TiCN , TiC , TiAlN und TiAlCN .

20

Zweckmäßigerweise weist die Al-basierte Hartstoffschicht eine Schichtdicke zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $30 \mu\text{m}$ auf.

Vorteilhafterweise besteht die Al-basierte Hartstoffschicht aus einer Phasenmischung von α - $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, θ (theta)- Al_2O_3 und Chromcarbiden.

Mit den erfindungsgemäßen Komposit-Schichten, deren Hauptkomponenten
25 Aluminiumoxidphasen und Metallcarbide sind und die noch weitere Metalloxide enthalten können, zeigt sich in überraschender Weise, dass gegenüber reinen Al_2O_3 - bzw. Metallcarbidschichten Eigenschaftsverbesserungen erzielbar sind, wie z.B. eine Erhöhung der Härte bei Beibehaltung einer hohen Oxidationsbeständigkeit.

Verwendet man Chrom als zweites Metall neben Aluminium, so lässt sich eine
30 Schicht aus dem Mischoxid Aluminiumchromoxid und/oder Al_2O_3 und Chromcarbiden herstellen. Nutzt man als zweites Metall neben Aluminium ein Metall der Gruppe Niob, Zirkon oder Vanadium, so bildet sich eine Komposit-Schichten aus Aluminiumoxid und den Metallcarbiden, die noch weitere Metalloxide enthalten kann.

Eine derartige Komposit-Schicht, welche die hervorragende Oxidationsbeständigkeit des Aluminiumoxides mit der höheren Härte von Metallcarbiden verbindet, wurde bisher nicht beschrieben.

- 5 Zur Beschichtung von Körpern aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem, das eine Al-basierte Hartstoffschicht enthält, die mindestens aus Aluminiumoxid und/oder $Al_{2-x}Cr_xO_3$ mit $x = 0,0001$ bis 1 und einem oder mehreren Metallcarbiden der Elemente Cr, Zr, V, Nb besteht, beinhaltet die Erfindung ein Verfahren, bei dem die Al-basierte Hartstoffschicht
- 10 - unter Verwendung einer Gasmischung, die
- kohlenstoffhaltige Verbindungen, sauerstoffhaltigen Verbindungen, Wasserstoff und/oder Inertgasen sowie
 - einen Metallprecursor aus ein oder mehreren ternären Aluminiummetallchloriden $Al_aM_1_bCl_c$ mit einem der Metalle $M_1 = Cr, Zr, V$ und Nb und mit $a = 1, 2$ oder 3 , $b = 1$ und $c = 6, 7, 8, 10$ oder 12 enthält, und der
 - ein Aluminiumhalogenid zugemischt sein kann,
 - in einem thermischen CVD-Prozess
 - bei Temperaturen im Bereich zwischen $800^\circ C$ und $1050^\circ C$
- 15 auf den Körpern erzeugt wird.
- 20

Erfindungsgemäß wird zur Erzeugung des ternären Aluminiummetallchlorids $Al_aM_1_bCl_c$ ein sublimiertes Aluminiumtrichlorid über ein zweites Metallchlorid bei einer Temperatur von $150^\circ C$ bis $600^\circ C$ geleitet.

- 25 Zur Erzeugung des ternären Aluminiummetallchlorids $Al_aM_1_bCl_c$ kann erfindungsgemäß als zweites Metallchlorid ein Chlorid von Cr, Zr, V und/oder Nb verwendet werden.

- 30 Der CVD-Prozess wird vorteilhaft bei Temperaturen zwischen $900^\circ C$ und $1050^\circ C$ und bei Drücken zwischen 4 kPa und 15 kPa durchgeführt.

Als kohlenstoffhaltige Verbindungen werden zweckmäßigerweise CO₂, CO und/oder Kohlenwasserstoffe, als sauerstoffhaltige Verbindungen CO₂, CO, H₂O und/oder N₂O und als Inertgase Argon oder Helium eingesetzt.

- 5 Eine wichtige Voraussetzung bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Komposit-Schichten ist die Verwendung eines neuartigen Precursors, der in-situ in einem Verdampfersystem erzeugt wird. Dazu wird sublimiertes Aluminiumtrichlorid über ein Chlorid der Metalle Chrom, Zirkon, Vanadium oder Niob geleitet. Bei dieser Reaktion entsteht ein flüchtiges ternäres Aluminiummetallchlorid. Die Herstellung des
- 10 Precursors erfolgt in einem Verdampfersystem, das aus einem Aluminiumchlorid-Verdampfer und einem zweiten Verdampfer besteht, der mit einem Chlorid der Metalle Chrom, Zirkon, Vanadium oder Niob gefüllt ist.

- Die auf diese Weise erzeugten Schichten zeichnen sich durch eine Komposit-
- 15 Struktur aus, deren Hauptkomponenten Aluminiumoxidphasen und Metallcarbide sind und die noch weitere Metalloxide enthalten können. Diese Schichten zeichnen sich durch eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit aus. Die erfindungsgemäße Schicht besitzt weiterhin eine glatte, homogene Oberfläche und eine hohe Härte von bis zu 28 GPa. Im Falle von Multilayerstrukturen, die aus Einzellagen mit
- 20 verschiedenem Chromgehalt bestehen, ergibt sich einen höherer Risswiderstand bei mechanischer Beanspruchung.

BEISPIELE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

- 25 Nachstehend ist die Erfindung an Ausführungsbeispielen und zugehörigen Abbildungen näher erläutert. Die Abbildungen zeigen:

- Abb. 1: das Röntgendiffraktogramm der Komposit-Schicht bestehend aus α -Al_{2-x}Cr_xO₃, θ -Al₂O₃ und den Chromcarbiden Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ gemäß
- 30 Ausführungsbeispiel 1,

Abb. 2: Querschliffe der Komposit-Schichten bestehend aus α -Al_{2-x}Cr_xO₃, θ -Al₂O₃ und Chromcarbiden

- a) Schicht mit Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ gemäß Ausführungsbeispiel 1

b) Schicht mit Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 2,

Abb. 3: die Vegard'sche Gerade für den $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ -Mischkristall,

5

Abb. 4: die Rubin-Lumineszenz einer Rubinreferenzprobe und der Komposit-Schicht bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und den Chromcarbiden Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 gemäß Ausführungsbeispiel 1,

10 Abb. 5: das Röntgendiffraktogramm der Komposit-Schicht bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und dem Chromcarbidge Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 2,

15 Abb. 6: die Rubin-Lumineszenz einer Rubinreferenzprobe und der Komposit-Schicht bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und dem Chromcarbidge Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 2,

Abb. 7: das Röntgendiffraktogramm der Komposit-Schicht bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und dem Chromcarbidge Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 3,

20

Abb. 8: einen Querschliff der Komposit-Schicht bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und dem Chromcarbidge Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 3,

25 Abb. 9: die Rubin-Lumineszenz einer Rubinreferenzprobe und der Komposit-Schicht bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und dem Chromcarbidge Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 3,

Abb. 10: das Röntgendiffraktogramm der Komposit-Schicht bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ und dem Chromcarbidge Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 6,

30

Abb. 11: einen Querschliff der Komposit-Schichten bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ und dem Chromcarbidge Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 6.

Beispiel 1

5 Auf WC/Co-Hartmetallwendeschnidplatten mit einer Vorbeschichtung bestehend aus 1 μm TiN und 2 μm TiCN wird die erfindungsgemäße Schicht mittels eines CVD-Prozesses aufgebracht.

Der Beschichtungsprozess erfolgt in einem Heißwand-CVD-Reaktor mit einem
10 Innendurchmesser von 75 mm. Eingesetzt wird ein Precursor bestehend aus einer Mischung von AlCl_3 und ternärem Aluminiumchromchlorid Al_2CrCl_8 . Dieses Precursorgemisch wird in-situ erzeugt, indem sublimiertes Aluminiumtrichlorid über Chrom(II)chlorid bei einer Temperatur von 300°C geleitet wird und dabei in einer unvollständigen Reaktion flüchtiges ternäres Chlorid gebildet wird. Die Herstellung
15 des Precursorgemisches wird mittels einer Kombination aus zwei Verdampfern, bestehend aus einem Aluminiumchlorid-Verdampfer und einem Verdampfer, gefüllt mit Chromchlorid, realisiert.

Für die CVD-Beschichtung wird eine Gasmischung eingesetzt, die 94,8 Vol.-% H_2 ,
20 2,5 Vol.-% CO_2 und 2,0 Vol.-% Ar sowie 0,7 Vol.-% des Precursorgemisches AlCl_3 und ternäres Aluminiumchromchlorid Al_2CrCl_8 enthält. Die Abscheidungstemperatur beträgt 920°C und der Prozessdruck 6 kPa. Nach einer Beschichtungszeit von 240 min wird eine 3,5 μm dicke Komposit-Schicht bestehend aus $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ und Chromcarbiden erhalten.

25 Diese Schicht wurde mittels röntgenographischer Dünnschichtanalyse im streifenden Einfall untersucht (siehe Röntgendiffraktogramm Abb. 1). Das Diffraktogramm zeigt eine Phasenmischung bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ und $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ sowie den Chromcarbiden Cr_7C_3 und Cr_{23}C_6 . Im Querschliff der Probe (siehe Abb. 2a) zeigt sich
30 die Komposit-Struktur der Schicht. Es liegen Chromcarbid-Körner eingebettet in einer Aluminiumoxid-Matrix vor.

Mittels WDX-Untersuchung wurde ein Chromgehalt von 13,1 At.-% und ein Aluminiumgehalt von 32,3 At.-% innerhalb der Schicht ermittelt.

Das Vorliegen des $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ -Mischkristalls wird zum einen durch die Bestimmung der Gitterkonstante und weiterhin mit der Methode der Messung der Rubinlumineszenz nachgewiesen. Die Gitterkonstante des $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ -Mischkristalls folgt der Vegard'schen Regel, die eine lineare Abhängigkeit zwischen Gitterkonstante eines Mischkristalls und der Zusammensetzung beschreibt. In Abbildung 3 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt. Im Fall der hier beschriebenen Schicht handelt es sich um ein $\text{Al}_{1,985}\text{Cr}_{0,015}\text{O}_3$.

Das Vorliegen eines $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ -Mischkristalls wurde zusätzlich durch die Messung der Rubinlumineszenz nachgewiesen. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit mit sehr hoher Empfindlichkeit durch Laser-Anregung Aluminiumchromoxid durch Auftreten eines charakteristischen Chromdubletts bei 692,8nm und 694,2nm zu analysieren. In Abbildung 4 sind die Spektren von Beispiel 1 im Vergleich mit einer Rubin-Referenzprobe dargestellt.

Die erfindungsgemäße Schicht zeichnet sich durch eine Komposit-Struktur mit glatter, homogener Oberfläche und hoher Härte aus. Mikrohärtemessungen mit einem Vickers-Indenter ergaben eine Härte von $26,2 \pm 0,6$ GPa.

Beispiel 2

Auf WC/Co-Hartmetallwendeschneidplatten mit einer Vorbeschichtung bestehend aus $1\mu\text{m}$ TiN und $2\mu\text{m}$ TiCN wird die erfindungsgemäße Schicht mittels eines CVD-Prozesses aufgebracht.

Der Beschichtungsprozess erfolgt in einem Heißwand-CVD-Reaktor mit einem Innendurchmesser von 75 mm. Unter Verwendung einer Gasmischung, die 91,3 Vol.-% H_2 , 6 Vol.-% CO_2 , 2,0 Vol.-% Ar und, analog Beispiel 1, 0,7 Vol.-% eines Precursorgemisches von AlCl_3 und ternärem Aluminiumchromchlorid Al_2CrCl_8 enthält, wird bei einer Temperatur von 920°C und einem Druck von 6 kPa eine Komposit-Schicht bestehend aus $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ und Chromcarbiden mit einer Abscheidungsrate von $0,5\mu\text{m/h}$ hergestellt.

Die Zusammensetzung der Schicht wurde mittels röntgenographischer
Dünnschichtanalyse im streifenden Einfall ermittelt (siehe Röntgendiffraktogramm
Abb. 5). Das Diffraktogramm zeigt eine Phasenmischung bestehend aus α - $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$
und θ - Al_2O_3 sowie dem Chromcarbid Cr_7C_3 . Aus dem Querschliff der Probe (siehe
5 Abb. 2b) ist die Komposit-Struktur der Schicht ersichtlich. Im Unterschied zu
Beispiel 1 liegt eine deutlich geringere Zahl an Chromcarbid-Körner eingebettet in
einer Aluminiumoxid-Matrix vor.

Mittels WDX-Untersuchung wurde ein Chromgehalt von 1,3 At.-% und ein
10 Aluminiumgehalt von 39,3 At.-% ermittelt.

Der $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ -Mischkristall wurde wie im Beispiel 1 durch die Bestimmung der
Gitterkonstante des α - Al_2O_3 und die Messung der Rubinlumineszenz nachgewiesen.
In Abbildung 3 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt. Im Fall der hier
15 beschriebenen Schicht handelt es sich um ein $\text{Al}_{1,988}\text{Cr}_{0,012}\text{O}_3$.
Abbildung 4 zeigt die Spektren von Beispiel 2 im Vergleich mit einer Rubin-
Referenzprobe.

Mikrohärtemessungen mit einem Vickers-Indenter ergaben eine Härte von
20 $28,0 \pm 0,6$ GPa.

Beispiel 3

Auf Si_3N_4 -Keramikwendeschneidplatten wird zunächst eine $1\ \mu\text{m}$ dicke TiN-
Anbindungsschicht und anschließend die erfindungsgemäße Schicht mittels eines
25 CVD-Prozesses aufgebracht.

Der Beschichtungsprozess erfolgt analog zu Beispiel 1 und 2 in einem Heißwand-
CVD-Reaktor mit einem Innendurchmesser von 75 mm. Unter Verwendung einer
Gasmischung, die 92,3 Vol.-% H_2 , 2,5 Vol.-% CO_2 , 2,5 Vol.-% CO , 2,0 Vol.-% Ar und
30 analog der Beispiele 1 und 2, 0,7 Vol.-% eines Precursorgemisches von AlCl_3 und
ternärem Aluminiumchromchlorid Al_2CrCl_8 enthält, wird bei einer Temperatur von
920°C und einem Druck von 6 kPa eine Komposit-Schicht bestehend aus $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$
und Chromcarbiden mit einer Abscheidungsrate von $0,4\ \mu\text{m/h}$ erhalten.

Diese Schicht wurde ebenfalls mittels röntgenographischer Dünnschichtanalyse im streifenden Einfall untersucht und das Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 6 dargestellt. Es zeigt eine Phasenmischung bestehend aus α - $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ und θ - Al_2O_3 sowie dem Chromcarbid Cr_7C_3 . Am Querschliff der Probe (siehe Abb. 7) lässt sich die Komposit-Struktur der Schicht erkennen. Die Schicht besitzt einen sehr hohen Anteil an Chromcarbiden.

Der mittels WDX-Untersuchung ermittelte Chromgehalt liegt bei 29,8 At.-% und der Aluminiumgehalt bei 22,7 At.-%.

Zum Nachweis des $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ -Mischkristalls wurde ebenso wie in Beispiel 1 und 2 die Methode der Rubinlumineszenz angewendet. In Abbildung 8 sind die Spektren von Beispiel 3 im Vergleich mit einer Rubin-Referenzprobe dargestellt. Die Intensität des Rubin-Dubletts ist bei dieser Probe geringer als in Beispiel 1 und 2, was auf einen geringeren Anteil an Chrom im $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ -Mischkristall hinweist.

Mikrohärtemessungen mit einem Vickers-Indenter ergaben eine Härte von $25,8 \pm 0,7$ GPa.

Beispiel 4

Auf einem Stahl-Substrat wird zunächst eine $1\mu\text{m}$ dicke TiN-Anbindungsschicht und anschließend die erfindungsgemäße Schicht mittels eines CVD-Prozesses aufgebracht.

Eingesetzt wird ein Precursor bestehend aus einer Mischung von AlCl_3 und ternärem Aluminiumzirkonchlorid AlZrCl_7 . Dieses Precursorgemisch wird in-situ erzeugt, indem sublimiertes Aluminiumtrichlorid über Zirkon(IV)chlorid bei einer Temperatur von 280°C geleitet wird und dabei in einer unvollständigen Reaktion flüchtiges ternäres Chlorid gebildet wird. Die Herstellung des Precursorgemisches wird mittels einer Kombination aus zwei Verdampfern, bestehend aus einem Aluminiumchlorid-Verdampfer und einem Verdampfer, gefüllt mit Zirkonchlorid, realisiert.

Der Beschichtungsprozess erfolgt analog zu Beispiel 1 in einem Heißwand-CVD-Reaktor mit einem Innendurchmesser von 75 mm. Unter Verwendung einer Gasmischung, die 94,8 Vol.-% H_2 , 2,5 Vol.-% CO_2 , 2,0 Vol.-% Ar und 0,7 Vol.-% des

beschriebenen Precursorgemisches von AlCl_3 und ternärem Aluminiumzirkonchlorid AlZrCl_7 enthält, wird bei einer Temperatur von 920°C und einem Druck von 6 kPa eine Komposit-Schicht bestehend aus Aluminiumoxid Al_2O_3 , Zirkonoxid ZrO_2 und Zirconcarbid ZrC mit einer Abscheidungsrate von $0,5 \mu\text{m/h}$ erhalten.

5

Beispiel 5

Auf einem WC/Co-Hartmetallsubstrat mit einer Vorbeschichtung bestehend aus $1 \mu\text{m}$ TiN und $2 \mu\text{m}$ TiCN wird die erfindungsgemäße Schicht mittels eines CVD-Prozesses aufgebracht.

10

Eingesetzt wird ein Precursor bestehend aus einer Mischung von AlCl_3 und ternärem Aluminiumniobchlorid AlNbCl_8 . Dieses Precursorgemisch wird in-situ erzeugt, indem sublimiertes Aluminiumtrichlorid über Niob(V)chlorid bei einer Temperatur von 250°C geleitet wird und dabei in einer unvollständigen Reaktion flüchtiges ternäres Chlorid gebildet wird. Die Herstellung des Precursorgemisches wird mittels einer Kombination aus zwei Verdampfern, bestehend aus einem Aluminiumchlorid-Verdampfer und einem Verdampfer, gefüllt mit Niobchlorid, realisiert.

15

Der Beschichtungsprozess erfolgt analog zu Beispiel 1 in einem Heißwand-CVD-Reaktor mit einem Innendurchmesser von 75 mm. Verwendet wird eine Gasmischung, die 92,3 Vol.-% H_2 , 2,5 Vol.-% CO_2 , 2,5 Vol.-% CO , 2,0 Vol.-% Ar und 0,7 Vol.-% des beschriebenen Precursorgemisches von AlCl_3 und ternärem Aluminiumniobchlorid AlNbCl_8 enthält bei einer Temperatur von 980°C und einem Druck von 6 kPa. Nach einer Beschichtungszeit von 240 min wird eine $3,5 \mu\text{m}$ dicke Komposit-Schicht bestehend aus Aluminiumoxid Al_2O_3 , Nioboxid NbO_2 und den Niobcarbiden NbC und Nb_2C erhalten.

20

25

Beispiel 6

Auf WC/Co-Hartmetallwendeschneidplatten mit einer Vorbeschichtung bestehend aus $1 \mu\text{m}$ TiN und $2 \mu\text{m}$ TiCN wird die erfindungsgemäße Schicht mittels eines CVD-Prozesses aufgebracht.

30

Der Beschichtungsprozess erfolgt in einem Heißwand-CVD-Reaktor mit einem Innendurchmesser von 75 mm. Unter Verwendung einer Gasmischung, die

91,3 Vol.-% H₂, 6 Vol.-% CO₂, 2,0 Vol.-% Ar und, analog Beispiel 1, 0,7 Vol.-% eines Precursorgemisches von AlCl₃ und ternärem Aluminiumchromchlorid Al₂CrCl₈ enthält, wird bei einer Temperatur von 970°C und einem Druck von 6 kPa eine Komposit-Schicht bestehend aus Al_{2-x}Cr_xO₃ und Chromcarbiden mit einer
5 Abscheidungsrate von 0,5µm/h hergestellt.

Diese Schicht wurde mittels röntgenographischer Dünnschichtanalyse im streifenden Einfall untersucht (siehe Röntgendiffraktogramm Abb. 10). Das Diffraktogramm zeigt eine Phasenmischung bestehend aus α-Al_{2-x}Cr_xO₃ und dem Chromcarbid Cr₇C₃.
10 Im Querschliff der Probe (siehe Abb. 11) zeigt sich die Komposit-Struktur der Schicht. Es liegen Chromcarbid-Körner eingebettet in einer Aluminiumchromoxid-Matrix vor.

Mittels WDX-Untersuchung wurde ein Chromgehalt von 0,2 At.-% und ein
15 Aluminiumgehalt von 39,8 At.-% innerhalb der Schicht ermittelt.

Das Vorliegen des Al_{2-x}Cr_xO₃-Mischkristalls wird durch die Bestimmung der Gitterkonstante nachgewiesen. Die Gitterkonstante des Al_{2-x}Cr_xO₃-Mischkristalls folgt der Vegard'schen Regel, die eine lineare Abhängigkeit zwischen Gitterkonstante
20 eines Mischkristalls und der Zusammensetzung beschreibt. In Abbildung 3 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt. Im Fall der hier beschriebenen Schicht handelt es sich um ein Al_{1,9935}Cr_{0,0065}O₃.

Die erfindungsgemäße Schicht zeichnet sich durch eine Komposit-Struktur mit
25 glatter, homogener Oberfläche und hoher Härte aus. Mikrohärtmessungen mit einem Vickers-Indenter ergaben eine Härte von 26,8 ± 0,5 GPa.

5

10

Patentansprüche

15

1. Beschichtete Körper aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik, beschichtet mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem, das mindestens eine Al-basierte Hartstoffschicht enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Al-basierte Hartstoffschicht mindestens aus Aluminiumoxid und/oder $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ mit $x = 0,0001$ bis 1 und einem oder mehreren Metallcarbiden der Elemente Cr, Zr, V, Nb besteht und weitere Metalloxide der Elemente Zr, V, und Nb enthalten kann.

20

2. Beschichtete Körper nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Al-basierte Hartstoffschicht

25

- a) $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ und ein oder mehrere Chromcarbide Cr_nC_m oder
- b) $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, ein oder mehrere Chromcarbide Cr_nC_m und Al_2O_3 oder
- c) Al_2O_3 , ein oder mehrere Metalloxiden M_yO_z und ein oder mehrere Metallcarbide M_nC_m

30

mit den Metallen $M = \text{Zr}, \text{V}$ und Nb und mit
 $x = 0,0001$ bis 1,
 $y = 1$ oder 2,
 $z = 1, 2, 3$ oder 5,
 $m = 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10$ oder 23 und
 $n = 1, 2, 3, 6, 7$ oder 8
enthält.

35

- 5 3. Beschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mehrlagige Hartstoff-Schichtsystem aus mehreren der Al-basierten Hartstoffschichten mit unterschiedlichem Gehalt an Metallcarbiden besteht.
- 10 4. Beschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Al-basierte Hartstoffschicht einen Gradienten hinsichtlich des Carbid-Gehaltes aufweist.
- 15 5. Beschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Al-basierten Hartstoffschicht Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , ZrC , VC , V_2C , NbC und/oder Nb_2C enthält.
- 20 6. Beschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mehrlagige Schichtsystem eine oder mehrere der Al-basierten Hartstoffschichten enthält, und dass das Schichtsystem außerdem eine oder mehrere weitere Schichten enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Materialien α (alpha)- Al_2O_3 , γ (gamma)- Al_2O_3 , κ (kappa)- Al_2O_3 , TiN , TiCN , TiC , TiAlN und TiAlCN .
- 25 7. Beschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Al-basierte Hartstoffschicht eine Schichtdicke zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $30 \mu\text{m}$ aufweist.
- 30 8. Beschichtete Körper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Al-basierte Hartstoffschicht aus einer Phasenmischung von $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, θ (theta)- Al_2O_3 und Chromcarbiden besteht.

9. Verfahren zur Beschichtung von Körpern aus Metall, Hartmetall, Cermet oder Keramik mit einem ein- oder mehrlagigen Schichtsystem, das eine Al-basierte Hartstoffschicht enthält, die mindestens aus Aluminiumoxid und/oder $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ mit $x = 0,0001$ bis 1 und einem oder mehrere Metallcarbiden der Elemente Cr, Zr, V, Nb besteht und die weitere Metalloxide der Elemente Zr, V, Nb enthalten kann, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Al-basierte Hartstoffschicht

- unter Verwendung einer Gasmischung, die

- kohlenstoffhaltige Verbindungen, sauerstoffhaltige

Verbindungen, Wasserstoff und/oder Inertgase sowie

- einen Metallprecursor aus ein oder mehreren ternären

Aluminiummetallchloriden $\text{Al}_a\text{M}_1\text{bCl}_c$ mit einem der Metalle

$\text{M}_1 = \text{Cr}, \text{Zr}, \text{V}$ und Nb und mit $a = 1, 2$ oder 3 , $b = 1$ und $c = 6, 7, 8, 10$ oder 12 enthält,

und der

- ein Aluminiumhalogenid zugemischt sein kann,

- in einem thermischen CVD-Prozess

- bei Temperaturen im Bereich zwischen 800°C und 1050°C

auf den Körpern erzeugt wird.

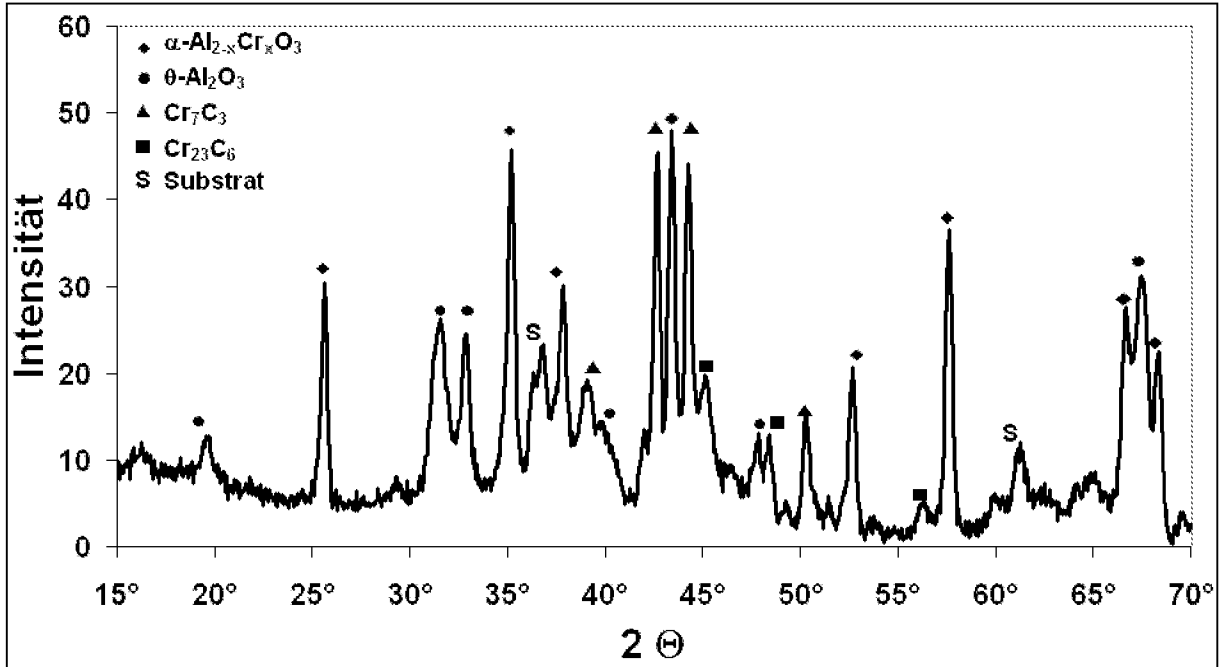
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Erzeugung des ternären Aluminiummetallchlorids $\text{Al}_a\text{M}_1\text{bCl}_c$ ein sublimiertes Aluminiumtrichlorid über ein zweites Metallchlorid bei einer Temperatur von 150°C bis 600°C geleitet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der Erzeugung des ternären Aluminiummetallchlorids $\text{Al}_a\text{M}_1\text{bCl}_c$ als zweites Metallchlorid ein Chlorid von Cr, Zr, V und/oder Nb verwendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass der CVD-Prozess bei Temperaturen zwischen 900°C und 1050°C durchgeführt wird.

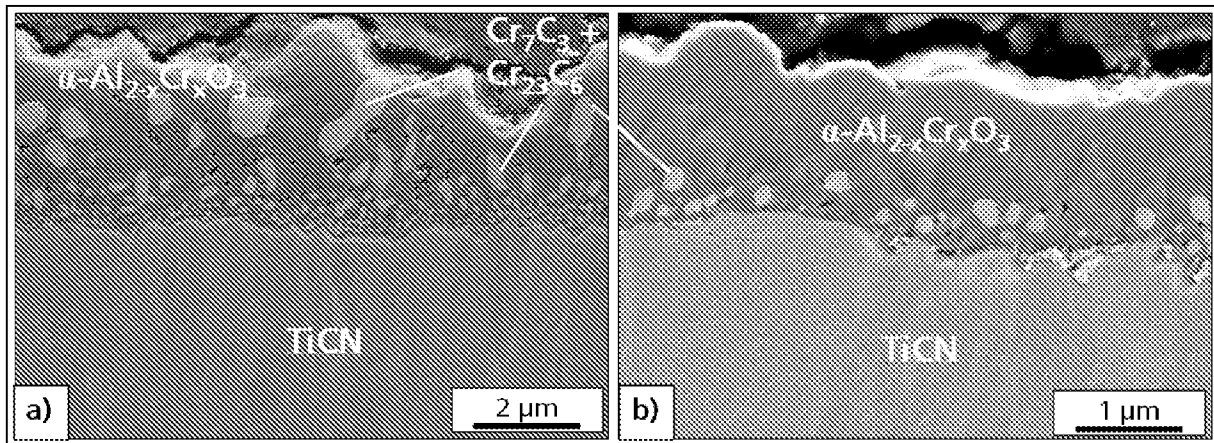
13. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass der CVD-Prozess bei Drücken zwischen 4 kPa und 15 kPa durchgeführt wird.

- 5 14. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass als kohlenstoffhaltige Verbindungen CO₂, CO und/oder Kohlenwasserstoffe und als sauerstoffhaltige Verbindungen CO₂, CO, H₂O und/oder N₂O eingesetzt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Inertgase Argon oder Helium eingesetzt werden.



Röntgendiffraktogramm der Komposit-Schicht bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und den Chromcarbiden Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 gemäß Ausführungsbeispiel 1

Abb. 1

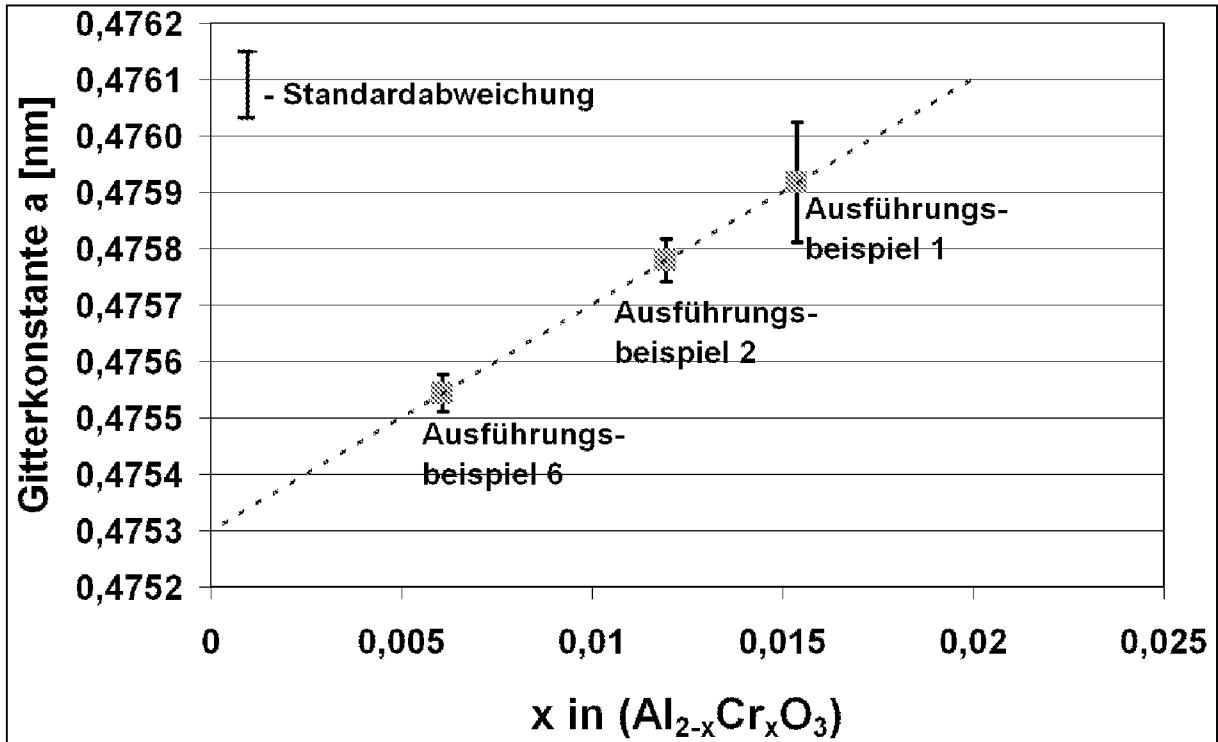


Querschliffe der Komposit-Schichten bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Chromcarbiden

a) Schicht mit $\text{Cr}_7\text{C}_3, \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ gemäß Ausführungsbeispiel 1

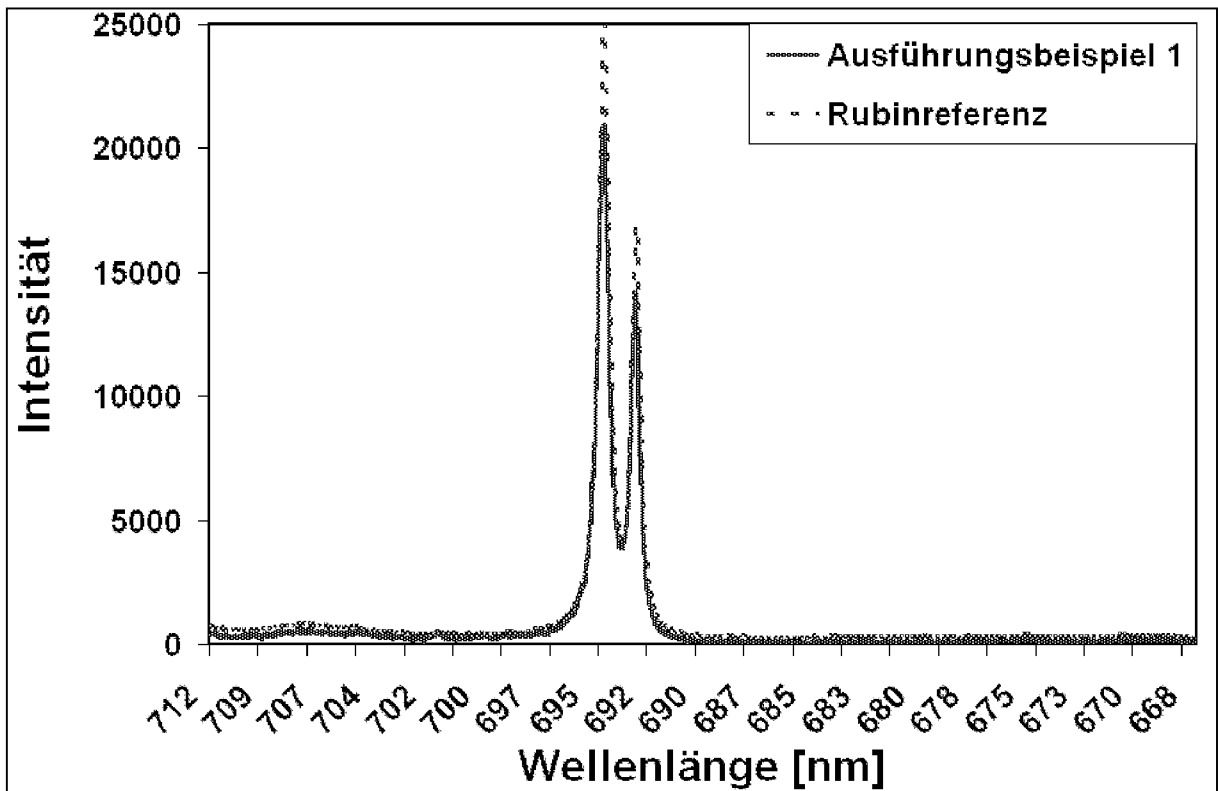
b) Schicht mit Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 2

Abb. 2



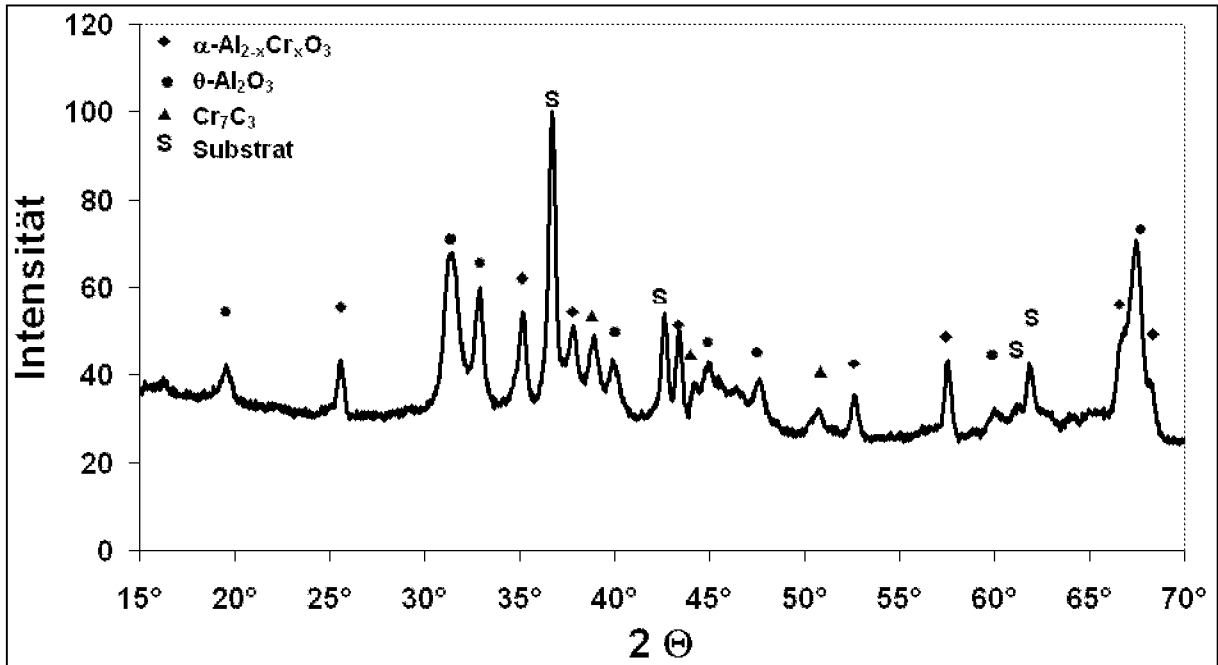
Vegard'sche Gerade für den Al_{2-x}Cr_xO₃-Mischkristall

Abb. 3



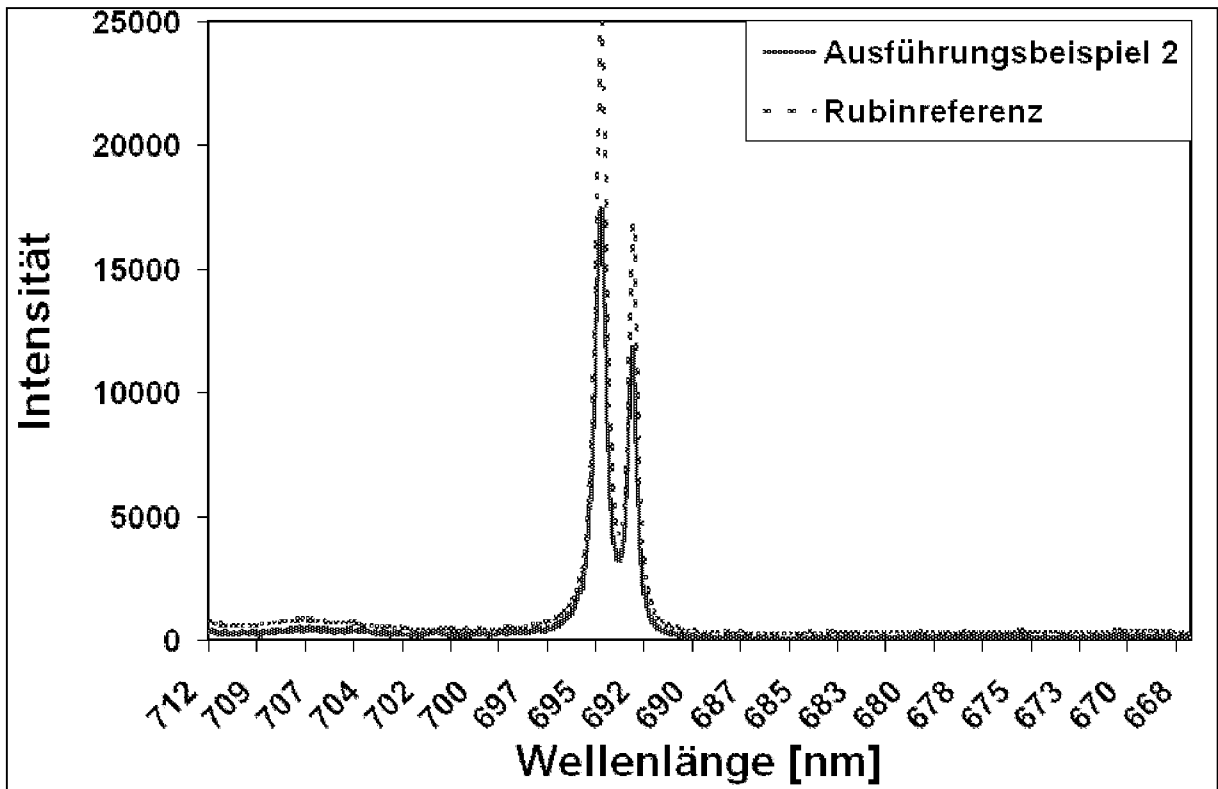
Rubin-Lumineszenz einer Rubinreferenzprobe und der Komposit-Schicht, bestehend aus α -Al_{2-x}Cr_xO₃, θ -Al₂O₃ und den Chromcarbiden Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ gemäß Ausführungsbeispiel 1

Abb. 4



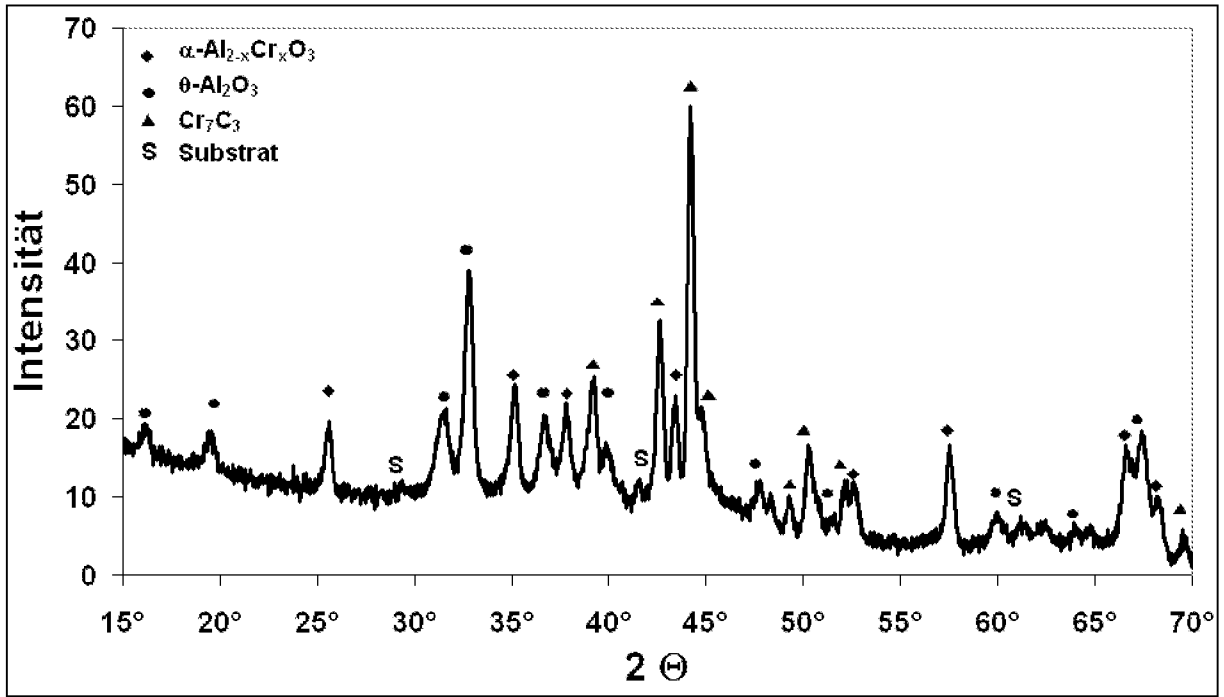
Röntgendiffraktogramm der Komposit-Schicht, bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und dem Chromcarbid Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 2

Abb. 5



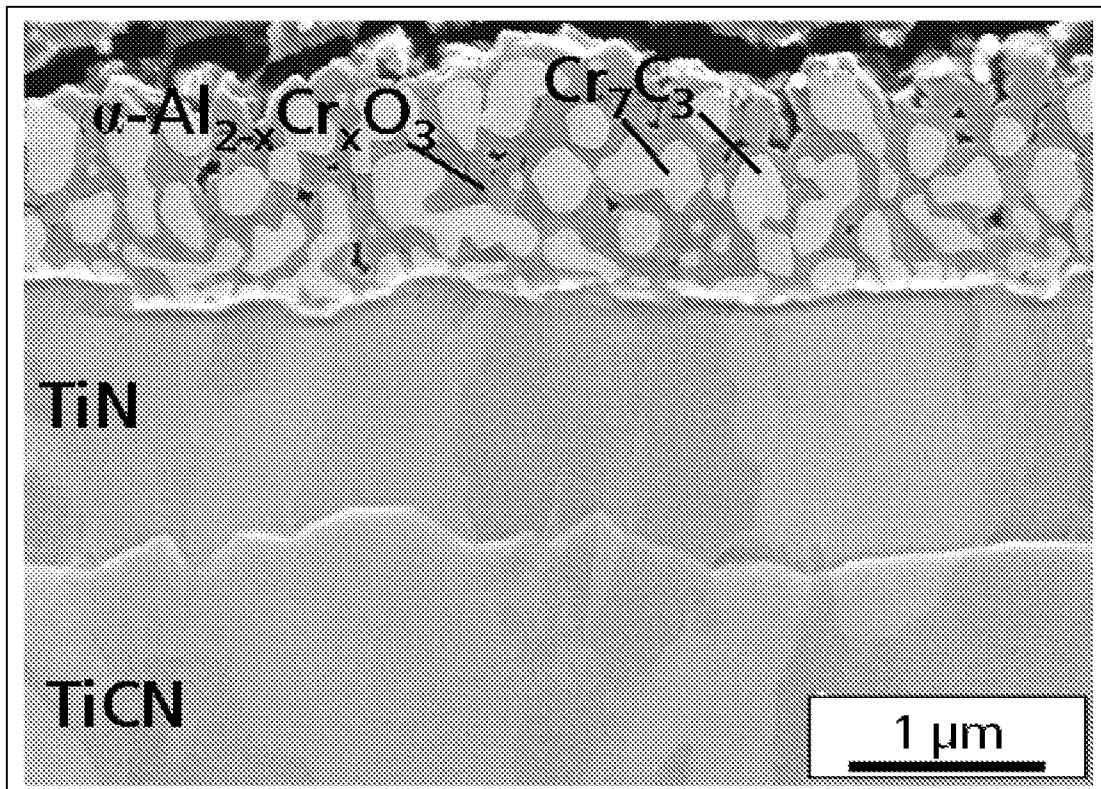
Rubin-Lumineszenz einer Rubinreferenzprobe und der Komposit-Schichten bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und dem Chromcarbid Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 2

Abb. 6



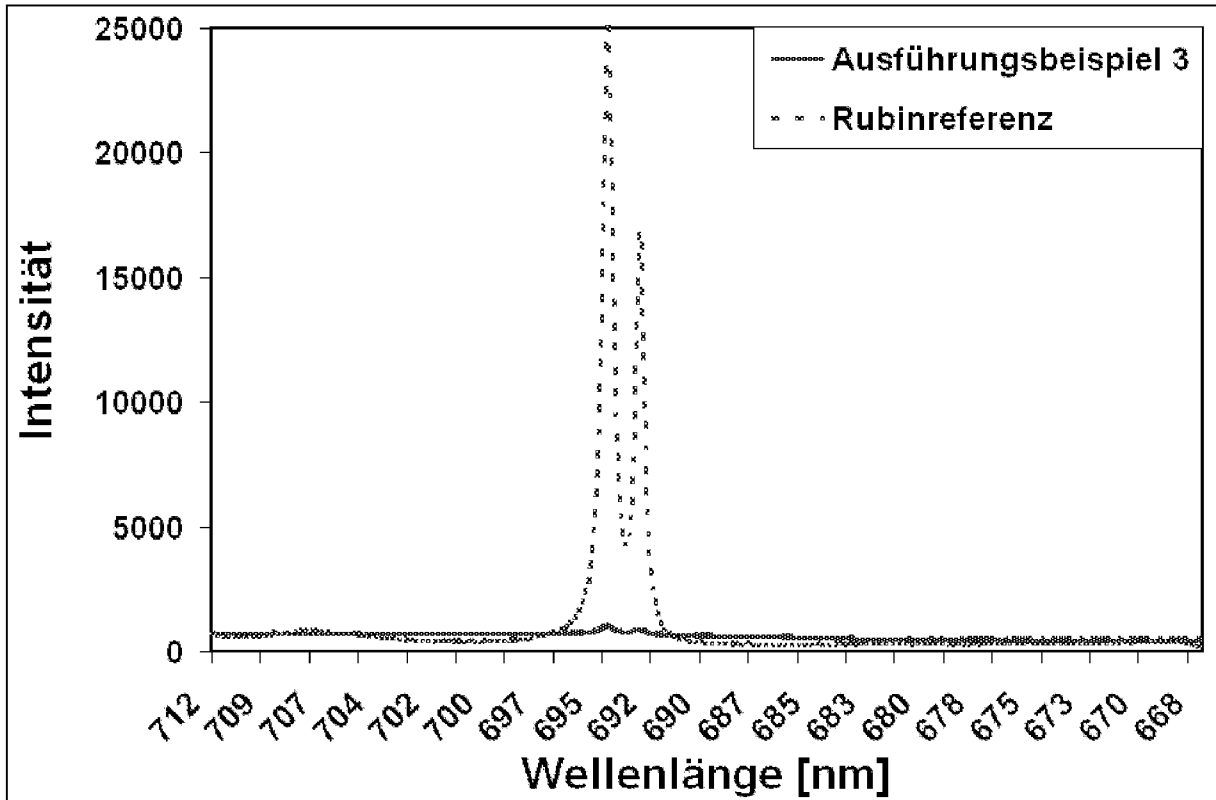
Röntgendiffraktogramm der Komposit-Schicht bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und dem Chromcarbid Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 3

Abb. 7



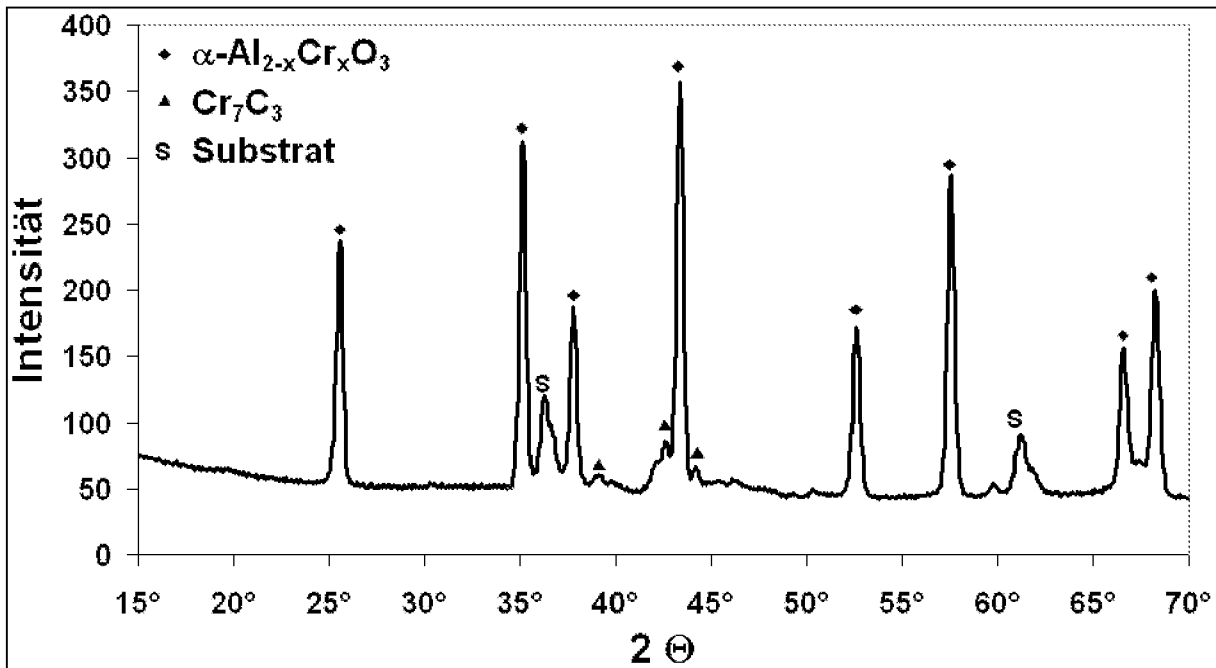
Querschliff der Komposit-Schichten bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und dem Chromcarbid Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 3

Abb. 8



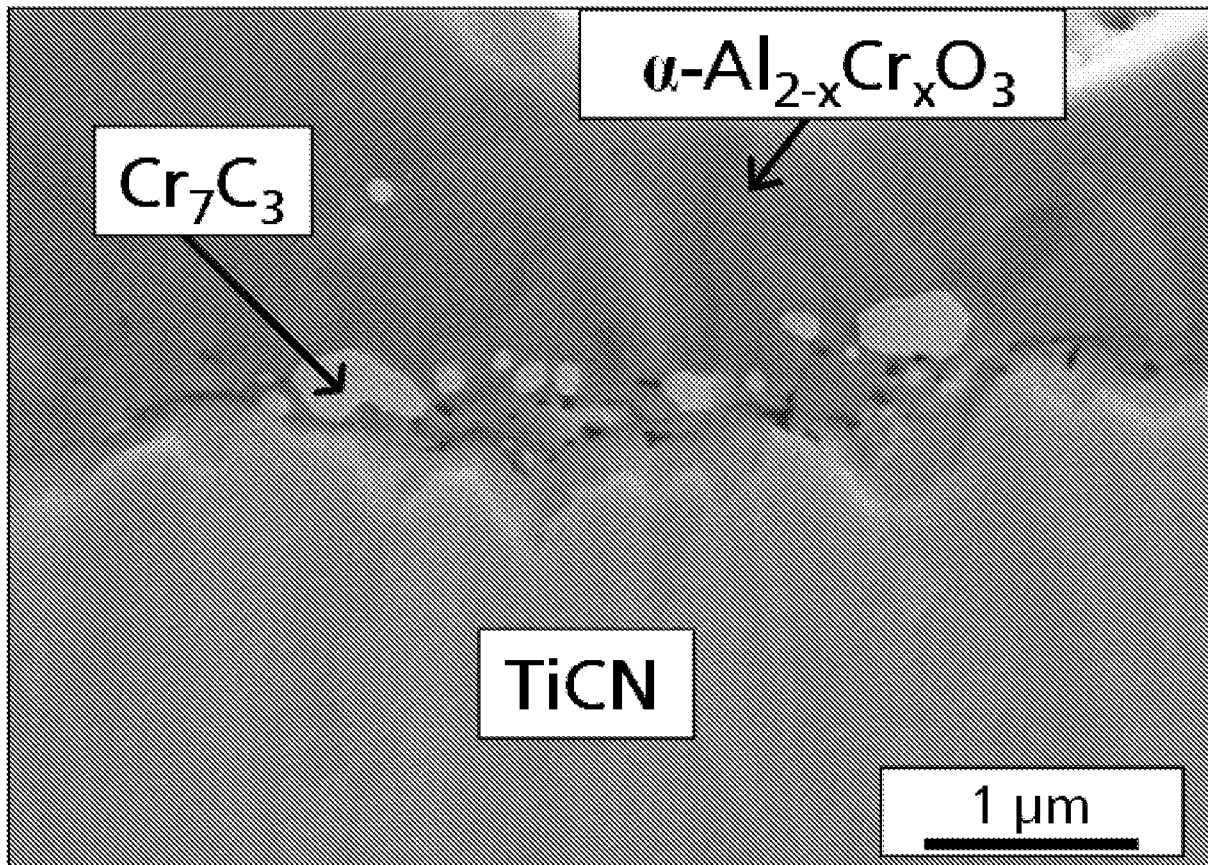
Rubin-Lumineszenz einer Rubinreferenzprobe und der Komposit-Schichten bestehend aus Al_2O_3 und Chromcarbiden Cr_xC_y gemäß Ausführungsbeispiel 3

Abb. 9



Röntgendiffraktogramm der Komposit-Schicht bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ und dem Chromcarbide Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 6

Abb. 10



Querschliff der Komposit-Schichten bestehend aus $\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ und dem Chromcarbide Cr_7C_3 gemäß Ausführungsbeispiel 6

Abb. 11