

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **243 514 B1**

4(51) C 23 C 28/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 23 C / 284 407 5

(22) 17.12.85

(45) 26.04.89

(44) 04.03.87

(71) Technische Universität Karl-Marx-Stadt, PSF 964, Karl-Marx-Stadt, 9010, DD

(72) Weißmantel, Christian, Prof. Dr. rer. nat. habil., verstorben; Rau, Bernd, Dr. rer. nat., DD; Roth, Dietmar, Dr. rer. nat., DD; Bewilogua, Klaus, Dr. sc. nat., DD; Rother, Bernd, Dr. rer. nat., DD

(54) Hartstoffschichten für mechanisch und korrosiv beanspruchte Teile

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentanspruch:

1. Hartstoffschichten für mechanisch und korrosiv beanspruchte Teile als Substratwerkstoff, wie Werkzeuge, Werkzeugeinsätze, Lager oder korrosiv belastete Baugruppen, auf der Grundlage von C oder B/N mit einer amorphen Netzwerkstruktur mit einer atomaren Nahordnung, die der in den hexagonalen kristallinen Phasen ähnlich ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine C- oder B/N-Schicht einen Wasserstoffanteil von 5 Atom-% bis 50 Atom-% und eine Schichtkomponente, bestehend aus Metallen und/oder Bor oder Silicium oder Edelgasen im Bereich von 1 Atom-% bis 85 Atom-% aufweist.
2. Hartstoffschichten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die eingelagerte Schichtkomponente in Form von Molekülen und/oder Clustern vorhanden ist.
3. Hartstoffschichten nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil der einzelnen Schichtkomponenten innerhalb der Schichtdicke kontinuierlich oder sprunghaft veränderbar ist.
4. Hartstoffschichten nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schichtdicke zwischen 0,01 µm und 20 µm liegt.
5. Hartstoffschichten nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schichten eine Härte von 10 GPa bis 60 GPa besitzen.
6. Hartstoffschichten nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Metall Aluminium, Chrom oder Titan vorhanden ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Schichten hoher Haftfestigkeit auf beliebigen Substratwerkstoffen, hoher Härte und großer Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit. Derartige Schichten erhöhen die Lebensdauer und verbessern die Funktionseigenschaften von damit beschichteten Teilen. Solche Teile können z. B. Werkzeuge, Werkzeugeinsätze, Lager oder korrosiv belastete Baugruppen sein.

Zusätzlich sind Anwendungen in der Elektronik und Optik sowie zu dekorativen Zwecken möglich.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Hartstoffschichten für mechanisch und korrosiv beanspruchte Teile sind in vielen Fällen ionengestützt abgeschiedene Schichten, die in Abhängigkeit vom Verwendungszweck in verschiedenen Varianten bekannt sind.

So werden in DD-WP 155826 Hartstoffschichten beschrieben, die aus diamantähnlichem Kohlenstoff, Metall und Karbiden, Nitriden, Boriden usw. bestehen. Diese diamantähnlichen Kohlenstoffschichten weisen ebenso wie i-BN-Schichten eine amorphe Netzwerkstruktur mit einer atomaren Nahordnung, die der in den entsprechenden hexagonalen kristallinen Phasen ähnlich ist, auf (C. Weißmantel in K. J. Klabunde [ed.], *Free Atoms and Particles*, Acad. Press, N. Y., 1985, p. 153). Die Verbindungsbildung von Karbiden, Nitriden usw. erfordert hohe Bildungsenergien bzw. -temperaturen beim Einsatz ionengestützter Beschichtungsverfahren, so daß noch unbeschichtete, thermisch empfindliche Teile nicht oder nur mit erhöhtem apparativem Aufwand beschichtbar sind. So liegen z. B. die Bildungstemperaturen für Niedertemperatureisencarbidphasen oberhalb 300°C und für Chromiumcarbid oberhalb 1000°C (K. Bewilogua u. a., *Kristall und Technik*, 15 [1980] 1205). In der DE-OS 3234931 werden Überzüge und deren Herstellungsverfahren beschrieben, die bei guter Schichthftung auf dem Substrat hohe Verschleißfestigkeit bzw. gute Schmierfähigkeit aufweisen. Die beschriebenen Überzüge in ihrem Aufbau garantieren bekanntermaßen keinen Korrosionsschutz, da die bei der Carbid- bzw. Nitridbildung entstehenden spröden Hartstoffschichten bei hoher Flächenbelastung zum Spröddbruch neigen und damit die bei Korrosion wirksamen Oberflächen wesentlich vergrößert werden. In der DE-OS 3246361 wird eine Gleitschicht, bestehend aus einer Kohlenstoff-Metall-Matrix, beschrieben. Eine Schicht, die den Anforderungen guter Gleiteigenschaften entspricht, kommt in diesem Aufbau nicht auch den Forderungen nach Korrosions- und Verschleißschutz nach.

Des weiteren sind Hartstoffschichten auf der Basis von B/N (DD-WP 156717) bekannt. Die Haftung derartiger Schichten besonders auf metallischen Substraten ist oft ungenügend und muß durch Zwischenschichten verbessert werden. Der beschriebene Dickenbereich von (0,2-2) µm weist eine verschleißmindernde Wirkung nur bei geringen Normalkräften während des Verschleißprozesses auf.

Die beschriebenen Hartstoffschichten sind nur für begrenzte Anwendungsgebiete einsetzbar, wobei sie in der Regel einer speziellen Forderung, z. B. Verschleiß oder Korrosion, angepaßt sind.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, mittels bekannter Technologien hergestellte Hartstoffschichten für ein breites Anwendungsgebiet in Hinblick auf mechanische und korrosionsmindernde Funktionen bereitzustellen, wobei beliebige Substratwerkstoffe (die bei der Beschichtung keine externe Aufheizung erfahren) verwendet werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Hartstoffschichten auf der Basis von C und B/N bereitzustellen, die zusätzlich zur Härte maximale Haftung sowie einen guten Korrosions- und Verschleißschutz bei hoher Temperaturbeständigkeit während der Beanspruchung besitzen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem eine C- oder B/N-Schicht eine amorphe Netzwerkstruktur mit einer atomaren Nahordnung aufweist, die der in der hexagonalen kristallinen Phase ähnlich ist, einen Wasserstoffanteil von 5 Atom-% bis 50 Atom-% besitzt und eine Schichtkomponente, bestehend aus Metall und/oder Bor oder Silicium oder Edelgasen im Bereich von 1 Atom-% bis 85 Atom-%, vorhanden ist.

Es hat sich gezeigt, daß insbesondere das Zusammenwirken der atomaren Nahordnung, die der in den hexagonalen kristallinen Phasen ähnlich ist, mit dem Vorhandensein von Wasserstoff zu mechanischen Eigenschaften führt, die mit bekannten Schichtstrukturen und -zusammensetzungen nicht erreicht werden können. Durch den Einbau der genannten Schichtkomponenten werden die Schichteigenschaften entsprechend des Anwendungsgebietes angepaßt und verbessert. Diese Hartstoffschichten befinden sich auf beliebigen Unterlagen, wie Hartmetall, Schnellarbeitsstahl, Aluminium, Silicium, Kupfer, Messing, Bronze, Zink, Keramik oder Kochsalz. Um die Haftung der Hartstoffschicht besonders bei Kupfer, Messing und Bronze zu gewährleisten, ist eine Zwischenschicht aus TiN oder Al vorhanden.

Die Hartstoffschichten werden vorzugsweise mittels ionengestützter Beschichtungsverfahren bei Ionenenergien von 50 eV bis 10000 eV aufgebracht, wobei die eingelagerten Schichtkomponenten in Form von Molekülen und/oder Clustern vorliegen. Die Schichtdicke liegt zwischen 0,01 µm und 20 µm.

Der Anteil der einzelnen Schichtbestandteile ist innerhalb der Schichtdicke kontinuierlich oder sprunghaft veränderbar.

Die Härte der beschriebenen Hartstoffschichten liegt zwischen 10 GPa und 60 GPa in Abhängigkeit von Schichtaufbau, Substrat und Anwendungsgebiet.

Als Metall ist Al, Cr oder Ti einsetzbar.

Bei den Hartstoffschichten auf C-Basis erfolgt die Anpassung im wesentlichen durch die Veränderung des Vernetzungsgrades des C-Netzwerkes. Der gezielte Wasserstoffeinbau führt zur Absättigung freier Bindungen des Netzwerkes und damit zur notwendigen Stabilisierung. Eine ähnliche Rolle spielen die eingelagerten Schichtkomponenten im B/N-Netzwerk, die zu einer Verringerung der inneren Spannungen in der B/N-Schicht führen, wodurch eine bessere Haftung auf dem Substratwerkstoff erreicht wird. Außerdem sind die Schichtkomponenten in Form von Metallen, Metallnitriden und/oder Metallcarbiden also Katalysatoren für die Bildung des kubischen Bornitrids bekannt.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird an Ausführungsbeispielen näher erläutert. Im ersten Ausführungsbeispiel befindet sich eine Hartstoffschicht auf einem gereinigten Hartmetallsubstrat ($VH_{0,04} \approx 16 \text{ GPa}$). Die Schicht wurde mittels ionengestützter Abscheidungsverfahren mit Benzen als Kohlenstoffträger auf gekühltem Substrat abgeschieden. Die Ionenenergie betrug 1000 eV. Die Hartstoffschicht mit einer Schichtdicke von 5 µm setzt sich aus 60 Atom-% Kohlenstoff, 20 Atom-% Chromium und 20 Atom-% Wasserstoff zusammen.

Durch Verwendung der Metallkomponente Chromium wird in diesem Fall eine besonders hohe zusätzliche Korrosionsschutzwirkung erzielt. Chromium/Kohlenstoffschichten besitzen eine große Neigung zur Passivierung und eine hohe Beständigkeit im passiven Zustand. Das Korrosionsverhalten von Cr/C-Schichten umfaßt in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Schicht des Korrosionsverhaltens des Chromiums und die chemische Resistanz des Kohlenstoffs. Die Grenzflächenenergie (Haftenergie) beträgt $\gamma \geq 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ncm}^{-1}$, die Dichte $\rho = 3,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Schicht weist einen Reibkoeffizienten $\mu \approx 0,15$ und eine Vickershärte $VH_{0,04} \geq 25 \text{ GPa}$ auf.

Im zweiten Ausführungsbeispiel ist ein poliertes und vor der Beschichtung entfettetes Bronzesubstrat mit einer Hartstoffschicht zum Korrosionsschutz und Verschleißschutz versehen.

Die Schicht ist wie folgt aufgebaut:

Auf dem Substrat aus Bronze befindet sich eine haftfeste Al-Schicht von 100 nm, die etwa 1 Atom-% Krypton enthält. Dieser Al-Zwischenschicht folgt ein Schichtbereich von 100 nm Dicke mit einem linearen Al-Gradienten, wobei dieser Schichtbereich am Ende aus 60 Atom-% Kohlenstoff, 30 Atom-% Aluminium und 10 Atom-% Wasserstoff besteht. Dieses Verhältnis der Schichtkomponenten ist bis zu einer Gesamtschichtdicke von 1 µm konstant. Im Schichtbereich von 1,0 µm bis 1,2 µm wird die Aluminiumkomponente linear bis auf 5 Atom-% gesenkt.

Bis zur Gesamtschichtdicke von 4 µm besteht die Schicht aus Kohlenstoff mit Netzwerkstruktur, in der 20 Atom-% Wasserstoff und 5 Atom-% Al enthalten sind.

Die Schicht besitzt eine harte $VH_{0,04} \geq 20 \text{ GPa}$ und ist im Gegensatz zu reinen Kohlenstoffschichten auch unter Belastung (Auflagedruck bei Verschleißprüfung 1 GPa) haftfest. Der Reibkoeffizient μ beträgt 0,1. Im Korrosionstest weisen diese Schichten Ruhepotentiale auf, die in der elektrochemischen Spannungsreihe den Potentialen der Edelmetalle entsprechen.

Im dritten Ausführungsbeispiel ist auf einer Hartmetallwendschneidplatte mit TiN-Deckschicht eine weitere Hartstoffschicht abgeschieden.

Mittels getrennter Bor- und Ti-Verdampfung und unter Verwendung eines Gasgemisches, bestehend aus 60 Atom-% NH_3 und 40 Atom-% Ar, erhält man bei einer Ionenenergie von 2 keV eine Hartstoffschicht, bestehend aus 85 Atom-% Bor, 5 Atom-% Ti, 5 Atom-% H und 5 Atom-% N.

Diese Schicht ist bis 1000 °C temperaturbeständig, besitzt eine Härte von $VH_{0,1} = 25 \text{ GPa}$ und eine Dichte $\rho = 2,3 \text{ g cm}^{-3}$. Es wurden Haftenergien $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ gemessen. Der spezifische elektrische Widerstand beträgt $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$.

Im vierten Ausführungsbeispiel ist eine Hartstoffschicht auf einem Hartmetall-Substrat abgeschieden. Das Substrat wird vor der Beschichtung durch Beschuß mit Xenonionen (30 min) gereinigt. Der Übergang zur Beschichtung erfolgt kontinuierlich.

Mittels ionengestützter Abscheidung von Kohlenstoff, wie im ersten Ausführungsbeispiel, und simultaner Verdampfung von Bor, bei einer Ionenenergie von 3 keV, erhält man eine Hartstoffschicht, bestehend aus 35 Atom-% Kohlenstoff, 20 Atom-% Wasserstoff und 25 Atom-% Bor. Diese Schicht hat eine Dicke von 6 μm , eine Vickershärte $VH_{0,04} = 30 \text{ GPa}$, eine Dichte von $2,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Der Reibkoeffizient beträgt 0,11.

Im fünften Ausführungsbeispiel ist eine Hartstoffschicht von 3 μm Dicke auf einem Substrat aus Stahl 210Cr45H abgeschieden. Die Substratreinigung erfolgt durch Beschuß mit Xenonionen.

Mittels ionengestützter Abscheidung von Kohlenstoff und simultaner Verdampfung von Silicium, bei einer Ionenenergie von 2 keV, erhält man eine Hartstoffschicht, bestehend aus 60 Atom-% C, 20 Atom-% H und 20 Atom-% Si. Diese Schicht hat eine Dichte von $2,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, eine Vickershärte $VH_{0,04} = 17 \text{ GPa}$ und einen Reibkoeffizienten von 0,15.

Im sechsten Ausführungsbeispiel ist eine Hartstoffschicht von etwa 1 μm Dicke auf einem Keramiksubstrat abgeschieden. Die Substratreinigung erfolgt durch Beschluß mit Xenonionen.

Mittels ionengestützter Abscheidung aus einem Kohlenwasserstoff-Dampf-Edelgas-Gemisch, bei einer Ionenenergie von 300 eV, erhält man eine Hartstoffschicht, bestehend aus 48 Atom-% C, 50 Atom-% H und 2 Atom-% Xe. Diese Schicht hat eine Dichte von $1,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, eine Vickershärte $VH_{0,04} = 15 \text{ GPa}$ und einen Reibkoeffizienten von 0,08.

Im siebenten Ausführungsbeispiel ist eine Hartstoffschicht von 5 μm Dicke auf einem Schnellarbeitsstahl abgeschieden. Die Substratreinigung erfolgt durch Beschuß mit Xenonionen.

Mittels ionengestützter Abscheidung von Kohlenstoff, wie im ersten Ausführungsbeispiel, und simultaner Verdampfung von Titan und Bor aus 2 getrennten Verdampfern erhält man eine Hartstoffschicht, bestehend aus 15 Atom-% Kohlenstoff, 5 Atom-% Wasserstoff, 75 Atom-% Titan und 5 Atom-% Bor. Diese Schicht weist eine Dichte von $3,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und einen Reibkoeffizienten von 0,12 auf.

Im achten Ausführungsbeispiel ist eine Hartstoffschicht von 3 μm Dicke auf einem Hartmetallsubstrat abgeschieden. Die Substratreinigung erfolgt durch Beschuß mit Xenonionen.

Mittels ionengestützter Abscheidung von Kohlenstoff und simultaner Verdampfung von Chrom und Silicium aus getrenntem Verdampfern erhält man eine Hartstoffschicht, bestehend aus 40 Atom-% C, 15 Atom-% H, 35 Atom-% Cr und 10 Atom-% Si. Diese Schicht hat eine Vickershärte $VH_{0,04} = 12 \text{ GPa}$, einen Reibkoeffizienten von 0,15, eine Dichte von $3,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, und durch Verwendung der Metallkomponente Chrom wird zusätzlich eine besonders hohe Korrosionsschutzwirkung erzielt.

Im neunten Ausführungsbeispiel wird eine Hartstoffschicht auf einem Quarzsubstrat abgeschieden. Nach naßchemischer Reinigung des Substrates erfolgt die Beschichtung mittels ionengestützter Verdampfung von Bor und Silicium. Man erhält eine Hartstoffschicht von 1 μm Dicke, bestehend aus 70 Atom-% Bor, 20 Atom-% Silicium, 5 Atom-% Stickstoff und 5 Atom-% Wasserstoff. Diese Schicht besitzt eine Vickershärte $VH_{0,05} = 30 \text{ GPa}$ und ist bis zu Temperaturen von 1000 K stabil.

Im zehnten Ausführungsbeispiel wird eine Hartstoffschicht auf einem HSS-Substrat abgeschieden. Nach dem Reinigen mit Argonionen wird eine etwa 0,5 μm dicke Titanschicht abgeschieden, danach verfolgt die ionengestützte Verdampfung von Bor mit einer Verdampfungsrate von $2 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. Man erhält eine Hartstoffschicht, bestehend aus 90 Atom-% Bor, 4 Atom-% N und 6 Atom-% H. Diese Schicht besitzt eine Dichte von $2,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, eine Vickershärte $VH_{0,05} = 38 \text{ GPa}$ und ist chemisch sehr resistent.

Im elften Ausführungsbeispiel wird eine Hartstoffschicht auf einem Hartmetallsubstrat abgeschieden. Nach 30 min Ionenreinigung mit Argon erfolgt die Beschichtung mittels ionengestützter Verdampfung von Bor und Titan bei Ionenenergien von 50 eV. Nach 60 min Beschichtungszeit erhält man eine Hartstoffschicht, bestehend aus je 30 Atom-% Bor, Stickstoff und Titan sowie 6 Atom-% Wasserstoff, 2 Atom-% Kohlenstoff und 2 Atom-% Sauerstoff. Diese Schicht hat eine Dicke von 3 μm , eine Vickershärte $VH_{0,05} = 41 \text{ GPa}$ sowie einen Reibkoeffizienten von 0,1.

Im zwölften Ausführungsbeispiel wird eine Hartstoffschicht auf Hartmetall abgeschieden. Nach dem Reinigen des Substrates mit Argonionen erfolgt eine ionengestützte Verdampfung von Bor und Titan unter erhöhtem Argon-Partialdruck. Man erhält eine Hartstoffschicht von 3 μm Dicke, bestehend aus 50 Atom-% Bor, 40 Atom-% Stickstoff, 5 Atom-% Wasserstoff und 5 Atom-% Argon. Diese Schicht besitzt eine Dichte von $2,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, eine Vickershärte $VH_{0,05} = 45 \text{ GPa}$ und sie ist elektrisch isolierend. Der spezifische elektrische Widerstand beträgt $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$.

Der strukturelle Aufbau und die chemische Zusammensetzung der beschriebenen Hartstoffschichten wurden mittels Elektronenmikroskopie und -beugung, elektronenstrahlinduzierter Analyseverfahren sowie einer Kernreaktionsmethode zur Wasserstoffbestimmung nachgewiesen.