



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 18 397 T2 2005.02.17

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 999 293 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 397.9

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 121 867.8

(96) Europäischer Anmeldetag: 04.11.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 10.05.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 30.06.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 17.02.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C23C 30/00  
C23C 16/40

(30) Unionspriorität:

33020398 05.11.1998 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE, GB

(73) Patentinhaber:

Hitachi Tool Engineering Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

Ishii, Toshio, Fukaya-shi, Saitama-ken, JP; Gonda, Masayuki, Kumagaya-shi, Saitama-ken, JP; Ueda, Hiroshi, Narita-shi, Chiba-ken, JP; Okayama, Shiro, Narita-shi, Chiba-ken, JP; Shima, Nobuhiko, Inba-gun, Chiba-ken, JP

(74) Vertreter:

Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(54) Bezeichnung: Aluminiumoxid-beschichteter Gegenstand

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****Gebiet der Erfindung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Aluminiumoxid-beschichteten Gegenstand, der sich für Werkzeuge, Formwerkzeuge und mit Metallschmelzen in Kontakt kommende Elemente eignet und hervorragende Schneideeigenschaften, Abriebbeständigkeit, Dauerhaftigkeit und dergl. aufweist.

**Beschreibung des Stands der Technik**

**[0002]** Beschichtete Werkzeuge werden im allgemeinen hergestellt, indem man auf Oberflächen von Substraten aus zementierten Carbiden, "high-seed"-Stahl oder Spezialstahl dünne, harte Schichten durch ein chemisches oder physikalisches Abscheidungsverfahren erzeugt. Die beschichteten Werkzeuge zeigen eine gute Abriebbeständigkeit, die von den Überzugsschichten herrührt, und eine gute Zähigkeit, die von den Werkzeugsubstraten herrührt. Derartige Werkzeuge werden in breitem Umfang für verschiedene Anwendungszwecke eingesetzt. Insbesondere wenn "high-seed"-Stahlkörper mit Werkzeugen bei hohen Geschwindigkeiten geschnitten werden, werden die Spitzen oder Kanten von Schneidewerkzeugen einer Temperaturerhöhung auf etwa 1 000 °C ausgesetzt. Bei einer derart hohen Temperatur sollen die beschichteten Werkzeuge beständig sein gegen einen Abrieb durch Kontakt mit den "high-seed"-Stahlkörpern oder gegen mechanische Stoßeinwirkungen, die durch intermittierende Schneidebearbeitung und dergl. hervorgerufen werden. Demgemäß besteht ein starkes Bedürfnis nach beschichteten Werkzeugen mit hervorragender Beschaffenheit in Bezug auf Abriebbeständigkeit, Zähigkeit, Schlagfestigkeit und Dauerhaftigkeit.

**[0003]** Für harte Überzüge für Werkzeuge werden in breitem Umfang Nichtoxid-Überzüge, die aus Carbiden, Nitriden oder Carbonitriden von Metallen der Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems zusammengesetzt sind, und oxidationsbeständige Oxidbeschichtungen verwendet. Diese Beschichtungen können aus einer einzigen Schicht oder aus mehreren Schichten bestehen. Für Nichtoxid-Beschichtungen werden Titancarbid, Titanitrid und Titancarbonitrid verwendet. Für Oxidbeschichtungen werden insbesondere  $\kappa$ -Aluminiumoxid,  $\alpha$ -Aluminiumoxid und dergl. verwendet. Aus Carbiden, Nitriden oder Carbonitriden hergestellte Nichtoxid-Beschichtungen weisen eine schlechte Oxidationsbeständigkeit auf. Um diesen Nachteil zu überwinden, wird im allgemeinen eine Oxidschicht aus Aluminiumoxid, die eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit aufweist, gebildet.

**[0004]** Jedoch ist eine mehrschichtige Überzugsstruktur, die aus mindestens einer Nichtoxidschicht und mindestens einer Oxidschicht besteht, insofern nachteilig, als die Haftung zwischen der Nichtoxidschicht und der Oxidschicht schlecht ist und ein derartiger mehrschichtiger Überzug bei hohen Temperaturen keine stabile mechanische Festigkeit aufweist.

**[0005]** Bei Verwendung von  $\kappa$ -Aluminiumoxid für die Oxidschicht weist diese eine relativ gute Haftung an der Nichtoxidschicht auf und kann bei relativ niedrigen Temperaturen von 1 000–1 020 °C beschichtet werden, um Schichten mit relativ geringen Kristallkorngrößen bereitzustellen. Da jedoch  $\kappa$ -Aluminiumoxid ein metastabiles Aluminiumoxid darstellt, wird es bei hohen Temperaturen in Aluminiumoxid umgewandelt, was eine Volumenänderung hervorruft. Bei Verwendung für Schneidewerkzeuge und dergl. unterliegt die  $\kappa$ -Aluminiumoxidschicht bei Temperaturerhöhungen einer Rissbildung, so dass sie keine ausreichende Beständigkeit gegen Ablöseerscheinungen aufweist.

**[0006]** Andererseits ist  $\alpha$ -Aluminiumoxid bei hohen Temperaturen stabil, ohne dass Veränderungen der Kristallkorngrößen auftreten, und besitzt eine hervorragende Hochtemperaturstabilität. Jedoch muss die  $\alpha$ -Aluminimumoxidschicht bei höheren Temperaturen als die  $\kappa$ -Aluminimumoxidschicht gebildet werden, woraus sich eine Erhöhung der Kristallkorngrößen ergibt, was wiederum zu ungleichmäßigen Eigenschaften bei der Schneidebearbeitung mit Werkzeugen, die mit  $\alpha$ -Aluminimumoxid beschichtet sind, führt.

**[0007]** Chul-Soon et al. erörterten die Beziehungen zwischen der Kristallorientierung von  $\alpha$ -Aluminimumoxid und dessen Kristallstruktur; vergl. "The Effect of Reaction Condition on the Crystallographic Orientation and Surface Morphology of Chemical Vapor Deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ", Proc. 4th. Euro. Conf. CVD (1983), S. 410-420. Um die Beziehungen zwischen der Kristallorientierung von  $\alpha$ -Aluminimumoxid und den Beschichtungsbedingungen zu bewerten, definierten Chul-Soon et al. einen Strukturkoeffizienten TC (hkl) gemäß der nachstehenden Gleichung (1) als Parameter, der die Kristallorientierung von  $\alpha$ -Aluminimumoxid angibt:

$$\text{TC (hkl)} = \{I (hkl) / I_0 (hkl)\} / [\Sigma\{I (hkl) / I_0 (hkl)\} / 8] \quad (1),$$

worin  $(hkl) = (012), (104), (110), (113), (024), (116), (124)$  und  $(030)$ ,  $I(hkl)$  die gemessene Intensität der Röntgenstrahlenbeugung aus einer  $(hkl)$ -Ebene einer  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht bedeutet und  $I_0(hkl)$  die Standardintensität der Röntgenbeugung gemäß ASTM Nr. 10-173 (Powder Diffraction File Published by JCPDS International Center for Diffraction Data) bedeutet.

**[0008]** Der durch die Gleichung (1) definierte Wert  $TC(hkl)$  gibt die relative Intensität der in einer  $(hkl)$ -Ebene der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht gemessenen Röntgenstrahlenbeugung an. Die Tatsache, dass  $TC(hkl)$  groß ist, bedeutet, dass ein durch  $I(hkl) / I_0(hkl)$  ausgedrücktes Röntgenbeugungs-Peakverhältnis (Röntgenstrahlenbrechungsspitzenverhältnis) größer als der Mittelwert sämtlicher Peaks ist, der durch den Ausdruck  $\sum\{I(hkl) / I_0(hkl)\} / 8$  definiert ist. Je größer der  $TC(hkl)$ -Wert ist, um so mehr übersteigt das Röntgenbeugungs-Peakverhältnis aus der  $(hkl)$ -Ebene die übrigen Peakverhältnisse, d. h. desto mehr ist die  $(hkl)$ -Ebene in tangentialer Richtung zum Substrat orientiert.

**[0009]** Chul-Soon et al. führten aus, dass bei Bildung einer  $\alpha$ -Aluminiumoxidschicht unter Verwendung von  $\text{AlCl}_3$ -Gas,  $\text{CO}_2$ -Gas und  $\text{H}_2$ -Gas nach der Bildung einer TiN-Schicht auf der Oberfläche eines zementierten Carbidsubstrats der Strukturkoeffizient  $TC(hkl)$  aus einer  $(012)$ -Ebene in eine  $(030)$ -Ebene im wesentlichen einen gleichmäßigen Wert von 0,91-1,13 bei einer Schichtbildungstemperatur von  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  aufweist, was anzeigt, dass der Kristall im wesentlichen gleichmäßig orientiert ist. Diese Autoren berichteten ferner, dass bei Erhöhung der Schichtbildungstemperatur von  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  auf  $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ , auf  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  und auf  $1\ 150\ ^\circ\text{C}$  die Orientierung in den  $(104)$ - und  $(116)$ -Ebenen ansteigt und dass bei zunehmendem Anteil an  $\text{AlC13}$ -Gas die Orientierung der  $(104)$ -Ebene intensiviert wird. Jedoch gelang es Chul-Soon et al. überhaupt nicht, die Röntgenbeugungsintensität der  $(1\ 0\ 10)$ -Ebene zu beschreiben, was darauf schließen lässt, dass die gemessene Intensität der Röntgenbeugung der  $(1\ 0\ 10)$ -Ebene für eine Erörterung zu gering war. Demzufolge werden in dem Artikel von Chul-Soon et al. der Strukturkoeffizient  $TC(hkl)$  und die Oberflächenstruktur getrennt beschrieben, ohne dass auf einen Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften hingewiesen wird.

**[0010]** In Bezug auf den Zusammenhang zwischen der Kristallorientierung von  $\alpha$ -Aluminiumoxidschichten und den Schneideeigenschaften von mit derartigen  $\alpha$ -Aluminiumoxidschichten beschichteten Werkzeugen schlägt JP-A-5-295517 einen mit Aluminiumoxid beschichteten, zementierten Carbidkörper vor, der durch Beschichten eines zementierten Carbidsubstrats mit einer TiCN-Schicht und einer  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit einem Strukturkoeffizienten  $TC(104)$  von mehr als 1,5 durch das gleiche Beschichtungsverfahren hergestellt worden ist. Ferner wird gemäß JP-A-6-316758 ein mit Aluminiumoxid beschichteter Körper mit einer Aluminiumoxidschicht mit einem Strukturkoeffizienten  $TC(012)$  von mehr als 1,3 vorgeschlagen. JP-A-7-216549 schlägt einen mit Aluminiumoxid beschichteten Körper vor, der im wesentlichen frei von Kührlissen ist, wobei die Aluminiumoxidschicht einen Strukturkoeffizienten  $TC(110)$  von mehr als 1,5 aufweist. Die offengelegten japanischen Patentanmeldungen schließen bei der Berechnung des Strukturkoeffizienten  $TC(hkl)$ , der durch die vorstehende Gleichung (1) definiert ist, nicht die  $(030)$ -Ebene ein. Diese japanischen Offenlegungsschriften nehmen keinen Bezug auf die Röntgenbeugungsintensität aus einer  $(1\ 0\ 10)$ -Ebene. Daraus kann geschlossen werden, dass die Röntgenbeugungsintensität aus einer  $(1\ 0\ 10)$ -Ebene ebenso wie im Artikel von Chul-Soon et al. für eine Erörterung zu gering war.

**[0011]** Angesichts dieses Sachverhalts haben die Erfinder früher ein mit einem Aluminiumoxid beschichtetes Werkzeug vorgeschlagen, das eine erste Überzugsschicht und eine zweite Überzugsschicht, die in dieser Reihenfolge auf einem Werkzeugsubstrat ausgebildet sind, aufweist, wobei die erste Überzugsschicht eine einlagige oder mehrlagige Struktur aufweist und mindestens aus einem Bestandteil der Gruppe Carbide, Nitride, Carbonitride, Oxide, Oxycarbide, Oxynitride und Oxycarbonitride von Metallen der Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems gebildet ist und die zweite Überzugsschicht aus mindestens einer auf  $\alpha$ -Aluminiumoxid beruhenden Oxidschicht besteht, wobei der größte Peak einer gleichwertigen Röntgenbeugung aus einer  $(110)$ -Ebene erhalten wird (JP-A-10-156606). Auch diese Druckschrift erörtert nicht die Röntgenbeugungsintensität aus der  $(1\ 0\ 10)$ -Ebene, da sie bei diesem mit  $\alpha$ -Aluminiumoxid beschichteten Werkzeug für eine Analyse zu gering ist.

#### Aufgabe und zusammenfassende Darstellung der Erfindung

**[0012]** Demzufolge besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, einen Gegenstand, z. B. ein mit Aluminiumoxid beschichtetes Werkzeug, bereitzustellen, dessen Kristallkörper so fein sind, dass das entsprechende Röntgenbeugungs-Peakverhältnis  $PR(1\ 0\ 10)$  in einer  $(1\ 0\ 10)$ -Ebene in einem optimalen Bereich liegt, wodurch sich hervorragende Eigenschaften, wie Dauerhaftigkeit bei der Schneideearbeitung, Abriebbeständigkeit und dergl. ergeben.

**[0013]** Bei Untersuchungen zur Lösung der vorstehenden Aufgaben wurde festgestellt, dass dann, wenn eine  $\alpha$ -Aluminiumoxidschicht auf einem Werkzeugsubstrat mit einer Zwischenbindeschicht, die eine TiCO-Schicht und dergl. umfasst, gebildet wird, indem man beispielsweise ein Mischgas aus  $\text{AlCl}_3$ -Gas,  $\text{H}_2$ -Gas und einem aus  $\text{CO}_2$  und CO bestehenden Mischoxidationsgas verwendet, sich eine hohe Kristallorientierung einer (1 0 10)-Ebene, d. h. ein äquivalentes Röntgenbeugungs-Peakverhältnis PR (1 0 10) in der erhaltenen Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid ergibt und somit die Kristallkörper in der Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid so fein sind, dass das erhaltene, mit Aluminiumoxid beschichtete Werkzeug hervorragende mechanische Eigenschaften und eine hervorragende Dauerhaftigkeit bei der Schneidebearbeitung aufweist.

**[0014]** Somit weist der erfindungsgemäße Aluminiumoxid-beschichtete Gegenstand in dieser Reihenfolge auf einem Substrat eine erste Überzugsschicht und eine zweite Überzugsschicht auf, wobei die erste Überzugsschicht eine Einzel- oder Mehrfachschichtstruktur aufweist und aus mindestens einem Carbid, Nitrid, Carbonitrid, Oxid, Oxycarbid, Oxynitrid und/oder Oxycarbonitride von Metallen der Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems hergestellt ist und wobei die zweite Überzugsschicht aus mindestens einer  $\alpha$ -Aluminiumoxid-basierten Oxidschicht, die ein Äquivalent des Röntgenbeugungs-Peakverhältnisses PR (1 0 10) von mindestens 1,3 in einer (1 0 10)-Ebene aufweist, zusammengesetzt ist.

**[0015]** Das äquivalente Röntgenbeugungs-Peakverhältnis PR (1 0 10) der auf  $\alpha$ -Aluminiumoxid basierenden Oxidschicht beträgt vorzugsweise 1,5 oder mehr in der (1 0 10)-Ebene. Ferner ist das äquivalente Röntgenbeugungs-Peakverhältnis PR (1 0 10) vorzugsweise das Maximum in der (1 0 10)-Ebene.

**[0016]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die (1 0 10)-Ebene der auf  $\alpha$ -Aluminiumoxid basierenden Oxidschicht in tangentialer Richtung zu einer Substratoberfläche orientiert und die auf  $\alpha$ -Aluminiumoxid basierende Oxidschicht weist eine geringe durchschnittliche Kristallkorngröße relativ zur Schichtdicke auf. Daher breiten sich Risse in der auf  $\alpha$ -Aluminiumoxid basierenden Oxidschicht nicht leicht aus, wodurch man einen Gegenstand von hervorragender Beschaffenheit in Bezug auf Abriebbeständigkeit, Schlagfestigkeit und Dauerhaftigkeit erhält.

**[0017]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die durchschnittliche Kristallkorngröße der auf  $\alpha$ -Aluminiumoxid basierenden Oxidschicht, gemessen auf der Oberfläche, vorzugsweise 1 um oder weniger, wenn die Dicke der Oxidschicht 2,5 um umoder weniger beträgt; 2  $\mu\text{m}$  oder weniger und insbesondere 1,5  $\mu\text{m}$  oder weniger, wenn die Dicke der Oxidschicht mehr als 2,5  $\mu\text{m}$  und 4,5  $\mu\text{m}$  oder weniger beträgt; und 3  $\mu\text{m}$  oder weniger und vorzugsweise 2,5  $\mu\text{m}$  oder weniger, wenn die Dicke der Oxidschicht mehr als 4,5  $\mu\text{m}$  beträgt. Wenn die durchschnittliche Kristallkorngröße im vorerwähnten bevorzugten Bereich liegt, so weist die Oberfläche der Aluminiumoxidschicht eine verminderte Rauigkeit auf, so dass ihr Reibungskoeffizient mit einem der Schneidebearbeitung zu unterziehenden Körper verringert wird und die Ausbreitung von Rissen in der Schicht weniger wahrscheinlich ist, wodurch man ein Werkzeug mit hervorragender Beschaffenheit in Bezug auf Abriebbeständigkeit und Dauerhaftigkeit der Schneidebearbeitung erhält.

**[0018]** Die auf  $\alpha$ -Aluminiumoxid basierende Oxidschicht kann mit einer Schicht einer Titanverbindung überzogen sein. Ferner ist das Werkzeugsubstrat vorzugsweise aus einem zementierten Carbid gefertigt, das aus mindestens einer Verbindung ausgewählt ist, die aus der Gruppe der Carbide, Nitride und Carbonitride von Metallen der Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems und mindestens einem Metall aus der Gruppe Fe, Ni, Co, W, Mo und Cr besteht. Bei diesem Werkzeugsubstrat ist das mit Aluminiumoxid beschichtete Werkzeug mit einer gut ausgewogenen Kombination in Bezug auf Zähigkeit, Härte und Wärmebeständigkeit versehen und zeigt somit eine verbesserte Dauerhaftigkeit der Schneidebearbeitung.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

**[0019]** **Fig. 1** zeigt ein Röntgenbeugungsdiagramm eines mit Aluminiumoxid beschichteten Werkzeugs (Probe Nr. 14) von Beispiel 1.

**[0020]** **Fig. 2** ist eine schematische Darstellung zur Erläuterung der Beziehung zwischen dem Einheitsgitter und der Kristallorientierung bei  $\alpha$ -Aluminiumoxid.

**[0021]** **Fig. 3(a)** ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zur Darstellung der Oberflächenstruktur einer  $\alpha$ -Aluminiumoxidschicht des beschichteten Werkzeugs (Probe Nr. 14) von Beispiel 1.

**[0022]** **Fig. 3(b)** ist eine schematische Darstellung entsprechend der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme von **Fig. 3(a)** zur Erläuterung eines Verfahrens zur Messung der durchschnittlichen Kristallkorngröße.

**[0023]** Fig. 4 ist ein Röntgenbeugungsdiagramm eines mit Aluminiumoxid beschichteten Werkzeugs (Probe Nr. 24) von Beispiel 2.

**[0024]** Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen Fig. 1 zeigt ein typisches Röntgenbeugungsmuster eines erfindungsgemäßen, mit Aluminiumoxid beschichteten Werkzeugs bei Messung gemäß dem 2θ-θ-Abtastverfahren. Als Röntgenstrahlungsquelle wird  $\text{K}\alpha 1$  von Cu (Wellenlänge  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) verwendet. Das vermessene, mit Aluminiumoxid beschichtete Werkzeug wird durch Beschichten eines zementierten Carbidsubstrats mit einer Titannitridschicht, einer Titancarbonitridschicht, einer Titancarbidschicht und einer Titanoxycarbidschicht in der angegebenen Reihenfolge und durch anschließendes Beschichten mit einer  $\alpha$ -Aluminiumoxidschicht hergestellt. Die Röntgenbeugungsintensität der erfindungsgemäßen  $\alpha$ -Aluminiumoxidschicht bei  $2\theta$  von etwa  $76,9^\circ$  ist höher als der Wert von  $\alpha$ -Aluminiumoxid in einer (1 0 10)-Ebene gemäß den Angaben in der nachstehenden Tabelle 1 und der standardmäßigen Röntgenbeugungsintensität von TiCN in einer (222)-Ebene gemäß den Angaben in der nachstehenden Tabelle 2.

**[0025]** In Tabelle 1 sind der interplanare Abstand  $d$ , der  $2\theta$ -Wert, die standardmäßige Röntgenbeugungsintensität  $I_0$  von  $\alpha$ -Aluminiumoxid in jeder Kristallorientierung angegeben. Der interplanare Abstand  $d$  und die Standardintensität  $I_0$  der Röntgenbeugung wurden aus ASTM File Nr. 10-173 erhalten und der  $2\theta$ -Wert wurde aus dem Wert, der unter Verwendung eines  $\text{K}\alpha 1$ -Strahls von Cu gemessen worden war, und dem interplanaren Abstand  $d$  berechnet.

Tabelle 1

Kristall-ebene	(012)	(104)	(110)	(113)	(024)	(116)	(124)	(030)	(1 0 10)
$d$ (nm)	0,348	0,255	0,238	0,209	0,174	0,160	0,140	0,137	0,124
$2\theta$ (°)	25,58	35,13	37,78	43,36	52,55	57,52	66,55	68,19	76,88
$I_0$	75	90	40	100	45	80	30	50	16

**[0026]** In Tabelle 2 sind der interplanare Abstand  $d$ , der  $2\theta$ -Wert von TiCN und die Daten für die standardmäßige Röntgenbeugungsintensität  $I_0$  von TiC und TiN in jeder Kristallorientierung angegeben. Beim interplanaren Abstand  $d$  und beim  $2\theta$ -Wert von TiCN handelt es sich um gemessene Werte. Die standardmäßige Röntgenbeugungsintensität  $I_0$  von TiC ist aus ASTM File Nr. 29-1361 verfügbar. Der Wert von TiN ist aus ASTM File Nr. 38-1420 verfügbar. Es wird angenommen, dass die standardmäßige Röntgenbeugungsintensität  $I_0$  von TiCN identisch mit dem Wert von TiC ist.

Tabelle 2

Kristall-ebene	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(420)	(422)
$d$ (nm)	0,2477	0,2144	0,1516	0,1293	0,1238	0,0959	0,0875
$2\theta$ (°)	36,24	42,10	61,06	73,14	76,96	106,94	123,28
$I_0$ (TiC)	80	100	60	30	17	25	25
$I_0$ (TiN)	72	100	45	19	12	14	12

**[0027]** Zur quantitativen Bewertung der Orientierung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  von einer (012)-Ebene in eine (1 0 10)-Ebene wird die vorstehend angegebene Gleichung von TC (hkl) so modifiziert, dass ein äquivalentes Röntgenbeugungs-Peakverhältnis PR (hkl) folgendermaßen definiert ist:

$$\text{PR (hkl)} = [I(\text{hkl}) / I_0(\text{hkl})] / [\sum\{I(\text{hkl}) / I_0(\text{hkl})\} / 9] \quad (2)$$

worin (hkl) = (012), (104), (110), (113), (024), (116), (124), (030) und (1 0 10).

**[0028]**  $I(\text{hkl})$  und  $I_0(\text{hkl})$  haben die gleiche Bedeutung wie in der Gleichung (1) von TC (hkl). Die bei der vorstehenden Berechnung verwendeten Kristallorientierungen umfassen eine (1 0 10)-Ebene zusätzlich zu den Ebenen (012) bis (030).

**[0029]** Wie aus den Tabellen 1 und 2 klar hervorgeht, beträgt der Unterschied zwischen dem  $2\theta$ -Wert ( $76,96^\circ$ ) der (222)-Ebene von TiCN und dem  $2\theta$ -Wert ( $76,88^\circ$ ) der (1 0 10)-Ebene von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nur  $0,08^\circ$ , so dass es nicht gelingt, diese beiden Röntgenbeugungsspeaks zu unterscheiden. Somit wurde unter Ausnutzung der Tatsache, dass die (222)-Ebene strukturell identisch mit einer (111)-Ebene in TiCN ist, die Röntgenbeugungsintensität der (222)-Ebene von TiCN aus der nachstehenden Gleichung (3) bestimmt. Der berechnete Wert für die Röntgenbeugungsintensität wurde von der bei etwa  $76,9^\circ$  gemessenen Röntgenbeugungsintensität  $I$  ( $76,9^\circ$ ) subtrahiert, um die Röntgenbeugungsintensität von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in der (1 0 10)-Ebene zu bestimmen.

$$I(222) \text{ von TiCN} = I(111) \times I_0(222) / I_0(111) = I(111) \times 17/80 \quad (3)$$

$$I(1010) \text{ von } \alpha = I(76,9^\circ) - I(111) \text{ von TiCN} \times 17/80 \quad (4)$$

**[0030]** Als standardmäßige Röntgenbeugungsintensität  $I_0$  (hkl) von TiCN wurde der Wert von TiC verwendet. Würde die standardmäßige Röntgenbeugungsintensität  $I_0$  (hkl) von TiN verwendet, so würde  $I(222)$  von TiCN  $I(111) \times 12/72$  betragen und größer sein als der berechnete Wert der Gleichung (3) und  $I(1010)$  von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wäre kleiner als der berechnete Wert der Gleichung (4). Somit ist klar, dass der Wert von  $I(1010)$  von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , der durch die Gleichungen (3) und (4) bestimmt ist, konservativ ist.

**[0031]** Als Messergebnis von Mikrophotographien mit einem Rasterelektronenmikroskop (5-2300, Produkt der Fa. Hitachi, Ltd.) wurde festgestellt, dass die durchschnittliche Kristallkorngröße der erfindungsgemäßen, auf  $\alpha$ -Aluminiumoxid basierenden Oxidschicht  $1 \mu\text{m}$  oder weniger beträgt, wenn die Dicke der Oxidschicht  $2,5 \mu\text{m}$  oder weniger beträgt  $2 \mu\text{m}$  oder weniger, wenn die Dicke der Oxidschicht mehr als  $2,5 \mu\text{m}$  und  $4,5 \mu\text{m}$  oder weniger beträgt; und  $3 \mu\text{m}$  oder weniger, wenn die Dicke der Oxidschicht mehr als  $4,5 \mu\text{m}$  beträgt. Im übrigen handelt es sich bei der Dicke der  $\alpha$ -Aluminiumoxidschicht um einen Mittelwert von Werten für die Dicke, die an einer Vielzahl von Punkten der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt wurden.

**[0032]** Die Gründe, warum die erfindungsgemäße, auf Aluminiumoxid basierende Oxidschicht eine derart geringe durchschnittliche Kristallkorngröße aufweist, so dass sich eine hervorragende Beschaffenheit in Bezug auf mechanische Eigenschaften und Schneideeigenschaften der beschichteten Werkzeuge ergibt, sind zwar nicht vollständig klar, es können aber folgende Annahmen gemacht werden:

**[0033]** Gemäß **Fig. 1** und Tabelle 5 beträgt das äquivalente Röntgenbeugungs-Peakverhältnis PR (1 0 10) vorzugsweise 1,3 oder mehr und insbesondere 1,5 oder mehr und die (1 0 10)-Ebene von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist parallel zum Substrat orientiert.

**[0034]** Wie in den **Fig. 2(a)** und (b) dargestellt ist, besteht die  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Kristallstruktur aus hexagonalen Gittereinheiten mit Gitterkonstanten von  $0,476 \text{ nm}$  in den  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Achsen und  $1,299 \text{ nm}$  in der  $\langle 001 \rangle$ -Achse, wobei die Gitterkonstante in der  $\langle 001 \rangle$ -Achse etwa 3-mal so groß wie in den  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Achsen ist. Die (1 0 10)-Ebene ist in **Fig. 2(a)** schraffiert. Die (012)-Ebene und die (110)-Ebene sind in **Fig. 2(b)** schraffiert.

**[0035]** Tabelle 3 zeigt die maximalen und minimalen Längen der Diagonalen in den schraffierten Ebenen in **Fig. 2**, die aus den vorstehenden Gitterkonstanten von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bestimmt werden. Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass in einem Einheitsgitter von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  die minimale diagonale Länge in der (1 0 10)-Ebene identisch mit dem Wert in der (012)-Ebene ist und dass die maximale diagonale Länge in der erstgenannten Ebene das 0,61-fache des Werts in der letztgenannten Ebene beträgt.

**[0036]** Wie in **Fig. 2(a)** dargestellt ist, schließt dann, wenn die (1 0 10)-Ebene parallel zur Substratoberfläche verläuft, die c-Achse eines Einheitsgitters von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zur Substratoberfläche einen Winkel von  $72,3^\circ$  (nahe an der Vertikalen) ein, was darauf schließen lässt, dass sich leicht Kristallkörper, die in vertikaler Richtung verlängert sind, erhalten lassen. Wenn andererseits die (012)-Ebene parallel zur Substratoberfläche verläuft, wie in **Fig. 2(b)** dargestellt ist, schließt die c-Achse des Einheitsgitters von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zur Substratoberfläche nur einen Winkel von  $32,3^\circ$  ein, was darauf schließen lässt, dass sich leicht Kristallkörper erhalten lassen, die im wesentlichen entlang der Substratoberfläche verlängert sind.

**[0037]** Wie vorstehend ausgeführt, wird angenommen, dass dann, wenn die  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht einen großen PR-Wert (1 0 10) aufweist und wenn die (1 0 10)-Ebene von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  im wesentlichen parallel zur Substratoberfläche orientiert ist, Kristallkörper mit Wahrscheinlichkeit in vertikaler Richtung zur Substratoberfläche, d. h. in Richtung der Dicke der Aluminiumoxidschicht, verlängert werden, wodurch eine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit im Vergleich zur Oxidschichtdicke kleineren Kristallkorngrößen bereitgestellt wird.

Tabelle 3

Kristallebene	(1 0 10)	(012)	(110)	(1 0 10) / (012)	(1 0 10) / (110)
Minimale diagonale Länge (nm)	0,952	0,952	1,538	1,00	0,62
Maximale diagonale Länge (nm)	0,986	1,610	1,538	0,61	0,64

**[0038]** Aus den vorstehenden Gründen ist ersichtlich, dass aufgrund der Tatsache, dass die erfindungsgemäße  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht eine parallel zur Substratoberfläche orientierte (1 0 10)-Ebene aufweist, die  $\alpha$ -Aluminiumoxidschicht eine durchschnittliche Kristallkorngröße von 1  $\mu\text{m}$  oder weniger besitzt, wenn die Dicke der Oxidschicht 2,5  $\mu\text{m}$  oder weniger beträgt; 2  $\mu\text{m}$  oder weniger, wenn die Dicke der Oxidschicht mehr als 2,5  $\mu\text{m}$  und 4,5  $\mu\text{m}$  oder weniger beträgt; und 3  $\mu\text{m}$  oder weniger, wenn die Dicke der Oxidschicht mehr als 4,5  $\mu\text{m}$  beträgt. Da die Kristallkorngröße klein ist, ergeben sich auch kleine Werte für die durchschnittliche Oberflächenrauigkeit  $\text{Ra}$  und die maximale Oberflächenrauigkeit  $R_{\max}$  der  $\alpha$ -Aluminiumoxidschicht entlang einer Mittellinie. Bei Verwendung als Schneidewerkzeug ergibt sich somit eine geringe Reibung mit dem der Schneidebearbeitung zu unterziehenden Körper, was zu einem geringeren Abrieb der Überzugsschicht und zu einer geringeren Ablösung von Kristallkörnern aus der Überzugsschicht führt, wodurch sich wiederum bessere mechanische Eigenschaften und eine bessere Dauerhaftigkeit ergeben.

**[0039]** Im erfindungsgemäßen beschichteten Werkzeug muss es sich bei der Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid nicht notwendigerweise um die äußerste Schicht handeln. Es können eine oder mehrere Schichten aus Titanverbindungen, wie TiN, auf der Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid ausgebildet sein. In diesem Fall wird die durchschnittliche Kristallkorngröße der Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid nach Entfernen der Schicht aus der Titanverbindung durch chemisches Ätzen unter Verwendung einer wässrigen  $\text{HF-HNO}_3$ -Lösung oder dergl. gemessen.

**[0040]** Der erfindungsgemäße, mit  $\alpha$ -Aluminiumoxid beschichtete Gegenstand lässt sich unter den nachstehend aufgeführten Bedingungen herstellen. Die erste Überzugsschicht kann auf der Oberfläche eines Substrats ausgebildet werden, indem man mindestens einen der aus der Gruppe Carbide, Nitride, Carbonitride, Oxide, Oxycarbide, Oxynitride und Oxycarbonitride von Metallen der Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems ausgewählten Bestandteil 5 bis 60 Minuten bei 950 bis 1 020 °C durch ein Filmbildungsverfahren, z. B. chemische Dampfabscheidung (CVD), plasmagestützte chemische Dampfabscheidung (PACVD) und dergl., abscheidet. Um eine hervorragende Haftung an einer  $\alpha$ -Aluminiumoxidschicht zu gewährleisten, wird die äußerste Schicht der ersten Überzugsschicht vorzugsweise aus mindestens einem der Oxide, Oxycarbide, Oxy-nitride und Oxycarbonitride der vorerwähnten Metalle hergestellt. Ein typisches Beispiel für eine derartige äußerste Schicht ist TiCO. Die TiCO-Schicht wird vorzugsweise unter Verwendung eines Reaktionsgasgemisches, das  $\text{TiCl}_4$ -Gas,  $\text{CH}_4$ -Gas,  $\text{H}_2$ -Gas und ein gemischtes Oxidationsgas aus  $\text{CO}_2$  und CO umfasst, unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen gebildet. Das Volumenverhältnis  $\text{CH}_4/\text{TiCl}_4$  beträgt vorzugsweise 4–10, das Volumenverhältnis von  $(\text{CO}_2 + \text{CO})/\text{TiCl}_4$  vorzugsweise 0,2 bis 10 und das Volumenverhältnis  $\text{CO}/(\text{CO}_2 + \text{CO})$  vorzugsweise 0,1–0,98. Es kann angenommen werden, dass das Vorliegen von CO im Reaktionsgasgemisch dazu dient, die Steuerung der Sauerstoffmenge in der gebildeten TiCO-Schicht zu erleichtern, wodurch deren Haftung an der darüber liegenden Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid verbessert wird.

**[0041]** Die zweite Überzugsschicht, die eine Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid umfasst, wird auf der vorstehenden äußersten Schicht der ersten Überzugsschicht abgeschieden, wozu man ein Reaktionsgasgemisch mit einem Gehalt an  $\text{AlCl}_3$ -Gas und einem Sauerstoffatome enthaltenden Mischgas, das aus  $\text{CO}_2$  und CO besteht, neben  $\text{H}_2$  als Trägergas verwendet. Das Volumenverhältnis  $(\text{CO}_2 + \text{CO})$  zum  $\text{AlCl}_3$ -Gas beträgt vorzugsweise 2–15. Das Volumenverhältnis CO zu  $(\text{CO}_2 + \text{CO})$  beträgt vorzugsweise 0,5 bis 0,95 und insbesondere 0,6 bis 0,9. Wenn das Volumenverhältnis von CO zu  $(\text{CO}_2 + \text{CO})$  weniger als 0,5 beträgt, so besteht eine Tendenz, dass die Aluminiumoxidschicht sich in der (110)-Ebene orientiert. Wenn andererseits das Volumenverhältnis von CO zu  $(\text{CO}_2 + \text{CO})$  mehr als 0,95 beträgt, so nimmt die Abscheidungsgeschwindigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rasch ab, was zu einem schlechten Wirkungsgrad bei der Bildung der Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid führt. Bei Verwendung der vorstehenden Reaktionsgaszusammensetzung weist die erhaltene Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid eine (1 0 10)-Orientierung und eine ausreichend geringe durchschnittliche Kristallkorngröße auf.

**[0042]** Das Verfahren der chemischen Dampfabscheidung und der plasmagestützten chemischen Dampfabscheidung kann zur Bildung der Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid herangezogen werden.

**[0043]** Die Gegenstände, auf denen die erfindungsgemäßen einlagigen oder mehrlagigen Überzüge gebildet werden, sind nicht auf Werkzeuge zur Schneidebearbeitung beschränkt, sondern es kann sich auch um Gegenstände, wie verschiedene abriebbeständige Körper, Formgebungswerkzeuge, Druckgussstifte, Elemente, die mit Metallschmelzen in Kontakt kommen, und dergl., handeln.

**[0044]** Das Aluminiumoxid ist nicht nur auf  $\alpha$ -Aluminiumoxid beschränkt, es kann sich auch um ein Gemisch aus  $\alpha$ -Aluminiumoxid mit anderen Aluminiumoxiden, wie  $\kappa$ -Aluminiumoxid,  $\gamma$ -Aluminiumoxid,  $\theta$ -Aluminiumoxid,  $\delta$ -Aluminiumoxid,  $\chi$ -Aluminiumoxid und dergl., oder um ein Gemisch aus  $\alpha$ -Aluminiumoxid mit anderen Oxiden, wie Zirkoniumoxid und dergl., handeln, sofern es sich bei der Hauptkomponente der Aluminiumoxidschicht um  $\alpha$ -Aluminiumoxid handelt. Somit bedeutet der hier verwendete Ausdruck "Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid" eine Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid, bei der 60 % oder mehr der gesamten Röntgenbeugungspeaks sich von  $\alpha$ -Aluminiumoxid ableiten.

**[0045]** Nachstehend wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele erläutert, die jedoch den Schutzmfang der Erfindung nicht beschränken sollen.

#### Beispiel 1

**[0046]** Ein zementiertes Carbidsubstrat für ein Schneidewerkzeug mit einer Zusammensetzung aus 72 Gew.-% WC, 8 Gew.-% TiC, 11 Gew.-% (Ta, Nb) C und 9 Gew.-% Co wurde in einen CVD-Ofen eingesetzt, um das zementierte Carbidsubstrat durch chemische Dampfabscheidung bei 900 °C unter Verwendung von  $\text{TiCl}_4$ -Gas,  $\text{N}_2$ -Gas und  $\text{H}_2$ -Trägergas mit einer TiN-Schicht mit einer Dicke von 0,3  $\mu\text{m}$  und sodann bei 900 °C unter Verwendung von  $\text{H}_2$ -Trägergas,  $\text{TiCl}_4$ -Gas und  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Gas mit einer 6  $\mu\text{m}$  dicken TiCN-Schicht zu überziehen. Ferner wurde eine TiC-Schicht mit einer Dicke von etwa 0,05-2  $\mu\text{m}$  auf der TiCN-Schicht durch Zufuhr von  $\text{H}_2$ -Trägergas,  $\text{TiCl}_4$ -Gas und  $\text{CH}_4$ -Gas zum CVD-Ofen bei 950-1 200 °C mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 200 ml/min bei einer Zufuhrzeit von 5-120 Minuten gebildet. Anschließend wurde eine TiCO-Schicht 5-30 Minuten unter Verwendung des vorstehenden Reaktionsgasstroms, dem ein Mischgas aus  $\text{CO}_2$  und CO mit 2,2-110 ml/min zugesetzt wurde, in einer Dicke von 0,05-0,5  $\mu\text{m}$  gebildet.

**[0047]** Man ließ 310 ml/min  $\text{H}_2$ -Gas und 130 ml/min HCl-Gas durch ein kleines Rohr, das mit Aluminiumstücken gefüllt war, bei 350 °C strömen, um ein  $\text{AlCl}_3$ -Gas zu erzeugen, das dem CVD-Ofen zusammen mit 2 Liter/min  $\text{H}_2$ -Gas, 50 ml/min  $\text{CO}_2$ -Gas und 350 ml/min CO-Gas zugeführt wurde, um bei 1 000-1 050 °C eine Aluminiumoxidschicht auf der TiCO-Schicht zu bilden.

**[0048]** Die Röntgenbeugung des erhaltenen mehrlagigen Überzugs wurde durch das 20-0-Verfahren bei 20 von 10°-90° unter Verwendung eines Röntgenbeugungsanalysators (RU-300R, Produkt der Fa. Rigaku Denki K. K.) gemessen. Als Röntgenstrahlenquelle wurde nur der  $\text{K}\alpha 1$ -Strahl von Cu (Wellenlänge  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) verwendet. Der  $\text{K}\alpha 2$ -Strahl und Rauschstrahlen wurden beseitigt.

**[0049]** **Fig. 1** zeigt das Röntgenbeugungsmuster der Probe Nr. 14. Aus **Fig. 1** ist klar, dass der Peak bei 20 von 76,9° im Röntgenbeugungsmuster im erfindungsgemäßen beschichteten Gegenstand stark ausgeprägt war. Tabelle 4 zeigt die Messwerte der in Beispiel 1 hergestellten erfindungsgemäßen Proben Nr. 11 bis 16. Tabelle 5 zeigt die äquivalenten Röntgenbeugungs-Peakverhältnisse PR (hkl), die aus den Messwerten von Tabelle 4 bestimmt wurden. In Tabelle 6 sind der PR-Wert (1 0 10), die Schichtdicke, die durchschnittliche Kristallkorngröße und die Ergebnisse eines Schneidetests (maximale kontinuierliche Schneidezeit und maximale Anzahl an intermittierenden Schneidevorgängen) für jede Probe angegeben. Dabei ist unter der maximalen kontinuierlichen Schneidezeit die längste Zeitspanne zu verstehen, während der das beschichtete Werkzeug für einen kontinuierlichen Schneidevorgang eingesetzt werden kann, ohne dass Schwierigkeiten, wie eine Splitterbildung, auftreten. Unter der maximalen Anzahl an intermittierenden Schneidevorgängen ist die entsprechende maximale Anzahl zu verstehen, in der das beschichtete Werkzeug eingesetzt werden kann, ohne dass Schwierigkeiten, z. B. eine Splitterbildung, auftreten.

**[0050]** In den Tabellen 4-6 bedeutet  $\alpha$  (hkl) den (hkl)-Wert von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Aus den Tabellen 4 bis 6 geht klar hervor, dass der PR-Wert (1 0 10) von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in jeder Probe 1,3 oder mehr und vorzugsweise 1,5 oder mehr beträgt. Ferner geht hervor, dass der maximale Wert unter den PR-Werten (hkl) lag und somit die durchschnittliche Kristallkorngröße 1  $\mu\text{m}$  oder weniger betrug, wenn die Dicke der Oxidschicht 2,5  $\mu\text{m}$  oder weniger betrug; 2  $\mu\text{m}$  oder weniger, wenn die Dicke der Oxidschicht mehr als 2,5  $\mu\text{m}$  und 4,5  $\mu\text{m}$  oder weniger betrug; und 3

µm oder weniger, wenn die Dicke der Oxidschicht mehr als 4,5 µm betrug.

**[0051]** Das Verfahren zum Messen der durchschnittlichen Kristallkorngröße wird nachstehend unter Verwendung der Probe Nr. 14 erläutert. **Fig. 3(a)** zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (85 mm × 110 mm, Vergrößerung 4 000) der Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid der Probe von Beispiel Nr. 14. Wie in **Fig. 3(b)** dargestellt ist, wurden drei horizontale Linien, die durch die Positionen 21 mm, 42,5 mm bzw. 64 mm vom oberen Ende der SEM-Aufnahme gehen, und zwei diagonale Linien gezogen. Die Anzahl an Kristallkornteilchen auf jeder Linie wurde zur Berechnung der durchschnittlichen Kristallkorngröße gemäß der nachstehenden Gleichung (5) verwendet:

$$\text{Durchschnittliche Kristallkorngröße (µm)} = [\text{Gesamtlänge der Linien (mm)} / \text{Gesamtzahl der Kristallkornteilchen}] \times 0,25 \quad \dots (5)$$

**[0052]** Im Fall von **Fig. 3(a)** betrug die Gesamtlänge der Linien 606 mm und die Gesamtzahl der Kristallkornteilchen 167. Somit betrug die durchschnittliche Kristallkorngröße 0,7 µm.

**[0053]** Eine polierte Oberfläche der einzelnen Proben wurde bei einem Neigungswinkel von 10° mit einem Lasermikroskop betrachtet, um die Abstände zwischen benachbarten Schichtgrenzen zu messen und dadurch die Dicke der einzelnen Schichten zu bestimmen.

**[0054]** Beim kontinuierlichen Schneidetest von Gusseisen wurden Schneidewerkzeuge (5 Werkzeuge für jede der Proben Nr. 11-16), die gemäß Beispiel 1 hergestellt worden waren, 1 Stunde unter den nachstehend angegebenen Bedingungen eingesetzt. Anschließend wurde der Abrieb einer Flanke eines jeden Werkzeugs mit einem optischen Mikroskop (Vergrößerung 200) betrachtet. Die Schneidelebensdauer wurde als der Zeitpunkt festgelegt, an dem die Abriebtiefe 0,2 mm erreicht hatte.

Zu schneidender Körper: Gusseisen FC25 (HB230),  
 Werkzeugform: CNMA 120412,  
 Schneidegeschwindigkeit: 300 m/min,  
 Zufuhrgeschwindigkeit: 0,3 mm/Umdrehung,  
 Schneidetiefe: 2,0 mm und  
 Schneideflüssigkeit: Wässrige Lösung.

**[0055]** Anschließend wurden beim intermittierenden Schneidetest Schneidewerkzeuge (jeweils 5 für die Proben Nr. 11 bis 16) auf die vorstehende Weise unter den folgenden Bedingungen eingesetzt, bis es zur Splitterbildung kam. Die maximale Anzahl an intermittierenden Schneidevorgängen wurde ermittelt. Die Splitterbildung der einzelnen beschichteten Werkzeuge wurde mit einem optischen Mikroskop betrachtet (Vergrößerung 50).

Zu schneidender Körper: Gerillter Körper aus S53C (HS38),  
 Schneidegeschwindigkeit: 220 m/min,  
 Zufuhrgeschwindigkeit: 0,2 mm/Umdrehung,  
 Schneidetiefe: 2,0 mm und  
 Schneideflüssigkeit: Keine (trockenes Schneiden).

**[0056]** Die Ergebnisse des Schneidetests sind in Tabelle 6 aufgeführt. Aus Tabelle 6 ist klar ersichtlich, dass dann, wenn der PR (1 0 10)-Wert 1,3 oder mehr beträgt (Probe Nr. 12) die durchschnittliche Kristallkorngröße den geringen Wert von 1,8 µm bei einer Dicke der Aluminiumoxidschicht von 3,5 µm aufwies, was gute Schneideeigenschaften ergab (maximale kontinuierliche Schneidezeit = 60 Minuten und maximale Anzahl der intermittierenden Schneidevorgänge = 1 000). Auch bei einem PR (1 0 10)-Wert von 1,5 oder mehr (Probe Nr. 13) ergab sich eine durchschnittliche Kristallkorngröße von nur 1,3 µm bei einer Schichtdicke von 3,5 µm, was zu besseren Schneideeigenschaften führte (maximale kontinuierliche Schneidezeit = 80 Minuten und maximale Anzahl der intermittierenden Schneidevorgänge = 1 300). Bei einem PR (1 0 10)-Wert von 3,76 (Probe Nr. 14) ergab sich ein geringer Wert für die durchschnittliche Kristallkorngröße von 0,7 µm bei einer Schichtdicke von 3,5 µm, was zu wesentlich besseren Schneideeigenschaften führte (maximale kontinuierliche Schneidezeit = 90 Minuten und maximale Anzahl der intermittierenden Schneidevorgänge = 1 500).

**[0057]** Aus den Ergebnissen der Schneidetests der vorstehenden Proben und der Proben Nr. 11, 15 und 16 ist klar ersichtlich, dass der PR (1 0 10)-Wert im erfindungsgemäß beschichteten Werkzeug 1,3 oder mehr beträgt; dass die durchschnittliche Kristallkorngröße 1 µm oder weniger bei einer Dicke der Oxidschicht von 2,5

µm oder weniger; 2 µm oder weniger bei einer Dicke der Oxidschicht von mehr als 2,5 µm und 4,5 µm oder weniger; und 1,7 µm oder weniger bei einer Dicke der Oxidschicht von mehr als 4,5 µm und 6 µm oder weniger beträgt; dass die maximale kontinuierliche Schneidezeit 60 oder mehr beträgt; und dass die maximale Anzahl der intermittierenden Schneidevorgänge 1 000 oder mehr beträgt.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0058]** Um den Einfluss des PR (1 0 10)-Werts auf die durchschnittliche Kristallkorngröße der Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid und auf die Schneideeigenschaften des beschichteten Werkzeugs zu untersuchen, wurde ein zementiertes Carbidsubstrat für ein Schneidewerkzeug mit einer Zusammensetzung aus 72 Gew.-% WC, 8 Gew.-% TiC, 11 Gew.-% (Ta,Nb) C und 9 Gew.-% Co mit einer TiN-Schicht mit einer Dicke von 0,3 µm und einer TiCN-Schicht mit einer Dicke von 6 µm beschichtet. Ferner wurde eine TiC-Schicht mit einer Dicke von etwa 0,05-2 µm auf der TiCN-Schicht innerhalb von 5 bis 120 Minuten bei 1 010 °C unter Verwendung von  $H_2$ -Trägergas,  $TiCl_4$ -Gas und  $CH_4$ -Gas gebildet. Nach Beendigung der Zufuhr von  $TiCl_4$ -Gas und  $CH_4$ -Gas wurde  $H_2$ -Trägergas und  $CO_2$ -Gas zugeführt, um die TiC-Schicht 15 Minuten bei 1 010 °C zu oxidieren. Anschließend wurden  $H_2$ -Gas,  $AlCl_3$ -Gas und  $CO_2$ -Gas bei 1 020 °C zugeführt, um auf der oxidierten TiC-Schicht (Titanoxide, wie  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $TiO_2$  und dergl.) unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 eine Aluminiumoxidschicht zu bilden.

**[0059]** Das erhaltene beschichtete Werkzeug wurde einer Messung seiner Röntgenbeugungsintensität, des äquivalenten Röntgenbeugungs-Peakverhältnisses PR (1 0 10) und der durchschnittlichen Kristallkorngröße unterzogen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 bis 6 aufgeführt. Aus Tabelle 6 ist klar ersichtlich, dass das Schneidewerkzeug von Vergleichsbeispiel 1 einen PR (1 0 10)-Wert von weniger als 1,3 und eine hohe durchschnittliche Kristallkorngröße von 2,7 µm bei einer Dicke der Aluminiumoxidschicht von 3,5 µm aufwies.

**[0060]** Als Ergebnis der wie in Beispiel 1 unter Verwendung von 5 Schneidewerkzeugen gemäß dem Vergleichsbeispiel 1 durchgeführten Schneidetests wurde festgestellt, dass sich die Oxidschicht nach einem 30-minütigen kontinuierlichen Schneidevorgang ablöste und dass nach 800 intermittierenden Schneidevorgängen unter Stoßwirkung eine starke Splitterbildung erfolgte, was für die schlechten Eigenschaften der Schneidewerkzeuge von Vergleichsbeispiel 1 spricht.

Tabelle 4

$\alpha$ (hkl)	2θ (°)	$I_0$	I (hkl)						
			Nr. 11	Nr. 12	Nr. 13	Nr. 14	Nr. 15	Nr. 16	Nr. 17*
$\alpha(012)$	25,58	75	1448	304	984	1359	270	417	3977
$\alpha(104)$	35,13	90	3458	326	509	1282	260	859	795
$\alpha(110)$	37,78	40	1545	1790	1530	870	1052	770	846
$\alpha(113)$	43,36	100	2093	600	1028	934	555	805	047
$\alpha(024)$	52,55	45	1233	282	812	1156	203	266	2091
$\alpha(116)$	57,52	80	2943	276	841	1273	192	561	673
$\alpha(124)$	66,54	30	640	264	260	387	177	180	316
$\alpha(030)$	68,19	50	497	766	304	206	256	306	477
$\alpha(1\ 0\ 10)$	76,88	16	911	253	364	1402	870	4579	439
2θ=76,9°	-	-	1168	804	927	1675	1605	4821	592
TiCN(111)	-	-	1211	2594	2652	1287	3458	1139	721

Anmerkung \*: Vergleichsbeispiel 1

Tabelle 5

$\alpha$ (hkl)	PR (hkl)						
	Nr. 11	Nr. 12	Nr. 13	Nr. 14	Nr. 15	Nr. 16	Nr. 17*
$\alpha(012)$	0,64	0,34	0,89	0,78	0,29	0,14	2,44
$\alpha(104)$	1,28	0,30	0,38	0,61	0,23	0,24	0,41
$\alpha(110)$	1,29	3,73	2,58	0,93	2,14	0,49	0,97
$\alpha(113)$	0,70	0,50	0,69	0,40	0,45	0,20	0,48
$\alpha(024)$	0,91	0,52	1,22	1,10	0,37	0,15	2,14
$\alpha(116)$	1,23	0,29	0,71	0,68	0,20	0,18	0,39
$\alpha(124)$	0,71	0,73	0,59	0,55	0,48	0,15	0,49
$\alpha(030)$	0,33	1,28	0,41	0,18	0,42	0,16	0,41
$\alpha(1010)$	1,90	1,32	1,53	3,76	4,42	7,28	1,26

Anmerkung \*: Vergleichsbeispiel 1

Tabelle 6

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Nr. 11	Nr. 12	Nr. 13	Nr. 14	Nr. 15	Nr. 16	Nr. 17*
PR (1 0 10)	1,90	1,32	1,53	3,76	4,42	7,28	1,26
Dicke ( $\mu\text{m}$ )	2,5	3,5	3,5	3,5	4,5	6,0	3,5
Durchschnittliche Kristallkorngröße ( $\mu\text{m}$ )	0,9	1,8	1,3	0,7	1,4	2,3	2,7
Maximale kontinuierliche Schneidezeit (Minuten)	60	60	80	90	100	100	30
Maximale Anzahl der intermittierenden Schneidevorgänge	1300	1000	1300	1500	1500	1500	800

Anmerkung \*: Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 2

**[0061]** Nach Durchführung des gleichen Verfahrens wie in Beispiel 1 bis zur Bildung einer Aluminiumoxid-schicht wurden 4 Liter/min  $\text{H}_2$ -Trägergas, 50 ml/min  $\text{TiCl}_4$ -Gas und 1,3 Liter/min  $\text{N}_2$ -Gas 20 Minuten zur Bildung einer Titannitridschicht auf der Aluminiumoxidschicht bei 1 020 °C zugeführt. Die erhaltenen beschichteten Werkzeuge wurden einer Messung ihrer Röntgenbeugungsintensität, des äquivalenten Röntgenbeugungs-Peakverhältnisses PR (hkl), des PR (1 0 10)-Werts, der Schichtdicken, der durchschnittlichen Kristallkorngröße und der Schneideeigenschaften (maximale kontinuierliche Schneidezeit und maximale Anzahl an intermittierenden Schneidevorgängen) unterworfen. Die Messergebnisse für diese Eigenschaften sind in den Tabellen 7 bis 9 aufgeführt.

**[0062]** Fig. 4 zeigt ein Röntgenbeugungsmuster der in Beispiel 2 erhaltenen Probe Nr. 24, wobei es sich um ein typisches Röntgenbeugungsmuster für ein erfindungsgemäßes beschichtetes Werkzeug handelt. Die durchschnittliche Kristallkorngröße der Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gemessen, nachdem die TiN-Schicht durch eine wässrige  $\text{HF}\text{-HNO}_3$ -Lösung oder dergl. entfernt worden war.

**[0063]** Aus Tabelle 9 ist klar ersichtlich, dass die  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht von Beispiel 2 einen PR (1 0 10)-Wert von 1,3 oder mehr und insbesondere von 1,5 oder mehr aufwies und das Maximum unter den PR (hkl)-Werten zeigte und dass die durchschnittliche Kristallkorngröße 1  $\mu\text{m}$  oder weniger bei einer Dicke der Aluminiumoxidschicht von 2,5  $\mu\text{m}$  oder weniger; 2  $\mu\text{m}$  oder weniger bei einer Dicke der Aluminiumoxidschicht von mehr als 2,5  $\mu\text{m}$  und 4,5  $\mu\text{m}$  oder weniger; und 3  $\mu\text{m}$  oder weniger bei einer Dicke der Aluminiumoxidschicht von mehr als 4,5  $\mu\text{m}$  betrug.

**[0064]** Aus Tabelle 9 wurde ferner festgestellt, dass bei einem PR (1 0 10)-Wert von 1,3 oder mehr (Probe Nr. 24), die durchschnittliche Kristallkorngröße nur 3,0  $\mu\text{m}$  bei einer Dicke der Aluminiumoxidschicht von 6  $\mu\text{m}$  betrug, was bessere Schneideeigenschaften ergibt (maximale kontinuierliche Schneidezeit = 130 Minuten und maximale Anzahl der intermittierenden Schneidevorgänge = 1 800). Wenn ferner der PR (1 0 10)-Wert 1,5 oder mehr betrug (Probe Nr. 25), ergab sich eine durchschnittliche Kristallkorngröße von nur 2,5  $\mu\text{m}$  bei einer Dicke der Aluminiumoxidschicht von 6  $\mu\text{m}$ , was wesentlich bessere Schneideeigenschaften bedeutete (maximale kontinuierliche Schneidezeit = 150 Minuten und maximale Anzahl der intermittierenden Schneidevorgänge = 2 000). Aus diesen Daten wurde bestätigt, dass der PR (1 0 10)-Wert vorzugsweise 1,5 oder mehr beträgt und dass die durchschnittliche Kristallkorngröße vorzugsweise 2,5  $\mu\text{m}$  oder weniger beträgt, wenn die Dicke der Oxidschicht 6,0  $\mu\text{m}$  übersteigt.

**[0065]** Die Probe Nr. 22 zeigte einen PR (1 0 10)-Wert von 1,71 und eine durchschnittliche Kristallkorngröße von 2,0  $\mu\text{m}$  bei einer Dicke der Aluminiumoxidschicht von 4,5  $\mu\text{m}$ , was hervorragende Schneideeigenschaften bedeutet (maximale kontinuierliche Schneidezeit = 100 Minuten und maximale Anzahl der intermittierenden Schneidevorgänge = 1 500). Ferner zeigte die Probe Nr. 23 einen PR (1 0 10)-Wert von 3,69 und eine durchschnittliche Kristallkorngröße von nur 1,5  $\mu\text{m}$  bei einer Dicke der Aluminiumoxidschicht von 4,5  $\mu\text{m}$ , was ausgezeichnete Schneideeigenschaften bedeutete (maximale kontinuierliche Schneidezeit = 130 Minuten und maximale Anzahl der intermittierenden Schneidevorgänge = 1 800). Es wurde bestätigt, dass die durchschnittliche Kristallkorngröße vorzugsweise 1,5  $\mu\text{m}$  oder weniger bei einer Schichtdicke von 4,5  $\mu\text{m}$  beträgt.

## Vergleichsbeispiel 2

**[0066]** Zur Untersuchung des Einflusses des PR (1 0 10)-Werts auf die durchschnittliche Kristallkorngröße der Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid und auf die Schneideeigenschaften des beschichteten Werkzeugs wurde das Beispiel 2 bis zur Bildung der TiC-Schicht wiederholt. Anschließend wurden nach Abbrechen der Zufuhr von TiCl<sub>4</sub>-Gas und CH<sub>4</sub>-Gas ein H<sub>2</sub>-Trägergas und ein CO<sub>2</sub>-Gas 15 Minuten bei 1 010 °C zugeführt, um die TiC-Schicht zu oxidieren. Sodann wurden H<sub>2</sub>-Gas, A1C13-Gas und CO<sub>2</sub>-Gas bei 1 020 °C zugeführt, um auf der Schicht von oxidiertem TiC (Titanoxid) unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 eine Aluminiumoxidschicht zu bilden. Ferner wurden 4 Liter/min H<sub>2</sub>-Gas, 50 ml/min TiCl<sub>4</sub>-Gas und 1,3 Liter/min N<sub>2</sub>-Gas 20 Minuten bei 1 020 °C zugeführt, um auf der Aluminiumoxidschicht eine Titannitridschicht zu bilden.

**[0067]** Das erhaltene beschichtete Werkzeug wurde einer Messung seines äquivalenten Röntgenbeugungs-Peakverhältnisses PR (1 0 10), der Schichtdicke und der durchschnittlichen Kristallkorngröße unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgeführt. Aus Tabelle 9 ist klar ersichtlich, dass das Schneidewerkzeug von Vergleichsbeispiel 2 einen PR (1 0 10)-Wert von weniger als 1,3 und eine hohe durchschnittliche Kristallkorngröße von 3,5  $\mu\text{m}$  bei einer Dicke der Aluminiumoxidschicht von 6  $\mu\text{m}$  aufwies.

**[0068]** Als Ergebnis der gleichen Schneidetests wie in Beispiel 2 unter Verwendung von 5 Schneidewerkzeugen gemäß Vergleichsbeispiel 2 wurde festgestellt, dass sich die Oxidschicht nach einem 40-minütigen kontinuierlichen Schneidebetrieb ablöste und dass nach 600 intermittierenden Schneidevorgängen unter Stoßeinwirkung eine starke Splitterbildung auftrat, was für die schlechten Eigenschaften der Schneidewerkzeuge von Vergleichsbeispiel 2 spricht.

Tabelle 7

$\alpha$ (hkl)	$2\theta$ (°)	$I_0$	I (hkl)						
			Nr. 21	Nr. 22	Nr. 23	Nr. 24	Nr. 25	Nr. 26	Nr. 27*
$\alpha(012)$	25,58	75	1722	286	3130	956	2684	523	4908
$\alpha(104)$	35,13	90	5522	1963	278	520	1539	347	3277
$\alpha(110)$	37,78	40	484	310	794	731	1107	571	718
$\alpha(113)$	43,36	100	1355	484	115	368	682	294	3256
$\alpha(024)$	52,55	45	1168	349	1683	710	2085	514	2607
$\alpha(116)$	57,52	80	3481	2769	314	329	997	333	698
$\alpha(124)$	66,54	30	390	204	0	199	0	158	203
$\alpha(030)$	68,19	50	335	1327	0	220	0	0	0
$\alpha(1\ 0\ 10)$	76,88	16	1813	429	1192	204	466	680	573
$2\theta=76,9^\circ$	-	-	2197	529	1281	387	683	941	957
TiCN(111)	-	-	1806	473	419	859	1019	1226	1806

Anmerkung \*: Vergleichsbeispiel 2

Tabelle 8

$\alpha$ (hkl)	PR (hkl)						
	Nr. 21	Nr. 22	Nr. 23	Nr. 24	Nr. 25	Nr. 26	Nr. 27*
$\alpha(012)$	0,66	0,24	2,07	1,36	1,84	0,69	2,25
$\alpha(104)$	1,77	1,40	0,15	0,62	0,88	0,38	1,25
$\alpha(110)$	0,35	0,50	0,98	1,95	1,42	1,41	0,62
$\alpha(113)$	0,39	0,31	0,06	0,39	0,35	0,29	1,12
$\alpha(024)$	0,75	0,50	1,85	1,69	2,38	1,12	1,99
$\alpha(116)$	1,25	2,21	0,19	0,44	0,64	0,41	0,30
$\alpha(124)$	0,37	0,43	0,00	0,71	0,00	0,52	0,23
$\alpha(030)$	0,19	1,70	0,00	0,47	0,00	0,00	0,00
$\alpha(1\ 0\ 10)$	3,26	1,71	3,69	1,37	1,50	4,19	1,23

Anmerkung \*: Vergleichsbeispiel 2

Tabelle 9

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Nr. 21	Nr. 22	Nr. 23	Nr. 24	Nr. 25	Nr. 26	Nr. 27*
PR (1 0 10)	3,26	1,71	3,69	1,37	1,50	4,19	1,23
Dicke ( $\mu\text{m}$ )	2,5	4,5	4,5	6,0	6,0	7,0	6,0
Durchschnittliche Kristallkorngröße ( $\mu\text{m}$ )	1,0	2,0	1,5	3,0	2,5	2,0	3,5
Maximale kontinuierliche Schneidezeit (Minuten)	80	100	130	130	150	170	40
Maximale Anzahl der intermittierenden Schneidevorgänge	1 300	1 500	1 800	1 800	2 000	2 200	600

Anmerkung \*: Vergleichsbeispiel 2

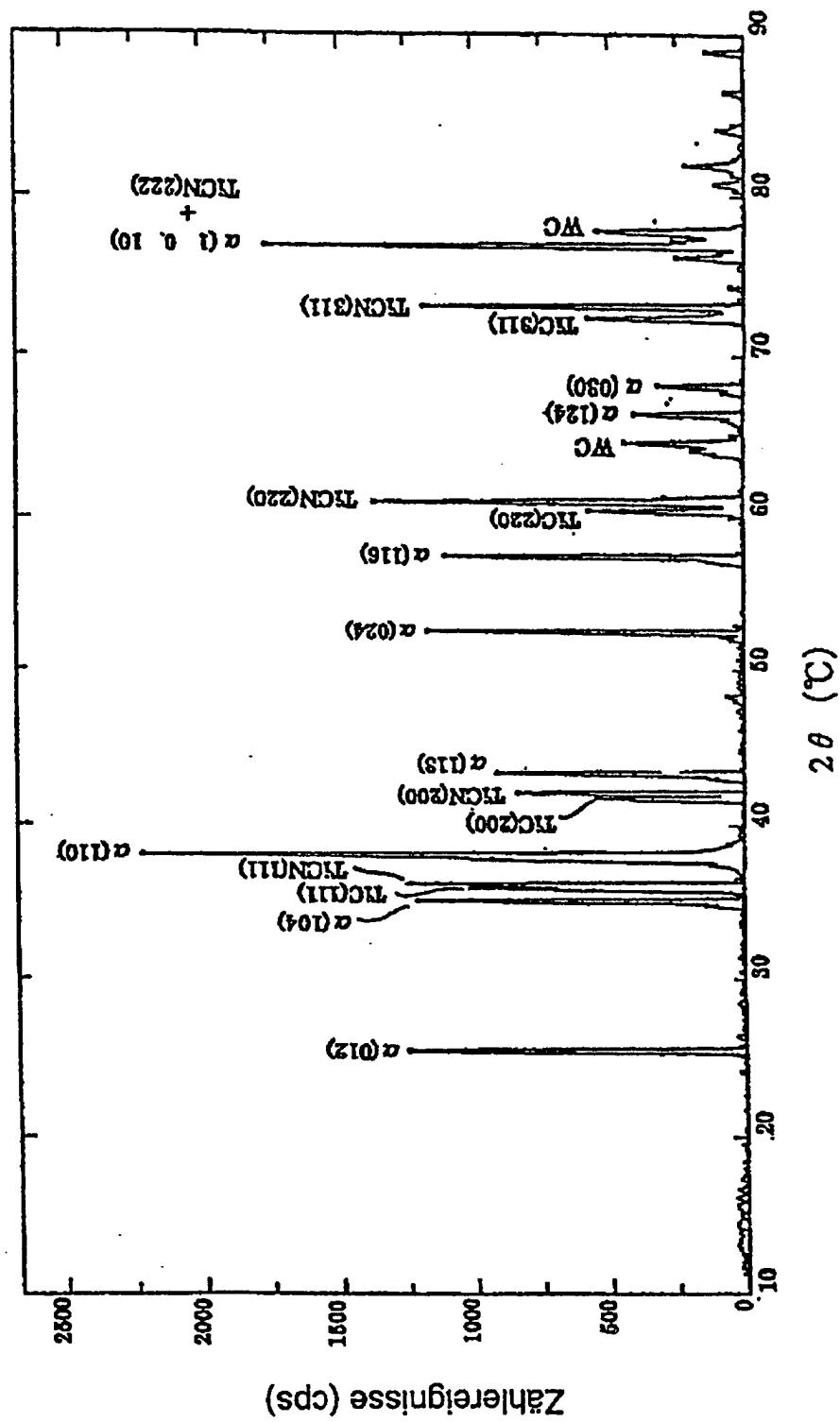
**[0069]** Wie vorstehend ausgeführt, ist der erfindungsgemäße, mit Aluminiumoxid beschichtete Gegenstand aufgrund der Tatsache, dass er eine einlagige oder mehrlagige Beschichtung aus mindestens einem Bestandteil, der aus der Gruppe Carbide, Nitride, Carbonitride, Oxide, Oxycarbide, Oxynitride und Oxycarbonitride von Metallen der Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems ausgewählt ist und eine Oxidschicht auf der Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid mit einem äquivalenten Röntgenbeugungs-Peakverhältnis PR (1 0 10) von 1,3 oder mehr aufweist, mit einer  $\alpha$ -Aluminiumoxidschicht ausgestattet, die eine geringe Kristallkorngröße besitzt, was zu hervorragenden Schneideeigenschaften führt.

#### Patentansprüche

1. Aluminiumoxid-beschichteter Gegenstand mit einer ersten Überzugsschicht und einer auf einem Substrat in dieser Reihenfolge geformten zweiten Überzugsschicht, wobei die erste Überzugsschicht von Einzel- oder Mehrfachschichtstruktur ist und aus mindestens einem Karbid, Nitrid, Karbonitrid, Oxid, Oxykarbid, Oxy-nitrid und/oder Oxycarbonitrid von Metallen aus den Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems hergestellt ist, und wobei die zweite Überzugsschicht aus mindestens einer  $\alpha$ -Aluminiumoxids-basierten Oxidschicht, die ein äquivalentes Röntgenstrahlenbrechungsspitzenverhältnis PR(1 0 10) von mindestens 1,3 in einer (1 0 10)-Ebene aufweist, zusammengesetzt ist.
2. Aluminiumoxid-beschichteter Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das äquivalente Röntgenstrahlenbrechungsspitzenverhältnis PR(1 0 10) der  $\alpha$ -Aluminiumoxids-basierten Oxidschicht maximal in der (1 0 10)-Ebene ist.
3. Aluminiumoxid-beschichteter Gegenstand nach Anspruch 1 oder 2, wobei eine Oberfläche der  $\alpha$ -Aluminiumoxids-basierten Oxidschicht eine durchschnittliche Kristallkorngröße von höchstens 1  $\mu\text{m}$  bei einer Oxidschichtdicke von höchstens 2,5  $\mu\text{m}$ , von höchstens 2  $\mu\text{m}$  bei einer Oxidschichtdicke von zwischen 2,5  $\mu\text{m}$  und 4,5  $\mu\text{m}$  und von höchstens 3  $\mu\text{m}$  bei einer Oxidschichtdicke von über 4,5  $\mu\text{m}$  hat.
4. Aluminiumoxid-beschichteter Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die  $\alpha$ -Aluminiumoxids-basierte Oxidschicht mit einer Titaniumverbindungsschicht beschichtet ist.
5. Aluminiumoxid-beschichteter Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Substrat aus einem Sintercarbid hergestellt ist, das aus mindestens einem Karbid, Nitrid und/oder Karbonitrid von Metallen der Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems und mindestens einem Metall aus der Gruppe Fe, Ni, Co, W, Mo und Cr zusammengesetzt ist.
6. Aluminiumoxid-beschichteter Gegenstand nach einem der hervorgehenden Ansprüche, wobei der Ge-

genstand ein Werkzeug ist.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen



1  
Eig.

Fig. 2a

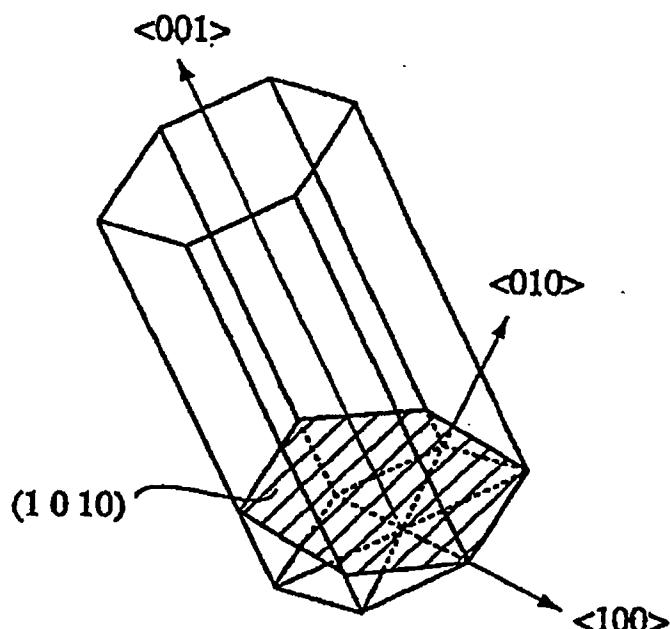


Fig. 2b

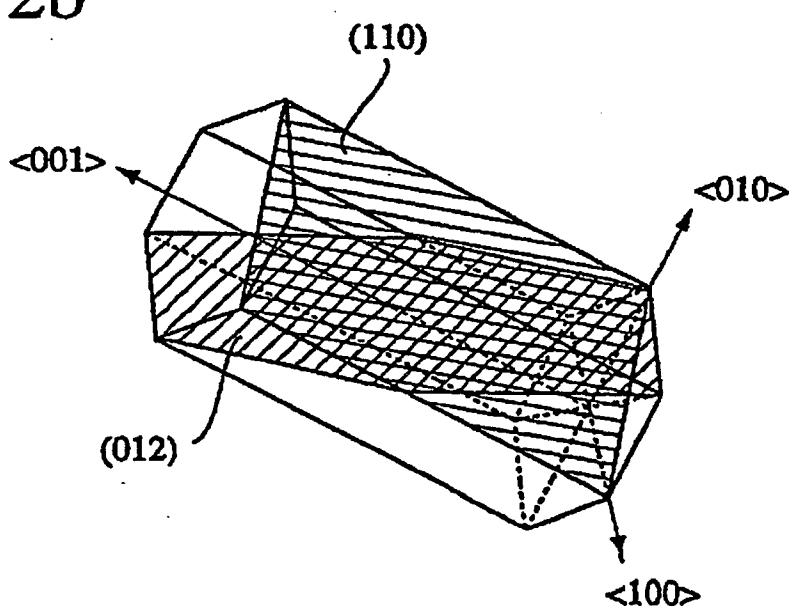


Fig. 3a

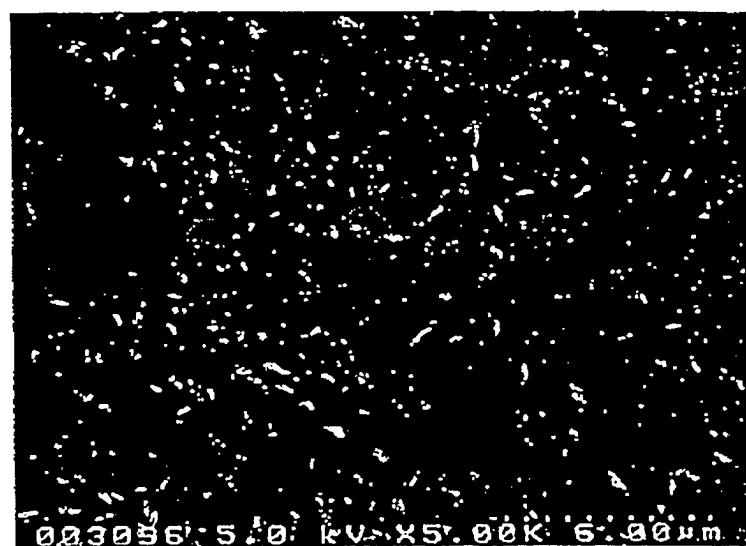
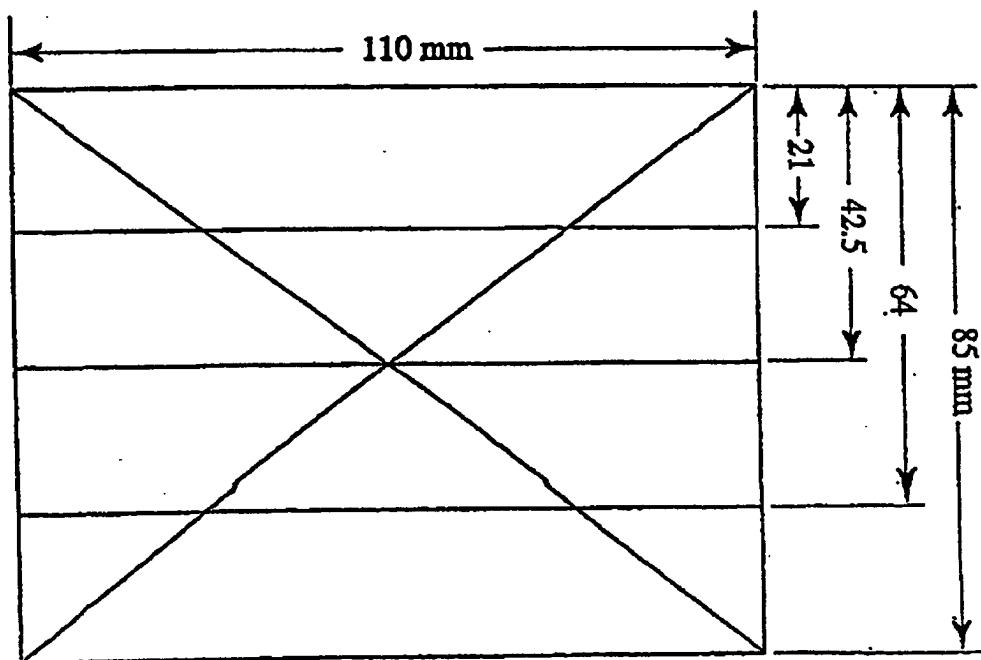


Fig. 3b



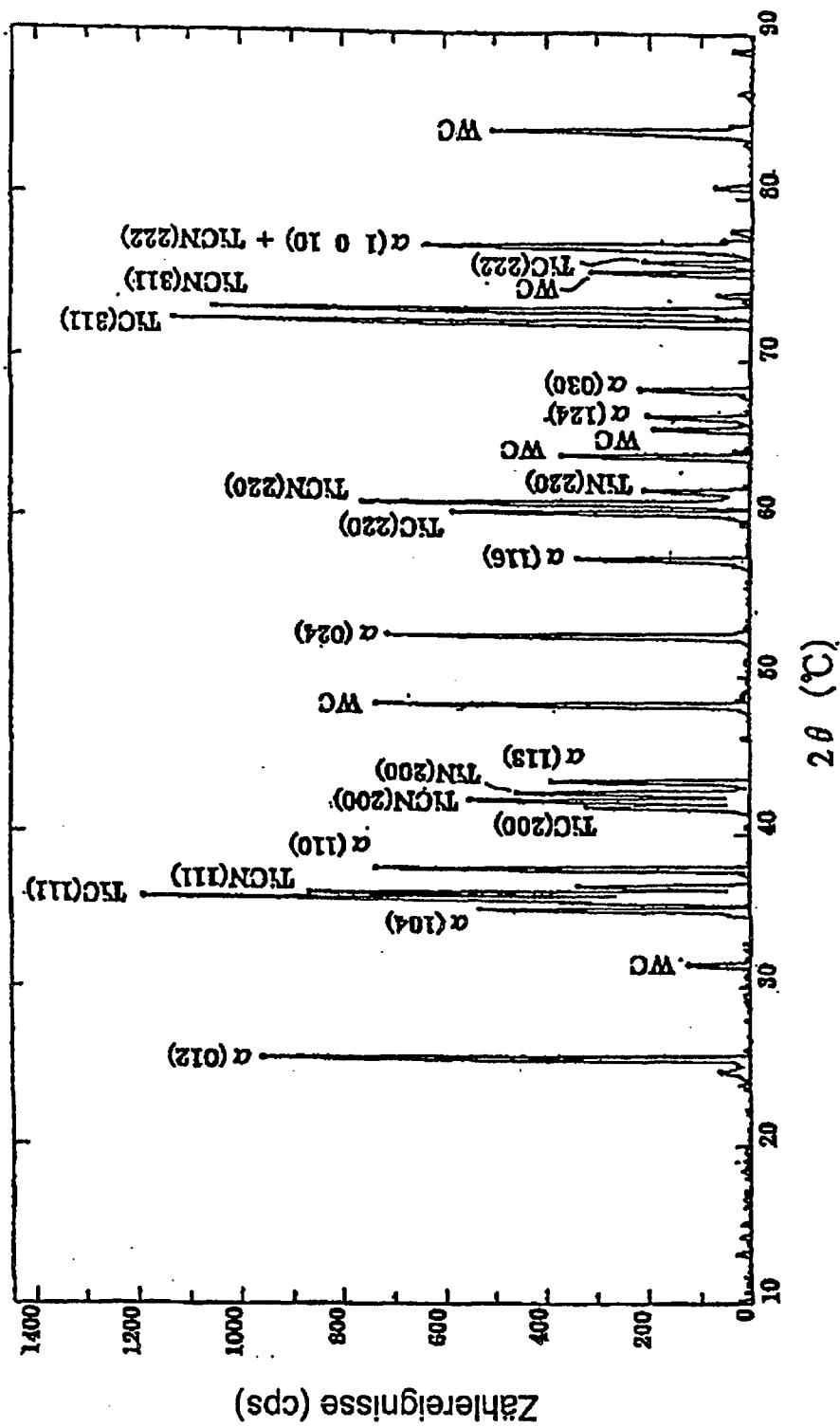


Fig. 4