

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 8004/2017
(22) Anmeldetag: 12.10.2016
(45) Veröffentlicht am: 15.06.2018

(51) Int. Cl.: **C23C 14/22** (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)

(66) Umwandlung von GM 50208/2016
(30) Priorität:
13.10.2015 DE (U)202015007140.6 beansprucht.
(56) Entgegenhaltungen:
US 2016193866 A1
US 4820393 A
US 2005109607 A1
DE 102008034991 A1
KR 20050022746 A

(73) Patentinhaber:
HUECK Rheinische GmbH
41747 Viersen (DE)
(74) Vertreter:
Anwälte Burger & Partner Rechtsanwalt GmbH
4580 Windischgarsten

(54) Presswerkzeug mit einer trennfähigen und abriebfesten Oberfläche

(57) Die Erfindung betrifft ein metallisches Presswerkzeug (1), das als Pressblech und/oder Endlosband ausgebildet ist, deren Presswerkzeugoberfläche strukturiert oder glatt mit verschiedenen Glanzgraden ausgerüstet ist. Die Presswerkzeugoberfläche weist eine Hartstoffschicht (3) auf, die Titancarbonitrid TiCN und/oder Chromnitrid CrN und/oder Titannitrid TiN und/oder Titanaluminiumnitrid TiAlN aufweist und in einem PVD-Prozess durch Sputtern abgeschieden ist.

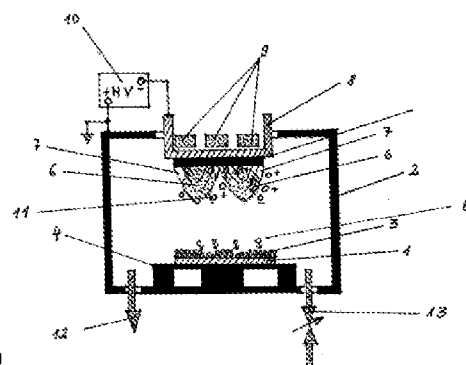


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Presswerkzeug mit einer trennfähigen und abriebfesten Oberfläche, das als Pressblech und/oder Endlosband ausgebildet ist.

[0002] Bei der Beschichtung von Holzwerkstoffplatten, die für den Möbelbau oder als Fußbodenplatten Anwendung finden, werden duroplastische Verbundstoffe eingesetzt. Unter Duroplaste versteht man räumlich vernetzte Aminoplastharze wie zum Beispiel Melamin-, Formaldehydkondensationsharze oder Harnstoff-Melaminformaldehydmischkondensate. Unter Druck und Temperatur kondensieren diese Harze zu irreversiblen und festen Oberflächen und nehmen dabei die Oberflächenstruktur des jeweiligen Presswerkzeuges an. Die plattenförmigen Holzwerkstoffe sind in der Praxis auch als Span-, MDF-(Medium Density Fibreboards) oder HDF-Platten (High Density Fibreboards) bekannt. Zur Ausbildung der Oberflächen werden bedruckte Dekorpapiere mit Holz-, Stein-, oder Gewebedessins eingesetzt, die mit vorkondensierten Aminoplastharzen imprägniert und in hydraulischen Heizpressen unter Druck und Temperatur endkondensiert werden. Als Oberflächengeber werden Pressbleche, zum Beispiel aus Edelstahl der Gattung gehärtete Chromstähle, eingesetzt. Die Oberflächen dieser Pressbleche können je nach Wunsch, glänzend, seidenmatt oder mit verschiedenen Strukturen ausgerüstet sein. Zum Schutz dieser relativ teuren Pressblechoberflächen und zur Erhöhung der Trenneigenschaft gegenüber den Aminoplastharzen beim Entformen, müssen die Blechoberflächen mit einer zuzüglichen Chromschicht ausgerüstet werden.

[0003] Als Pressbleche können auch andere Stahlsorten oder sogar Messingbleche eingesetzt werden.

[0004] Bei der Beschichtung von HDF-Platten mit Melaminharzdekorfilmen kommen vielfach Pressbleche mit strukturierten Oberflächen zur Anwendung. Da die Melaminharzdekorfilme bei der Fußbodenplattenherstellung zuzüglich Korundteilchen Al_2O_3 zur Abriebsteigerung der Plattenoberflächen aufweisen, werden die Oberflächen der Pressbleche bereits nach kurzer Einsatzdauer beschädigt. Die verchromten Oberflächen haben eine Vickershärte von 900 bis maximal 1000 HV während die Korundpartikeln eine Härte von 1800 HV aufweisen. Daher kommt es durch die Relativbewegungen, die in den Pressenanlagen vorherrschen, zu diesen großen Abrieben. Die Entformung der Platten geschieht im heißen Zustand, daher sollten die Melaminharzoberflächen über eine gute Trenneigenschaft verfügen. Es wurde beobachtet, dass die Trenneigenschaften im heißen Zustand, bei verschiedenen Metallen sehr unterschiedlich sind. Die Temperaturen der Pressbleche betragen in der Regel zwischen $150^{\circ}C$ und $180^{\circ}C$, daher werden dem Melaminharz bereits bei der Imprägnierung der Dekorpapiere Trennmittel zugesetzt. Trotzdem kommt es bei der Entformung der Melaminharzoberflächen immer wieder zu Haftungsproblemen, die den gesamten Fertigungsprozess in seinem Ablauf behindern. Haftungsprobleme sind nicht immer auf die Harzrezepturen der eingesetzten Tränkharze zurückzuführen, sondern entstehen auch je nach Strukturart der Pressbleche und deren verchromter Oberflächenausrüstung.

[0005] Bisher werden alle Pressbleche mit den unterschiedlich eingesetzten Metallträgern galvanisch verchromt. Das bedeutet, die Chromüberzüge werden elektrochemisch auf eine elektrisch leitende Oberfläche abgeschieden. Zum Einsatz kommen wässrige Lösungen von Chrom(VI)-oxid (Chromsäure) mit Konzentrationen von 250 bis 600 g/l. Die schwefelsauren Elektrolyten bestehen aus 350-400 g/l Chromsäure und etwa 3,5-4 g/l Schwefelsäure bzw. Sulfat. Je nach Verchromungsart (Glanzverchromung, Hartverchromung) wird bei einer Temperatur von $40-60^{\circ}C$ und bei Stromdichten zwischen 30 bis 70 A/dm² gearbeitet. Bei diesem Prozess der elektrolytischen Chromabscheidung handelt es sich um sehr toxikologische und karzinogen wirkende Elektrolyten. Die berufliche Exposition von Chrom(VI) konnte in den letzten Jahren und Jahrzehnten in vielen Fällen durch verbesserte Arbeitsplätze, Arbeitsabläufe und Hygienemaßnahmen verringert werden. Dennoch zeigen aktuelle Fälle, dass gerade bezüglich der toxischen Auswirkungen nach wie vor ein hoher Standard beim Schutz der Mitarbeiter unabdingbar ist. Gerade um die gesundheitlichen Schäden einer Langzeitexposition auf ein

Minimum zu reduzieren und schädliche Umwelteinwirkungen zu vermeiden, müssen umfangreiche Maßnahmen durchgeführt werden. Dieses führt zu hohen Prozesskosten verbunden mit einem großen, gesundheitlichen Risiko. Im April 2013 wurden die für Verchromungen essenzielle Substanz Chromtrioxid (Chrom VI) und weitere Chromverbindungen in den Anhang XIV der EU-Verordnung Reach (Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals) aufgenommen. In dieser Verordnung sind besonders besorgniserregende Stoffe, so genannte SVHC-Substanzen (Substances of Very High Concern), gelistet. Damit ist erstmalig ein wirtschaftlich wichtiger Stoff betroffen.

[0006] Ein weiterer Nachteil bei der elektrochemischen Chromabscheidung ist die Wasserstoffentwicklung, die wegen des negativen Standardpotentials des Cr zu relativ großen Mengen Wasserstoff führen. Der dabei entladene Wasserstoff hat entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Chromüberzüge, da er sich als Chromhydrid mit einlagert. Je nach Zusammensetzung der Chromhydride kristallisieren diese in hexagonalen oder kubisch flächenzentrierten Gittern. Da Chrom kubisch raumzentriert kristallisiert, führt die damit verbundene Volumenabnahme um bis zu 15% zu Rissen, die zwar durch die Überlagerung ab einer Schichtdicke von 20 µm zuwachsen, aber doch im großen Maße vorhanden sind. Die Chromrisigkeit kann bei der Entformung von Melaminharzoberflächen zu Störungen führen, die durch lokale Anhaftungen je nach Vernetzungsgrad ausgelöst werden. Strukturierte Oberflächen, je nach Strukturausbildung, können den Effekt noch verstärken. So wurde an sehr tiefen Holzporen- oder linienförmigen Strukturen mit tiefer Flankenbildung Anhaftungen beobachtet, da der vorherrschende seitliche Pressdruck nicht groß genug ist um eine geschlossene Harzoberfläche auszubilden und die rissgebildeten Chromflächen diese verstärken.

[0007] In dem Deutschen Gebrauchsmuster 201 13 503.5 und dem Europäischen Patent 1417090 wird über ein Verfahren zur Bearbeitung und Herstellung einer Oberfläche mit einem Glanzgrad berichtet. Dabei wird eine diamantähnliche Beschichtung auf einer Presswerkzeugoberfläche erwähnt, die eine Oberflächenhärte über 1800 HV nach Vickers aufweist. Dieser Überzug, der Kohlenstoff mit diamantähnlichen Schichten enthält, wird in einem plasmaaktivierten Abscheidungsprozess aus der Gasphase, nach dem CVD Verfahren (Chemical Vapour Deposition) auf die Oberflächen aufgebracht. Dabei ist zur besseren Haftfähigkeit der Schichten ein Überzug aus Chrom erforderlich, der ebenfalls in einem elektrochemischen Prozess stattfindet. Dabei lassen sich auch nicht alle Edelstähle, besonders nicht die mit hohem Nickelgehalt, ohne Verchromung beschichten. Weiterhin wird von einem Zwischenschichtauftrag in Form von Titanitrid, Silicium, Siliciumdioxid und Titanoxycarbit berichtet, der vor der Kohlenstoffabscheidung mittels Plasmalichtbogen aufgetragen wird.

[0008] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Presswerkzeug beziehungsweise ein Pressblech mit den Merkmalen des Oberbegriffs Anspruch 1 so auszubilden, dass zum Beispiel die Pressbleche mit einer trennfähigen und hochabriebfesten Oberfläche ausgerüstet werden, um bei der Beschichtung von duroplastischen Oberflächen gute Trenneigenschaften und beispielsweise gegenüber Korundteilchen eine hohe Abriebbeständigkeit aufweisen. Weiterhin wird dabei eine toxische Belastung von Chromtrioxid (Chrom VI) vermieden.

[0009] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die Verwendung eines Presswerkzeuges mit einer Beschichtung auf der Presswerkzeugoberfläche gelöst, die aus einer Hartschicht, zum Beispiel Chromnitrid-, Chromcarbonitrid-, Titanitrid- oder Titancarbonitrid, besteht und vorzugsweise Oberflächenhärten über 2000 HV bis 3500 HV nach Vickers aufweisen. Durch die aufgeführten Hartschichten auf den Pressblechoberflächen wurden überraschenderweise gute Trenneigenschaften gegenüber den ausgehärteten Duroplastharzoberflächen festgestellt. Die Melaminharzdekorpapiere die mit Korundpartikeln Al₂O₃ angereichert waren, ergaben keinen Verschleiß auf den sogenannten Hartschichten, obwohl bei der Beschichtung eine Relativbewegung zwischen Werkstoff und Pressblech entsteht, die für den Abrieb beim Pressblech verantwortlich ist. Überraschenderweise konnte die Einsatzdauer der Pressbleche erheblich gesteigert und keine Veränderung des Glanzgrades festgestellt werden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist keine elektrochemische Verchromung der Stahlbleche nötig, um beispielsweise eine bessere Haftung zu erzielen. Die Pressbleche mit einer entsprechenden Hart-

schicht, zum Beispiel Titancarbonitrid TiCN, sind besonders gut für die Herstellung von abriebfesten Oberflächen geeignet. Die Pressbleche werden beispielsweise bei der Herstellung von Fußbodenplatten eingesetzt, wobei der Träger aus einer HDF-Platte und die Oberflächenmaterialien aus einem 20 bis 40 g/m² Overlaypapier mit Korundteilchen Al₂O₃ angereichert und einem bedruckten Dekorpapier von 80 bis 100 g/m² besteht. Beide Papiere sind mit einem Melaminharz imprägniert. Die HDF-Platte wird zusammen mit den Oberflächenmaterialien in einer hydraulischen Heizpresse eingefahren, die bereits beheizt ist und dann mit dem erforderlichen Druck beaufschlagt wird. Die Pressbleche sind dabei in der Anlage fest fixiert, zum Druckausgleich wird ein elastisches Presspolster zwischen Heizplatte und Pressblech eingesetzt. Während des Pressvorgangs werden die Melaminharze flüssig und unter Abspaltung von H₂O und CH₂O beginnt die räumliche Vernetzung, die Harze nehmen dabei eine feste und irreversible Oberfläche an, wobei auch die Pressblechoberfläche in Struktur und Glanzgrad abgebildet wird. Das Pressgut zeigte keine Anhaftungen an den Pressblechen und die Oberflächenstruktur und der Glanzgrad wurde entsprechend dem eingesetzten Pressblech abgebildet.

[0010] Der Auftrag der tribologischen Hartstoffschicht, zum Beispiel Titancarbonitrid TiCN, wird im vakuumgestützten und plasmaaktivierten PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) abgeschieden. Ein Beispiel für die Beschichtung mit einer trennfähigen und abriebfesten Oberfläche eines Pressbleches ist zunächst die Bereitstellung des Bleches in Form eines Stahlbleches der Werkstoff Nummer DIN 1.4006 oder AISI 410. Dieses Blech erhält einen Toleranzschliff um die Planparallelität des Bleches herzustellen. Danach erfolgt ein Pflückschliff oder Feinschliff um die Schleiflängstriefen auf dem Blech zu entfernen, eine Politur schließt sich für die Strukturierung an. Auf der so vorbereiteten Blechoberfläche wird für die Strukturierung eine Ätzreserve durch Walzendruck, Siebdruck oder mittels digitalen Druckkopf aufgetragen. Die ältere Methode der Direktbeschichtung mittels Fotoschicht ist ebenfalls denkbar. Das vorbereitete Pressblech wird nun nach den bekannten Ätzverfahren (Elysierverfahren oder Elektrolytischer Metallabtrag oder Säureätzen mit FeCl₃) strukturiert. Eine anschließende mechanische Politur oder Elektropolitur sorgt für die gewünschten Rundungen der Struktur. Der Glanzgrad wird mit unterschiedlichen Strahlmedien im Blasverfahren eingestellt. In der Zeichnung Fig. 1 wird beispielsweise das so vorbereitete strukturierte Pressblech (Substrat) 1 in einer Vakuumkammer (Rezipient) 2 für die Hartschichtabscheidung TiCN 3 auf den Substrathalter 4 abgelegt. Danach wird mittels Vakuumpumpe 12 ein Vakuum erzeugt. Die in Fig. 1 beispielsweise aufgeführte Anordnung beschreibt ein PVD Magnetron-Sputterverfahren. Beim Sputterprozeß (auch Kathodenzerstäubung) werden Gasionen aus einem Plasmaprozeß auf ein Target 14 aus dem aufzuwachsenden Material beschleunigt. Das Targetmaterial besteht hierbei aus Titan. Dort wird das Material freigeschlagen (gesputtert), das anschließend auf dem Substrat 1 abgelagert wird. Nach Erzeugung des Vakuums, wobei der Arbeitsdruck zwischen 0,5 bis 12 Pa liegen sollte, wird das inerte Gas Argon mittels eines Drosselventils 13 und anschließend das Reaktionsgas N₂ Stickstoff und CH₄ Acetylen zur Bildung der TiCN Schicht 3 eingelassen. Am Targethalter 8 wird ein negatives Potential von bis zu einigen hundert Volt Spannung 10 angelegt, damit werden die Ar-Ionen 11 auf das Target beschleunigt um dort Material abzutragen und Sekundärelektronen zu erzeugen. Diese Elektronen sorgen für eine weitere Ionisierung des Gases. Abhängig von dem Druck des Gases und dem Elektrodenabstand entsteht eine Durchschlagsspannung die für eine selbsterhaltene Glimmerhaltung sorgt. Bei ausreichender Ionisierungsrate entsteht ein stabil brennendes Plasma 6, aus dem ausreichend viele Ionen 11 zum Sputtern des Materials zur Verfügung stehen. Um die Ionisierungsrate durch die ausgetretenen Sekundärelektronen zu erhöhen, wird bei dem Magnetronsputtern unter dem Targethalter 8 ein starker Permanent-Magnet 9 angebracht. In dem Magnetfeld bzw. deren Feldlinien 7 werden die Elektronen gebündelt und kreisen über die Targetoberfläche 14. Durch die längere Verweilzeit im Gas, sorgen sie durch Stöße für eine größere Ionisation und das Zünden des Plasmas kann bei Drücken erfolgen, die bis zu einhundert malein Hundertmal geringer sind als beim konventionellen Sputtern. Dadurch werden höhere Abtragsraten realisiert und das abgesputterte Material 5 besitzt eine höhere kinetische Energie beim Auftreffen auf das Substrat 1. Es kommt dabei zu weniger Streuung des Materials auf dem Weg zum Substrat und zu einer dichteren Hartschicht 3 TiCN. Die hohe kinetische Energie der abgestäubten Atome sorgt auch für

eine sehr gute Schichtadhäsion, die resultierende Beschichtung besitzt eine hohe Homogenität und es entstehen sehr glatte, dichte und defektfreie Schichten. Durch Variation der einzelnen Beschichtungsparameter sind beim Magnetron-Sputterverfahren die Bedingungen des Plasmas einstellbar und damit auch die Eigenschaften der Schichten, so ist die Schichtdicke beispielsweise genau steuerbar. Als Stand der Technik sind verschiedene Variationen der Sputterdeposition bekannt, als Beispiele werden hier genannt.

1. DC-Sputtern
2. HF Sputtern
3. Ionenstrahlsputtern
4. Magnetronsputtern
5. Reaktives Sputtern

[0011] Es sind auch Mischformen von allen Varianten in der Praxis möglich.

[0012] Die abgeschiedene Hartschicht TiCN mit einer Schichtdicke von ca. 10 µm auf einem Stahl-Pressblech, zeigte eine Oberflächenhärte von ca. 3500 HV ± 500 nach Vickers. Bei der Beschichtung von Flooringplatten mit Melaminharz imprägnierten Papieren, die eine Anreicherung von Al₂O₃ Partikeln aufwiesen, war kein Abrieb auf der Pressblechoberfläche sichtbar. Die Oberflächen zeigten gute Trenneigenschaften. Dieser Text wurde durch das DPMA aus Originalquellen übernommen.

[0013] Er enthält keine Zeichnungen. Die Darstellung von Tabellen und Formeln kann unbefriedigend sein.

[0014] Mit unterschiedlichen Hartstoffschichten ist auch die Härte der Pressblechoberflächen einstellbar.

Patentansprüche

1. Metallisches Presswerkzeug (1), das als Pressblech und/oder Endlosband ausgebildet ist, deren Presswerkzeugoberfläche strukturiert oder glatt mit verschiedenen Glanzgraden ausgerüstet ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Presswerkzeugoberfläche eine Hartstoffschicht (3) aufweist, die Titancarbonitrid TiCN und/oder Chromnitrid CrN und/oder Titanitrid TiN und/oder Titanaluminiumnitrid TiAlN aufweist und in einem PVD-Prozess durch Sputtern abgeschieden ist.
2. Metallisches Presswerkzeug (1) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hartstoffschicht (3) festhaftend ausgebildet ist und Schichtstärken von 0,1 bis 20 µm aufweisen.
3. Metallisches Presswerkzeug (1) nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberflächenhärten der Hartstoffschicht (3) von 2000 HV bis 3500 HV nach Vickers betragen.
4. Metallisches Presswerkzeug (1) nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hartstoffschicht (3) im PVD-Prozess bei einer Temperatur abgeschieden wird, die unterhalb der Anlasstemperatur des eingesetzten metallischen Werkzeugs liegt.
5. Metallisches Presswerkzeug (1) nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hartstoffschicht (3) in einer Magnetron-Sputterdeposition abgeschieden wird.
6. Metallisches Presswerkzeug (1) nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hartstoffschicht (3) in einer DC-Sputterdeposition abgeschieden wird.
7. Metallisches Presswerkzeug (1) nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hartstoffschicht (3) in einer Ionenstrahl-Sputterdeposition abgeschieden wird.
8. Metallisches Presswerkzeug (1) nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hartstoffschicht (3) in einer Reaktiven-Sputterdeposition abgeschieden wird.
9. Metallisches Presswerkzeug (1) nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hartstoffschicht (3) aus einer Mischform der Sputterdepositionen aus den Ansprüchen 5 bis 8 abgeschieden wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

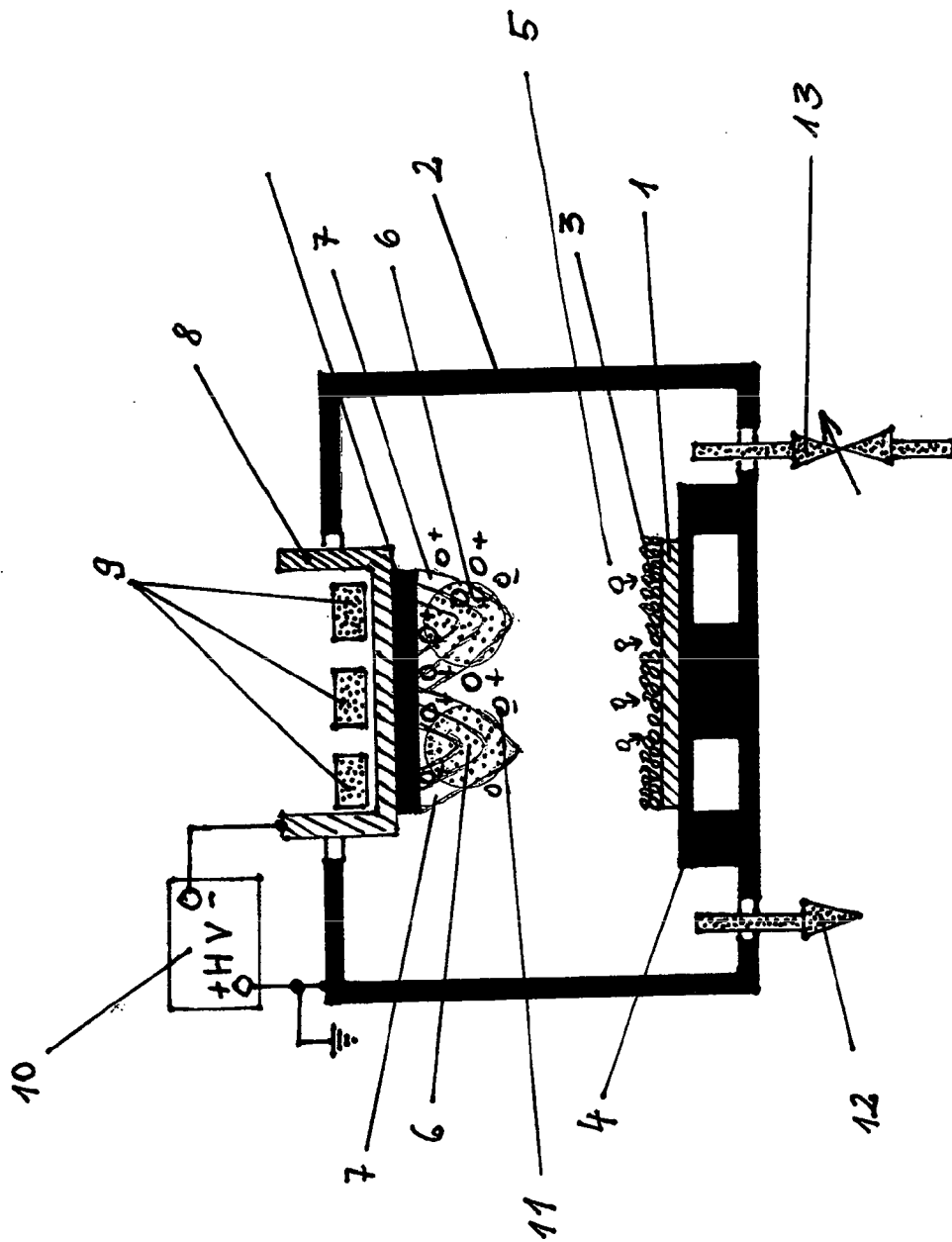


Fig. 1