

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. November 2005 (10.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/106065 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C23C 14/00**,  
16/00, 28/00, F16C 33/00

KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM,  
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2005/000225

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. April 2005 (22.04.2005)

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
751/04 29. April 2004 (29.04.2004) CH  
897/04 25. Mai 2004 (25.05.2004) CH

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW,  
ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): UNAXIS BALZERS AG [LI/LI]; LI-9496 Balzers  
(LI).

(71) Anmelder (nur für DE): WIELAND WERKE AG  
[DE/DE]; Graf-Arco-Strasse 36, 89070 Ulm (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JABS, Thomas  
[DE/DE]; Welsersweg 7/2, 89077 Ulm (DE). SCHARF,  
Michael [DE/DE]; Alpenblick 18, 89165 Dietenheim  
(DE). GRISCHKE, Martin [DE/LI]; Im Loch 12,  
LI-9496 Schaan (LI). MASSLER, Orlaw [DE/AT];  
Tafernstrasse 20, A-6800 Feldkirch (AT).

(74) Gemeinsamer Vertreter: UNAXIS BALZERS AG;  
Patentabteilung SRLP, LI-9496 Balzers (LI).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** DLC HARD MATERIAL COATINGS ON BEARING MATERIALS CONTAINING COPPER

(54) **Bezeichnung:** DLC HARTSTOFFBESCHICHTUNGEN AUF KUPFERHALTIGEN LAGERWERKSTOFFEN

(57) **Abstract:** Disclosed is a bearing material that is made of copper or a copper-containing alloy and is used in plain bearings comprising a coating which is deposited at least on some portions of the sliding surface and is composed at least of a supporting layer and a sliding layer. The sliding layer is embodied as a hard layer containing diamond-type carbon.

(57) **Zusammenfassung:** Lagerwerkstoff aus Kupfer oder einer kupferhaltigen Legierung für den Einsatz in Gleitlagern mit einer zumindest auf Teilen der Gleitfläche abgeschiedenen Deckschicht, die zumindest aus einer Stützschiicht und einer Gleitschiicht besteht, wobei die Gleitschiicht eine Hartschiicht ist und diamantartigen Kohlenstoff umfasst.

WO 2005/106065 A1

## **DLC Hartstoffbeschichtungen auf kupferhaltigen Lagerwerkstoffen**

### **Technisches Gebiet**

Die Erfindung betrifft einen Lagerwerkstoff aus einer  
5 kupferhaltigen Legierung für den Einsatz in Gleitlagern gemäss  
dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

### **Stand der Technik**

Kupferhaltige Lagerwerkstoffe sind ebenso aus dem Stand der  
Technik bekannt, wie die gute Eignung von Kupferwerkstoffen  
10 für das Aufbringen von galvanischen Schichten für die  
Oberflächenveredelung. Hingegen wurden PVD-, CVD- bzw.  
PVD/CVD-Schichten bis heute auf den relativ weichen  
Kupferlagerwerkstoffen kaum eingesetzt, da beispielsweise bei  
einer Gleitbeanspruchungen mit hoher Belastungen die Schicht  
15 in den Grundwerkstoff gedrückt wird bzw. durchbricht und viele  
für die Werkzeugbeschichtung eingesetzte Schichtsysteme einen  
zu hohen Reibkoeffizient, zu hohe Rauigkeit oder ähnliche  
Mängel aufweisen.

Aus EP 0288677 ist weiters bekannt wälzbeanspruchte Bauteile  
20 aus verschiedenen Stahlsorten mit kupferhaltigen  
Gleitlagerwerkstoffen mittels eines PVD-Verfahrens zu  
beschichten. Auch die Offenlegungsschrift DE 3742317 A1  
beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von korrosions-,  
verschleiß- und pressfesten Schichten mit Hilfe der PVD-  
25 Technik auf Stahl und Edelstahl.

In DE 4006550 wird eine texturierte Walze für die Umformung  
und Verarbeitung von Stahl beschrieben, die zum Schutz der  
Textur mit galvanischem Hartchrom und einer darauf mittels

PVD- bzw. CVD-Verfahren abgeschiedenen Hartstoffschicht gegen Verschleiss geschützt wird. Bei diesem Verfahren werden allerdings die Texturspitzen mit einer dickeren Schicht versehen, während die Vertiefungen nur dünner oder gar nicht  
5 beschichtet werden.

DE 3011694 offenbart ein Verfahren zur Beschichtung von Verschleissflächen von Kontaktflächen. Dabei wird unter anderem das Aufbringen einer galvanischen Haftschrift auf verschiedenen metallischen Werkstoffen und eine daran  
10 anschliessende PVD-Beschichtung im Hochfrequenzplasma beschrieben, bei der eine Hartstoffschicht auf Karbidbasis abgeschieden wird. Dadurch wird eine gute elektrische Leitfähigkeit sowie ein erhöhter Verschleisschutz erreicht, wobei sich aber aus der Carbidbeschichtung ein relativ hoher  
15 Reibkoeffizient ergibt.

Aus der DE 10018143 sind DLC-Schichtsysteme mit einer Haftschrift einer Übergangs- und einer Deckschicht bekannt, bei denen die Deckschicht ausschliesslich Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

20 Aus DE 4421144 sind beschichtete Werkzeuge bekannt, bei denen zur Erhöhung der Standzeit zunächst eine Hartstoffschicht aus Metallcarbid und anschliessend eine freien Kohlenstoff enthaltende Reibminderungsschicht auf Wolframcarbidbasis aufgebracht wird.

## 25 **Darstellung der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, einen kupferhaltigen Lagerwerkstoff zur Verfügung zu stellen, bei welchem die Nachteile des Standes der Technik vermieden werden

und ein besseres Standzeitverhalten gegenüber herkömmlich beschichteten Werkstoffen erreicht wird.

Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemässen Merkmale im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 gelöst.

5 Durch die Anwendung erfindungsgemäss modifizierter DLC (diamond like carbon) Gleit- bzw. Hartschichten, die auf Kupfer- oder Kupferlegierungen abgeschieden werden, ist es möglich die Härte der Oberfläche und damit die Verschleiß- und Abriebfestigkeit der Werkstoffe zu erhöhen, ohne dass sich  
10 deren ausgezeichneten tribologischen Werkstoffeigenschaften wesentlich ändern. Dabei wird mit einem wie unten näher beschriebenen Verfahren eine Hartschicht mit definierten tribologischen Eigenschaften abgeschieden, die zu einer Verlängerung der Standzeit der Lagerwerkstoffe führt. Die  
15 Schichten sind gegenüber dem Trägerwerkstoff hart und schützen diesen dadurch gegen abrasiven Verschleiß. Darüber hinaus haben diese Hartschichten, beispielsweise im Einsatz mit Stahl als Gegenlaufpartner, einen niedrigen Reibwert und verhindern damit eine übermässige Temperaturerhöhung bei Gleit- oder  
20 Wälzbelastung der Oberfläche.

Diese Eigenschaften machen solche Lagerwerkstoffe besonders geeignet für den Einsatz als einbaufertige Gleitlager im Allgemeinen, sowie als Gleitlager für den Motorenbau im Besonderen. Die niedrigen Reibwerte verhindern einen zu hohen  
25 Wärmeeintrag in das Lager und garantieren auch unter minimaler Schmierung einen sicheren Lauf der Anwendung und damit eine wesentliche Steigerung der Lebensdauer.

Auf folgenden erfindungsgemäss beschichteten kupferhaltigen Legierungen konnte bis jetzt beim Einsatz als Gleitlager eine  
30 besonders markante Verbesserung der Belastbarkeit festgestellt

werden: Bronze, Messing oder Neusilber. Auch bei Verwendung von Kupfer bzw. anderen Legierungen, bzw. bei unterschiedlichen Belastungen, beispielsweise wie sie bei Wälzlagern auftreten, konnten teilweise deutliche Verbesserungen erzielt werden.

Weiters kann es auch vorteilhaft sein galvanisch vorbeschichtete Lagerwerkstoffe zu verwenden. Beispiele dafür sind Cr-, Ni- bzw. CrNi-Schichten, die vor der Stützschiicht aufgebracht werden.

10 Aufgrund der niedrigen Abscheidungstemperaturen eignen sich Plasma CVD-, PVD- bzw. PVD/CVD-Hybridverfahren besonders zur Abscheidung von DLC Schichten für die Beschichtung von Kupferwerkstoffen.

Bei der Abscheidung von üblichen, beispielsweise in DE10018143 beschriebenen DLC-Schichten auf dem Lagerwerkstoff, konnte jedoch, weitgehend unabhängig von der Schichtdicke, auf dem Gegenlaufkörper abrasiver Verschleiss in Form von Riefenbildung und auf dem Lagerwerkstoff teils punktuell Abplatzen der Schicht beobachtet werden. Weiters trat teilweise auch Blauverfärbung durch hohe Temperaturbelastung auf den Laufflächen des Gegenkörpers auf. Dies wurde zunächst auf die zu hohe Härte der DLC-Schicht zurückgeführt.

Erstaunlicherweise konnte aber durch Aufbringen einer zusätzlichen Stützschiicht, die zumindest ein Metall Me aus den Elementen der IV, V, und VI Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (d.h. Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W) bzw. Aluminium oder Si umfasst, dieser nachteilige Effekt vermieden werden. Als besonders vorteilhaft haben sich dabei Stützschiichten erwiesen, die neben der metallischen Phase auch noch ein Nichtmetall wie C, N, B, oder O bzw. die

Hartstoffverbindungen der Metalle mit diesen Nichtmetallen  
enthalten. Lediglich beispielhaft seien hier die  
Stützschichtsysteme TiN bzw. Ti/TiN (d.h. eine metallische  
Titanschicht mit einer daran anschliessenden  
5 Titannitridhartschicht), CrN bzw. Cr/CrN,  $Cr_xC_y$  bzw. Cr/ $Cr_xC_y$ ,  
 $Cr_x(CN)_y$  bzw. Cr/ $Cr_x(CN)_y$ , TiAl bzw. TiAlN und TiAl/TiAlN  
erwähnt.

Allerdings ist dabei je nach Anwendungsfall zu beachten, dass  
die Stützschicht eine Mindestschichtdicke aufweist. Dies ist  
10 vor allem von der je nach Anwendungsfall auftretenden  
Flächenpressung abhängig. Beispielsweise konnte bei einer  
geringen Flächenpressung bereits mit Schichtdicken von 0.5  $\mu\text{m}$   
eine ausreichende Stützwirkung der DLC-Schicht erreicht  
werden, während bei einer Stützschicht von 0.3  $\mu\text{m}$  die  
15 Stützwirkung nicht mehr ausreichend gegeben war. Im  
Allgemeinen ist jedoch eine Schichtdicke von zumindest 1 bis  
ca. 3  $\mu\text{m}$  empfehlenswert. Für Anwendungen bei denen besonders  
hohe Flächenpressungen auftreten, können auch grössere  
Schichtdicken vorteilhaft sein.

20 Zusätzlich kann noch zwischen der Stützschicht und der  
Gleitschicht eine metallische Zwischenschicht mit oder ohne  
gradientem Übergang, oder direkt eine Übergangsschicht,  
beispielsweise in Form einer Gradientenschicht mit gegen die  
Gleitschicht hin zunehmendem Kohlenstoffgehalt aufgebracht  
25 werden.

Die DLC-Gleitschicht selbst wird daher vorteilhafterweise wie  
folgt ausgeführt. Direkt auf der Stützschicht wird eine  
metallische Zwischenschicht, die zumindest ein Metall Me aus  
den Elementen der IV, V, VI Nebengruppe, Al oder Si umfasst,  
30 abgelegt. Bevorzugt wird eine Zwischenschicht aus den  
Elementen Cr oder Ti verwendet, die sich für diesen Zweck als

besonders geeignet erwiesen haben. Es können aber auch nitridische, karbidische, boridische, oder oxydische Zwischenschichten, bzw. Zwischenschichten, die eine Mischung aus einem oder mehreren Metallen mit einem oder mehreren der genannten Nichtmetalle verwendet werden, die bei Bedarf selbst auf einer metallischen Grundsicht mit oder ohne gradiertem Übergang aufgebaut sein können.

Daran, oder alternativ direkt, ohne Zwischenschicht, schliesst sich bevorzugt eine Übergangsschicht insbesondere in Form einer Gradientenschicht an, in deren Verlauf senkrecht zur Werkstückoberfläche der Metallgehalt ab- und der C-Gehalt zunimmt. Der Zuwachs des Kohlenstoffs kann dabei durch Zunahme gegebenenfalls unterschiedlicher karbidischer Phasen, durch Zunahme des freien Kohlenstoffs, bzw. durch eine Mischung derartiger Phasen mit der metallischen Phase der Zwischenschicht erfolgen. Die Dicke der Gradientenschicht kann dabei, wie dem Fachmann bekannt, durch Einstellung geeigneter Prozessrampen eingestellt werden. Die Zunahme des C-Gehalts bzw. Abnahme der metallischen Phase kann kontinuierlich oder stufenweise erfolgen, weiters kann zumindest in einem Teil der Gradientenschicht auch eine Abfolge metallreicher und C-reicher Einzelschichten zum weiteren Abbau von Schichtspannungen vorgesehen werden. Durch die erwähnten Ausbildungen der Gradientenschicht werden die Materialeigenschaften (beispielsweise E-Modul, Struktur etc.) der Stütz- und der DLC-Schicht im wesentlichen kontinuierlich aneinander angepasst und damit der Gefahr der Rissbildung entlang einer sonst auftretenden Metall bzw. Si / DLC-Grenzfläche entgegengewirkt.

Will man besonders harte Oberflächen erzielen, wird der Abschluss des Schichtpakets als eine im wesentlichen ausschliesslich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende

Schicht, mit einer im Vergleich zur Zwischenschicht grösseren Schichtdicke gebildet. Solche Beschichtungen eignen sich generell für nicht nachbearbeitbare Lagerstellen mit hoher spezifischer Belastung und eingeschränkten Schmierbedingungen wie z.B. in der Baumaschinenindustrie oder im Motorenbau.

Die Härte der gesamten DLC-Schicht wird dabei auf einen Wert grösser 15 GPa, bevorzugt grösser/gleich 20 GPa eingestellt wobei auch bei Schichtdicken  $> 1 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $> 2 \mu\text{m}$  auf einem Stahlprüfkörper mit einer Härte von ca. 60 HRC eine Haftfestigkeit besser oder gleich HF 3, bevorzugt aber gleich HF 1 nach VDI 3824 Blatt 4 erreicht wird. Der Oberflächenwiderstand der DLC-Schicht liegt zwischen  $\delta = 10^{-6} \Omega$  und  $\delta = 5 \text{M}\Omega$ , bevorzugt zwischen  $1 \Omega$  und  $500 \text{k}\Omega$ , bei einem Elektrodenabstand von 20 mm. Gleichzeitig zeichnet sich die vorliegende DLC-Schicht durch die für DLC typischen niedrigen Reibkoeffizienten, bevorzugt  $\mu \leq 0.3$  im Stift / Scheibetest, aus.

Schichtrauhigkeit:  $R_a=0.01-0.04$ ;  $R_z \text{ DIN} < 0.8$  bevorzugt  $< 0.5$

Die Wachstumsgeschwindigkeit der DLC Schicht liegt beim Beschichtungsprozess bei etwa  $1-3 \mu\text{m/h}$  und hängt, neben den Prozessparametern, auch von der Beladung der Beschichtungsanlage und der Halterung der Teile ab. Insbesondere wirkt sich hierbei aus ob die zu beschichtenden Teile 1-, 2- oder dreifach drehend, auf Magnethalterungen, oder geklemmt bzw. gesteckt befestigt werden. Auch die Gesamtmasse und Plasmadurchgängigkeit der Halterungen ist von Bedeutung, so werden beispielsweise mit leichtgebauten Halterungen, z.B. durch Verwendung von Speichentellern, statt Tellern aus Vollmaterial, höhere Wachstumsgeschwindigkeiten und eine gesamthaft bessere Schichtqualität erzielt. Die

Schichtspannung liegt dann bei 1-4 GPa und somit im üblichen Bereich von harten DLC-Schichten.

Will man hingegen besonders gute Gleit- und Einlaufeigenschaften erzielen, so ist es vorteilhaft auch im abschliessenden Schichtpaket einen Restmetallgehalt von einem bis maximal 20% vorzusehen, da solche Schichten, bei etwas geringerer Härte (9 bis 15 GPa) einen deutlich geringeren Reibkoeffizienten aufweisen und weiters eine noch bessere Abfuhr der im Lager entstehenden Reibwärme ermöglichen.

- 10 Infolge des mechanischen Einlaufens der Schicht ist die Beschichtung besonders für Gleitlager geeignet, da auch beispielsweise eine Schädigung des Lagers durch eventuell auftretende Mangelschmierung verhindert wird. Gegebenenfalls ist sogar eine Initialschmierung ausreichend.
- 15 Auf Grund der ausgezeichneten Leitfähigkeit solcher metallhaltigen DLC-Schichten können diese auch dann vorteilhaft angewandt werden, wenn neben der Lagerfunktion auch eine Übertragung elektrischer Signale ermöglicht werden soll.
- 20 Ein weiterer wichtiger Faktor für die Leistungsfähigkeit erfindungsgemässer Lagerwerkstoffe ist die richtige Einstellung des Traganteils um einerseits eine möglichst gleichverteilte grossflächige Stützwirkung und andererseits eine gleichmässige Verteilung des Schmierfilms durch
- 25 Bereitstellung einer genügend grossen Anzahl von sogenannten Öltaschen auf der Oberfläche sicherzustellen. Durch einen hohen Traganteil A der Lagerfläche wird vermieden, dass durch die auftretende Lagerkraft F eine zu hohe punktuelle Belastung, auch Pressung p genannt, und ein damit
- 30 einhergehender Verschleiss auftritt ( $p = F / A$ ). Die Rauigkeit (Rz) der Oberfläche wird daher vorteilhaft kleiner bzw. maximal gleich 4  $\mu\text{m}$  eingestellt.

Tabelle 1 zeigt hier in beispielhafter Weise durch unterschiedliche Bearbeitung der Oberfläche entstandene Profile, die alle denselben Rz-Wert, nämlich 1 µm aufweisen. Einen besonders hohen Traganteil zeigen dabei die Profile 5 und 7. Vorteilhaft wird daher der Traganteil  $t_p$  bei einem Schnittniveau von 0.75 µm zwischen 60 bis 98%, bevorzugt zwischen 75 und 95% eingestellt, bei einem Schnittniveau von 0.50 µm zwischen 50 bis 90%, bevorzugt zwischen 70 und 90%.

Die Einstellung derartiger Oberflächenstrukturen erfolgt dabei jedenfalls vor dem Aufbringen der PVD- bzw. CVD-Beschichtung, da diese Verfahren die Struktur der Oberfläche erhalten. Erfüllt auch eine eventuell vorgesehene galvanische Vorbeschichtung diese Anforderung kann die Feinbearbeitung der Oberfläche vorteilhaft noch vor diesem Schritt erfolgen.

15 Tabelle 1

Profiltypen	R <sub>z</sub> µm	R <sub>a</sub> µm	Schnittniveau		
			0,25	0,50	0,75
			t <sub>p%</sub>	t <sub>p%</sub>	t <sub>p%</sub>
1 R <sub>z</sub> /R <sub>max</sub>	1	0,500	50,0	50,0	60,0
2 R <sub>z</sub> /R <sub>max</sub>	1	0,250	25,0	50,0	75,0
3 R <sub>z</sub> /R <sub>max</sub>	1	0,250	25,0	50,0	75,0
4 R <sub>z</sub> /R <sub>max</sub>	1	0,280	12,5	25,0	37,5
5 R <sub>z</sub> /R <sub>max</sub>	1	0,280	62,5	75,0	87,5
6 R <sub>z</sub> /R <sub>max</sub>	1	0,188	3,5	14,0	35,0
7 R <sub>z</sub> /R <sub>max</sub>	1	0,188	65,0	88,0	96,5
8 R <sub>z</sub> /R <sub>max</sub>	1	0,390	43,0	50,0	57,0

## Beispiele und Versuche

Im folgenden wird die Erfindung anhand verschiedener Ausführungsbeispiele beschrieben. Alle DLC Schichten, bzw.

5 Stützsichten wurden bei Temperaturen von weniger als 250 °C auf Kupferwerkstoffen, in einer, wie in DE 100 18 143 unter Figur 1 und dazugehöriger Beschreibung [0076] bis [0085] modifizierten, Balzers BAI 830 C Produktionsanlage, abgeschlossen. Dazu wurde bei allen Beschichtungen eine  
10 Vorbehandlung mit einem, wie aus Prozessbeispiel 1 obiger Schrift bekannten Heiz- und Ätzprozess unter Verwendung eines Niedervoltbogens vorgenommen. Die entsprechend bezeichneten Stellen obiger Offenbarungsschrift werden zum integralen Bestandteil vorliegender Anmeldung erklärt.

15 Vergleichendes Beispiel 1

Dabei wurde eine im abschließenden d.h. äusseren Schichtbereich metallfreie DLC-Gleitschicht auf einer CuSn8-Bronze mittels Chromhaftschrift, aber ohne zusätzliche Stützschrift aufgebracht. Nach der oben erwähnten

20 Vorbehandlung wurden folgende Verfahrensschritte gewählt:

Zunächst wird mit der Aufbringung der Cr-Haftschrift begonnen, indem zwei an gegenüberliegenden Stellen des Innendurchmessers der Vakuumbeschichtungsanlage positionierte Cr-Magnetron-Sputtertargets aktiviert werden. Der Ar-Gasfluss wird auf 115  
25 sccm eingestellt. Die Cr-Sputter-Targets werden mit einer Leistung von 8 kW angesteuert und die Substrate werden nun für eine Zeit von 6 min an den Targets vorbei rotiert. Der sich einstellende Druckbereich liegt dann zwischen  $10^{-3}$  mbar und  $10^{-4}$  mbar. Der Sputterprozess wird während der ersten drei Minuten

durch die Zuschaltung des Niedervoltbogens und durchgehend durch das Anlegen einer negativen DC-Biasspannung von 75 V am Substrat unterstützt.

Nach Ablauf dieser Zeit und Abschalten der DC-Biasspannung wird durch Einschalten einer anderen ebenfalls am Werkstückhalter angelegten Biasspannung mit einem bipolaren Pulsgenerator ein zusätzliches Plasma gezündet, Acetylgas mit einem Anfangsdruck von 50 sccm eingelassen und der Fluss jede Minute um 10 sccm erhöht.

10 Der bipolare Puls-Plasmagenerator wird dabei bei einer Frequenz von 50 kHz auf eine Pulsspannung von -900 V eingestellt. Der Generator ist zwischen den Werkstückhalterungen und der Gehäusewand des Rezipienten geschaltet. Die am Rezipienten angebrachten Helmholtzspulen sind dabei beide mit einem konstanten Stromdurchfluss von 2 A in der unteren Spule und 8 A in der oberen Spule aktiviert. Bei einem Acetylenfluss von 230 sccm werden die Cr-Targets deaktiviert und die ausschliesslich Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltende Deckschicht unter Einhaltung der in 20 Tabelle 2 angegebenen Parametern aufgebracht.

Tabelle 2) Beschichtungsparameter DLC-Deckschicht

Fluss Argon	30 sccm
Fluss Acetylen	280 sccm
Spulenspannung obere Spule	8 A
Spulenspannung untere Spule	2 A
Anregungsspannung	-900V
Anregungsfrequenz	50 kHz
Beschichtungszeit / Schichtdicke	ca. 2h / 2µm

## Beispiel 2

Für die Versuche mit einer CrN-Stützschiicht wurde eine DLC-Gleitschiicht wie in Beispiel 1 beschrieben auf der

5 Stützschiicht aufgebracht. Zur Abscheidung der direkt auf dem Werkstück aufgetrachten Stützschiicht wurden die in Tabelle 3 angegebenen Prozessparameter verwendet.

Tabelle 3) Beschichtungparameter CrN-Stützschiicht

Fluss Argon	100 sccm
Fluss Stickstoff	100 sccm
Bogenstrom	75 A
Biasspannung	-100 V
Spulenspannung obere Spule	6 A
Spulenspannung untere Spule	0 A
Targetleistung	2 x 8 kW

## 10 Vergleichendes Beispiel 3

Dabei wurde eine im abschliessenden d.h. äusseren Schichtbereich metallhaltige DLC-Gleitschiicht auf einer CuSn8-Bronze mittels Chromhaftschiicht, aber ohne zusätzliche Stützschiicht aufgebracht. Nach der oben erwähnten

15 Vorbehandlung wurde zunächst eine Chromhaftschiicht wie in Beispiel 1 aufgebracht

Anschliessend wurden bei aktivierten Cr-Targets sechs WC-Targets mit 1kW Leistung aktiviert und beide Targettypen für 2

min gleichzeitig laufengelassen. Dabei wird die Leistung der WC-Targets bei gleich bleibendem Ar-Fluss in 2 Minuten von 1kW auf 3,5 kW erhöht. Gleichzeitig wird auf den Bauteilen der negative Substratbias in Form einer Rampe erhöht. Dieser wurde ausgehend von der am Ende der Cr-Haftschrift angelegten Spannung in 2 min bis auf -300V erhöht. Die -300V sind also dann erreicht, wenn die WC-Targets auf höchster Leistung laufen. Anschliessend werden die Cr-Targets abgeschaltet. Die WC-Targets werden 6 min bei konstantem Ar-Fluss laufengelassen, dann wird der Acetylgasfluss in 11 min. auf 200sccm erhöht.

Während der letzten Beschichtungsphase zum Aufbringen der metallhaltigen DLC-Deckschicht werden die in Tabelle 4 beschriebenen Parameter konstant gehalten.

Tabelle 4) Beschichtungsparameter metallhaltige DLC-Deckschicht

Fluss Argon	115 sccm
Fluss Acetylen	200 sccm
Biasspannung	-300 V
Spulenspannung obere Spule	6 A
Spulenspannung untere Spule	0 A
Targetleistung	6 x 3.5 kW

#### Beispiel 4

Für die Versuche mit einer CrN-Stüttschicht wurde eine metallhaltige DLC-Gleitschicht wie in Beispiel 3 beschrieben auf einer wie in Beispiel 2 ausgeführten CrN-Stüttschicht aufgebracht.

## Tribometertests

Zur Beurteilung der Eignung der jeweiligen Schicht für den Einsatz als Lagerwerkstoff wurden verschiedene Versuche mit einem Wazau TRM 1000 Ring/Scheibe Tribometer (Flächenkontakt) durchgeführt.

Dabei wurden folgende Testbedingungen eingestellt:

	Kontaktgeometrie:	Ring/Scheibe Flächenkontakt, Ringdurchmesser 30/35 mm; Fläche 255,3 mm <sup>2</sup> ; Umfang 102,1 mm
10	Bewegung:	rotierend, 30 U/min
	Gleitgeschwindigkeit:	0,5 m/s
	Belastung Einlauf:	300 N, 5 Minuten
	Belastung Lauf:	1000 N
	Spezifische Belastung (Pressung):	4 MPa
15	Prüfdauer (inkl. Einlauf):	10 Stunden
	Gleitweg nach 10h:	18.378 m
	Ring (Buchse):	CuSn8 beschichtet
	Rauhigkeit:	Rz < 4 µm
	Scheibe (Gegenkörper):	100 Cr6, 60-62 HRC, geläppt,
20		Rz ca. 1 µm, Ra ca. 0,7 µm
	Schmierstoff (Tauchschmierung):	Motorenöl SAE30
	Ausgangstemperatur:	Raumtemp. ohne Kühlung
	Messgrößen:	Reibungsmoment & Verschleiss (kontinuierlich, online) und
25		lichtmikroskopische Bewertung der Laufflächen nach dem Versuch.

Für die Beurteilung der Lagerbelastung ist das Produkt aus  
Pressung  $p$  und Gleitgeschwindigkeit  $v$  signifikant,  $p * v$  -  
Werte um 2 sind übliche Grössenordnungen. Erhöht man einen  
Faktor des Produktes ist zur Sicherstellung eines beherrsch-  
baren Laufes der andere entsprechend zu reduzieren. In  
5 Abhängigkeit der Grundfestigkeit des Lagerwerkstoffes sind  
Pressungen bis 200 MPa realisierbar. Übliche Grössenordnungen  
hoch belasteter Lager z. B. in Baumaschinen liegen bei 100  
MPa.

10 Die folgende Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Versuche  
bei denen jeweils eine unbeschichtete Scheibe (Gegenkörper)  
auf einer unbeschichteten bzw. beschichteten stehenden Scheibe  
(Lager) rotiert. Auf den beschichteten Lagern wurden hierbei  
eine DLC-Schichten gemäss Beispiel 1 und 2 (metallfreie  
15 Deckschicht) aufgebracht.

Versuche 1, beide Scheiben unbeschichtet: Die Verschleissge-  
schwindigkeit ist immer sehr hoch und die Streuung des  
Verschleiss extrem. Würden solche Werkstoffkombinationen  
beispielsweise in Motorenlagern unter derart hohen Lasten  
20 eingesetzt käme es sofort oder zumindest sehr rasch zu einem  
völligen Lagerversagen.

Versuche 2 und 3, Gegenkörper DLC beschichtet, ohne  
Stützschiicht: Die Verschleissgeschwindigkeit ist um den Faktor  
2 bis 7 kleiner als bei den Versuchen mit unbeschichteten  
25 Scheiben. Allerdings erkennt man bei der optischen Beurteilung  
mit freiem Auge bzw. unter dem Makroskop immer noch  
Schädigungen der Oberfläche, wie eine teilweise Blauverfärbung  
durch Überhitzung, punktuelle Abplatzungen der Schicht,  
punktuelles Auftreten von Adhäsionserscheinungen auf dem  
30 Gegenkörper und ähnliches.

- 16 -

Versuch 4 und 5, Gegenkörper mit Stütz- und DLC-Schicht nach Beispiel 2 beschichtet: Verschleissgeschwindigkeit ähnlich niedrig wie bei Versuchen 2 und 3. Gleichzeitig sind bei der optischen Beurteilung keinerlei Fehlstellen mehr auf dem beschichteten Lager zu erkennen. Auf den Gegenkörper sind auch nach 18.378 m (= Gleitweg nach 10 h) nur milde Abrasionserscheinungen unter dem Mikroskop erkennbar.

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Versuche, bei denen auf den beschichteten Scheiben eine metallhaltige DLC-Schicht gemäss Beispiel 3 und 4 aufgebracht wurde.

Dabei zeigt sich, wie in Versuchen 6 und 7 erkennbar, dass sich bei direkter Aufbringung der Gleitschicht keine ausreichende Stabilität der Schicht auf dem Grundwerkstoff erzielen lässt. Unter Gleitbeanspruchung kommt es zu einem frühzeitigen Versagen der Oberfläche mit schuppenförmiger Abplatzung einzelner Schichtteile, was einen stark abrasiven Verschleiß auf beiden Laufpartnern verursachen kann.

Versuch 8 und 9, Gegenkörper mit Stütz- und DLC-Schicht nach Beispiel 4 beschichtet: Im Gegensatz zu der bei den Versuchen 6 und 7 festgestellten hohen Verschleissgeschwindigkeit auf teils beiden Scheiben zeigt eine derartige Lager/Gegenkörperkombination nur eine sehr geringe Verschleissgeschwindigkeit. Die bei der optischen Beurteilung auf dem beschichteten Lager erkennbaren Fehlstellen sind nur noch unter dem Mikroskop vereinzelt und punktuell erkennbar. Auf den Gegenkörper sind auch nach 18.378 m (= Gleitweg nach 10 h) nur milde Abrasionserscheinungen unter dem Mikroskop erkennbar.

Tabelle 5

VNr	Lagerwerkstoff	Verschleissgeschwind. [ $\mu\text{m}/\text{km}$ ]	Temper. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Reibwert min	Reibwert max	R <sub>z</sub>	Bewertung
1	CuSn8 unbeschichtet	0.49	88	0.042	0.066	4	schlecht
		0.93	38	0.064	0.850		
		1.36	68	0.043	0.055		
2	CuSn8 mit DLC gem. Bsp.1	< 0.19	106	0.070	0.089	4	gut
		< 0.19	113	0.063	0.080		
3	CuSn8 mit DLC gem. Bsp.1	< 0.16	138	0.076	0.084	2	gut
4	CuSn8 mit CrN & DLC; gemäss Anspruch. Bsp.2	< 0.16	134	0.072	0.079	2	sehr gut
		< 0.17	140	0.075	0.081		
5	CuSn8 mit CrN & DLC; gemäss Anspruch. Bsp.2	<0.1	136	0.064	0.075	4	sehr gut
		<0.1	141	0.072	0.073		
		<0.1	141	0.059	0.072		

Tabelle 6

VNr	Lagerwerkstoff	Verschleiss- s- geschwind. [ $\mu\text{m}/\text{km}$ ]	Temper. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Reibwert min	Reibwert max	R <sub>z</sub>	Bewertung
6	CuSn8 mit WCC gem. Bsp.3	0.057 2.99	50	0.025 0.045	0.031 0.220	4	schlecht
7	CuSn8 mit WCC gem. Bsp.3	0.26 0.47	132 122	0.070 0.068	0.068 0.073	2	schlecht
8	CuSn8 mit CrN & WCC gem. Bsp.4	< 0.1 < 0.1 < 0.1	143 135 141	0.072 0.067 0.065	0.078 0.072 0.070	2	gut
9	CuSn8 mit CrN & WCC gem. Bsp.4	< 0.1 < 0.1 < 0.1	133 148 142	0.068 0.061 0.066	0.075 0.090 0.070	4	gut

**Patentansprüche**

1. Lagerwerkstoff aus Kupfer oder einer kupferhaltigen Legierung für den Einsatz in Gleitlagern mit einer zumindest auf Teilen der Gleitfläche abgeschiedenen Deckschicht, die zumindest aus einer Stützschiicht und einer Gleitschicht besteht, dadurch gekennzeichnet, dass die Gleitschicht eine Hartschicht ist und diamantartigen Kohlenstoff umfasst.
2. Lagerwerkstoff gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest die Gleitschicht ausschliesslich die Elemente Kohlenstoff, oder Kohlenstoff und Wasserstoff sowie unvermeidbare Verunreinigungen aus dem Beschichtungsprozess wie z.B. Edelgase enthält.
3. Lagerwerkstoff gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gleitschicht zusätzlich zumindest ein Metall Me aus den Elementen der IV, V, und VI Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (d.h. Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W) bzw. Si umfasst.
4. Lagerwerkstoff gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gleitschicht eine WC- und eine darauf abgelegte WC-Schicht mit einem gegen die Oberfläche ansteigenden Gehalt an freiem Kohlenstoff enthält.
5. Lagerwerkstoff gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stützschiicht zumindest ein Metall Me aus den Elementen der IV, V, und VI Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (d.h. Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W) bzw. Aluminium oder Si umfasst.

6. Lagerwerkstoff gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Stützschiicht zusätzlich oder ausschliesslich eine oder mehrere Hartstoffverbindungen die zumindest ein Metall Me und zumindest ein Nichtmetall umfasst, das Metall zumindest eines der Elemente der IV, V, und VI Nebengruppe des PSE (d.h. Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W), Aluminium oder Si und das Nichtmetall zumindest eines der Elemente C, N, B oder O ist.
7. Lagerwerkstoff gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Stützschiicht und der Gleitschiicht eine Übergangsschiicht aufgebracht ist.
8. Lagerwerkstoff gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsschiicht aus zumindest einem Metall Me aus den Elementen der IV, V, und VI Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (d.h. Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W) bzw. Aluminium oder Si besteht.
9. Lagerwerkstoff gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsschiicht eine Gradientenschiicht ist, wobei der C-Gehalt der Übergangsschiicht zur Gleitschiicht hin zunimmt.
10. Lagerwerkstoff gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet; dass die kupferhaltige Legierung Bronze, Messing oder Neusilber ist.
11. Lagerwerkstoff gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kupferhaltige Legierung galvanisch vorbeschichtet ist.

12. Lagerwerkstoff gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kupferhaltige Legierung mit einer Cr, einer Ni bzw. einer CrNi-Legierung galvanisch vorbeschichtet ist.
13. Lagerwerkstoff gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Traganteil  $t_p$  bei einem Schnittniveau von 0.75 zwischen 60 bis 98%, bevorzugt zwischen 75 und 95% liegt.
14. Lagerwerkstoff gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Traganteil  $t_p$  bei einem Schnittniveau von 0.50 zwischen 50 bis 90%, bevorzugt zwischen 70 und 90% liegt.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/CH2005/000225

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C23C14/00 C23C16/00 C23C28/00 F16C33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C23C F16C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 18 143 A1 (BALZERS AG, BALZERS) 25 October 2001 (2001-10-25) cited in the application the whole document	1-14
X A	US 5 100 565 A (FUJIWARA NORIHITO ET AL) 31 March 1992 (1992-03-31) column 4, line 22 - line 48  column 5, line 15 - column 6, line 38 example 2 claims 1-4	1,2,5-9  3,4, 10-14

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July 2005

Date of mailing of the international search report

19/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ovejero, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH2005/000225

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/180572 A1 (ISHIKAWA HIDEO ET AL)	1,10
Y	25 September 2003 (2003-09-25)	
	page 1, paragraph 3 - paragraph 21	2,3,5,
	page 4, paragraph 42 - paragraph 53	11-14
	figures 1,7	
	claims 1-15	
X	VOEVODIN A A ET AL: "Tribological	4
	performance and tribochemistry of	
	nanocrystalline WC/amorphous diamond-like	
	carbon composites"	
	26 March 1999 (1999-03-26), THIN SOLID	
	FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH,	
	PAGE(S) 194-200 , XP004168094	
	ISSN: 0040-6090	
A	the whole document	1-3
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN	2,3,5,
	vol. 2003, no. 04,	11-14
	2 April 2003 (2003-04-02)	
	& JP 2002 363773 A (TDK CORP),	
	18 December 2002 (2002-12-18)	
A	abstract	1,7-10
A	US 5 328 772 A (TANAKA TADASHI ET AL)	1-14
	12 July 1994 (1994-07-12)	
	column 1, line 16 - line 37	
	column 4, line 1 - column 5, line 40	
	*Ansprüche*	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/CH2005/000225
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 10018143	A1	25-10-2001	AU 2844001 A	30-10-2001
			BR 0017216 A	10-06-2003
			WO 0179585 A1	25-10-2001
			EP 1272683 A1	08-01-2003
			EP 1362931 A1	19-11-2003
			JP 2004501793 T	22-01-2004
			US 2004038033 A1	26-02-2004
			US 6740393 B1	25-05-2004
			US 2004219294 A1	04-11-2004
US 5100565	A	31-03-1992	JP 4165170 A	10-06-1992
			DE 4120433 A1	09-01-1992
			FR 2664015 A1	03-01-1992
			GB 2245686 A ,B	08-01-1992
			KR 9407334 B1	13-08-1994
US 2003180572	A1	25-09-2003	JP 2003322152 A	14-11-2003
JP 2002363773	A	18-12-2002	NONE	
US 5328772	A	12-07-1994	JP 2595386 B2	02-04-1997
			JP 5039811 A	19-02-1993
			DE 4204140 A1	27-08-1992
			GB 2253016 A ,B	26-08-1992
			KR 9505846 B1	31-05-1995

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2005/000225

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 7 C23C14/00 C23C16/00 C23C28/00 F16C33/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C F16C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 18 143 A1 (BALZERS AG, BALZERS) 25. Oktober 2001 (2001-10-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14
X A	US 5 100 565 A (FUJIWARA NORIHITO ET AL) 31. März 1992 (1992-03-31) Spalte 4, Zeile 22 - Zeile 48  Spalte 5, Zeile 15 - Spalte 6, Zeile 38 Beispiel 2 Ansprüche 1-4	1,2,5-9  3,4, 10-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/08/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ovejero, E

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2005/000225

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/180572 A1 (ISHIKAWA HIDEO ET AL) 25. September 2003 (2003-09-25)	1,10
Y	Seite 1, Absatz 3 - Absatz 21  Seite 4, Absatz 42 - Absatz 53 Abbildungen 1,7 Ansprüche 1-15	2,3,5, 11-14
X	----- VOEVODIN A A ET AL: "Tribological performance and tribochemistry of nanocrystalline WC/amorphous diamond-like carbon composites" 26. März 1999 (1999-03-26), THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, PAGE(S) 194-200 , XP004168094 ISSN: 0040-6090	4
A	das ganze Dokument	1-3
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 04, 2. April 2003 (2003-04-02) & JP 2002 363773 A (TDK CORP), 18. Dezember 2002 (2002-12-18)	2,3,5, 11-14
A	Zusammenfassung	1,7-10
A	----- US 5 328 772 A (TANAKA TADASHI ET AL) 12. Juli 1994 (1994-07-12) Spalte 1, Zeile 16 - Zeile 37 Spalte 4, Zeile 1 - Spalte 5, Zeile 40 *Ansprüche*	1-14

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2005/000225

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10018143	A1	25-10-2001	AU	2844001 A	30-10-2001
			BR	0017216 A	10-06-2003
			WO	0179585 A1	25-10-2001
			EP	1272683 A1	08-01-2003
			EP	1362931 A1	19-11-2003
			JP	2004501793 T	22-01-2004
			US	2004038033 A1	26-02-2004
			US	6740393 B1	25-05-2004
			US	2004219294 A1	04-11-2004
<hr/>					
US 5100565	A	31-03-1992	JP	4165170 A	10-06-1992
			DE	4120433 A1	09-01-1992
			FR	2664015 A1	03-01-1992
			GB	2245686 A ,B	08-01-1992
			KR	9407334 B1	13-08-1994
<hr/>					
US 2003180572	A1	25-09-2003	JP	2003322152 A	14-11-2003
<hr/>					
JP 2002363773	A	18-12-2002	KEINE		
<hr/>					
US 5328772	A	12-07-1994	JP	2595386 B2	02-04-1997
			JP	5039811 A	19-02-1993
			DE	4204140 A1	27-08-1992
			GB	2253016 A ,B	26-08-1992
			KR	9505846 B1	31-05-1995