



(19)

österreichisches
patentamt

(10)

AT 503 288 B1 2007-09-15

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1273/2006 (51) Int. Cl.⁸: C23C 28/00 (2006.01)

(22) Anmeldetag: 2006-07-26

(43) Veröffentlicht am: 2007-09-15

(56) Entgegenhaltungen:
DE 19920567A1 DE 10212299A1
DE 102004002678A1
EP 1096044A1 WO 2006/005288A1

(73) Patentanmelder:
ROBERT BOSCH GMBH
D-70469 STUTTGART-FEUERBACH
(DE)

(54) **VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINES BESCHICHTUNGSMATERIALS SOWIE
BESCHICHTUNG FÜR EINE METALLISCHE OBERFLÄCHE**

(57) Bei einem Verfahren zum Aufbringen einer mehrlagigen verschleißfesten Beschichtung auf metallische, ggf. bereits beschichtete Oberflächen besteht die Beschichtung aus wenigstens zwei Verschleißschutzschichten (5) und einer jeweils zwischen zwei Verschleißschutzschichten (5) angeordneten Zwischenschicht (10). Die Zwischenschicht (10) besteht aus einer Materialzusammensetzung enthaltend das Material der Verschleißschutzschicht (5) und ein weiteres Material, wobei die Aufbringung der Zwischenschicht (10) mit über einen ersten Übergangsbereich (a) abnehmendem Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht (5) und über einen zweiten Übergangsbereich (b) zunehmendem Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht (5) erfolgt, wobei der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht (5) in der Zwischenschicht (10) an jeder Stelle mindestens 5 Gew.-% gewählt wird.

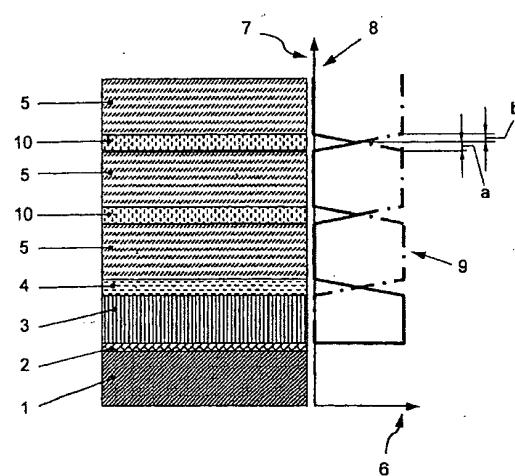


Fig. 2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen einer mehrlagigen verschleißfesten Beschichtung auf metallische, ggf. bereits beschichtete Oberflächen, wobei die Beschichtung aus wenigstens zwei Verschleißschutzschichten und einer jeweils zwischen zwei Verschleißschutzschichten angeordneten Zwischenschicht besteht, sowie auf eine Beschichtung für eine metallische Oberfläche.

Bei hoch belasteten Bauteilen, wie sie beispielsweise im Servoventil oder der Düse eines Einspritzinjektors in einem Common-Rail-Einspritzsystem zu finden sind, ist es Stand der Technik, zur Erhöhung von Härte bzw. Verschleißfestigkeit eine Beschichtung mit besonders harten Materialien durchzuführen. Auch eine Beschichtung mit mehreren Lagen ist dabei Stand der Technik.

Dabei ist es zur Erzielung der erforderlichen Verschleißwerte wünschenswert möglichst große Schichtdicken aufbringen zu können, wobei jedoch beim Einsatz von besonders harten Materialien als Beschichtungsmaterial die Schichtdicke durch die mit der Schichtdicke ansteigenden Eigenspannungen in der Schicht begrenzt ist. In der Regel führen Eigenspannungen in der Schicht zur Rissbildung in der Beschichtung und/oder zu einem Abplatzen. Aus der WO 2006/005288 A1 ist in diesem Zusammenhang eine Schichtenfolge vorgeschlagen worden, bei welcher auf eine metallische Oberfläche zunächst eine Haftschiicht auf Basis von Cr, auf der Haftschiicht eine CrN Gradientenschicht und auf der CrN-Gradientenschicht zumindest eine Deckschiicht konstanter Zusammensetzung auf Basis von CrN, Cr₂N oder einem Gemisch aus beiden Phasen aufgebracht ist. Die CrN-Schiicht zeichnet sich hierbei durch relativ geringe Eigenspannungen aus, sodass sich CrN-Schichten in deutlich größeren Schichtdicken auftragen lassen.

Der DE 102004002678 B4 ist eine mehrlagige Beschichtung für eine Ventilnadel eines Ventils zu entnehmen, wobei die Schichtenfolge aus mindestens einer ersten Haftschiicht, einer ersten Verschleißschutzschicht, einer zweiten Haftschiicht und einer zweiten Verschleißschutzschicht besteht, wobei diese Schichtenabfolge gegebenenfalls mehrmals wiederholt aufgebracht werden kann. Bei einer derartigen Ausbildung kann eine Vielzahl von Verschleißschutzschichten geringer Schichtdicke zu einer insgesamt ausreichend dicken Beschichtung zusammengesetzt werden. Die einzelnen Verschleißschutzschichten können hierbei in einer Dicke aufgebracht werden, durch die sichergestellt ist, dass keine zu hohen Eigenspannungen auftreten, die zu einem Abplatzen der Verschleißschutzschichten führen könnten. Die zwischen den einzelnen Verschleißschutzschichten angebrachten Haftschiichten bestehen hierbei aus einem Material, das gegenüber dem Material der Verschleißschutzschicht deutlich weicher ist.

Gemäß dem Stand der Technik ist somit vorgesehen, dass zur Erhöhung der Gesamtbeschichtungsdicke einzelne Verschleißschutzschichten aus sehr verschleißfestem harten Material mit daran anschließenden bzw. dazwischen liegenden Zwischen-, Übergangs- oder Haftschiichten aus einem gegenüber dem Material der Verschleißschutzschicht weicheren Material kombiniert werden, wobei durch die Zwischenschaltung des weicheren Materials die notwendige Elastizität hergestellt wird, welche ein Abplatzen des härteren Materials verhindert. Der Erhöhung der Gesamtbeschichtungsdicke steht jedoch die durch das weichere Material der Zwischenschichten bedingte bereichsweise Herabsetzung der Verschleißfestigkeit gegenüber. Bei extremen Belastungen ergibt sich nämlich notwendiger Weise ein Abtrag der zu oberst aufgebrachten Verschleißschutzschicht, wonach die darunter liegende Zwischenschicht aus weniger verschleißfestem Material frei gelegt wird, welche in der Folge relativ schnell abgenutzt wird, sodass insgesamt ein derartiger Schichtenaufbau einem relativ schnellen Verschleiß unterliegt.

Die vorliegende Erfindung zielt daher darauf ab, die Verschleißfestigkeit einer mehrlagigen Beschichtung, bei welcher zwischen einzelnen Verschleißschutzschichten jeweils eine Zwischenschicht angeordnet ist, zu erhöhen, sowie ein Verfahren anzugeben, mit welchem eine derartige mehrlagige Beschichtung hergestellt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist die Erfindung im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht aus einer Materialzusammensetzung enthaltend das Material der Verschleißschutzschicht und ein weiteres Material besteht, wobei die Aufbringung der Zwischenschicht mit über einen ersten Übergangsbereich abnehmendem Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht und über einen zweiten Übergangsbereich zunehmendem Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht erfolgt, wobei der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht in der Zwischenschicht an jeder Stelle mit mindestens 5 Gew.-% gewählt wird. Bei einem derartigen Schichtaufbau werden in der jeweiligen Zwischenschicht Übergangsbereiche ausgebildet, in welchen der Gehalt des Materials der angrenzenden Verschleißschutzschichten zu- bzw. abnimmt, wobei ein vom Material der Verschleißschutzschicht verschiedenes Material mit entsprechend steigendem bzw. sinkendem Gehalt zugemischt wird. Dabei ist der Gehalt des weiteren Materials in der Zwischenschicht insgesamt jedoch beschränkt, sodass erfindungsgemäß an jeder Stelle in der Zwischenschicht ein Mindestgehalt von 5 Gew.-% des Materials der Verschleißschutzschicht enthalten ist. Dabei wird sichergestellt, dass die Verschleißeigenschaften in der Zwischenschicht erhalten bleiben und gleichzeitig dennoch eine Art Entspannungszone zwischen zwei Verschleißschutzschichten hergestellt wird, der ein Abplatzen oder eine Rissbildung aufgrund der Eigenspannungen im Material dieser Schichten verhindert.

Um hierbei einen möglichst kontinuierlichen Übergang zwischen den einzelnen Schichten zu erreichen, ist bevorzugt vorgesehen, dass der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht in der Zwischenschicht gemäß einer Rampenfunktion verringert bzw. erhöht wird. Um weiters sicherzustellen, dass die Zwischenschicht auch bei hohen Belastungen eine ausreichende Verschleißfestigkeit aufweist, ist bevorzugt vorgesehen, dass der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht in der Zwischenschicht bis auf wenigstens 30 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 50 Gew.-%, verringert wird. Es ergibt sich hierbei bevorzugt ein Schichtaufbau, bei welchem an eine Verschleißschutzschicht, d.h. ein Schicht mit einem Gehalt von 100 Gew.-% an Beschichtungsmaterial, ein erster Übergangsbereich der Zwischenschicht anschließt, in welchem sich der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht von 100 Gew.-% auf beispielsweise 50 Gew.-% verringert und sich der Gehalt des weiteren Materials entsprechend erhöht. Zum Übergang an die nächste darüber liegende Verschleißschutzschicht aus reinem Material ist anschließend ein weiterer Übergangsbereich der Zwischenschicht vorgesehen, in welchem der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht wiederum auf 100 Gew.-% erhöht und der Gehalt des weiteren Materials entsprechend verringert wird. Dabei schließt der erste Übergangsbereich bevorzugt unmittelbar an die darunter liegende Verschleißschutzschicht an und der zweite Übergangsbereich geht unmittelbar in die darüber liegende Verschleißschutzschicht über. Wenn gewünscht, kann zwischen dem ersten Übergangsbereich, in welchem der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht abgesenkt wird, und dem zweiten Übergangsbereich, in welchem der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht wieder erhöht wird, ein weiterer Bereich angeordnet sein, in welchem der Gehalt der Materialien gleich bleibend gewählt ist. Bevorzugt ist jedoch eine Ausbildung, bei welcher der zweite Übergangsbereich unmittelbar an den ersten Übergangsbereich anschließt, da die Zwischenschicht möglichst dünn ausgebildet werden soll und neben den beiden dem Materialübergang dienenden Übergangsbereichen keine weiteren funktionellen Teilbereiche notwendig erscheinen.

Bevorzugt werden die Schichten mit einem CVD-Verfahren aufgebracht, wobei aus dem Stand der Technik Verfahren bekannt sind, mit welchen die Mengenverhältnisse der einzelner Materialien beim Aufbringen der Schichten kontinuierlich verändert werden können.

Um eine möglichst verschleißfeste Ausbildung zu erreichen, ist bevorzugt vorgesehen, dass die Verschleißschutzschicht aus einem diamantartigen Kohlenstoffmaterial (DLC) besteht. Die Zwischenschicht enthält bevorzugt neben dem Material der Verschleißschutzschicht ein weiteres verschleißfestes Material, wie z.B. CrN.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in der Zeichnung schematisch dargestellten

Ausführungsbeispiels näher erläutert. In dieser zeigt Fig. 1 eine Mehrfachbeschichtung nach dem Stand der Technik und Fig. 2 eine Beschichtung nach der vorliegenden Erfindung.

Bei der Schichtenfolge gemäß Fig. 1 wird auf das zu beschichtende Material 1 zuerst eine Haftsenschicht 2 aus einem weichen Material, beispielsweise Cr, aufgebracht. Danach erfolgt der Auftrag einer ersten Verschleißschutzschicht 3, die beispielsweise aus CrN bestehen kann. In einem Übergangsbereich 4 wird die Konzentration des Materials der ersten Verschleißschutzschicht auf Null verringert und gleichzeitig die Konzentration des Materials einer zweiten Verschleißschutzschicht 5, beispielsweise DLC (diamond like carbon) erhöht. Anschließend wird eine zweite Verschleißschutzschicht 5 aufgebracht. Im Diagramm ist die Konzentration 6 als Funktion des Abstands 7 von der Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils 1 dargestellt, wobei die durchgezogene Linie 8 die Konzentration des Materials der ersten Verschleißschutzschicht und die strichpunktuierte Linie 9 die Konzentration des Materials der zweiten Verschleißschutzschicht darstellt.

Fig. 2 zeigt eine Beschichtung nach der vorliegenden Erfindung. Nach der bereits bekannten Schichtabfolge aus zu beschichtendem Material 1, Haftsenschicht 2, erster Verschleißschutzschicht 3, Übergangschutzschicht 4 und zweiter Verschleißschutzschicht 5 schließt eine Zwischenschicht 10 an, in der die Konzentration des Materials der angrenzenden Verschleißschutzschichten in einem ersten Übergangsbereich a von 100% auf 50% abgesenkt und in einem zweiten Übergangsbereich b wiederum auf 100% erhöht wird, wobei ein weiteres Material, im vorliegenden Fall das Material der Schicht 3, entsprechend zugemischt wird, wobei der Gehalt des weiteren Materials im Übergangsbereich a auf bis zu 50% erhöht und im anschließenden zweiten Übergangsbereich b wieder auf Null abgesenkt wird. An diese Zwischenschicht 10 schließt eine weitere Lage der zweiten Verschleißschutzschicht 5 an. Zwischenschicht 10 und zweite Verschleißschutzschicht 5 können in weiterer Folge mehrfach wiederholt werden.

Der Vorteil dieser Erfindung liegt darin, dass die in den Verschleißschutzschichten 3 und 5 auftretenden Spannungen auf Grund der Beschichtung normaler Weise ab einer bestimmten Schichtdicke so groß werden, dass die Beschichtung nicht mehr sicher haftet. Dadurch ist die Dicke einer Beschichtung nach oben begrenzt. Durch Einführung der speziellen Zwischenschicht 10 werden die Spannungen verringert und es kann eine weitere Lage derselben Schutzschicht aufgebracht werden, sodass in der Praxis nahezu beliebig dicke Beschichtungen realisierbar sind.

Als Material der Verschleißschutzschicht 5 kann hierbei DLC (diamond like carbon) gewählt sein. Als Material der Verschleißschutzschicht 3, das auch der Zwischenschicht 10 zugemischt wird, kann beispielsweise CrN gewählt sein. Das der Zwischenschicht 10 zugemischt Material muss aber nicht notwendigerweise dem Material der Verschleißschutzschicht 3 entsprechen.

Weiters ist anzumerken, dass der aus der mehrfachen Aufbringung der Schichten 5 und 10 entstehende Schichtenaufbau nicht notwendiger Weise unter Zwischenschaltung der Schichten 3, 4 und ggf. 2 auf dem Bauteil 1 aufgebracht sein muss. Vielmehr ist auch eine unmittelbare Aufbringung, mit oder ohne Zwischenschaltung einer Haftsenschicht, denkbar. Die Anordnung der aus gegenüber dem Material der Verschleißschutzschicht 5 weicherem Material bestehenden Schicht 3 erfolgt lediglich zur Herstellung eines kontinuierlichen Übergangs vom weichen Material des Bauteils 1 zum sehr harten Material der Verschleißschutzschichten 5.

50 Patentansprüche:

1. Verfahren zum Aufbringen einer mehrlagigen verschleißfesten Beschichtung auf metallische, ggf. bereits beschichtete Oberflächen, wobei die Beschichtung aus wenigstens zwei Verschleißschutzschichten und einer jeweils zwischen zwei Verschleißschutzschichten angeordneten Zwischenschicht besteht, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht

aus einer Materialzusammensetzung enthaltend das Material der Verschleißschutzschicht und ein weiteres Material besteht, wobei die Aufbringung der Zwischenschicht mit über einen ersten Übergangsbereich abnehmendem Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht und über einen zweiten Übergangsbereich zunehmendem Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht erfolgt, wobei der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht in der Zwischenschicht an jeder Stelle mit mindestens 5 Gew.-% gewählt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht in der Zwischenschicht gemäß einer Rampenfunktion verringert bzw. erhöht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht in der Zwischenschicht bis auf wenigstens 30 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 50 Gew.-%, verringert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Aufbringen des ersten Übergangsbereichs der Zwischenschicht mit einem sich von 100 Gew.-% ausgehend verringernden Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht und das Aufbringen des zweiten Übergangsbereichs mit einem bis zu einem Gehalt von 100 Gew.-% zunehmendem Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass der erste Übergangsbereich unmittelbar an die darunter liegende Verschleißschutzschicht anschließt der zweite Übergangsbereich unmittelbar in die darüber liegende Verschleißschutzschicht übergeht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass der erste Übergangsbereich unmittelbar an den zweiten Übergangsbereich anschließt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Schichten mit einem CVD Verfahren aufgebracht werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, *dadurch gekennzeichnet*, dass als Material für die Verschleißschutzschichten ein diamantartiges Kohlenstoffmaterial (DLC) gewählt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, *dadurch gekennzeichnet*, dass als das in der Zwischenschicht enthaltene weitere Material ein verschleißfestes Material wie zB CrN gewählt wird.
10. Mehrlagige Beschichtung für eine metallische Oberfläche bestehend aus wenigstens zwei Verschleißschutzschichten und jeweils einer zwischen zwei Verschleißschutzschichten angeordneten Zwischenschicht, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Zwischenschicht (10) aus einer Materialzusammensetzung enthaltend das Material der Verschleißschutzschicht (5) und ein weiteres Material mit über einen ersten Übergangsbereich (a) abnehmendem Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht (5) und über einen zweiten Übergangsbereich (b) zunehmendem Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht (5) besteht, wobei der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht (5) in der Zwischenschicht (10) an jeder Stelle mindestens 5 Gew.-% beträgt.
11. Beschichtung nach Anspruch 10, *dadurch gekennzeichnet*, dass sich der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht (5) in der Zwischenschicht (10) gemäß einer Rampenfunktion (9) verringert bzw. erhöht.

12. Beschichtung nach Anspruch 10 oder 11, *dadurch gekennzeichnet*, dass sich der Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht (5) in der Zwischenschicht (10) bis auf höchstens 30 Gew.-%, bevorzugt höchstens 50 Gew.-%, verringert.

5 13. Beschichtung nach Anspruch 10, 11 oder 12, *dadurch gekennzeichnet*, dass der erste Übergangsbereich (a) der Zwischenschicht (10) mit einem sich von 100 Gew.-% ausgehend verringernden Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht (5) und der zweite Übergangsbereich (b) mit einem bis zu einem Gehalt von 100 Gew.-% zunehmendem Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht (5) aufgebracht ist.

10 14. Beschichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, *dadurch gekennzeichnet*, dass der erste Übergangsbereich (a) unmittelbar an die darunter liegende Verschleißschutzschicht (5) anschließt und der zweite Übergangsbereich (b) unmittelbar in die darüber liegende Verschleißschutzschicht übergeht.

15 15. Beschichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, *dadurch gekennzeichnet*, dass der zweite Übergangsbereich (a) unmittelbar an den ersten Übergangsbereich (a) anschließt.

20 16. Beschichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 15, *dadurch gekennzeichnet*, dass als Material der Verschleißschutzschicht (5) ein diamantartiges Kohlenstoffmaterial (DLC) gewählt ist.

25 17. Beschichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 16, *dadurch gekennzeichnet*, dass als das in der Zwischenschicht (10) enthaltene weitere Material ein verschleißfestes Material wie zB CrN gewählt ist.

30 18. Beschichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 17, *dadurch gekennzeichnet*, dass unterhalb der mehreren Verschleißschutzschichten (5) eine Schicht (3) eines weiteren Materials angeordnet ist.

35 19. Beschichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 18, *dadurch gekennzeichnet*, dass zwischen der Schicht (3) des weiteren Materials und den mehreren Verschleißschutzschichten (5) eine Übergangsschicht (4) mit zunehmendem Gehalt des Materials der Verschleißschutzschicht (5) und entsprechend abnehmendem Gehalt des weiteren Materials angeordnet ist.

40 20. Beschichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 19, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Schicht (3) des weiteren Materials unter Zwischenschaltung einer Haftschicht (2), zB aus Cr, auf der zu beschichtenden Oberfläche (1) aufgebracht ist.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

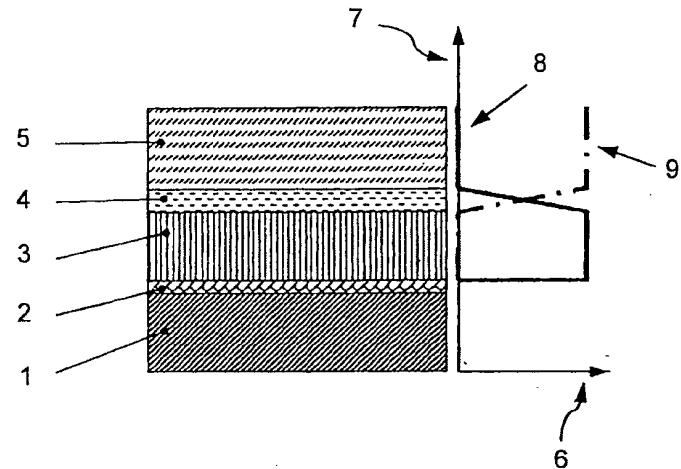


Fig. 1

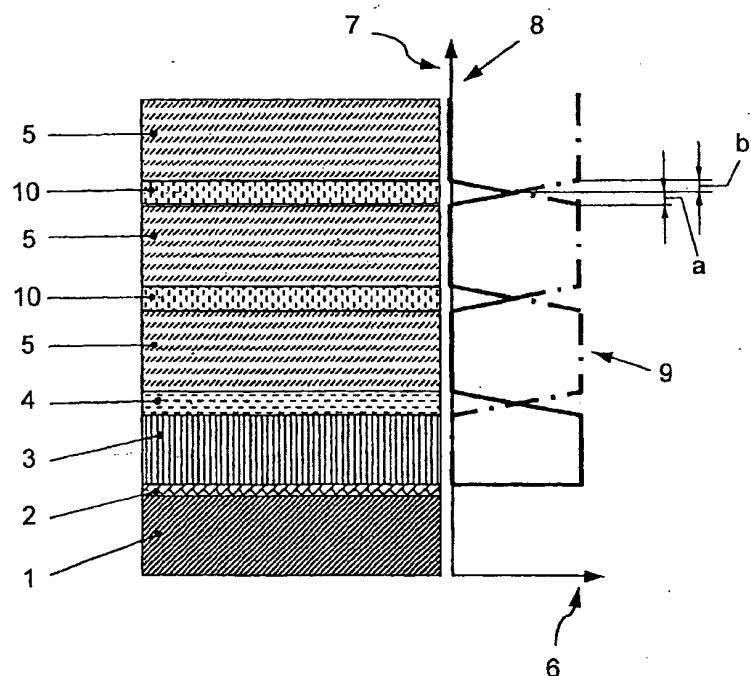


Fig. 2