

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **144 930 B1**

3(51) C 23 C 13/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 23 C / 214 477

(22) 20.07.79

(45) 14.11.84

(44) 12.11.80

(71) VEB Hartmetallwerk Immelborn, 6207 Immelborn, Am Bahnhof 5, DD

(72) Voigt, Klaus, Dr.-Ing.; Weitz, Wolfgang; Westphal, Hartmut, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Zickler, Herbert, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von diffusionsgebundenen Doppelschichten

ISSN 0433-6461

10 Seiten

Verfahren zur Herstellung von diffusions- gebundenen Doppelschichten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aus einer Titancarbidzwischen-schicht und einer Titanborid-oberflächenschicht bestehenden diffusionsgebundenen Doppelschichten auf K 10- und K 20-Sinterhartmetallkörpern, insbesondere auf Schneideinsätzen für die spangebende Metallbearbeitung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, den Verschleißwiderstand von Hartmetallformkörpern, wie Wendeschneidplatten oder anderen Werkzeug-einsätzen und Verschleißteilen aus Hartmetall, durch Oberflächenbehandlungsverfahren zu erhöhen.

Diese Verfahren beinhalten Oberflächenbeschichtungen aus reinen Hartstoffen, wie Carbiden, Boriden, Nitriden und Siliciden der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodischen Systems, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und ähnlichen, aus Hartstoffmischkristallen, wie Carbonitriden oder Mischcarbiden oder aus mehr-

lagigen Schichten und Schichtkombinationen solcher Hartstoffe und Hartstoffmischkristalle mit schroffen oder kontinuierlichen Übergängen untereinander und zum Hartmetallgrundkörper.

Die Erzeugung dieser Schichten erfolgt vorzugsweise durch chemische Dampfphasenabscheidung im Temperaturbereich zwischen 1150 und 1500 K unter Anwendung von Normal- oder Niederdruck.

Zur Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen Hartstoffauflage und Substrat (Hartmetallgrundkörper) werden Diffusionsbehandlungen im Anschluß an die Schichtabscheidung vorgeschlagen. Zur Erzeugung besonders schlagfester Schichten werden die Abscheidungsbedingungen so gewählt, daß die Hartstoffauflage mit Hartstoffen des Substrates unter Mischkristallbildung reagiert.

Die Dicke der Hartstoffschichten liegt meist zwischen 5 und 30 μm , dünnere Schichten sind uneffektiv und stärkere neigen zum Abplatzen bei Beanspruchung.

Ein wesentliches Merkmal der bekannten hartstoffbeschichteten Hartmetalle besteht in einer großen Differenz der Härte zwischen Hartstoffauflage und dem Hartmetallgrundkörper. Diese Differenz beträgt meist mehr als 1000 HV 50 und hat zur Folge, daß im Beanspruchungsfalle nach dem Abtrag der relativ dünnen Hartstoffauflage der Verschleiß, nachdem er aufgrund der Wirkung der Schicht zunächst zur geringfügig zunimmt, progressiv wächst.

Dieser Effekt verstärkt sich noch bei hohen thermischen Belastungen, wie sie insbesondere für die spanende Formgebung an der Werkzeugschneide typisch sind.

Mit steigender Temperatur sinkt die Festigkeit des Substrathartmetalls, wodurch sich die Stützwirkung des Hartmetallgrundkörpers vermindert. Im gleichzeitig thermisch und mechanisch beanspruchten Bereich treten plastische Deformationen auf.

Da die in der Regel spröde Hartstoffauflage diesen Verformungen nicht folgen kann, reißt sie auf und platzt ab, d. h. Abbau und Abtrag der Schicht werden beschleunigt.

Die Warmfestigkeit des Hartmetallgrundkörpers wird in hohem Maße durch dessen Bindemetallgehalt bestimmt. Zur Erhöhung der Warmfestigkeit ist eine Senkung des Bindemetallgehaltes ungeeignet, weil von diesem die Bruchfestigkeit auch beschichteter Hartmetallkörper abhängt.

Der Bindemetallgehalt des Hartmetalls kann entsprechend dem Anwendungsgebiet zur Gewährleistung ausreichender Bruchfestigkeit nicht beliebig verringert werden. Da bei der Mehrzahl der bekannten Hartstoffbeschichtungen Zähigkeitsverluste eintreten, sind häufig bindemetallreichere Substrate notwendig.

In der DE-OS 2 435 989 wird ein Verfahren beschrieben, nach dem durch Diffusionsbehandlung ein beschichteter Hartmetallkörper mit Bindemetallanteil in der Hartstoffoberflächenschicht entsteht. Der Bindemetallanteil soll die Bindung der Hartstoffschicht zum Hartmetallgrundkörper und die Duktilität der Schicht verbessern. Das Vorhandensein des relativ weichen Bindemetalls in der Hartstoffschicht verringert naturgemäß die Verschleißfestigkeit.

Neben den Hartstoffbeschichtungen werden zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit Diffusionsbehandlungen vorgeschlagen, wobei die Hartmetallkörper in feste Packmittel, die aus Hartstoffen oder hartstoffbildenden, meist festen Substanzen bestehen, gegeben und nach bestimmten Temperatur/Zeit-Regimes in strömender reaktiver oder inerter Gasatmosphäre behandelt werden. Diese Diffusionsbehandlungen führen, wie in den DE-PS 104 416 und DD-WP 48 642 beschrieben, zu Verstärkungen in der Oberflächenschicht der Hartmetallkörper. Im Unterschied zu den hartstoffbeschichteten Hartmetallen weisen derart behandelte ungleich geringere Verschleißfestigkeit auf.

Zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Boridschichten auf WC-Co-Hartmetall wurde in der DE-PS 10 92 271 auch schon vorgeschlagen, daß der zu beschichtende Sinterhartmetall-Formkörper vor dem Aufbringen des Boridüberzuges durch Glühen oberhalb 900 °C in einer Borhalogenid-Wasserstoff-Atmosphäre an seiner Oberfläche in die Boride der dort befindlichen Metalle umgewandelt wird.

Durch diese Vorbehandlung soll die angestrebte höhere Haftfestigkeit der anschließend aufzubringenden Boridschicht infolge der Transformation der Substratoberfläche in die entsprechenden Boride und der damit verbundenen Anpassung der Gitterstruktur an die Gitterstruktur der Boridschicht eintreten. Versuche mit dieser Verfahrensvorschrift haben jedoch ergeben, daß es durch eine solche Vorbehandlung bei Sinterhartmetalllegierungen auf WC-Co-Basis zu nachteiligen Veränderungen der Oberflächenstruktur kommt. Bei dieser Vorbehandlung bilden sich neben Cobaltborid (Co_2B) auch Wolframboride, die sofort nach ihrer Entstehung zu Doppelboriden, den sogenannten η -Boriden der Zusammensetzung $\text{Co}_x\text{W}_y\text{B}_z$ reagieren, deren Anwesenheit zu einer starken Versprödung des Hartmetallkörpers führt. Bei Wertschneidplatten aus Sinterhartmetall, die eine solche η -Phase aufweisen, treten schon unmittelbar nach Beginn des Spannungsvorganges Schneidkantenausbrüche auf, was auch die nachträglich aufgebrachte Boridschicht nicht verhindern kann, weil der Substratkörper wegen seiner Kantensprödigkeit an dieser hoch beanspruchten Stelle eine unzureichende Festigkeit hat.

Außerdem wird die Oberfläche des nach diesem Verfahren vorbehandelten Sinterhartmetallkörpers auch noch dadurch weiter verschlechtert, daß bei der Transformation der Hartstoffkomponenten in die entsprechenden Boride Kohlenstoff ausgeschieden wird, wodurch ein höherer Grad der Porosität (auch C-Porosität genannt) entsteht, was Querschnittsminderungen und damit weitere Festigkeitsverluste zur Folge hat.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von diffusionsgebundenen Doppelschichten an K 10- und K 20-Sinterhartmetallkörpern zu entwickeln, durch das Oberflächenschichten mit einer größeren Verschleißfestigkeit und besseren Haftfestigkeit bezogen auf die vorbekannte Schichtkombination Titancarbid/Titanborid erzeugt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ausgehend von einem mit Titancarbid beschichteten Sinterhartmetallkörper und einer zur Abscheidung von Titanborid geeigneten Reaktionsatmosphäre, die Titan-tetrachlorid, Wasserstoff und Bor-trichlorid enthält, bei einer Temperatur zwischen 1150 und 1500 K die Reaktions- und Diffusionsbedingungen zu verbessern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Abscheidung aus einem Gasgemisch erfolgt, das einen Überschuß von 0,1 - 0,5 Mol Bor-trichlorid, bezogen auf die zur Bildung der Titanboridschicht stöchiometrisch notwendige Bor-trichloridmenge, enthält.

Bei dieser Verfahrensführung diffundiert während der Titanboridabscheidung Bor in den Sinterhartmetallgrundkörper und bildet im oberflächennahen Bereich eine Diffusionszone aus in der Cobalt-Bindemetallphase gelöstem Co_2B und auf der TiC-Zwischenschicht eine TiB_2 -Oberflächenschicht. Das Besondere dabei ist die borierte Bindemetallphase, in der keine schädlichen η -Boride eingelagert sind, so daß keine Oberflächensprödigkeit und C-Porosität auftreten. Tatsächlich erhält der oberflächennahe Bereich durch die teilweise Bildung von Co_2B in der Bindemetallphase eine

höhere Festigkeit, was sich günstig auf die Schneidhaltigkeit der Schneidkanten auswirkt. Außerdem wird durch diesen Verfahrensablauf eine bessere Verklammerung der TiC-Zwischenschicht mit dem Substrat bewirkt. Die Struktur der Substratoberfläche und der Zwischenschicht lassen die Schlußfolgerung zu, daß unter diesen Verfahrensbedingungen die TiC-Zwischenschicht eine Art Steuerfunktion für die Diffusion des überstöchiometrischen Anteiles von Borhalogenid der Reaktionsatmosphäre in den oberflächennahen Bereich der Bindemetallphase übernimmt.

Die erfindungsgemäß erzeugte Bordiffusionszone kann auch durch eine thermische Nachbehandlung bei gleichzeitiger Abflachung des Borkonzentrationsgefälles verbreitert werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1:

Wendeschnaidplatten aus einem üblichen K 20-Hartmetall wurden in einem Reaktor bei einer Temperatur von 1350 K 30 Minuten einem TiCl_4 - C_6H_6 -Argon-Wasserstoffgemisch ausgesetzt. Nach dem Abschalten des C_6H_6 -Gasstromes wurde 3 Minuten gasförmiges BCl_3 in den Reaktionsraum eingeführt, wobei das einströmende Volumen des BCl_3 -Dampfes bezogen auf das molare Reaktionsverhältnis zu TiCl_4 bei der Bildung von TiB_2 einen Überschuß von 0,15 Mol BCl_3 aufwies. Es wurden folglich pro Minute 0,1 Mol TiCl_4 und 0,35 Mol BCl_3 zugeführt.

Anschließend wurde der Reaktor mit Argon gespült und abgekühlt.

Die Hartmetallwendeschneidplatten weisen eine geschlossene Doppelschicht, bestehend aus einer 8, μm starken borfreien TiC-Schicht und einer 2, μm starken TiB_2 -Schicht, sowie eine ca. 2, μm starke borierte Einflußzone des Substrates auf.

Diese Wendeschneidplatten wurden mit in üblicher Weise titancarbidbeschichteten Wendeschneidplatten und mit TiC- TiB_2 -beschichteten Wendeschneidplatten, wobei die TiB_2 -Schicht ohne BCl_3 -Überschuß im Gasgemisch abgeschieden wurde, verglichen.

AG/Werkstück: Längsdrehen von Wellen (glatter Schnitt)
 Werkstoff : GGL 22 HB = 1800 N mm^{-2}
 Schnittgeschwindigkeit : $v = 150 \text{ m min}^{-1}$
 Vorschub : $s = 0,5 \text{ mm U}^{-1}$
 Spantiefe : $a = 2 \text{ mm}$

Verschleißkriterien: Freiflächenverschleiß B = 0,5 mm
 Ergebnisse als Standzeit in Minuten:

Konventionell TiC-beschichtete HM-WSP	= 30 min
Konventionell TiC/ TiB_2 -beschichtete HM-WSP	= 36 min
Erfindungsgemäß beschichtete HM-WSP	= 56 min.

Beispiel 2:

Wendeschneidplatten aus einem üblichen K 20-Hartmetall wurden wie Bsp. 1 beschichtet. Nach erfolgter Beschichtung wurde die Temperatur 60 min bei 1350 K gehalten.

Die nach dieser Behandlung vorliegende Wendeschneidplatte wies eine geschlossene Doppelschicht auf. Sie besteht aus einer ca. 8, μm starken borfreien TiC-Schicht und einer 2, μm starken TiB_2 -Deckschicht. Unter der TiC-Schicht ist eine ca. 10, μm starke borierte Zone.

Diese Wendeschneidplatten wurden mit den Vergleichswendeschneidplatten aus Beispiel 1 im Drehtest verglichen:

AG/Werkstück: Plandrehen von 4 Stechbolzen
(unterbrochener Schnitt)
Werkstoff: GGL 22 HB = 1800 N mm⁻²
Schnittgeschwindigkeit : $v = 150 \text{ m min}^{-1}$
Vorschub : $s = 0,5 \text{ mm U}^{-1}$
Spantiefe : $a = 1 \text{ mm}$

Verschleißkriterium: Freiflächenverschleiß B = 0,4 mm
Ergebnisse als Standzeit in Minuten:

Wendeplatte konventionell TiC-beschichtet	= 46 min
Wendeschneidplatte konv. TiC/TiB ₂ -beschichtet	= 56 min
Wendeplatte erfindungsgemäß beschichtet und diffusionsbehandelt	= 117 min.

Die in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Hartstoffschichten wurden röntgenografisch, metallografisch am Schräg- und Querschliff und mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde zur Klärung der Phasenverteilung, der Schichtdicke und des Schichtaufbaues analysiert.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von aus einer Titancarbid-Zwischenschicht und einer Titanboridoberflächenschicht bestehenden diffusionsgebundenen Doppelschichten auf K 10- und K 20-Sinterhartmetallkörpern durch Abscheidung der Titanboridschicht auf dem mit Titancarbid beschichteten Hartmetallkörper aus einer Reaktionsgasatmosphäre, die Titan-tetrachlorid, Wasserstoff und Bor-trichlorid enthält, bei einer Temperatur zwischen 1150 und 1500 K, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung aus einem Gasgemisch erfolgt, das einen Überschuß von 0,1 - 0,5 Mol Bor-trichlorid, bezogen auf die zur Bildung der Titanboridschicht stöchiometrisch notwendige Bor-trichloridmenge, enthält.