

(19)



österreichisches
patentamt

(10)

AT 505 908 A4 2009-05-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 607/2008**

(51) Int. Cl.⁸: **C23C 16/30** (2006.01)

(22) Anmeldetag: **17.04.2008**

(43) Veröffentlicht am: **15.05.2009**

(73)Patentinhaber:

BOEHLERIT GMBH & CO.KG.
A-8605 KAPFENBERG (AT)

(72)Erfinder:

PITONAK REINHARD DIPL.ING.
BRUCK AN DER MUR (AT)
KÖPF ARNO DR.
KAPFENBERG (AT)
WEISSENBACHER RONALD DIPL.ING. DR.
KAPFENBERG (AT)

(54) VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINER TI(C,N,O)-BESCHICHTUNGSLAGE

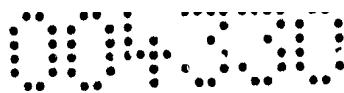
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Beschichtung, wobei eine Beschichtungslage Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthält oder aus diesen Elementen besteht. Um Werkzeuge bzw. Werkzeugeinsätze mit einer mit einem vorteilhaften Gefüge ausgebildeten Beschichtungslage zu versehen, die stabil ist und im Einsatz Schmierwirkung zeigt, ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass das Verfahren folgende Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen eines Substrates;
- b) optional Abscheiden einer oder mehrerer Beschichtungslagen auf dem Substrat;
- c) danach Beginn des Abscheidens einer Beschichtungslage aus Titancarbonitrid, welche im Wesentlichen homogen verteilt Bereiche mit höherem Kohlenstoffgehalt und niedrigerem Stickstoffgehalt bzw. umgekehrt aufweist;
- d) gleichzeitiges Oxidieren der sich gemäß Schritt c) weiter aufbauenden Beschichtungslage oder nachträgliches Oxidieren der nach Abschluss des Schrittes c) erhaltenen Beschichtungslage;
- e) danach optional Abscheiden einer Beschichtungslage aus einem Titanoxid.

Weiter betrifft die Erfindung ein Werkzeug oder einen Werkzeugeinsatz, insbesondere Schneidwerkzeugeinsatz wie eine Wendeschneidplatte, mit einem Substrat aus einem Hartmetall, das mit einer so hergestellten Beschichtung versehen ist.



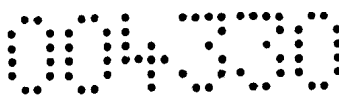
AT 505 908 A4 2009-05-15



Zusammenfassung

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Beschichtung, wobei eine Beschichtungslage Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthält oder aus diesen
- 5 Elementen besteht. Um Werkzeuge bzw. Werkzeugeinsätze mit einer mit einem vorteilhaften Gefüge ausgebildeten Beschichtungslage zu versehen, die stabil ist und im Einsatz Schmierwirkung zeigt, ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass das Verfahren folgende Schritte umfasst:
- a) Bereitstellen eines Substrates;
 - 10 b) optional Abscheiden einer oder mehrerer Beschichtungslagen auf dem Substrat;
 - c) danach Beginn des Abscheidens einer Beschichtungslage aus Titancarbonitrid, welche im Wesentlichen homogen verteilt Bereiche mit höherem Kohlenstoffgehalt und niedrigerem Stickstoffgehalt bzw. umgekehrt aufweist;
 - d) gleichzeitiges Oxidieren der sich gemäß Schritt c) weiter aufbauenden
 - 15 Beschichtungslage oder nachträgliches Oxidieren der nach Abschluss des Schrittes c) erhaltenen Beschichtungslage;
 - e) danach optional Abscheiden einer Beschichtungslage aus einem Titanoxid.
- Weiter betrifft die Erfindung ein Werkzeug oder einen Werkzeugeinsatz, insbesondere
- 20 Schneidwerkzeugeinsatz wie eine Wendeschneidplatte, mit einem Substrat aus einem Hartmetall, das mit einer so hergestellten Beschichtung versehen ist.

Fig. 3



Verfahren zum Herstellen einer Ti(C,N,O)-Beschichtungslage

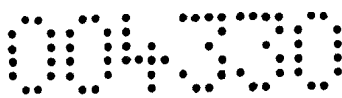
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Beschichtung, wobei eine Beschichtungslage Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthält oder aus diesen
5 Elementen besteht.

Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Werkzeug oder einen Werkzeugeinsatz, insbesondere einen Schneidwerkzeugeinsatz wie eine Wendeschneidplatte, mit einem Substrat aus einem Hartmetall, welches mit einer Beschichtung aus einer oder mehreren
10 Beschichtungslagen versehen ist, wobei eine Beschichtungslage aus den Elementen Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sowie optional weiteren metallischen Elementen gebildet ist.

Spanabhebend wirksame Werkzeuge oder Werkzeugeinsätze, beispielsweise
15 Wendeschneidplatten, sollen einerseits verschleißfest und hoch beanspruchbar sein und andererseits so ausgeführt sein, dass eine im Einsatz auftretende Reibung, die bei einer Relativbewegung der zu bearbeitenden Werkstücke und der angestellten Werkzeuge bzw. Werkzeugeinsätze gegeben ist, beispielsweise bei einer Drehbearbeitung eines Stahls, minimiert ist.

20 Zu diesen Zwecken werden spanabhebende Werkzeuge oder Werkzeugeinsätze in der Regel mit mehrlagigen Beschichtungen versehen, wobei ausgehend vom Substrat zuerst mehrere eine Verschleißfestigkeit eines Werkzeuges oder Werkzeugeinsatzes erhöhende Beschichtungslagen und anschließend bzw. werkstückseitig eine Schmierwirkung
25 aufweisende äußerste Beschichtungslage vorgesehen sind.

Im Zusammenhang damit ist es bekannt, Beschichtungen mit äußersten Beschichtungslagen bzw. Gleitschichten aus Titanoxid einzusetzen. Insbesondere bei Titanoxidlagen, die mittels Chemical Vapor Deposition (CVD) abgeschieden werden, kann
30 häufig allerdings eine unbefriedigende Haftung dieser Beschichtungslagen am Substrat oder einer darunterliegenden Beschichtungslage festgestellt werden. Darüber hinaus sind derartige Schichten oftmals porös, was mit Bezug auf eine Haltbarkeit dieser Beschichtungslagen im Einsatz ebenfalls nachteilig ist.



Aus EP 1 118 688 A1 ist bekannt geworden, Beschichtungslagen aus Ti(C,N,O) mittels Medium Temperature Chemical Vapor Deposition (MTCVD) durch Abscheiden aus einem Reaktionsgas enthaltend H₂, N₂, CH₃CN, TiCl₄ und CO₂ und/oder CO bei einer Temperatur von 700 °C bis 900 °C herzustellen. Durch eine Beimengung von CO₂ und/oder CO zum Reaktionsgas wird die gleichmäßige Ausbildung von Schmierwirkung aufweisenden Ti(C,N,O)-Beschichtungslagen aus kleinen, etwa runden Körnern erreicht, wohingegen ohne Beimengung von CO₂ und/oder CO zum Reaktionsgas Beschichtungslagen mit länglichen Kristalliten aus Titancarbonitrid ausgebildet werden.

10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, wobei die Beschichtungslage mit Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff am Substrat bzw. einer darunterliegenden Beschichtungslage gut haftet, im Wesentlichen dicht ausgebildet ist und als Gleitschicht dienen kann und wobei diese Beschichtungslage ein Gefüge aufweist, das dieser zugleich eine hohe Stabilität verleiht.

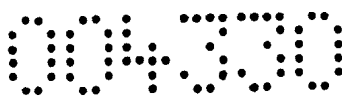
15

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, welches folgende Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen eines Substrates;
- b) optional Abscheiden einer oder mehrerer Beschichtungslagen auf dem Substrat;
- 20 c) danach Beginn des Abscheidens einer Beschichtungslage aus Titancarbonitrid, welche im Wesentlichen homogen verteilt Bereiche mit höherem Kohlenstoffgehalt und niedrigerem Stickstoffgehalt bzw. umgekehrt aufweist;
- d) gleichzeitiges Oxidieren der sich gemäß Schritt c) weiter aufbauenden Beschichtungslage oder nachträgliches Oxidieren der nach Abschluss des Schrittes c) erhaltenen Beschichtungslage;
- 25 e) danach optional Abscheiden einer Beschichtungslage aus einem Titanoxid.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, dass durch die im Schritt c) zumindest bereits teilweise erstellte Beschichtungslage aus Titancarbonitrid, welches bereichsweise mehr Kohlenstoff als Stickstoff und bereichsweise mehr Stickstoff als Kohlenstoff enthält, eine günstige Gefügeausbildung für die anschließende Oxidation geschaffen wird, da bei der Oxidation vornehmlich die Bereiche mit höherem Kohlenstoffgehalt oxidiert werden, während die Bereiche mit höherem Stickstoffgehalt geringere Neigung zum Oxidieren zeigen. Es kann daher beim Oxidieren eine günstige

30

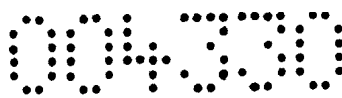


Struktur geschaffen werden, in welcher die stärker oxidierten Bereiche mit vor der Oxidation höherem Kohlenstoffgehalt für die Schmierwirkung wichtig sind, wohingegen die weniger stark oxidierten Bereiche mit vor der Oxidation höherem Stickstoffanteil der Beschichtungslage Stabilität verleihen. Da die Oxidation erst dann begonnen und
5 durchgeführt wird, wenn zumindest ein Teil der Beschichtungslage abgeschieden ist, wird eine gute Anbindung an das Substrat oder eine darunterliegende Beschichtungslage erreicht. Darüber hinaus ist die Beschichtungslage auch dicht ausgebildet. Die so erstellte Beschichtungslage eignet sich überdies auch ausgezeichnet für ein Abscheiden von Beschichtungslagen aus Titanoxid, die mittels CVD-Verfahrens gut haftend und dicht
10 abgeschieden werden können, sodass die Gleiteigenschaften zusätzlich optimierbar sind.

Wenngleich die im Schritt c) erstellte Beschichtungslage nachträglich oxidiert werden kann, ist es einer homogenen Gefügebildung in der Beschichtungslage wegen günstiger, wenn die Oxidation bereits nach Ausbildung eines dünnen
15 Anbindungsbereiches begonnen und während eines weiteren Wachstums der im Schritt c) aufwachsenden Beschichtungslage fortgeführt wird. Dabei hat es sich als besonders günstig erwiesen, wenn im Schritt c) in Bezug auf Stickstoff und Kohlenstoff eine Gradientenschicht ausgebildet wird, und zwar in der Art, dass gegen Ende des Aufbaus der Beschichtungslage eine Stickstoffkonzentration gegen null geht. Dadurch lässt sich
20 eine besonders dichte äußere Oberfläche der Beschichtungslage erzielen, die überwiegend aus einem Titanoxid besteht und sowohl als Arbeitsschicht als auch als Anbindungsschicht für weitere Beschichtungslagen dienen kann.

Die einzelnen Beschichtungslagen, insbesondere die im Schritt c) bzw. Schritt d) erstellte
25 Beschichtungslage, werden bevorzugt durch ein CVD-Verfahren abgeschieden. Dabei empfiehlt es sich für eine möglichst lange Gebrauchsdauer der Beschichtungslage im Einsatz, dass die sich im Schritt c) bzw. Schritt d) aufbauende oder im Schritt c) erhaltene Beschichtungslage mit einer Dicke von mehr als 10 µm, insbesondere mehr als 15 µm, erstellt wird. Dies ist insbesondere empfehlenswert, wenn diese Beschichtungslage beim
30 Werkzeug als arbeitende Beschichtungslage dient.

In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die sich im Schritt c) bzw. Schritt d) aufbauende oder im Schritt c) erhaltene Beschichtungslage nur im Bereich einer dem Substrat abgewandten Oberflächenzone oxidiert. Die Beschichtungslage umfasst

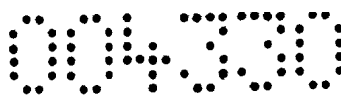


dann substratseitig eine harte und verschleißfeste Zone aus Titancarbonitrid und eine werkstückseitige Zone aus $\text{Ti}(\text{C},\text{N},\text{O})$, die im Einsatz die gewünschten Gleiteigenschaften mit sich bringt. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, wenn die Oberflächenzone in einem Bereich von weniger als $5\text{ }\mu\text{m}$, gemessen von der frei zugänglichen Oberfläche, 5 oxidiert wird.

Die Oxidation kann an sich mit beliebigen Gasen durchgeführt werden, welche die gewünschte Oxidation zumindest der Bereiche mit höherem Kohlenstoffgehalt ermöglichen. Beispielsweise kann die sich im Schritt c) bzw. Schritt d) aufbauende oder 10 im Schritt c) erhaltene Beschichtungslage mit Sauerstoff oxidiert werden.

Besonders bevorzugt ist es, dass die sich im Schritt c) bzw. Schritt d) aufbauende oder im Schritt c) erhaltene Beschichtungslage durch Zufuhr von CO_2 oxidiert wird, da mit CO_2 eine mildere Oxidation als mit Sauerstoff erreicht werden kann. Überdies kann neben CO_2 15 zusätzlich CO eingesetzt werden: Bei durchschnittlichen Reaktionstemperaturen von ca. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ steht CO_2 im Gleichgewicht mit CO und C (Boudouard-Gleichgewicht). Über die zugeführten Mengen an CO_2 und CO kann das Gleichgewicht und daher die Oxidation exakt gesteuert werden.

20 Ebenfalls besonders bevorzugt ist es, wenn die Beschichtungslage im Schritt c) zuerst ohne Zufuhr oxidierend wirkender Gase unmittelbar am Substrat oder einer im Schritt b) abgeschiedenen Beschichtungslage erstellt wird und anschließend unter weiterem Aufbau der Beschichtungslage ein oxidierend wirkendes Gas mit der bereits teilweise abgeschiedenen Beschichtungslage in Kontakt gebracht wird. In diesem Fall wird zuerst 25 durch den teilweisen Aufbau einer Beschichtungslage aus Titancarbonitrid eine gute Anbindung an das Substrat bzw. eine bereits abgeschiedene Beschichtungslage erreicht. Der über diesen Anbindungsbereich hinausgehende Anteil der Beschichtungslage wird dann oxidiert, um die erwünschte Schmierwirkung sicherzustellen. Dabei kann beispielsweise so verfahren werden, dass zuerst mit dem Aufbau einer 30 Beschichtungslage aus Titancarbonitrid im CVD-Verfahren begonnen wird und eine bis zu $10\text{ }\mu\text{m}$ dicke Beschichtungslage erstellt wird. Anschließend wird dem Reaktionsgas CO_2 beigemischt, wobei der CO_2 -Anteil kontinuierlich gesteigert bzw. die Anteile des übrigen Reaktionsgases reduziert werden, bis schließlich reines CO_2 zusammen mit einer Titan freisetzenden Komponente wie TiCl_4 eingesetzt wird. Dadurch entsteht zuerst ein



oxidiert Bereich mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$ und anschließend, darauf abgeschieden, im Wesentlichen reines Titanoxid.

Im Hinblick auf eine Einstellung homogen verteilter Bereiche mit verschiedenen

5 Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehalten ist es von Vorteil, wenn die sich im Schritt c) bzw. Schritt d) aufbauende oder im Schritt c) erhaltene Schicht durch Abscheiden eines Reaktionsgases enthaltend TiCl_4 , CH_4 , N_2 , Rest H_2 bei einer Reaktionstemperatur von 900°C bis 1100°C , vorzugsweise 930°C bis 1070°C , erstellt wird. Dabei wird die Reaktionstemperatur anfänglich für beispielsweise ca. 30 Minuten auf etwa 950°C

10 gehalten, wonach die Reaktionstemperatur auf ca. 1020°C erhöht wird. Bei einer solchen Reaktionsführung wird die Beschichtungslage mit Titancarbonitridkristalliten mit einer Kern-Mantel-Struktur ausgebildet, wobei der Kern mehr Stickstoff als Kohlenstoff und der Mantel mehr Kohlenstoff als Stickstoff enthält. Wird die Oxidation durchgeführt, so wird vornehmlich der Mantel oxidiert, der einerseits leichter zugänglich ist und andererseits

15 mehr Kohlenstoff aufweist und daher leichter oxidiert.

Wenngleich das erfindungsgemäße Verfahren grundsätzlich auf alle Arten von Substraten anwendbar ist, so findet es doch bevorzugt Verwendung in Situationen, in welchen das Substrat ein Hartmetall ist. Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren

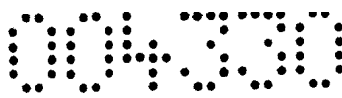
20 zum Beschichten von Schneidwerkzeugeinsätzen, insbesondere von Wendeschneidplatten zur spanenden Bearbeitung von Stahl.

Entsprechend der vorstehend dargestellten Lehre besteht ein weiteres Ziel der Erfindung darin, ein Werkzeug oder einen Werkzeugeinsatz anzugeben, das bzw. der mit einer für

25 eine spanende Bearbeitung von Stahl günstigen Beschichtung versehen ist.

Dieses Ziel wird durch ein Werkzeug oder einen Werkzeugeinsatz, insbesondere einen Schneidwerkzeugeinsatz wie eine Wendeschneidplatte, mit einem Substrat aus einem Hartmetall, welches mit einer Beschichtung aus einer oder mehreren Beschichtungslagen

30 versehen ist, wobei eine Beschichtungslage aus den Elementen Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sowie optional weiteren metallischen Elementen homogen verteilt Bereiche mit höherem Kohlenstoffgehalt und niedrigerem Stickstoffgehalt bzw. umgekehrt aufweist, wobei zumindest die Bereiche mit höherem Kohlenstoffgehalt zumindest teilweise oxidiert sind und wobei diese Beschichtungslage vom Substrat aus



betrachtet eine äußerste Beschichtungslage ist oder eine Beschichtungslage aus Titanoxid trägt, welche die äußerste Beschichtungslage ist, erreicht.

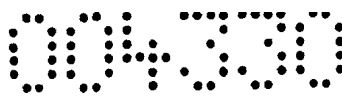
- Vorteile eines erfindungsgemäßen Werkzeuges bzw. Werkzeugeinsatzes sind
- 5 insbesondere darin zu sehen, dass das Werkzeug bzw. der Werkzeugeinsatz eine gut haftende, stabile und gleichzeitig bei der Bearbeitung eines Stahls gute Gleiteigenschaften aufweisende äußerste Beschichtungslage umfasst. Dabei können, je nach Bedarf bzw. Anforderungsprofil, zwischen dem Substrat und der bzw. den äußersten Beschichtungslagen weitere Beschichtungslagen vorgesehen sein, welche die
- 10 Verschleißfestigkeit der Beschichtung erhöhen.

- Günstig ist es, wenn die Beschichtungslage aus den Elementen Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sowie optional weiteren metallischen Elementen Bereiche mit einer Kern-Mantel-Struktur aufweist, wobei, bezogen auf eine Zusammensetzung in
- 15 Atomprozent, der Kern mehr Stickstoff als in Summe Kohlenstoff und Sauerstoff und der Mantel in Summe mehr Kohlenstoff und Sauerstoff als Stickstoff aufweist.

- Eine durchschnittliche Kristallitgröße in der Beschichtungslage aus den Elementen Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sowie optional weiteren metallischen Elementen ist
- 20 bevorzugt kleiner als 0,3 μm , vorzugsweise kleiner als 0,2 μm , insbesondere kleiner als 0,1 μm .

- Die neben Titan optional weiteren metallischen Elemente, beispielsweise Chrom, sollen maximal einen Anteil von 30 Atomprozent, bezogen auf den Gehalt aller metallischen
- 25 Elemente in der Beschichtungslage, aufweisen, um bei der Herstellung die vorteilhafte Gefügeausbildung zu erreichen.

- Die äußerste Beschichtungslage kann als Gradientenschicht ausgebildet sein, bei der eine substratseitige Zone aus den Elementen Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff
- 30 in eine im Wesentlichen aus einem Titanoxid bestehende Zone übergeht. Die im Wesentlichen aus Titanoxid bestehende Zone weist bevorzugt eine Dicke von weniger als 5 μm , insbesondere weniger als 3 μm , auf.



Weitere Merkmale, Vorteile und Wirkungen der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen und den Zeichnungen, auf welche dabei Bezug genommen wird. Es zeigen:

- 5 Fig. 1 ein Schliffbild eines Teils einer Beschichtung;
- Fig. 2 einen vergrößerten Ausschnitt eines Schliffbildes einer Beschichtung;
- Fig. 3 eine schematische Darstellung eines Teils des Gefüges einer erfindungsgemäßen Beschichtungslage;
- Fig. 4 ein Diagramm betreffend Ergebnisse von Verschleißuntersuchungen.

10

Auf einer Wendeschneidplatte für die Bearbeitung von Werkstücken aus Stahl wurde eine mehrlagige Beschichtung im CVD-Verfahren abgeschieden. Dabei wurden, ausgehend vom Substrat, zuerst eine Titannitrid-Beschichtungslage mit einer Schichtdicke von ca. 0,5 µm, danach bei einer Temperatur von ca. 800 °C eine Beschichtungslage aus

- 15 Titancarbonitrid (MTCVD-TiCN) mit einer Schichtdicke von ca. 3 µm, anschließend eine weitere Beschichtungslage aus Titancarbonitrid, hergestellt gemäß WO 2007/056785 A1, mit einer Schichtdicke von ca. 5 µm und schließlich eine Beschichtungslage aus Al_2O_3 mit einer Schichtdicke von ca. 3 µm abgeschieden. Das Abscheiden der so hergestellten Beschichtungslagen zählt zum Stand der Technik.

20

Anschließend wurde im CVD-Verfahren wiederum gemäß WO 2007/056785 A1 ein Reaktionsgas enthaltend ca. 5 Volumenprozent TiCl_4 sowie CH_4 , N_2 und H_2 im molaren Verhältnis 1:10:25 zuerst bei einer Substrattemperatur von ca. 950 °C für ca. 30 Minuten

- 25 zugeführt und das Abscheiden einer Beschichtungslage begonnen. Anschließend wurde die Substrat- bzw. Reaktionstemperatur auf ca. 1020 °C erhöht und die Reaktion fortgeführt, und zwar für etwa 90 Minuten, wobei sich eine $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ -Beschichtungslage mit Kristalliten mit einer durchschnittlichen Kristallitgröße von weniger als 50 Nanometer ausbildete, wobei die Kristallite ihrerseits Bereiche mit stickstoffreichen Kernen und kohlenstoffreichen Mänteln, also ungleichmäßiger Elementverteilung, ausbildeten.

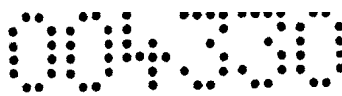
- 30 Danach wurde dem Reaktionsgas unter weiterer Fortführung der Reaktion bzw. des Abscheidens einer Beschichtungslage CO_2 beigemischt, wobei die Konzentrationen des CO_2 und des CH_4 im Laufe einer Reaktionszeit von 90 Minuten kontinuierlich erhöht und die Konzentration von N_2 gesenkt wurde, bis schließlich im Reaktionsgas, neben H_2 als Trägergas, nur noch TiCl_4 , CH_4 und CO_2 vorlagen.

Fig. 1 zeigt ein Schliffbild eines äußeren Teils einer so hergestellten Beschichtungslage. Die Beschichtungslage weist dunkle Bereiche auf, die Bereichen entsprechen, welche vor Durchführung einer Oxidation höheren Kohlenstoffgehalt als Stickstoffgehalt aufweisen. Die hellen Bereiche entsprechen Bereichen mit höheren Stickstoffgehalten. Aus Fig. 1 ist
 5 auch ersichtlich, dass die Beschichtungslage in einer äußersten, also werkstückseitigen Zone, eine im Wesentlichen durchgehende und dichte Zone aufweist, die zumindest überwiegend aus Titanoxid gebildet ist und infolge der zum Reaktionsende hin ansteigenden CO_2 -Konzentration ausgebildet wird.

10 Wie aus Fig. 2 und der schematischen Darstellung in Fig. 3 ersichtlich ist, weist eine wie vorstehend beschrieben hergestellte Beschichtungslage unterhalb der aus reinem Titanoxid bestehenden Zone ein Gefüge mit Bereichen mit einer Kern-Mantel-Struktur auf, wobei die Mantelbereiche zumindest teilweise oxidiert sind und dunkel erscheinen. Es wird vermutet, dass dieses Gefüge für die exzellente Anbindung und dichte Ausbildung
 15 der Zone aus Titanoxid verantwortlich ist.

Eine Untersuchung der so erstellten Beschichtungslage mit Röntgenbeugung ergab, dass in dieser ca. 53 Gewichtsprozent Ti_6O_{11} , ca. 28 Gewichtsprozent Ti_5O_9 , ca. 17 Gewichtsprozent $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ und ca. 1,5 Gewichtsprozent Wolframcarbid, das aus dem
 20 Substrat stammte, vorlagen. Daneben lagen weitere, nicht näher identifizierte Phasen vor. Weitere Versuche brachten ähnliche Ergebnisse, wobei ein Gesamtanteil an Titanoxiden stets im Bereich von etwa 70 Gewichtsprozent bis 90 Gewichtsprozent lag und ein Anteil an $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ etwa 8 Gewichtsprozent bis etwa 25 Gewichtsprozent betrug. Die durchschnittlichen Kristallitgrößen der Titanoxide lagen jeweils unter 40 Nanometern.
 25 Aufgrund der nachgewiesenen Titanoxidphasen, nämlich Ti_6O_{11} und Ti_5O_9 , wird angenommen, dass sich bei einem erfindungsgemäßen Verfahren zumindest überwiegend Magneli-Phasen bilden, also Phasen mit einer Zusammensetzung TiO_x mit $1,75 \leq x \leq 1,89$ bzw. allgemein $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ mit $4 \leq n \leq 9$. Im Einklang mit dem vermuteten Reaktionsmechanismus zeigte sich, dass die festgestellten $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ -Phasen lediglich mit
 30 einem geringen Anteil an Kohlenstoff ausgebildet waren und ein Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff stets kleiner als 1:6 war.

Eine wie vorstehend beschrieben beschichtete Wendeschneidplatte wurde im Hinblick auf ihre Standzeit beim Drehen einer Welle aus vergütetem Stahl untersucht. Als Referenz



kam eine Wendeschneidplatte zum Einsatz, bei der die dort vorgesehene Beschichtung grundsätzlich gleich aufgebaut war, jedoch anstelle der abschließenden Beschichtungslage aus Ti(C,N,O) bzw. Titanoxid mit einer Al_2O_3 -Beschichtungslage ausgebildet war.

5

Die Schnittparameter waren wie folgt:

Schnittgeschwindigkeit v_c : 280 m/min;

Schnitttiefe a_p : 2,00 mm;

Vorschub f : 0,30 U/min;

10 Einstellwinkel κ : 95°;

Kühlung: nass.

Es wurde der Verschleiß in Abhängigkeit von der Bearbeitungsdauer gemessen. Die Verschleißmessung erfolgte gemäß ÖNORM A 2750, Reihe 10.

15

Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 4 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass eine erfindungsgemäß beschichtete Wendeschneidplatte eine längere Standzeit (Linie B) erbrachte als eine herkömmliche Wendeschneidplatte (Linie A). Die verlängerte Standzeit kann, da die Wendeschneidplatten mit Ausnahme der äußersten Beschichtungslagen gleich ausgebildet waren, auf die vorteilhaft wirkende Decklage der erfindungsgemäß beschichteten Wendeschneidplatte zurückgeführt werden.

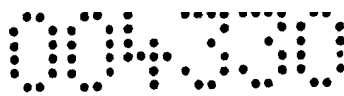
20

Erfindungsgemäß hergestellte äußerste Beschichtungslagen hafteten darüber hinaus auch besonders gut an darunterliegenden Beschichtungslagen und ließen sich selbst bei einem Druck von 3 bar nicht durch Bestrahlen mit einer Mischung aus Wasser und Korund ablösen.

25

Möglich ist es auch, die Beschichtungslage aus Titancarbonitrid vorerst vollständig auszubilden und anschließend beispielsweise mit reinem CO_2 zu oxidieren. In diesem Fall wird die Beschichtungslage über ihre gesamte Dicke bzw. Stärke gleichartig ausgebildet, also ohne Übergang in eine Oberflächenzone aus Titanoxid, was für spezielle Anwendungen günstig sein kann. Bei Bedarf kann darüber hinaus aber auf dieser Beschichtungslage gesondert eine Beschichtungslage aus Titanoxid abgeschieden werden, insbesondere mittels eines CVD-Verfahrens.

30

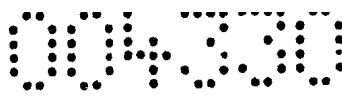


Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Beschichtung, wobei eine Beschichtungslage Titan,
Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthält oder aus diesen Elementen besteht,
5 umfassend folgende Schritte:
 - a) Bereitstellen eines Substrates;
 - b) optional Abscheiden einer oder mehrerer Beschichtungslagen auf dem Substrat;
 - c) danach Beginn des Abscheidens einer Beschichtungslage aus Titancarbonitrid, welche
im Wesentlichen homogen verteilt Bereiche mit höherem Kohlenstoffgehalt und
10 niedrigerem Stickstoffgehalt bzw. umgekehrt aufweist;
 - d) gleichzeitiges Oxidieren der sich gemäß Schritt c) weiter aufbauenden
Beschichtungslage oder nachträgliches Oxidieren der nach Abschluss des Schrittes c)
erhaltenen Beschichtungslage;
 - e) danach optional Abscheiden einer Beschichtungslage aus einem Titanoxid.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Beschichtungslagen durch ein CVD-Verfahren
abgeschieden werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die sich im Schritt c) bzw. Schritt d)
20 aufbauende oder im Schritt c) erhaltene Beschichtungslage mit einer Dicke von mehr als
10 µm, insbesondere mehr als 15 µm, erstellt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die sich im Schritt c) bzw. Schritt
d) aufbauende oder im Schritt c) erhaltene Beschichtungslage nur im Bereich einer dem
25 Substrat abgewandten Oberflächenzone oxidiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Oberflächenzone in einem Bereich von weniger
als 5 µm, gemessen von der frei zugänglichen Oberfläche, oxidiert wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die sich im Schritt c) bzw. Schritt
d) aufbauende oder im Schritt c) erhaltene Beschichtungslage mit Sauerstoff oxidiert wird.



7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die sich im Schritt c) bzw. Schritt d) aufbauende oder im Schritt c) erhaltene Beschichtungslage durch Zufuhr von CO_2 oxidiert wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Beschichtungslage im Schritt c) zuerst ohne Zufuhr oxidierend wirkender Gase unmittelbar am Substrat oder einer im Schritt b) abgeschiedenen Beschichtungslage erstellt wird und anschließend unter weiterem Aufbau der Beschichtungslage ein oxidierend wirkendes Gas mit der bereits teilweise abgeschiedenen Beschichtungslage in Kontakt gebracht wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die sich im Schritt c) bzw. Schritt d) aufbauende oder im Schritt c) erhaltene Schicht durch Abscheiden eines Reaktionsgases enthaltend TiCl_4 , CH_4 und N_2 bei einer Reaktionstemperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1100\text{ }^\circ\text{C}$, vorzugsweise $930\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1070\text{ }^\circ\text{C}$, erstellt wird.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Substrat ein Hartmetall ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Substrat ein Schneidwerkzeugeinsatz wie eine Wendeschneidplatte ist.
- 20 12. Werkzeug oder Werkzeugeinsatz, insbesondere Schneidwerkzeugeinsatz wie eine Wendeschneidplatte, mit einem Substrat aus einem Hartmetall, welches mit einer Beschichtung aus einer oder mehreren Beschichtungslagen versehen ist, wobei eine Beschichtungslage aus den Elementen Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sowie
- 25 optional weiteren metallischen Elementen homogen verteilt Bereiche mit höherem Kohlenstoffgehalt und niedrigerem Stickstoffgehalt bzw. umgekehrt aufweist, wobei zumindest die Bereiche mit höherem Kohlenstoffgehalt zumindest teilweise oxidiert sind und wobei diese Beschichtungslage vom Substrat aus betrachtet eine äußerste Beschichtungslage ist oder eine Beschichtungslage aus Titanoxid trägt, welche die
- 30 äußerste Beschichtungslage ist.
13. Werkzeug oder Werkzeugeinsatz nach Anspruch 12, wobei die Beschichtungslage aus den Elementen Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sowie optional weiteren metallischen Elementen Bereiche mit einer Kern-Mantel-Struktur aufweist, wobei,

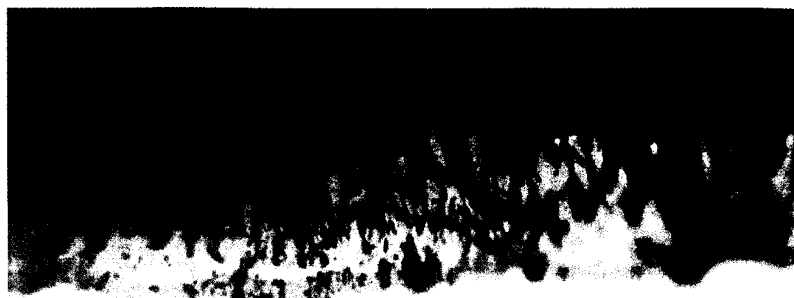


bezogen auf eine Zusammensetzung in Atomprozent, der Kern mehr Stickstoff als in Summe Kohlenstoff und Sauerstoff und der Mantel in Summe mehr Kohlenstoff und Sauerstoff als Stickstoff aufweist.

- 5 14. Werkzeug oder Werkzeugeinsatz nach Anspruch 12 oder 13, wobei eine durchschnittliche Kristallitgröße in der Beschichtungslage aus den Elementen Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sowie optional weiteren metallischen Elementen kleiner als 0,3 μm , vorzugsweise kleiner als 0,2 μm , insbesondere kleiner als 0,1 μm , ist.
- 10 15. Werkzeug oder Werkzeugeinsatz nach einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei die Beschichtungslage aus den Elementen Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sowie optional weiteren metallischen Elementen 70 Gewichtsprozent bis 90 Gewichtsprozent Titanoxide und 8 Gewichtsprozent bis 25 Gewichtsprozent Titancarbonitride enthält.
- 15 16. Werkzeug oder Werkzeugeinsatz nach Anspruch 15, wobei die Titanoxide zumindest überwiegend als Magneli-Phasen ausgebildet sind.
17. Werkzeug oder Werkzeugeinsatz nach Anspruch 15 oder 16, wobei in den Titancarbonitriden ein Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff kleiner als 1:6 ist.
- 20 18. Werkzeug oder Werkzeugeinsatz nach einem der Ansprüche 12 bis 17, wobei die äußerste Beschichtungslage als Gradientenschicht ausgebildet ist, bei der eine substratseitige Zone aus den Elementen Titan, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in eine im Wesentlichen aus einem Titanoxid bestehende Zone übergeht.
- 25 19. Werkzeug oder Werkzeugeinsatz nach Anspruch 18, wobei die im Wesentlichen aus Titanoxid bestehende Zone eine Dicke von weniger als 5 μm , insbesondere weniger als 3 μm , aufweist.

00430

Fig. 1



20 μm



Fig. 2

004330

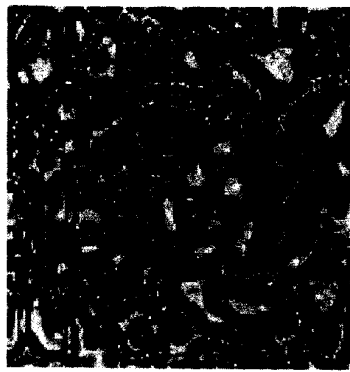


Fig. 3

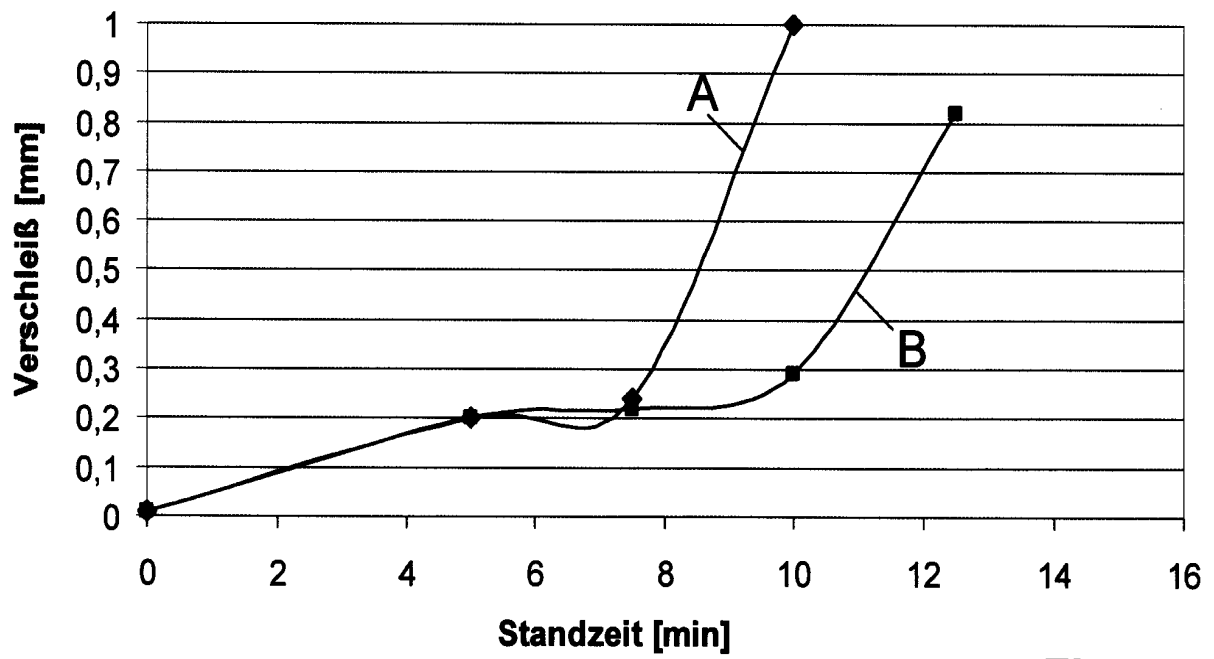


Fig. 4