(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 09 218 T3** 2008.01.03

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 738 336 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 09 218.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/SE95/00018**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 907 167.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1995/019457**
(86) PCT-Anmeldetag: **12.01.1995**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **20.07.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.10.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **21.04.1999**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **11.07.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.01.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C23C 16/40*** (2006.01)
C23C 16/30 (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
9400089 14.01.1994 SE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, CH, DE, FR, GB, IT, LI, SE

(73) Patentinhaber:
Sandvik Intellectual Property AB, Sandviken, SE

(72) Erfinder:
LJUNGBERG, Björn, S-122 44 Enskede, SE

(74) Vertreter:
Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65183 Wiesbaden

(54) Bezeichnung: **OXIDBESCHICHTETES SCHNEIDWERKZEUG**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein beschichtetes Schneidwerkzeug für die spanabhebende Bearbeitung.

[0002] Die chemische Dampfabscheidung (CVD) von Aluminiumoxid auf Schneidwerkzeugen ist seit mehr als 15 Jahren eine industrielle Praxis. Die Verschleißeigenschaften von Al_2O_3 sowie von anderen widerstandsfähigen Materialien wurden in der Literatur umfassend diskutiert.

[0003] Die CVD-Technik wurde auch verwendet, um Beschichtungen aus anderen Metalloxiden, -carbiden und -nitriden zu erzeugen, wobei das Metall unter Übergangsmetallen der Gruppen IVB, VB und VIB des Periodensystems ausgewählt ist. Viele dieser Verbindungen haben als verschleißbeständige oder schützende Beschichtungen praktische Anwendung gefunden, jedoch ist nur wenigen soviel Aufmerksamkeit zuteil geworden wie TiC, TiN und Al_2O_3.

[0004] Hartmetall-Schneidwerkzeuge, die mit verschiedenen Typen von Al_2O_3-Beschichtungen, z.B. reinem κ-Al_2O_3, Gemischen aus κ- und α-Al_2O_3 und sehr grobkörnigem α-Al_2O_3, beschichtet sind, sind seit vielen Jahren kommerziell erhältlich. Al_2O_3 kristallisiert in mehreren verschiedenen Phasen: α, κ, γ, β, θ usw. Die beiden am häufigsten vorkommenden Phasen bei der CVD von verschleißbeständigen Al_2O_3-Beschichtungen sind die thermodynamisch stabile, hexagonale α-Phase und die metastabile κ-Phase. Im allgemeinen ist die κ-Phase feinkörnig mit einer Korngröße im Bereich von 0,5–2,0 μm und zeigt oft eine säulenförmige Beschichtungsmorphologie. Des weiteren sind Beschichtungen aus κ-Al_2O_3 frei von kristallographischen Fehlern und weisen keine Mikroporen oder Hohlräume auf.

[0005] Die α-Al_2O_3-Körnchen sind für gewöhnlich gröber und haben in Abhängigkeit von den Abscheidungsbedingungen eine Korngröße von 1–6 μm. Porosität und kristallographische Fehler kommen in diesem Falle häufiger vor.

[0006] Oft liegen sowohl α- als auch κ-Phase in einer mittels CVD aufgebrachten Aluminiumoxidbeschichtung auf einem Schneidwerkzeug vor. In kommerziellen Schneidwerkzeugen wird Al_2O_3 immer auf TiC-beschichtetes Carbid oder keramische Substrate aufgebracht (siehe z.B. das US-Patent Nr. 3,837,896, nun neu veröffentlicht als US-Patent Nr. 29,420), und daher sind die chemischen Grenzflächenreaktionen zwischen der TiC-Oberflache und der Aluminiumoxidbeschichtung von besonderer Bedeutung. In diesem Zusammenhang sollte die TiC-Lage auch so verstanden werden, daß sie Lagen mit der Formel $TiC_xN_yO_z$ beinhaltet, wobei der Kohlenstoff in TiC vollständig oder teilweise durch Sauerstoff und/oder Stickstoff ersetzt ist.

[0007] Die Praktik der Beschichtung von Hartmetall-Schneidwerkzeugen mit Oxiden, um deren Verschleißbeständigkeit weiter zu verbessern, ist an sich gut bekannt, wie es z.B. in dem US-Patent mit der Neuveröffentlichungsnummer 29,420 und den US-Patenten Nr. 4,399,168, 4,018,631, 4,490,191 und 4,463,033 gezeigt wird. Diese Patente offenbaren Oxid-beschichtete Körper und wie unterschiedliche Vorbehandlungen z.B. von mit TiC beschichtetem Hartmetall die Anhaftung der anschließend abgeschiedenen Oxidschicht verstärken. Mit Aluminiumoxid beschichtete Körper werden weiterhin in den US-Patenten Nr. 3,736,107, 5,071,696 und 5,137,774 offenbart, wo die Al_2O_3-Lagen α, κ bzw. Kombinationen aus α + κ umfassen.

[0008] Die US 4,619,866 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung schnell wachsender Al_2O_3-Lagen unter Verwendung einer Hydrolysereaktion eines Metallhalogenids unter dem Einfluß eines Dotiermittels, z.B. Schwefelwasserstoff (H_2S), in einem Konzentrationsbereich von 0,01–0,2% bei einer CVD-Abscheidungstemperatur von 1000–1050°C. Unter diesen Verfahrensbedingungen werden im wesentlichen zwei Phasen von Al_2O_3, die α-Phase und die κ-Phase, hergestellt. Die resultierende Beschichtung besteht aus einem Gemisch aus den kleineren κ-Körnchen und den größeren α-Körnchen. Das Verfahren liefert Beschichtungen mit einer konstanten Lagendickenverteilung auf dem beschichteten Körper.

[0009] Die EP-A-0 523 021 offenbart ein Verfahren zum Züchten einer Beschichtung aus feinkörnigem κ-Aluminiumoxid.

[0010] In der EP-A-603 144 wird ein Verfahren zum Erhalten einer feinkörnigen, (012)-texturierten α-Al_2O_3-Beschichtung offenbart. Es wurde herausgefunden, daß diese spezielle, auf Hartmetallwerkzeuge aufgebrachte Al_2O_3-Beschichtung sich für die maschinelle Bearbeitung von Gußeisen besonders gut eignet.

[0011] Die EP-A-659 903 offenbart einen Körper mit einer Beschichtung, welche eine oder mehrere wider-

standsfähige Lagen umfaßt, von denen wenigstens eine Lage eine Lage aus α-Al_2O_3, texturiert in der (110)-Richtung, ist. Die Aluminiumoxidlage ist im wesentlichen frei von Kühlrissen und umfaßt plattenartige Körnchen mit einer Länge von 2–8 µm und einem Länge/Breite-Verhältnis von 1–10.

[0012] Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, auf einem harten Substrat mit der vorgenannten $TiC_xN_yO_z$-Beschichtung wenigstens eine Einzelphasenlage von Al_2O_3 der polymorphen Form α mit einer gewünschten Mikrostruktur und einer gewünschten kristallographischen Textur unter Verwendung geeigneter Keimbildungs- und Wachstumsbedingungen, so daß die Eigenschaften der Al_2O_3-Lage stabilisiert werden, bereitzustellen.

[0013] Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, einen mit Aluminiumoxid beschichteten Schneidwerkzeugeinsatz mit verbesserter Schneidleistung in Stahl, rostfreiem Stahl, Gußeisen und Kugelgraphitgrauguß bereitzustellen.

[0014] Fig. 1 zeigt eine Mikrofotografie eines Rasterelektronenmikroskops (SEM) in der Draufsicht von oben in 1000-facher Vergrößerung einer typischen Al_2O_3-Beschichtung gemäß der Erfindung.

[0015] Gemäß der Erfindung wird ein Schneidwerkzeug bereitgestellt, welches einen Körper aus einer harten Legierung umfaßt, auf dem eine verschleißbeständige Beschichtung abgeschieden wurde. Die Beschichtung umfaßt eine oder mehrere widerstandsfähige Lagen, von denen wenigstens eine Lage eine dichte, feinkörnige und vorzugsweise texturierte Al_2O_3-Lage der polymorphen Form α ist.

[0016] Ein beschichtetes Schneidwerkzeug gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt verbesserte Verschleiß- und Zähigkeitseigenschaften im Vergleich zu Werkzeugen aus dem Stand der Technik bei Verwendung für die maschinelle Bearbeitung von Stahl oder Gußeisen, insbesondere wenn die Oberfläche durch Naßstrahlen weiter geglättet wurde.

[0017] Spezieller umfaßt das beschichtete Werkzeug ein Substrat aus einem Sinterhartmetallkörper, Cermet oder einem keramischen Körper, vorzugsweise aus wenigstens einem Metallcarbid in einer Metallbinderphase. Die einzelnen Lagen in der Beschichtungsstruktur können TiC oder verwandtes Carbid, Nitrid, Carbonitrid, Oxycarbid und Oxycarbonitrid eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metallen in den Gruppen IVB, VB und VIB des Periodensystems, B, Al und Si, und/oder Gemische davon sein. Wenigstens eine der Lagen ist mit dem Substrat in Kontakt. Wenigstens eine der Lagen in der Beschichtungsstruktur umfaßt jedoch eine Beschichtung aus feinkörnigem dichtem einphasigem α-Al_2O_3, die frei von Mikroporosität und kristallographischen Fehlern ist. Diese Beschichtung ist vorzugsweise texturiert mit einer Dicke von d = 0,5–25 µm mit einer mittleren Korngröße (s) von
0,5 µm < s < 1 µm für 0,5 µm < d < 2,5 µm
0,5 µm < s < 4 µm für 2,5 µm < d < 25 µm

[0018] Die feinkörnige Mikrostruktur umfaßt eine enge Korngrößenverteilung. Meistens haben 80% der Al_2O_3-Körnchen eine Korngröße von ±50% der mittleren Korngröße.

[0019] Die Korngröße der Al_2O_3-Beschichtung wird aus einer SEM-Mikrofotografie in Draufsicht von oben mit 5000-facher Vergrößerung bestimmt. Durch Ziehen dreier Linien in zufälligen Richtungen werden die mittleren Abstände zwischen Korngrenzen entlang der Linien als ein Maß für die Korngröße genommen.

[0020] Die erfindungsgemäße Al_2O_3-Lage hat eine bevorzugte Orientierung des Kristallwachstums in der (104)-Richtung, bestimmt durch Röntgenbeugungs-(XRD-)Messungen. Ein Texturkoeffizient TC kann wie folgt definiert werden:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \left\{ \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \right\}^{-1}$$

worin
I(hkl) = gemessene Intensität der (hkl)-Reflexion,
I_0(hkl) = Standardintensität der ASTM-Standard-Pulverbeugungsdaten,
n = Anzahl der in der Berechnung verwendeten Reflexionen, (hkl)-Reflexionen sind: (012), (104), (110), (113), (024), (116).

[0021] Gemäß der Erfindung ist der TC für den Satz von (104)-Kristallebenen größer als 2,5 und am meisten

bevorzugt größer als 3,0.

[0022] Der erfindungsgemäße beschichtete Körper ist weiterhin gekennzeichnet durch eine Oberflächenrauhigkeit (R_a) der widerstandsfähigen Beschichtung von weniger als 0,3 μm über eine gemessene Länge von 0,25 mm. Die Al_2O_3-Lage ist eine freiliegende äußerste Schicht.

[0023] Die erfindungsgemäße texturierte Al_2O_3-Beschichtung wird durch sorgfältige Kontrolle des Oxidationspotentials der CVD-Reaktoratmosphäre vor der Keimbildung von Al_2O_3 erhalten. Das Niveau der Gesamtkonzentration von H_2O oder anderen oxidierenden Spezies sollte unterhalb von 5 ppm liegen. Die Keimbildung von Al_2O_3 wird jedoch durch eine kontrollierte Abfolge der Reaktantengase wie folgt initiiert: CO_2 und CO treten zunächst in einer H_2-freien Atmosphäre, beispielsweise in der Gegenwart von N_2 und/oder Ar, in den Reaktor ein, dann werden H_2 und $AlCl_3$ in den Reaktor eingelassen. Die Temperatur während der Keimbildung soll 950–1000°C betragen. Die exakten Bedingungen hängen jedoch in gewissem Maße von der Ausgestaltung der verwendeten Ausrüstung ab. Es liegt innerhalb des Fachwissens des Fachmanns auf dem Gebiet zu bestimmen, ob die erforderliche Textur und Beschichtungsmorphologie erhalten wurden, und die Keimbildungs- und Abscheidungsbedingungen gemäß der vorliegenden Beschreibung zu modifizieren, falls dies gewünscht ist, um den Betrag der Textur und der Beschichtungsmorphologie zustandezubringen.

Beispiel 1

[0024] A) Hartmetall-Schneideinsätze mit der Zusammensetzung 6,5% Co, 8,5% kubische Carbide und Rest WC wurden mit einer 5,5 μm dicken Lage aus TiCN beschichtet. In nachfolgenden Verfahrensstufen während desselben Beschichtungszyklus wurde eine 6 μm dicke Lage aus α-Al_2O_3 abgeschieden. Vor der Keimbildung wurde das Oxidationspotential des Wasserstoffträgergases, d.h. die Wasserdampfkonzentration, explizit auf einen kleinen Wert, kleiner als 5 ppm, gesetzt (siehe auch US-Patent Nr. 5,071,696).

[0025] Ein wasserstofffreies Reaktionsgasgemisch, welches N_2, CO_2 und CO umfaßte, wurde zunächst in den CVD-Reaktor eingebracht. Die Reaktionsgase wurden aufeinanderfolgend in der angegebenen Reihenfolge zugegeben. Nach einer zuvor festgelegten Zeit wurden H_2 und $AlCl_3$ in den Reaktor eingelassen. Während der Abscheidung von Al_2O_3 wurde H_2S als Dotiermittel verwendet.

[0026] Die Gasgemische und weitere Verfahrensstufen während der Stufen der Al_2O_3-Abscheidung umfaßten die folgenden:

Stufe	1	2
CO_2	4%	4%
$AlCl_3$	4%	4%
CO	2%	-
H_2S	-	0,2%
HCl	1%	4%
H_2	Rest	Rest
Druck	55 mbar	100 mbar
Temperatur	1000°C	1000°C
Dauer	1 h	7,5 h

[0027] Die XRD-Analyse zeigte einen Texturkoeffizienten TC(104) von 3,2 für die (104)-Ebenen in der einzelnen α-Phase der Al_2O3-Beschichtung.

[0028] SEM-Studien zeigten eine feinkörnige, 6 μm dicke Al_2O_3-Beschichtung mit einer mittleren Korngröße von = 2,1 pm.

[0029] B) Das Hartmetallsubstrat aus A) wurde mit TiCN (5,5 μm) und Al_2O_3 (6 μm) beschichtet wie in A) beschrieben, mit der Ausnahme, daß das Al_2O_3-Verfahren gemäß Techniken aus dem Stand der Technik durchgeführt wurde, was zu einer Mischung aus groben α- und feinen κ-Al_2O_3-Körnchen in der Beschichtung führte.

[0030] Beschichtete Schneideinsätze aus A) und B) wurden allesamt mit 104 μm (Maschenzahl 150) Al_2O_3-Pulver naßgestrahlt, um die Beschichtungsoberfläche zu glätten.

[0031] Die Schneideinsätze wurden dann in einem Plandrehvorgang in Kugelgraphitgrauguß (AISI 60-40-18, DIN GGG40) hinsichtlich Abplatzen an Kantenlinien und Spanflächen getestet. Die Form des maschinell bearbeiteten Werkstücks war so, daß die Schneidkante während jeder Umdrehung zweimal abgesetzt wurde.

Schneiddaten:

Geschwindigkeit = 150 m/Min.
Schnittiefe = 2,0 mm und
Vorschub = 0,1 mm/U.

[0032] Die Einsätze wurden für einen Schnitt über die Oberfläche des Werkstücks bewegt.

[0033] Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle als Prozentanteil der Kantenlinien im Schnitt, der Abplatzen erzielte, sowie als Spanflächenbereich, der Abplatzen unterworfen war, im Verhältnis zur gesamten Kontaktfläche zwischen der Spanfläche und dem Werkstückspan angegeben.

		Abplatzen (%) Kantenlinie	Spanfläche
A)	Einzelphasen-/texturiertes α-Al_2O_3 α +	5	6 (gem. d. Erfindung)
B)	κ-Al_2O_3	90	86

Beispiel 2

[0034] Die Schneideinsätze aus A) und B) wurden ebenfalls in einem Plandrehvorgang in einem legierten Stahl (AISI 1518, W-Nr. 1,0580) hinsichtlich Abplatzen der Kantenlinie getestet. Die Form des maschinell bearbeiteten Werkstücks war so, daß die Schneidkante während jeder Umdrehung dreimal abgesetzt wurde.

Schneiddaten:

Geschwindigkeit = 130–220 m/Min.
Schnittiefe = 2 mm und
Vorschub = 0,2 mm/U.

[0035] Die Einsätze wurden für einen Schnitt über die Oberfläche des Werkstücks bewegt.

[0036] Das untenstehende Ergebnis ist als Prozentanteil der Kantenlinie im Schnitt, der Abplatzen erzielte, ausgedrückt.

		Abplatzen (%) Kantenlinie
D)	Einzelphasen-/texturiertes α-Al_2O_3	0 (gemäß der Erfindung)
E)	α + κ-Al_2O_3	28

Patentansprüche

1. Schneidwerkzeugeinsatz aus Hartmetall, Carbonitrid auf Titanbasis oder Keramik, welcher zumindest teilweise mit hitzebeständigen Schichten überzogen ist, von denen wenigstens eine Schicht Aluminiumoxid ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Aluminiumoxidschicht eine Dicke von d = 0,5 bis 25 µm mit einer mittleren Korngröße (s) von
0,5 µm < s < 1 µm für 0,5 µm < d < 2,5 µm
0,5 µm < s < 4µm für 2,5 µm < d < 25 µm
hat und aus einphasiger α-Struktur besteht, die in der (104)-Richtung mit einem Texturkoeffizienten größer als 2,5, besonders bevorzugt größer als 3,0 texturiert ist, wobei der Texturkoeffizient wie folgt definiert ist:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \left\{ \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \right\}^{-1}$$

worin

I(hkl) = gemessene Intensität der (hkl)-Reflexion,
I_0(hkl) = Standardintensität der ASTM-Standard-Pulverbeugungsdaten,
n = Anzahl der in der Berechnung verwendeten Reflexionen,
(hkl)-Reflexionen sind: (012), (104), (110), (113), (024), (116),
wobei die Aluminiumoxidschicht eine als äußerste Schicht freiliegende Schicht in Berührung mit einer TiC_xN_y-O_z-Schicht ist und eine Oberflächenrauheit (Ra) von weniger als 0,3 µm über eine Meßstrecke von 0,25 mm hat.

2. Einsatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die $TiC_xN_yO_z$-Schicht die innerste Schicht des Überzuges ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

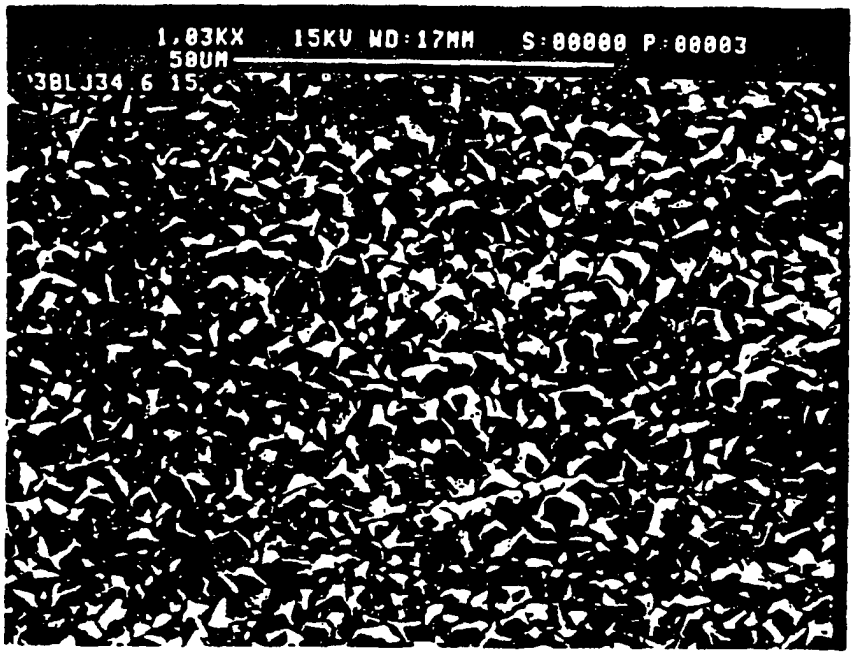

Fig. 1