

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85109800.4

51 Int. Cl.⁴: **C 23 C 28/04**
C 23 C 14/00

22 Anmeldetag: 05.08.85

Ein Antrag nach Regel 88 auf Berichtigung der Fig. 3 liegt vor.

30 Priorität: 11.04.85 DE 3512986

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.10.86 Patentblatt 86/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT FR GB SE

71 Anmelder: **Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH**
Weberstrasse 5
D-7500 Karlsruhe 1(DE)

72 Erfinder: **Holleck, Helmut, Dr.**
Im Eichbäumle 27
D-7500 Karlsruhe-Waldstadt(DE)

54 **Viellagige, hochverschleißfest Hartstoffschuttschicht für metallische, stark beanspruchte Oberflächen oder Substrate.**

57 Die Erfindung betrifft viellagige, hochverschleißfeste, aus unterschiedlichen Hartstoff-Phasen bestehende Hartstoff-Schutzschicht für metallische, stark beanspruchte Oberflächen oder andere Substrate, bei welcher die Dicke der Gesamtschutzschicht im Bereich von 0,1 bis 10 µm liegt, und ein Verfahren zur deren Herstellung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verschleißschutzschichten mit verbesserter Haftung, Zähigkeit und verschleißfestigkeit vorzustellen. Es sollen Oberflächen oder Substrate von Stoffen mit sehr unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten, wie beispielsweise Molybdän oder ein Hartmetall oder Schnellarbeitsstahl beschichtet werden können ohne wesentliche Einschränkung der gewünschten Schutzschicht-Eigenschaften. Die Aufgabe wird gelöst durch Hartstoff-Schutzschichten, gekennzeichnet durch

- a) sowohl auf der metallischen Oberfläche als auch untereinander fest haftende Einzelschichten oder -lagen oder feinstdisperse Hartstoff-Teilchen-Gemische mit Einzelschichtdicken oder Teilchengrößen im Bereich von 0,5 nm bis 40 nm,
- b) durch eine Summenzahl der Einzelschichten oder einen Anteil innerer Phasengrenzen zwischen 100 und 20 000, im Falle 0,5 nm dicker Einzelschichten oder Teilchengrößen, und
- c) durch in bezug auf das Kristall-Gitter kohärente oder teilkohärente Phasen-Grenzen.

Viellagige, hochverschleißfeste Hartstoff-Schutzschicht für metallische, stark beanspruchte Oberflächen oder Substrate.

- Die Erfindung betrifft viellagige, hochverschleißfeste,
5 aus unterschiedlichen Hartstoff-Phasen bestehende Hartstoff-Schutzschicht für metallische, stark beanspruchte Oberflächen oder andere Substrate, bei welcher die Dicke der Gesamtschutzschicht im Bereich von 0,1 bis 10 μm liegt.
- 10 Hartstoff-Schutzschichten in Form von Einfach- oder Mehrfachsichten, hergestellt in CVD- (Chemical Vapor Deposition) oder PVD-Verfahren (Physical Vapor Deposition) auf Stählen oder Hartmetallen stellen eine der wesentlichen Fortschritte dar im Hinblick auf
15 eine Erhöhung der Verschleißfestigkeit und damit Standzeit von Schneidwerkstoffen oder Verschleißteilen. Die Hartstoffschicht verleiht dabei dem zähen Substrat einen Verschleißschutz durch Erhöhung des Abrasionswiderstandes der Oberfläche, durch Er-
20 niedrigung der Reibung und damit der Temperatur sowie durch Verminderung der Diffusion und Adhäsion zwischen Werkstoff und Werkstück (bzw. Span).

Die Problematik des zusammengesetzten Werkstoffes
25 liegt in der oftmals ungenügenden Haftung zwischen Grundwerkstoff und Schicht, der mangelnden Zähigkeit der Schicht sowie der mangelnden Wechselfestigkeit. Man hat versucht, diese Problematik durch Mehrfachsichten zu lösen, hat wesentliche Verbesserungen

- 2 -

gegenüber Einfachschichten erreicht, die Schwachstellen des Systems Substrat-Schicht aber nicht gänzlich eliminieren können.

- 5 Mehrlagige Hartstoff-Beschichtungen von Hartmetallen wurden z.B.-in der Zeitschrift für Metallkunde, Band 75, Heft 11 (November 1984), Seiten 874 bis 880, beschrieben. Beispielsweise wurde eine zehnlagige Schutzschicht, bei welcher angrenzend an das Hartmetall eine TiC-, darüber eine
- 10 Ti(C,N)-Schicht und darüber eine Schichtfolge aus vier Zwischenschichten und vier Keramiksichten auf der Basis von Al_2O_3 verwendet wurden, erwähnt. An anderer Stelle dieser Veröffentlichung wurden ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ dicke, mehrlagige Schichten auf der Basis von Titancarbid, Titancarbonitrid
- 15 und Titanitrid erwähnt. Für ausgewählte Beschichtungs-temperaturen von unter 773 K wurden Verfahren der Physical Vapor Deposition (PVD), darunter das reaktive Kathodenzerstäuben (Sputtern) bei Drücken von $\leq 10^{-2}$ mbar, mit N_2 oder Ar eingestellt, für brauchbar befunden.
- 20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verschleißschutzschichten mit verbesserter Haftung, Zähigkeit und Verschleißfestigkeit vorzustellen und ein Verfahren zu deren Herstellung zu schaffen. Es sollen Oberflächen oder
- 25 Substrate von Stoffen mit sehr unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten, wie beispielsweise Molybdän mit einem sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizient, oder ein Hartmetall mit einem mittleren Ausdehnungskoeffizienten oder Schnellarbeitsstahl mit einem hohen Ausdehnungs-

- 3 -

koeffizienten beschichtet werden können ohne wesentliche Einschränkung der gewünschten Schutzschicht-Eigenschaften.

- 5 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine viel-
lagige, hochverschleißfeste, aus unterschiedlichen Hart-
stoff-Phasen bestehende Hartstoff-Schutzschicht für
metallische, stark beanspruchte Oberflächen oder Sub-
strate, bei welcher die Dicke der Gesamtschutzschicht
10 im Bereich von 0,1 bis 10 μm liegt, gekennzeichnet
durch
- a) sowohl auf der metallischen Oberfläche als auch unter-
einander fest haftende Einzelschichten oder- lagen
15 oder feinstdisperse Hartstoff-Teilchen-Gemische mit
Einzelschichtdicken oder Teilchengrößen im Bereich
von 0,5 nm bis 40 nm,
- b) durch eine Summenzahl der Einzelschichten oder einen
20 Anteil innerer Phasengrenzen zwischen 100 und 20 000,
im Falle 0,5 nm dicker Einzelschichten oder Teilchen-
größen, und
- c) durch in bezug auf das Kristall-Gitter kohärente oder
25 teilkohärente Phasen-Grenzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung viel-
lagiger, hochverschleißfester, aus unterschiedlichen
Hartstoff-Phasen bestehenden Hartstoff-Schutzschichten .
30 nach Anspruch 1, bei welchem die Einzelschichten oder
-lagen oder die Hartstoff-Teilchen durch
Kathodenzerstäubung oder eine andere Physical Vapor
Deposition-Methode auf die metallische Oberfläche

- 4 -

oder auf das Substrat aufgebracht werden, ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtenden Oberflächen während des gesamten Beschichtungsvorganges relativ zu mindestens zwei Zerstäubungskathoden unterschiedlichen Hartstoffmaterials bewegt werden.

Eine andere Version des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Beschichtung der Oberfläche oder des Substrats mit Hilfe einer Kathode, bestehend aus mindestens zwei miteinander kohärente oder teilkohärente Phasengrenzen bildenden Hartstoffen, durchgeführt wird.

Für beide Versionen des erfindungsgemäßen Verfahrens können Kathoden aus TiC und TiB₂ oder TiN und TiB₂ oder TiC und TiN und TiB₂ verwendet werden.

Außerdem können Kathoden-Kombinationen aus TiB₂-WC oder TiB₂-Ti(C,N) oder TiB₂-(Ti,V)C oder TiB₂-(Ti,W)C oder (Ti,V)B₂-(Ti,V)C oder (Ti,Nb)B₂-(Ti,Nb)C oder VB₂-TiN oder VB₂-WC oder HfB₂-TaC oder ZrB₂-TaC oder ZrB₂-NbC verwendet werden.

Die aufeinanderfolgenden Schichten bzw. das feinstdisperse Gemisch, beispielsweise der Phasen mit teilkohärenten TiC (111) - TiB₂ (0001) - Phasengrenzen sind durch den extrem hohen Anteil innerer Phasengrenzen mit definierter Versetzungsdichte weitgehend spannungsfrei, zäher, besser haftend auf dem Substrat und machen damit das Gesamtsystem verschleißfester als bei bisher üblichen Schutzschichten.

Wichtig ist hierbei die Abstimmung der Phasen, die die Schicht aufbauen in der Weise, daß Kohärenzbeziehungen zwischen Netzebenen der jeweiligen Verbin-

- 5 -

dungen möglich sind und diese während des Beschichtungsvorganges realisiert werden. Bei der Kombination TiC/TiB_2 sind dies die dichtest gepackten Ebenen (111) für TiC und (0001) für TiB_2 . Beim Sputtervorgang lassen sich diese Phasengrenzen wegen der günstigen Grenzflächenenergie leicht erhalten. Man läßt z.B. die zu beschichtenden Proben 5, 6, 7 gemäß Figur 1 auf einem Drehteller 1 mit oder ohne Heizung ständig unter zwei Kathoden, eine mit TiC 3, die andere mit TiB_2 4 bestückt, während des gesamten Beschichtungsvorganges rotieren. Durch Änderung der Tellerdrehgeschwindigkeit und der Sputterleistung läßt sich die Zusammensetzung und Mikrostruktur der Schicht gezielt einstellen. Man wählt bevorzugt Bedingungen, bei welchen die Phasenanteile von TiC und TiB_2 ähnlich sind, und die erzielte Gesamtschichtdicke 3 bis 5 μm beträgt. Die errechnete Teilchengröße (Einzelschichtdicke) liegt je nach Anwendungszweck zwischen 0,5 und 40 nm. Bei den kleineren "Teilchengrößen" lassen sich, wie Röntgenaufnahmen zeigen, die einzelnen Phasen nicht mehr trennen. Man beobachtet eine röntgenographische amorphe Mischschicht, die so stabil ist, daß auch eine Wärmezufuhr bis 1200°C keine Rekristallisation bewirkt. Bei einer Aufnahme der Bruchfläche einer sogenannten Simultanschicht, hergestellt mit Kathoden, bestehend aus beispielsweise TiB_2 und TiC gemäß Anspruch 2, erkennt man den gleichmäßigen Aufbau der Schicht ohne Stengelkristalle oder Inhomogenitäten und die gute Haftung. Diese gute Haftung wird auch dokumentiert durch den Vergleich der Ergebnisse, die mit Hilfe des sogenannten Scratchtests erhalten wurden. Dieser relative Haftfestigkeitstest belegt eindrucksvoll den Spannungsabbau in der feindispersen TiC/TiB_2 -Schicht im Vergleich zu den Einfachschichten von TiC und TiB_2 . Auch Härteeindrücke in eine TiC -Schicht einerseits und eine

- 6 -

feinstdisperse TiC/TiB₂-Schicht andererseits machen das unterschiedliche Zähigkeitsverhalten deutlich. Infolge der "Anpassungsfähigkeit" dieser relativ zähen Schicht können als Substrate Stoffe mit sehr unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten gewählt werden.

Verschleißtests wurden durchgeführt, entsprechend Figur 2, mit Schneidplättchen aus Schnellarbeitsstahl, unbeschichtet (Kurve 11), TiC; TiB₂- und simultan TiC/TiB₂-beschichtet (Kurven 12 bis 14). Die Simultan-TiC/TiB₂-Schicht hatte eine rechnerisch ermittelte TiC- bzw. TiB₂-Einzelschichtdicke von 2.5 nm und eine Gesamtschichtdicke von 2.9 µm, d.h. theoretisch in der Schicht senkrecht zur Substratoberfläche über 10³ teilkohärente TiC/TiB₂-Grenzflächen.

Obwohl Drehbedingungen, Schneidplättchengometrie und Beschichtungsvorgang nicht optimiert wurden, ergibt sich, wie Figur 2 dokumentiert, eine etwa verdoppelte Standzeit der mit einer feinstdispersen TiC/TiB₂-Schicht versehenen Schneidplatte im Vergleich mit den einfach beschichteten 12 bzw. 13.

Eine theoretische Betrachtung der Struktur- und Kohärenzbeziehungen der Hartstoffverbindungen ergibt eine noch bessere Anpassung der Grenzflächen, z.B. bei Erzeugung einer feinstdispersen Ti(C,N)/TiB₂-Schicht. Dies verdeutlicht Figur 3, in welcher die in der Schicht erhaltenen Grenzflächen schematisch dargestellt sind.

Hierbei bedeuten A, D, E dicht gepackte Ti-Ebenen, bei D und E liegen die Atomzentren nicht in der Papierebene.

- 7 -

B sind die Borebenen, C die Kohlenstoffebenen bzw. N die Stickstoffebenen im Falle von TiN. Die ausgefüllten und nicht ausgefüllten Kreise sind die Ti-Atome. Die gestrichelte Linie stellt eine Phasengrenze dar.

5

Ausführungsbeispiele:

1. Schneidplatten aus Schnellarbeitsstahl oder Hartmetall wurden fein poliert (Diamantpaste 3 μm), im Ultraschallbad 5 min und mit reinem Alkohol gereinigt und anschließend auf den Substratteller einer Sputteranlage entweder eben oder 45° gekantet (Schneidecke nach oben) gelegt. Der Kessel wurde bis auf 2×10^{-6} mbar evakuiert und anschließend mit hochreinem Argon bis zu einem Druck von 2.0×10^{-2} mbar aufgefüllt. Die Proben wurden 10 min mit einer Leistung von 1000 Watt HF geätzt. Der Argondruck wurde dann auf 1.3×10^{-2} abgesenkt, die Kathode anschließend 1 min mit einer Leistung von 1250 bzw. 800 Watt gereinigt (Sputtern auf die Blende). Der Substratteller wurde mit 1.6 Umdrehungen/Minute gedreht. Von der TiB_2 -Kathode wurde mit einer Leistung von 1250 Watt, von TiC-Kathode mit 800 Watt, 5 Stunden gesputtert. Es ergab sich eine homogene 4.1 μm dicke Schicht. Dies entspricht bei einer Einzelschichtdicke von 4.4 nm etwa 10^3 TiC/ TiB_2 Grenzflächen.
2. Gleiche Vorbereitungen wie bei Beispiel 1, Ätzen 10 min mit 500 Watt, Arbeitsdruck 1.2×10^{-2} mbar Argon, TiB_2 Sputterleistung 650 Watt, TiC Sputterleistung 500 Watt, Zeit 15 h. Schichtdicke 7 μm , Einzelschichtdicke 2.3 nm, $\sim 3 \times 10^3$ TiC/ TiB_2 Grenzflächen.

Kernforschungszentrum
Karlsruhe GmbH
ANR 1 002 597

- 1 -

Karlsruhe, 30.07.1985
PLA 8516 Gl/hr

Patentansprüche:

1. Viellagige, hochverschleißfeste, aus unterschiedlichen
Hartstoff-Phasen bestehende Hartstoff-Schutzschicht für
5 metallische, stark beanspruchte Oberflächen oder andere Sub-
strate, bei welcher die Dicke der Gesamtschutzschicht
im Bereich von 0,1 bis 10 μm liegt,
gekennzeichnet durch
 - 10 a) sowohl auf der metallischen Oberfläche als auch unter-
einander fest haftende Einzelschichten oder -lagen
oder feinstdisperse Hartstoff-Teilchen-Gemische
mit Einzelschichtdicken oder Teilchengrößen im
Bereich von 0,5 nm bis 40 nm,
15 b) durch eine Summenzahl der Einzelschichten oder einen
Anteil innerer Phasengrenzen zwischen 100 und 20 000,
im Falle 0,5 nm dicker Einzelschichten oder Teilchen-
größen, und
20 c) durch in bezug auf das Kristall-Gitter kohärente oder
teilkohärente Phasen-Grenzen.
2. Verfahren zur Herstellung viellagiger, hochverschleiß-
25 fester, aus unterschiedlichen Hartstoff-Phasen bestehenden
Hartstoff-Schutzschichten nach Anspruch 1, bei welchem
die Einzelschichten oder -lagen oder die Hartstoff-
Teilchen durch Kathodenzerstäubung oder eine
andere Physical Vapor Deposition-Methode auf

- 2 -

- die metallische Oberfläche oder auf das Substrat
aufgebracht werden,
dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtenden Ober-
flächen während des gesamten Beschichtungsvorganges
5 relativ zu mindestens zwei Zerstäubungskathoden unter-
schiedlichen Hartstoffmaterials bewegt werden.
3. Verfahren zur Herstellung viellagiger, hochverschleiß-
fester, aus unterschiedlichen Hartstoff-Phasen be-
10 stehenden Hartstoff-Schutzschichten nach Anspruch 1,
bei welchem die Einzelschichten oder -lagen oder die
Hartstoff-Teilchen durch Kathodenzerstäubung
oder eine andere Physical Vapor Deposition-Methode auf
die metallische Oberfläche oder auf das Substrat aufgebracht werden,
15 dadurch gekennzeichnet, daß
die Beschichtung der Oberfläche oder des Substrats mit
Hilfe einer Kathode, bestehend aus mindestens zwei
miteinander kohärente oder teilkohärente Phasengrenzen
bildenden Hartstoffen, durchgeführt wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
Kathoden aus TiC und TiB_2 oder TiN und TiB_2 oder
 TiC und TiN und TiB_2 verwendet werden.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß Kathoden-Kombinationen
aus $\text{TiB}_2\text{-WC}$ oder $\text{TiB}_2\text{-Ti(C,N)}$ oder $\text{TiB}_2\text{-(Ti,V)C}$ oder
 $\text{TiB}_2\text{-(Ti,W)C}$ oder $\text{(Ti,V)B}_2\text{-(Ti,V)C}$ oder $\text{(Ti,Nb)B}_2\text{-(Ti,Nb)C}$
30 oder $\text{VB}_2\text{-TiN}$ oder $\text{VB}_2\text{-WC}$ oder $\text{HfB}_2\text{-TaC}$ oder $\text{ZrB}_2\text{-TaC}$
oder $\text{ZrB}_2\text{-NbC}$ verwendet werden.

Fig. 1

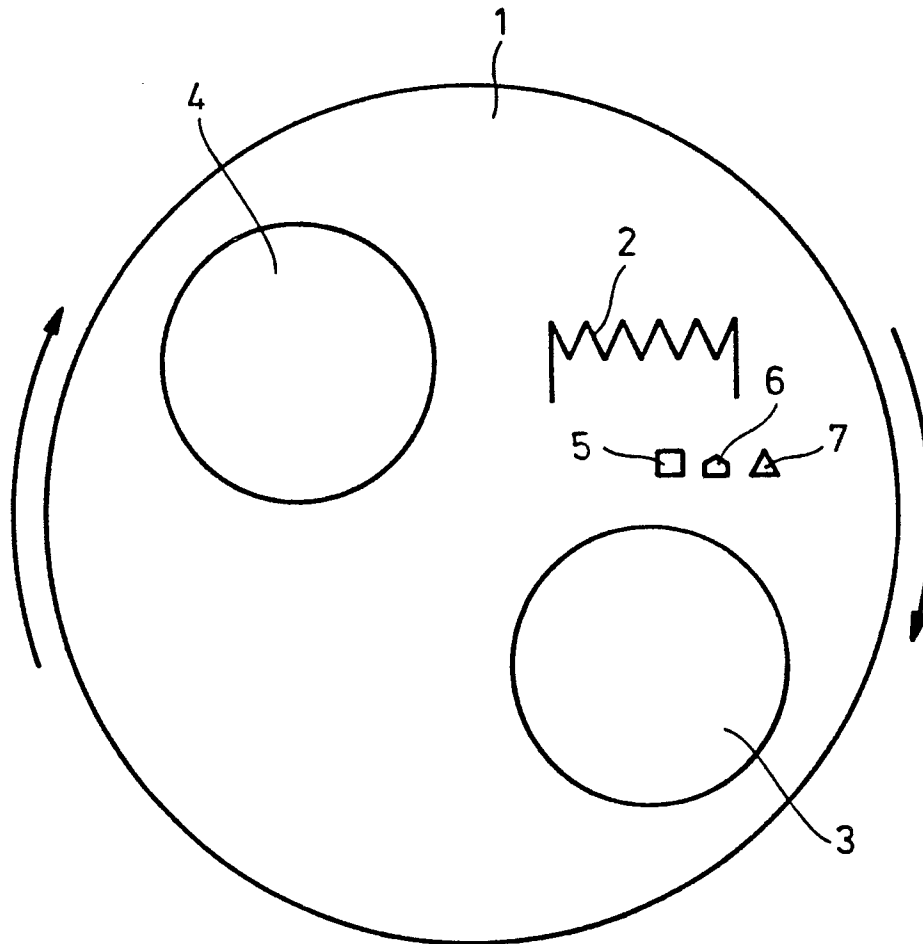
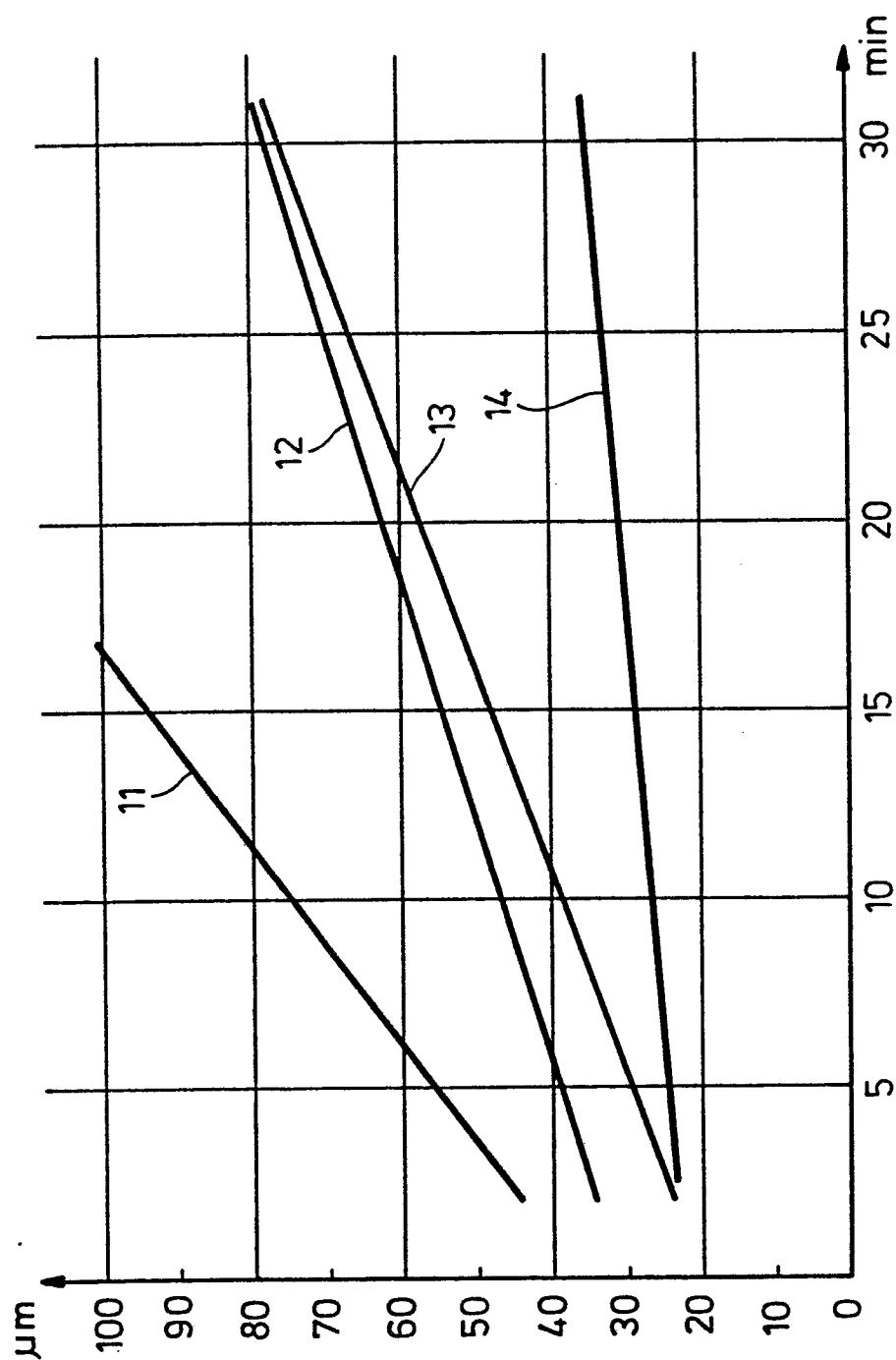


Fig. 2



3/3

0197185

Fig. 3

