



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 612 295 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**04.01.2006 Patentblatt 2006/01**

(51) Int Cl.:  
**C23C 28/00** (2006.01) **C23C 28/04** (2006.01)  
**C23C 18/12** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05012216.7**

(22) Anmeldetag: **07.06.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL BA HR LV MK YU**

(72) Erfinder:  
• **Der Erfinder hat auf seine Nennung verzichtet.**

(30) Priorität: **07.06.2004 DE 102004027718**

(74) Vertreter: **Liedtke, Klaus  
Liedtke & Partner  
Patentanwälte  
Elisabethstrasse 10  
99096 Erfurt (DE)**

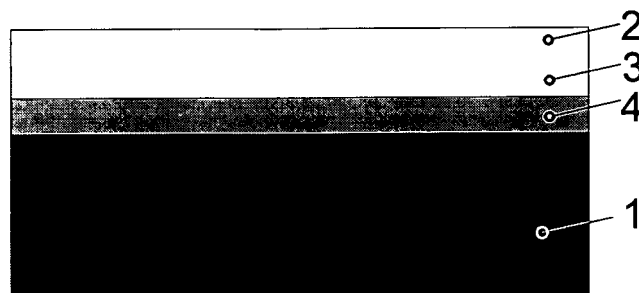
(71) Anmelder: **Fachhochschule Schmalkalden  
98574 Schmalkalden (DE)**

### (54) **Beschichtetes Metallsubstrat und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Metallsubstrat, insbesondere aus Hartmetall, mit einer Verschleißschicht, welche Druckeigenspannungen aufweist und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein beschichtetes Metallsubstrat und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, bei dem die Schicht nach der Herstellung Druckspannungen und eine hohe Haftfestigkeit aufweist.

Erfindungsgemäß gelingt die Lösung der Aufgabe dadurch, dass die Verschleißschicht gradientenartig Elemente aus dem Substrat oder aus einer Zwischenschicht enthält, mit denen die Druckeigenspannungen während der Schichtherstellung mit einem nasschemischen Verfahren direkt in der Verschleißschicht einstellbar sind und die gradientenartig angeordneten Elemente während der Schichtherstellung mit einem nasschemischen Verfahren und einem Brennprozess einstellbar eingebracht werden.



*Fig. 1*

**EP 1 612 295 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Metallsubstrat mit einer Verschleißschicht, welche Druckeigen-  
spannungen aufweist und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

**[0002]** Hartstoffschichten werden zur Verminderung des Verschleißes, insbesondere bei Werkzeugen zur Erhöhung der Standzeiten aufgebracht.

**[0003]** Bei beschichteten Hartmetallsubstraten stehen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Verschleißschutzschicht- und Substratwerkstoff die Funktionsschichten häufig unter Zugeigen-  
spannungen. Mit Zunahme der Zugspannungen vermindert sich die beabsichtigte Erhöhung der Verschleißbeständigkeit. Häufig führen zu hohe Zugeigen-  
spannungen sogar zum Ablösen der Schichten vom Substrat. Dies trifft auch auf die Werkstoffpaarung Hartmetallsubstrat/oxidkeramische Schicht, insbesondere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zu.

**[0004]** Die Hartstoffschichten werden mit klassischen Verfahren des PVD (physical vapour deposition) bzw. des CVD (chemical vapour deposition) auf das Substrat aufgebracht. Dabei ist nachteilig, dass insbesondere bei der Kombination Hartmetallsubstrat/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht Zugeigen-  
spannungen auftreten.

**[0005]** Mit verschiedenen im Stand der Technik bekannten Verfahren wurde versucht, den Auswirkungen dieser Spannungen entgegenzuwirken.

**[0006]** Nach DE 101 15 390 A1 ist ein beschichtetes Schneidwerkzeug mit hoher Abriebfestigkeit für das hochtourige Schneiden von Stahl bekannt, das ein hartes gesintertes Substrat und eine harte Beschichtung aufweist, die auf der Oberfläche des Substrates aufgetragen wird. Dabei weist die harte Beschichtung eine Schicht aus hartem Material als innere Schicht mit einer mittleren Dicke zwischen  $0,1 \mu\text{m}$  und  $10 \mu\text{m}$  und eine durch physikalische Verdampfung aufgetragene remanente Druckspannung auf, sowie eine Aluminiumoxidschicht als äußere Schicht mit einer Dicke zwischen  $0,1 \mu\text{m}$  und  $5 \mu\text{m}$  enthält, welche durch chemische Verdampfung bei mittleren Temperaturen aufgetragen wird.

**[0007]** Ferner ist in DE 34 43 329 A1 ein Verfahren zur Herstellung korrosionsbeständiger Verschleißschutzschichten mit Chrom-Endschicht angegeben, die aus einer 5 bis  $30 \mu\text{m}$  dicken Nickelzwichenschicht und einer 10 bis  $40 \mu\text{m}$  dicken Chrom-Endschicht bestehen, wobei auf den Trägerwerkstoff die Nickelzwichenschicht so aufgebracht wird, dass sie unter einer Druckeigen-  
spannung von 20 bis 60 MPa steht und anschließend die Chrom-Endschicht in bekannter Weise aufgebracht wird.

**[0008]** Die Druckspannungen werden bei diesen beiden Verfahren allerdings in einer Zwischenschicht und nicht in der eigentlichen Funktionsschicht, nämlich der Verschleißschutzschicht erzeugt.

**[0009]** In DE 101 23 554 A1 ist die Erzeugung der Druckspannungen durch nachträgliche Strahlbehandlung beschrieben. Dieses Verfahren dient zur Erhöhung der Druckeigen-  
spannung oder zur Erniedrigung der

Zugeigen-  
spannung einer äußeren oder einer äußersten, mittels CVD, PCVD oder PVD auf einem Hartmetall-, Cermet-, oder Keramiks substratkörper aufgetragenen Hartstoffschicht, bei dem der beschichtete Substratkörper nach der Beschichtung einer Trockenstrahlbehandlung unter Verwendung eines körnigen Strahlmittels unterzogen wird. Das Strahlmittel weist hierbei einen maximalen Durchmesser von  $150 \mu\text{m}$ , vorzugsweise von maximal  $100 \mu\text{m}$ , auf.

**[0010]** Die Hartstoffschichten zur Verminderung des Verschleißes, damit zur Erhöhung der Standzeiten insbesondere von Werkzeugen, werden mit klassischen Verfahren des PVD (physical vapour deposition) bzw. des CVD (chemical vapour deposition) auf das Substrat aufgebracht.

**[0011]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein beschichtetes Metallsubstrat und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, bei dem die Druckspannungen und eine hohe Haftfestigkeit aufweist.

**[0012]** Erfindungsgemäß wird die Aufgabe mit einem Substrat, welches die in Anspruch 1 angegebenen Merkmale und mit einem Verfahren, welches die in Anspruch 14 angegebenen Merkmale aufweist, gelöst.

**[0013]** Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

**[0014]** Das erfindungsgemäße Verfahren verwendet zur Herstellung von oxidkeramischen Hartstoffschichten nasschemische Verfahrensschritte, beispielsweise die Sol-Gel-Technologie. Vorzugsweise werden Hartstoffschichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erzeugt. Durch Tauchen, Sprühen oder andere geeignete Methoden wird eine Vorstufe des Oxides in Form von Sol oder Gel auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wird das Sol oder das Gel durch einen zweistufigen Brennprozess in die gewünschte Hartstoffmodifikation umgewandelt.

Es hat sich herausgestellt, dass die Schicht dann über eine gute Haftfestigkeit verfügt, wenn entweder das Substrat oder eine zusätzlich aufgebrachte Zwischenschicht über geeignete Elemente verfügt, die in die Verschleißschicht eindiffundieren. Gleichzeitig bewirken diese Elemente die Erzeugung von Druckeigen-  
spannungen in der Funktionsschicht.

Über die Zeitdauer des Brennprozesses ist die absolute Höhe der Spannungen bis in einen bestimmten Bereich wählbar. Eine nachträgliche Behandlung der Schicht ist nicht notwendig. Auch ist nicht das Aufbringen einer Zwischenschicht mit Druckeigen-  
spannungen notwendig.

**[0015]** Die Erfindung zeichnet sich durch eine Reihe von Vorteilen aus. Hierzu zählen insbesondere:

1. Wegen der Reinheit der Ausgangssubstanzen, die für das Verfahren eingesetzt werden, ist die Schicht chemisch an allen Stellen des Substrates hochrein an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , so dass eine hochqualitative Oxidkeramik entsteht.

2. Die Zusammensetzung der Schicht ist in Bereichen über den thermischen Prozess steuerbar (Ver-

hältnis von  $\alpha/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), während dies beim CVD-Verfahren nur über chemische Beimengungen möglich ist.

3. Verfahren ist einfach und bedarf außer einem Schutzgas- bzw. Vakuumofen keiner teuren Anlagen. Es kann daher auch von kleineren Unternehmen zur Beschichtung verwendet werden.

4. Im Gegensatz zu CVD- und PVD-Verfahren können auch große Oberflächen beschichtet werden.

5. Während die Beschichtung von inneren Oberflächen für die klassischen Verfahren an das Verhältnis von Durchmesser zu Tiefe gebunden ist, sind infolge des nasschemischen Verfahrens auch kleinste Bohrungen mit großer Länge beschichtbar.

6. Die Schicht ist nicht texturiert und besitzt keine säulenartige Kristallstruktur

7. Mit dem Beschichtungszyklus können gleichzeitig Werkzeugstähle gehärtet werden. Ist das Sol auf bereits gehärteten und/oder angelassenen Stählen aufgebracht, wird eine partielle Wärmebehandlung der Schicht beispielsweise mit einem Laserstrahl notwendig.

**[0016]** Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

**[0017]** In der zugehörigen Zeichnung zeigen:

Figur 1 einen Schnitt durch eine beschichtete Anordnung mit einer zusätzlichen Zwischenschicht und

Figur 2 einen Schnitt durch eine beschichtete Anordnung ohne Zwischenschicht,

**[0018]** Das Beispiel beschreibt ein Metallsubstrat 1 aus Hartmetall, das mit einem Schichtwerkstoff aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  versehen wird. Diese Schichtsubstanz zeichnet sich durch hohe Härte und durch eine gegenüber Schichtwerkstoffen mit hohem metallischen Bindungsanteil relativ geringe Wärmeleitfähigkeit aus. Diese Eigenschaften sind sehr vorteilhaft für Beschichtungen, welche für die Hochgeschwindigkeitsbearbeitung bestimmt sind.

Die Abscheidung derartiger Substanzen mit konventionellen Beschichtungsverfahren, beispielsweise durch CVD- oder PVD-Verfahren, gestaltet sich kompliziert. Im Beispiel wird als Metallsubstrat 1 ein Vollhartmetallwerkzeug verwendet. Die Schichtdicke soll beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 2,0  $\mu\text{m}$  liegen.

**[0019]** Über den direkten Sol-Gel-Prozess sind diese Dicken nur über eine Mehrfachbeschichtung erreichbar. Dabei wird aus Precursorlösungen das flüssige Sol, die Ausgangssubstanz, hergestellt. Über den Prozess der Hydrolyse entsteht ein Gel, das durch eine anschließenden

de mehrstufige Wärmebehandlung in eine Oxidkeramik umgewandelt wird.

**[0020]** Der Ausgangsstoff zur Schichtherstellung kann aber auch durch ein über den Sol-Gel-Prozess hergestelltes Produkt redispergiert werden.

Als vorteilhaft hat sich das Ausgangsprodukt Disperal P2 zur Beschichtung erwiesen. Als Ansatz sowohl für die spray- als auch für die dip-coating-Technik werden für eine Einzelschichtdicke im Bereich zwischen 0,5 und 2,0  $\mu\text{m}$  1,75 g Disperal in 10ml Wasser redispergiert.

Zur Herstellung einer oxidkeramischen Schicht ist es notwendig, das Metallsubstrat 1 mit dem flüssigen Sol zu benetzen. Dieser Vorgang kann mit allen bekannten Verfahren zum Beschichten aus dem flüssigen Zustand erfolgen. Zum Besprühen komplexer Formen ist das spray-coating-Verfahren vorteilhaft.

**[0021]** Da das Hartmetallsubstrat 1 nicht über Elemente verfügt, mit denen sich Druckspannungen einstellen lassen, werden die Hartmetalloberflächen vor der Beschichtung mit dem Sol mit einer zusätzlichen Zwischenschicht aus Titan überzogen. Im beschriebenen Beispiel wurde eine PVD-Beschichtung durchgeführt. Um die Stützwirkung des Metallsubstrates 1 möglichst wenig zu schwächen, sollte die Dicke der Zwischenschicht nicht mehr als 0,1  $\mu\text{m}$  betragen.

Das Titan verteilt sich gradientenartig von der Grenzfläche, an der sich Zwischenschicht 4 und Verschleißschutzschicht 2 berühren, in die Verschleißschutzschicht 2 hinein und bildet einen Elementegradient 3.

**[0022]** Nach dem Aufbringen der Ausgangssubstanz schließt sich eine thermische Behandlung an. Hierzu erfolgt ein Trocknen bei 100°C, ein Kalzinieren bei 500°C sowie das Brennen der Schichtsubstanz bei 1000°C zur Einstellung einer Schicht aus einer  $\gamma$ -Phase, welche Anteile der Korundphase enthält. Gleichzeitig bewirkt der Brennprozess die Anbindung an das Metallsubstrat 1.

**[0023]** Über die Randbedingungen des Gesamtprozesses kann Einfluss auf die Eigenschaften der Verschleißschutzschicht 2 und des aus Verschleißschutzschicht 2 und Metallsubstrat 1 gebildeten Verbundes genommen werden.

Bei der Beschichtung von Hartmetallen wird über die Wahl der Elemente der Zwischenschicht 4 und über die thermische Behandlung bereits während der Schichtherstellung der Druckspannungszustand in der Verschleißschutzschicht 2 über einen athermischen Spannungsanteil eingestellt. Eine nachträgliche Behandlung, beispielsweise das Strahlen der Oberfläche, ist nicht erforderlich.

**[0024]** Die Korundschicht ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ist die Modifikation des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der höchsten Härte. Jedoch besitzt Korund auch eine enorme Sprödigkeit. Durch Absenkung der eigentlichen Brenntemperatur kann vorteilhaft ein Gradient von  $\alpha/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in der Verschleißschutzschicht 2 eingestellt werden. Die Standzeit dieser Schichten erhöht sich wesentlich gegenüber Schichten mit einer reinen Korundphase. Dieser Phasengradient ist auch beein-

flussbar durch die Schichtdicke bzw. über die Anzahl von Einzelbeschichtungen bei Mehrfachschichten.

**[0025]** Die keramischen Schichten sind meist nanokristallin und weisen keine Fasertexturen auf.

Die Haftfestigkeit dieser Schichten ist hoch. Die Schichten sind reproduzierbar sicher herstellbar. Wegen der hohen Reinheit der Ausgangssubstanzen besitzen die Schichten gleiche Eigenschaften in allen Schichtbereichen.

#### BEZUGSZEICHENLISTE

#### **[0026]**

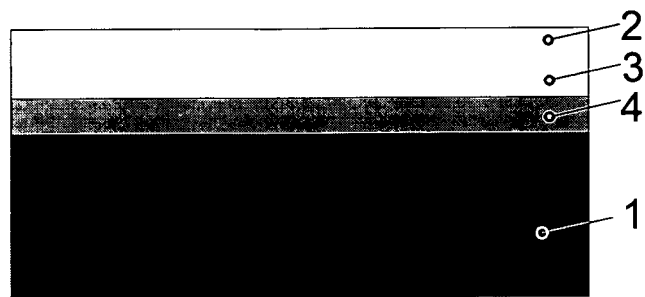
- 1 Metallsubstrat
- 2 Verschleißschicht
- 3 Elementgradient
- 4 Zwischenschicht

#### **Patentansprüche**

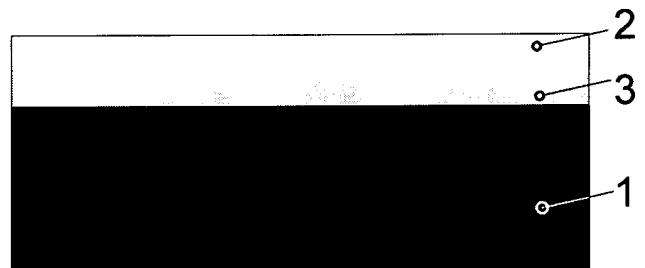
1. Beschichtetes Metallsubstrat (1) mit einer Verschleißschicht (2), welche Druckeigenschaften aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschleißschicht (2) gradientenartig Elemente (3) aus dem Substrat (1) oder aus einer Zwischenschicht (4) enthält, mit denen die Druckeigenschaften während der Schichtherstellung mit einem nasschemischen Verfahren und einem Brennpiegelprozess direkt in der Verschleißschicht erzeugt wurden.
2. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallsubstrat (1) aus gehärtetem Stahl, vorzugsweise aus Werkzeugstahl besteht.
3. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallsubstrat (1) aus Hartmetall besteht.
4. Beschichtetes Metallsubstrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschleißschicht (2) aus einem oxidkeramischen Material besteht.
5. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschleißschicht (2) aus hochreinem nanokristallinen  $Al_2O_3$  besteht.
6. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschleißschicht (2) aus  $\alpha-Al_2O_3$  oder aus  $\gamma-Al_2O_3$  besteht.
7. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 6, **da-**

**durch gekennzeichnet, dass** die Verschleißschicht (2) aus einem Gradienten von  $\alpha-\gamma-Al_2O_3$  besteht.

8. Beschichtetes Metallsubstrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschleißschicht (2) auf einer dünnen Zwischenschicht (4) aufgebracht ist.
9. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht (4) eine Metallschicht, vorzugsweise eine Titanschicht ist.
10. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht (4) eine Sol-Gel-Schicht ist.
11. Beschichtetes Metallsubstrat nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht (4) eine Sol-Gel-Schicht ist, welche Metallteilchen enthält.
12. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Metallsubstrates nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf dem Metallsubstrat (1) eine Verschleißschicht (2) mit gradientenartig angeordneten Elementen (3) mit einem nasschemischen Verfahren und einem Brennpiegelprozess einstellbar eingebracht wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung einer Verschleißschicht (2) aus oxidkeramischen Hartstoffschichten ein Sol oder Gel auf das Metallsubstrat (1) aufgebracht und anschließend durch einen zweistufigen Brennpiegelprozess in eine Hartstoffmodifikation umgewandelt wird, wobei ein Eindiffundieren von Elementen des Metallsubstrates (1) oder einer Zwischenschicht (4) in die Verschleißschicht (2) erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch den Brennpiegelprozess in der Verschleißschicht (2) Druckspannungen erzeugt werden, deren Höhe durch die Zeitdauer des Brennpiegelprozesses und die Brenntemperatur bestimmt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine sich im Inneren des Metallsubstrates (1) befindende Oberfläche mit der Verschleißschicht (2) beschichtet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche die Fläche einer Bohrung ist, deren Durchmesser zwischen 0,1 und 6 mm, vorzugsweise zwischen 0,25 und 2 mm, beträgt.



*Fig. 1*



*Fig. 2*



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 188 369 A (RAYCHEM LIMITED) 23. Juli 1986 (1986-07-23) Ansprüche 1, 5, 8, 11, 13, 16; Seite 19, letzter Absatz bis Seite 21, erster Absatz; Seite 29, 3. Absatz -----	1-15	C23C28/00 C23C28/04 C23C18/12
X	US 6 235 402 B1 (SHOUP SHARA S ET AL) 22. Mai 2001 (2001-05-22) Ansprüche 1, 5; Spalte 2, Zeilen 15-21 -----	1-4,8-15	
X	US 6 077 344 A (SHOUP ET AL) 20. Juni 2000 (2000-06-20) Ansprüche 1, 5, 9 -----	1-4,8-15	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 016, Nr. 581 (C-1012), 21. Dezember 1992 (1992-12-21) & JP 04 232248 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 20. August 1992 (1992-08-20) * Zusammenfassung * -----	1-4,8-15	
			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>München</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>11. November 2005</b>	Prüfer <b>Ramos Flores, C</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 01 2216

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-11-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0188369	A	23-07-1986	CA 1295889 C DE 3666993 D1 JP 61165909 A	18-02-1992 21-12-1989 26-07-1986
-----				
US 6235402	B1	22-05-2001	KEINE	
-----				
US 6077344	A	20-06-2000	US 6270908 B1 US 6440211 B1	07-08-2001 27-08-2002
-----				
JP 04232248	A	20-08-1992	KEINE	
-----				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82