Zerspanwerkzeuge aus nanoskaligen Materialien und superharten Schichten zur Trocken-, Hart- und Gussbearbeitung

(NanoHM)

Laufzeit: 01.06.2008–31.12.2011

Gemeinsamer Ergebnisbericht des BMBF Verbundprojektes NanoHM

Werner Kölker (Projektkoordinator und Hrsg.)
CemeCon AG, Würselen

Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten der Projektpartner wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF)
im Förderschwerpunkt „Nano geht in die Produktion“
innerhalb des Rahmenkonzeptes „Forschung für die Produktion von morgen“ gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA-PFT) betreut.

GEFÖRDERT VOM
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Autoren (in alphabetischer Reihenfolge)

C. Hartmann, N. Stothard	**BMW Group, München**
S. Bolz, W. Kölker	**CemeCon AG, Würselen**
J. Hennicke, T. Kessel, H. Kessel	**FCT Systeme, Rauenstein**
V. Richter, R. Holke, J. Pötschke	**Fraunhofer IKTS, Dresden**
K. Bewilogua, M. Keunecke, C. Stein	**Fraunhofer IST, Braunschweig**
B. Caspers, I. Hünsche, C. Schnitter	**H.C. Starck, Goslar**
H. v.d.Berg, D. Kassel, K. Rödiger	**Kennametal, Essen**

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsangabe

1. Einleitung 3

2. Aufgabenstellung und Ziel des Forschungsvorhabens 4

3. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Projektes 6

4. Ergebnisse der Projekt-Arbeitsbereiche 12

4.1. Nanokristalline WC-Pulver und Hartmetalle 12

4.2. Nanokristalline Beschichtungen 44

4.3. Zerspanungswerkzeuge und deren Anwendung 100

5. Nutzen gemäß Verwertungsplan 115

1. Einleitung

Für die deutsche Wirtschaft spielen der Maschinenbau und die Werkzeugfertigung eine überragende Rolle. Der Anteil Deutschlands am Welthandel mit Präzisionswerkzeugen liegt bei mehr als 20%. Die Sicherung dieser Stellung erfordert ein schnelles Reagieren auf Veränderungen im Weltmarkt und ständige Innovationen. Ein wesentlicher Teil der Bearbeitungsoperationen und damit der notwendigen Entwicklungen entfällt auf die Zerspanung mit definierter Schneide (Fräsen, Drehen, Bohren). Bei der Bearbeitung metallischer Werkstoffe gibt es heute eindeutige Trends in Richtung

(i) Härtere Werkstück-Materialien (gehärtete Stähle) - Hartbearbeitung

(ii) Schwer zerspanbare Materialien (z.B. Nickelbasislegierungen)

(iii) Schnellerer Bearbeitung (höhere Schnittgeschwindigkeiten)

(iv) Trockenbearbeitung

Heute kommen vorwiegend Hartmetallwerkzeuge zum Einsatz, wobei bereits über 90% der Zerspanungswerkzeuge mit Hartstoffschichten wie TiN, TiCN, TiAlN und Al_2O_3 versehen sind. Der Anteil rundlaufender Hartmetallwerkzeuge zum Bohren und Fräsen (als Vollhartmetallwerkzeug oder als Wechselspitze auf einem Stahlschaft) steigt auf Kosten von Schnellstahl beständig an. Gleichzeitig weist der Umsatz an superharten Werkzeugen, vor allem aus massivem kubischem Bornitrid (cBN), zweistellige Zuwachsraten auf, da bei verschiedenen Dreh- und Fräsoperationen, die sich mit relativ einfachen Werkzeuggeometrien realisieren lassen, die heutigen Hartmetalle und Beschichtungen dem cBN unterlegen sind. Besonders erfolgreich erwies sich kubisches Bornitrid bei der Bearbeitung gehärteter Stähle, wo ein aufwendiger Arbeitschritt ersetzt werden kann („Drehen oder Fräsen statt Schleifen“) sowie in der Graugussbearbeitung. Doch auch hier setzen der hohe Preis, die Beschränkung auf einfache Geometrien und der oft unkontrollierbare Ausfall durch Bruch bei geringem Verschleiß der Produktivitätssteigerung in der Fertigung Grenzen. Das Bohren kleiner Durchmesser oder das Fräsen komplexer Geometrien bleibt beschichteten Hartmetallwerkzeugen mit der gegenüber cBN geringeren Zerspanleistung vorbehalten. Daher ist der Bedarf an leistungsfähigeren Werkzeugen offensichtlich.

Lösungen zur Überwindung bestehender Engpässe werden in der Entwicklung hochharter und hochfester Hartmetalle in Kombination mit superharten Beschichtungen gesehen, bei denen das Substrat die Zähigkeit und Festigkeit sowie die breite Formenvielfalt und die Schicht die extreme Verschleißbeständigkeit einbringen.

2. Aufgabenstellungen und Ziele des Forschungsvorhabens

In dem Projekt NanoHM wird der Ansatz verfolgt, nano-kristalline Hartmetalle, die eine große Zähigkeit und Härte aufweisen, mit superharten Schichten zu einem neuartigen Werkzeug zusammenzuführen. Für die optimale Funktion des Systems Hartmetallsubstrat – Hartstoffschicht sind die beiden Komponenten so aufeinander abzustimmen, dass das neue Werkzeug den bisherigen Stand der Entwicklung deutlich übertrifft. Das Gesamtziel des Vorhabens ist es, nanoskalige Hartmetallwerkzeuge reproduzierbar mit hoher Qualität und Wirtschaftlichkeit herstellen zu können sowie in Kombination mit superharten (>40 GPa) Beschichtungen zu einem Leistungssprung bei der Zerspanleistung zu generieren, um neue Märkte für die beteiligten Unternehmen zu erschließen.

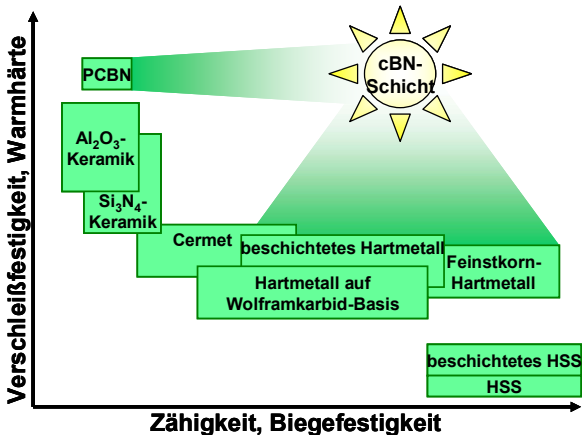


Abb. 2-01: Verschleißfestigkeit und Zähigkeit verschiedener Schneidwerkstoffe

Im einzelnen bestehen die Ziele des Vorhabens darin, die Fertigungsgrundlagen und das Know-how bezüglich Sinterverfahren für ein geometrisch frei gestaltbares, preisgünstiges Substrat aus nanoskaligen WC-Pulvern zu entwickeln, dass gleichermaßen Härte, Warmhärte und Zähigkeit in sich vereint, sich zur Herstellung von Wendeschneidplatten eignet und mit einer gut haftenden, verschleißfesten, superharten nanokristallinen Schicht z.B. CrAlSiN, TiAlSiN, TiAlN/WC oder cBN versehen ist. Die Werkzeuge sollen in der Trocken-, Hart- und Gussbearbeitung kommerziellen, beschichteten Werkzeugen überlegen sein und sich dem Leistungsvermögen von PcBN-Werkzeugen annähern und hohe Matrialabtragsraten in Prozessen ermöglichen, bei denen PcBN-Werkzeuge geometriebedingt nicht zur Verfügung stehen.

Angestrebte wissenschaftlich-technische Ziele sind:

- Erarbeitung von Know-how bezüglich Herstellung, Verarbeitung und Sinterung von nanoskaligen WC-Pulvern
- Herstellung von nanoskaligen Hartmetallschneidplatten

- Bewertung der Zerspanleistung von nanoskaligen Hartmetallen mit Hartstoffschichten
- Entwicklung von Beschichtungsprozessen für superharte Beschichtungen.

Als Ergebnisse des Verbundprojektes sollen Demonstrator-Werkzeuge basierend auf nanoskaligen Hartmetallen mit einer superharten Hartstoffbeschichtung hergestellt und in einem industriellen Umfeld eingesetzt werden. Der innovative Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse ist zu sehen in der Nutzung neuartiger nanoskaliger WC-Pulver, der Weiterentwicklung innovativer Sintertechnologien, der Entwicklung und industriellen Umsetzung neuer Werkzeugbeschichtungen inklusive der Prozesstechnik, und der Realisierung der kompletten Fertigungskette von der Pulverherstellung bis zur Werkzeugherstellung und bis zum industriellen Einsatz.

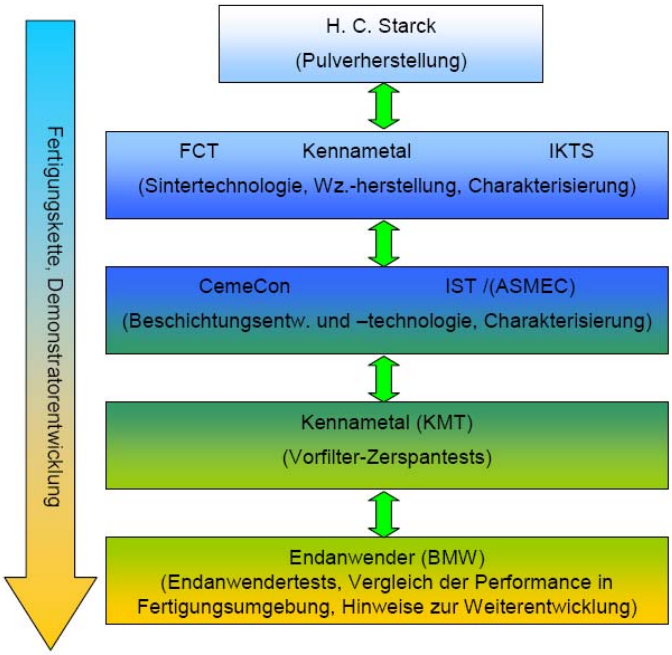


Abb. 2-02: Projektablauf parallel zur Fertigungskette

Tab. 2-01: Haupt-Arbeitspakete des Projekts NanoHM

Nr.	Arbeitspaket	Beteiligte Partner
1	**Pulverentwicklung und Charakterisierung**	**V: H.C. Starck** IKTS, KMT, H.C. Starck
2	**Versatzaufbereitung für die Entwicklung prozessfähiger Ansätze auf der Grundlage nano-teiliger WC-Pulver**	**V: IKTS** IKTS, KMT
3	**Formgebung, Formfüllung**	**V: KMT** IKTS, KMT
4	**Sintern**	**V: KMT** IKTS, KMT, FCT

5	**Entwicklung von superharten nanoskaligen Beschichtungen und Weiterentwicklung der cBN-Schichtsysteme**	**V: IST** CemeCon, IST
6	**Entwicklung einer industriellen PVD-Sputter-Beschichtungstechnik für superharte nanoskalige Beschichtungen**	**V: CemeCon** CemeCon, IST
7	**Schneidleistungstest für die Erprobung und Optimierung der Substrat- und Schichteigenschaften**	**V: KMT** KMT, BMW
8	**Charakterisierung der Verschleißvorgänge an der Schneide**	**V: IKTS** IST, IKTS, KMT
9	**Projektkoordination, systematische Aufarbeitung der Ergebnisse, Berichterstattung**	**V: CemeCon,** alle Partner

V = Verantwortlich

3. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Projektes

3.1. Stand der Wissenschaft und Technik

Für die deutsche Wirtschaft spielen der Maschinenbau und die Werkzeugfertigung eine überragende Rolle. Der Umsatz an Werkzeugmaschinen betrug in Deutschland im Jahr 2004 etwa 4,5 Milliarden Euro. Die deutschen Präzisionswerkzeughersteller erzielten 2005 mit Zerspanwerkzeugen, Spannzeugen und Messtechnik einen Umsatz von über 4 Mrd. €. Mehr als 50 % der Werkzeuge im Maschinenbau werden in der Automobilindustrie eingesetzt und helfen, die Wettbewerbsfähigkeit dieser Branche zu sichern. Fast 60% der Werkzeuge gingen 2005 in den Export. Der Anteil Deutschlands am Welthandel mit Präzisionswerkzeugen liegt bei mehr als 20%. Die Sicherung dieser Stellung erfordert ein schnelles Reagieren auf Veränderungen im Weltmarkt und ständige Innovationen. Ein wesentlicher Teil der Bearbeitungsoperationen und damit der notwendigen Entwicklungen entfällt auf die Zerspanung mit definierter Schneide (Fräsen, Drehen, Bohren). Bei der Bearbeitung metallischer Werkstoffe gibt es heute eindeutige Trends in Richtung

- härterer Werkstück-Materialien (gehärtete Stähle) - Hartbearbeitung

- schwer zerspanbarer Materialien (z.B. Nickelbasislegierungen, Titan etc.)

- schnellerer Bearbeitung (höhere Schnittgeschwindigkeiten),

- Trockenbearbeitung.

Heute kommen vorwiegend Hartmetallwerkzeuge zum Einsatz, wobei bereits über 90% der Zerspanungswerkzeuge mit Hartstoffschichten wie TiN, TiCN, TiAlN und Al_2O_3 versehen sind. Gleichzeitig weist der Umsatz an superharten Werkzeugen, vor allem aus massivem kubischem Bornitrid (cBN), zweistellige Zuwachsraten auf, da bei verschiedenen Dreh- und Fräsoperationen, die sich mit relativ einfachen Werkzeuggeometrien realisieren lassen, die heutigen Hartmetalle und Beschichtungen dem cBN unterlegen sind. Besonders erfolgreich erwies sich kubisches Bornitrid

bei der Bearbeitung gehärteter Stähle, wo ein aufwendiger Arbeitschritt ersetzt werden kann („Drehen oder Fräsen statt Schleifen“) sowie in der Graugussbearbeitung. Doch auch hier setzen der hohe Preis, die Beschränkung auf einfache Geometrien und der oft unkontrollierbare Ausfall durch Bruch bei geringem Verschleiß der Produktivitätssteigerung in der Fertigung Grenzen. Das Bohren kleiner Durchmesser oder das Fräsen komplexer Geometrien bleibt beschichteten Hartmetallwerkzeugen mit der gegenüber cBN geringeren Zerspanleistung vorbehalten. Daher ist der Bedarf an leistungsfähigeren Werkzeugen offensichtlich.

Als preisgünstiges Substratmaterial kommen Hartmetalle und Keramiken in Frage. Beide Materialien werden bereits jetzt für die Hart- und Gussbearbeitung eingesetzt. Trotz aller Forschung können Keramiken im Gegensatz zu Hartmetallen bislang aber nicht als rundlaufende Werkzeuge zum Fräsen und Bohren harter und zäher Werkstoffe eingesetzt werden. Bisherige Erfahrungen mit Feinst- und Ultrafeinstkornhartmetallen zeigen, dass sich mit der Verringerung der Wolframcarbidkorngröße im Sintergefüge Härte und Festigkeit des Werkstoffs gleichzeitig steigern lassen (Bild 2). Ein Teilziel des Projektes ist deshalb die Fertigung nanokristalliner Hartmetalle mit angepassten Bindergehalten.

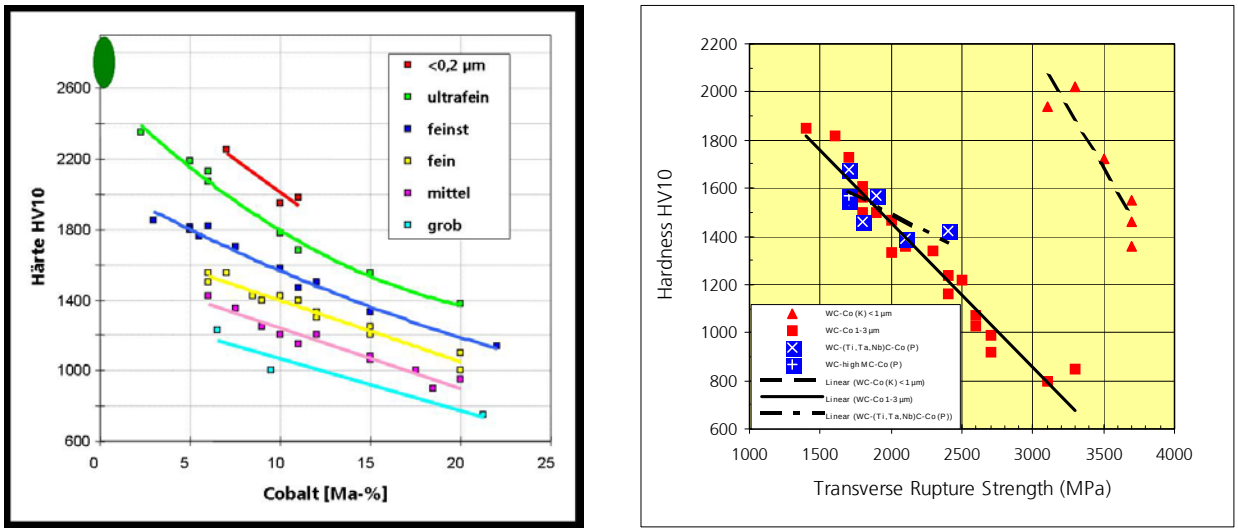


Abb. 3-01: Härte, Festigkeit, Co-Gehalt und WC-Korngröße von Hartmetallen

3.2. Stand der Forschung bei nanoskaligen Hartmetallen

Ultra- oder extrafeine Hartmetalle stellen heute das fortgeschrittene industrielle Niveau dar. Weltweit wird an der Entwicklung noch feinkörnigerer Sorten gearbeitet. Arbeiten im universitären Bereich stützen sich dabei vorrangig auf Wolfamcarbidpulver, die hinsichtlich der chemischen Reinheit und/oder der Teilchengrößenverteilung und der mengenmäßigen Verfügbarkeit den

Ansprüchen an ein hochwertiges industrielles Endprodukt nicht gerecht werden. Die Entwicklung, Herstellung und Anwendung nanoskaliger Hartmetalle wird im asiatischen Raum und unter Führung des MITI insbesondere in Japan im Rahmen mehrerer Forschungsprogramme zielstrebig vorangetrieben. Das Besondere der japanischen Forschung ist die komplexe Herangehensweise und die zielgerichtete Umsetzung der Entwicklungen in Produkte, die die führende Stellung Japans in Bereichen der Optik, Kommunikationstechnik, Elektronik etc. sichern helfen sollen. Bisher ist die Fertigung von WC-Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 3,5 m²/g im kleintechnischen Maßstab gelungen. An feineren WC-Pulvern und deren Verarbeitung zu Bauteilen wird intensiv gearbeitet. Bisherige Forschungsarbeiten in Europa (z. B. im Rahmen COST 503/III) und den USA führten zwar zu kleintechnischen Verfahren zur Herstellung von Hartstoffpulvern, eine wirksame Umsetzung in gesinterte Produkte erfolgte nicht.

Neben der Entwicklung und Bereitstellung nanoskaliger WC – Pulver hoher Reinheit stellt die Entwicklung neuer Sintertechniken, die durch schnelle Aufheizung und/oder den direkten Stromfluss in der Probe den Teilchentransport beim Sintern beschleunigen und damit günstige Voraussetzungen für die Minimierung des Kornwachstums schaffen, einen Forschungsschwerpunkt dar. Neben dem Optimieren konventioneller Sintertechniken wie dem Gasdrucksintern (GD) oder Heißpressen (HP) durch Verwendung an den Verdichtungsprozess angepasste Aufheizgeschwindigkeiten und die Optimierung der Kornwachstumshemmer gibt es Bestrebungen, neue Techniken wie das ursprünglich in Japan entwickelte Sparc-Plasma-Sintern (SPS, FAST), die dynamische Schockverdichtung (DSV), das durch gepulsten Strom aktivierte Sintern (PCAS), das Hochfrequenz-Induktionssintern (HFIHS) sowie das Puls-Plasma-Sintern (PPS) für die Sinteraktivierung zu nutzen. Das gemeinsame Ziel dieser Bemühungen besteht darin, die Sintertemperatur zu senken und die Sinterzeit zu verkürzen, um die Kornwachstumsprozesse möglichst zu unterbinden. Die Untersuchungen werden zumeist von universitären Einrichtungen getragen und haben den Charakter der Grundlagenforschung mit dem Ziel, die Verdichtungsmechanismen zu studieren, um daraus Wege für die technologische Forschung zu erschließen. Aus der steigenden Zahl der Veröffentlichungen lassen sich Zentren in Asien (China, Korea und Japan), den USA aber auch in Europa (Deutschland, Polen) lokalisieren.

Als Schneidstoff könnten nanoskalige Hartmetalle neue, effiziente Fertigungsverfahren ermöglichen und neue Märkte öffnen. Das setzt aber eine leistungsfähige Beschichtung voraus. An der Einführung eines superharten Schichtmaterials auf der Basis von kubischem Bornitrid wird weltweit gearbeitet. Im Vergleich zu Diamantschichten, die heute bereits industriell hergestellt werden, stellt die Abscheidung von cBN-Schichten derzeit noch eine wissenschaftlich-technische

Herausforderung dar. Ein Grund dafür sind die sehr hohen Druckeigenspannungen in den Schichten. Sie beeinträchtigen die Haftung von cBN-Schichten erheblich. Lange Zeit wurden nur maximale Schichtdicken von ca. 0,5 µm erreicht. In den letzten 5 Jahren hat es deutliche Fortschritte bei der Abscheidung von Schichten mit Dicken > 1 µm gegeben (z.B. I. Bello et al., Diamond and Related Materials 14 (2005) 1154). Weltweit war es einigen wenigen universitären Gruppen und einer Gruppe am Fraunhofer IST gelungen, 2 – 3 µm dicke Schichten auf Silizium-Modellsubstraten abzuscheiden. Diese Schichten haben eine nanokristalline Struktur mit Kristallitdimensionen im Bereich von 10 nm. Die prinzipielle Möglichkeit der einseitigen Beschichtung von Hartmetallen wurde in Laboranlagen nachgewiesen (Sachsenprojekt, FhG-Projekt BorMill). Die allseitige Beschichtung von Werkzeugsubstraten und die Entwicklung großvolumiger industrieller Beschichtungsanlagen stellt eine Herausforderung dar.

3.3. Stand der Forschung bei superharten Beschichtungen

Besonders interessant für Anwendungen im Werkzeugbereich sind die so genannten superharten Materialien (Mikrohärte > 40 GPa) Diamant und kubisches Bornitrid (cBN). Dabei sind Diamant-schichten wegen ihrer Reaktivität mit Eisen und Oxidationsneigung nur eingeschränkt für die Zerspanung geeignet. Die attraktivste Alternative ist das kubische Bornitrid. Polykristallines cBN (PcBN, PKB), das mit relativ aufwendigen Hochdruck-Hochtemperatur(HPHT)-Verfahren hergestellt wird, ist seit einigen Jahren im Bereich der Hartzerspanung im Einsatz. cBN-Schichten, die mittels Plasmaprozessen abgeschieden werden können, wären kostengünstiger und flexibler. Allerdings verhindern vor allem die hohen intrinsischen Spannungen von cBN-Schichten, die eine mangelnde Haftfestigkeit zur Folge haben und die zur cBN-Synthese notwendigen hohen Plasmadichten die Abscheidung von cBN-Schichten im µm-Bereich. Als viel versprechender Weg in Richtung Anwendung konnten mit einem B-C-N-Zwischenschichtsystem am Fraunhofer IST erstmals mit einem Sputter-Verfahren im Labormaßstab cBN-Schichten von über 2 µm Dicke bei Temperaturen unter 700°C abgeschieden werden. Bezüglich der Entwicklung von cBN-Beschichtungen für Zerspanwerkzeuge wurde ein Schichtsystem mit Titanhaftschicht mit anschließender B_4C/B-C-N-Gradientschicht und superharter cBN-Topschicht erfolgreich auf Hart-metallwendeschneidplatten abgeschieden und in den weltweit ersten Drehtests von gehärteten Stählen, einer schwer zerspanbaren Nickelbasislegierung Inconel 718 und in der HSC-Bearbeitung von GGG 50 getestet werden.

Als erfolgreiche Weiterentwicklung der superharten cBN-Werkzeugbeschichtung wurde ein Kombinationsschichtsystem, bestehend aus Hartstoffschicht (TiN, TiAlN) und B_4C/B-C-N/cBN etabliert, welches zu entscheidenden Fortschritten bei der Haftfestigkeit des cBN-Schichtsystems

auf Hartmetall- und HSS-Substraten geführt hat. Es gelang mit diesen Kombinationsbeschichtungen weltweit erstmals, cBN-Beschichtungen > 1µm haftfest und langzeitstabil auf Werkzeugsubstraten abzuscheiden. Diese Kombinationsschichten konnten in Drehtests von gehärteten Stählen erfolgreich getestet werden. Neben den Ergebnissen der Werkzeugtests belegen die Ergebnisse der mechanisch-tribologischen Charakterisierung das enorme Potenzial von cBN-Beschichtungen für Werkzeuge.

3.4. Patentsituation cBN

Zur Beurteilung der aktuellen Patentsituation wurden Datenbankrecherchen durchgeführt, um zu klären, ob es Patente zu projektrelevanten Abscheide-Verfahren für cBN-haltige Schichten oder zu projektrelevanten Schichtsystemen gibt, die einer späteren Nutzung der Projektergebnisse entgegenstehen können.

Im Rahmen der Recherche gefundene Verfahrenspatente betreffen u.a. die aktivierte reaktive Verdampfung von Bor bzw. Legierungen von Bor und Metallen[P1, P2]. Weitere Patente beschreiben die Abscheidung von cBN-Schichten mittels Laser-Verdampfung [P3], ionengestützte Laserpulsabscheidung [P4] und Hochfrequenz-Sputter-Verfahren [P5, P6], bei denen Targets aus hexagonalem Bornitrid (hBN) zum Einsatz kamen. Die Abscheidung von cBN-Schichten mittels Arc-Verdampfung mit borhaltigen Targetmaterialien wird in [P7] beschrieben.

Im Bereich der Gleichstrom(DC)-Sputtertechniken gibt es eine Patentschrift [P8] von Mitarbeitern des Fraunhofer IST, mit der die Sputterabscheidung von cBN mit einem Borcarbid-Target geschützt wird. Die dort beschriebene Technik wird die Grundlage der Arbeiten des Projektpartner Fraunhofer IST im geplanten Projekt sein.

Eine cBN enthaltende Schicht mit veränderlicher Zusammensetzung wurde von Mitarbeitern der Firma Diamond Black patentiert [P9]. Durch graduelles Verändern des Sputtergases (Ar und N_2) wird ein allmählicher Übergang von ungeordnetem Bor und Kohlenstoff zu cBN, das in dieser ungeordneten Matrix dispergiert ist, realisiert. In [P10] wird ein Multilayer-System, bestehend aus Bor/Borcarbid/ kubischem Bornitrid, beschrieben. In dem bereits erwähnten Patent [P6] wird die Haftfestigkeit der Schicht dadurch verbessert, dass die cBN-Schicht Sauerstoff enthält. Mehrere Patente von Inspektor [P11,P12] betreffen Mehrlagensysteme, in denen einzelne Lagen aus cBN bestehen. Diese Lagen enthalten keinen Kohlenstoff. In [P13] wird ebenfalls ein Mehrschichtsystem beschrieben, das sich hinsichtlich der cBN-Schicht aber nicht von unserem Patent [P8] unterscheidet und daher keine Einschränkung darstellt. In einem weiteren vom Fraunhofer IST

angemeldeten Patent [P14] werden ebenfalls Mehrlagensysteme beschrieben, allerdings enthalten alle Einzellagen Kohlenstoff, der eine stabilisierende Wirkung auf das gesamte Schichtsystem hat.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es keine durch Patente Dritter bedingten Einschränkungen der geplanten Arbeiten zu cBN-haltigen Beschichtungen sowie zu deren späterer Nutzung gibt.

[P1] K.Watanabe, u.a., DE 38 10 237 A1 (1988)

[P2] H.A.Beale, US patent 4,412,899 (1983)

[P3] S. Nakagama, N.Fujita, N.Toda, A.Nakayama, US patent 5,096,740 (1992)

[P4] G.Reiße, S.Weißmantel, B.Keiper, D.Roth, B.Rau, DE 198 33 123 A1 (2000)

[P5] C.W.Melton, D.G.Thomson, L.F. Vassamillet, C.E.Wickersham, US patent 4,683,043 (1987)

[P6] S.Ulrich, J.Ye, K.Sell, M.Stüber, DE 10 2004 042 407 A1 (2006)

[P7] U.Krüger, H.Schiewe, B.Karras, DE 197 08 676 C2 (1998)

[P8] H.Lüthje, K.Bewilogua, S.Daaud, siehe IST-Patente

[P9] A.B. DeWald Jr., K.L. Beattie, PCT WO 96/35820 (1996),US patent 5,928,771 (1999)

[P10] D.Makowiecki, A.F. Jankowski, US patent 5,870,252 (1997)

[P11] A. Inspektor, US patent 6,054,185 (2000), EP 0 900 287 B1 (2992)

[P12] A.Inspektor, PCT WO 01/36712 A1

[P13] K.Yamamoto, T.Sato, DE 103 60 482 A1 ((2004)

[P14] M.Keunecke, K.Bewilogua, siehe IST-Patente

IST-Patente:

H.Lüthje, K.Bewilogua und S.Daaud,
"Verfahren zur Herstellung von verschleißfesten Schichten aus kubischem Bornitrid und ihre Anwendung"

"Process for producing layers of cubic boron nitride“

DE 44 07 274 C1 (1995).

EP 0 748 396 B1 (1997).

US-Patent 5,723,188 (1998).

Weitere Anmeldungen in Japan, China

M.Keunecke und K.Bewilogua
„Borhaltiges Schichtsystem, bestehend aus einer Borcarbid, einer B-C-N und einer kohlenstoffmodifizierten kubischen Bornitridschicht sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen Schichtsystems“

Deutsche Patentanmeldung 10 2004 028 112 A1 (2004).

WO 2005/121047 A1 (2005).

4. Ergebnisse der Projekt-Arbeitsbereiche

4.1. Nanokristalline WC-Pulver und Hartmetalle

Im Rahmen des Projektes nanoHM waren die Grundlagen zur technischen Fertigung nanokristalliner Pulver und Hartmetalle zu schaffen. Dazu waren die folgenden Aufgaben zu lösen:

1. Herstellung nanokristalliner WC-Pulver
2. Optimierung der Hartmetallzusammensetzung
   - Auswahl eines geeigneten Bindemetalls
   - Auswahl der kornwachstumshemmenden Zusätze
3. Entwicklung der Fertigungsverfahren
   - Anpassung der Mischmahlverfahren an nanoskalige Pulver
     - Erzeugung von pressfertigen Versätzen mit homogener Verteilung der Komponenten
     - Sicherung angemessener Presskräfte beim Trockenpressen
   - Entwicklung angepasster Sinterroutinen
     - Aufklärung der beim Sintern ablaufenden Prozesse der Gefügeausbildung
     - Untersuchung der Möglichkeiten zur Vermeidung der Cobaltausschwitzung
     - Optimierung der Gasdrucksinterung zur Erzeugung dichter Körper mit vorteilhaften mechanischen Eigenschaften unter Vermeidung einer Cobaltausschwitzung
     - Entwicklung eines besonders schnellen Sinterverfahrens (FAST™)
4. Ermittlung der Eigenschaften der Hartmetalle und Vergleich mit konventionellen Sorten
5. Entwicklung und Abgleich von Verfahren der Produktionskontrolle (Partikelgröße, Gefüge etc.)
6. Überprüfung arbeitsmedizinischer Aspekte beim Umgang mit nanoskaligen Pulvern

4.1.1. Wolframkarbid Ausgangspulver

Bei H.C. Starck war zu Projektbeginn ein neues Verfahren und eine Pilotanlage vorhanden um Wolframkarbidpulver mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 4 m²/g herzustellen. Diese Oberfläche entspricht unter der Annahme sphärischer Partikel umgerechnet einem Durchmesser von ca. 90 nm. Im Laufe des Projektes wurde dieses Verfahren mit Hinblick auf eine hohe und konstante Produktqualität weiterentwickelt, um den Bereich der spezifischen Oberflächen auf ca. 2.5 m²/g bis 5 m²/g einstellen zu können. Dabei wurden insbesondere auch die Weiterverarbeitung

der Pulver zu Hartmetallen bei den Projektpartnern in Hinblick auf eine besonders hohe Sinterstabilität und eine gute Verpressbarkeit berücksichtigt. In Tabelle 4.1-1 und Abb. 4.1- **1** sind die Produktspezifikationen der neuen Wolframkarbid DN Sorten und eine typische REM Aufnahme eines WC DN 4.0 aufgeführt. In Ergänzung dazu wurde im Rahmen dieses Projektes eine Mustermenge eines Wolframkarbides mit ca. 5 m²/g hergestellt und untersucht und den Projektpartnern zur Weiterverarbeitung zur Verfügung gestellt.

Tabelle 4.1-1: Zusammenstellung der Produktspezifikationen der Wolframkarbidsorten DN

Chemische Eigenschaften	
Cgesamt	6.13 ± 0.08 %
Cfrei	max. 0.25 %
Cgebunden	min. 6.00 %

Physikalische Eigenschaften			
Grades	spez. Oberfläche [m²/g]	mittlere Partikelgröße* [nm]	max. Sauerstoff [%]
DN 2.5	2,4 – 2,7	150	0.35
DN 3.0	2,8 – 3,2	130	0.35
DN 3.5	3,3 – 3,7	110	0.40
DN 4.0	3,8 – 4,2	90	0.45

Das Testmaterial DN 5.0 weist eine spezifische Oberfläche von 4,8 m²/g bis 5,2 m²/g und eine mittlere Partikelgröße nach BET von 75 nm als vorläufige Spezifikation auf.

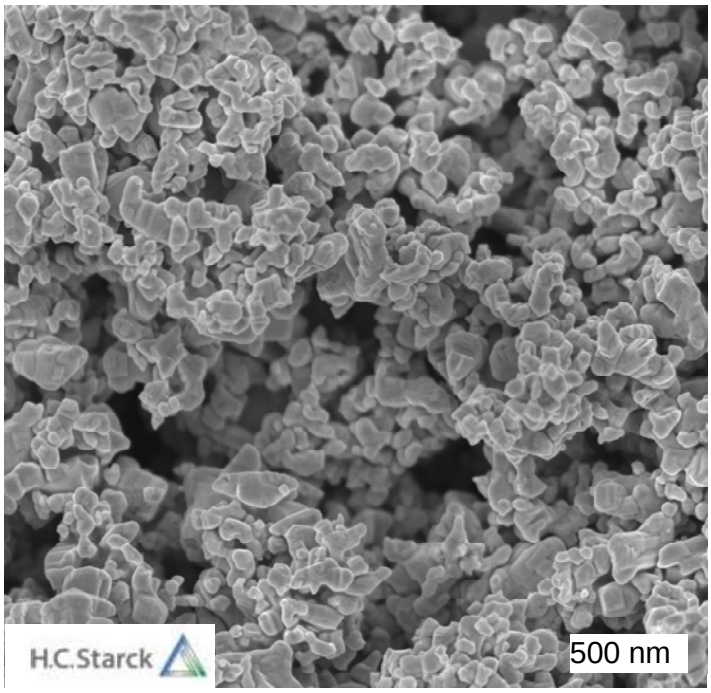


Abb. 4.1- 1: Typische REM Aufnahme des WC DN 4.0

Ein wichtiger Aspekt bei der Verwendung feinteiliger Pulver ist die Arbeitssicherheit. Unsere Untersuchungen zeigten, dass bei den neuen WC DN Sorten und selbst bei dem Pulver mit der größten spezifischen Oberfläche von ca. 5 m²/g keine GHS Kennzeichnung erforderlich ist. Weitere Aspekte des Arbeitsschutzes bei der Verarbeitung der Pulver werden im Kapitel 4.1.3 behandelt.

4.1.2. Nanokristalline Hartmetalle

4.1.2.1. Auswahl von Bindemetall und Kornwachstumshemmern

Das Bindemetall war im Hinblick auf die Eigenschaften des fertigen Sinterkörpers, aber auch unter Verarbeitungsaspekten auszuwählen. Dabei wurden neben dem bewährtem Cobaltbinder auch Binder aus dem System Fe-Ni-Co getestet, die auf Grund von Benetzung- und Löslichkeitsunterschieden das Kornwachstum dämpfen und/oder Eigenschaften modifizieren können. Unter verarbeitungstechnischen Aspekten wurden zwei Cobaltpulver unterschiedlicher Feinheit getestet (Abb. 4.1-2).

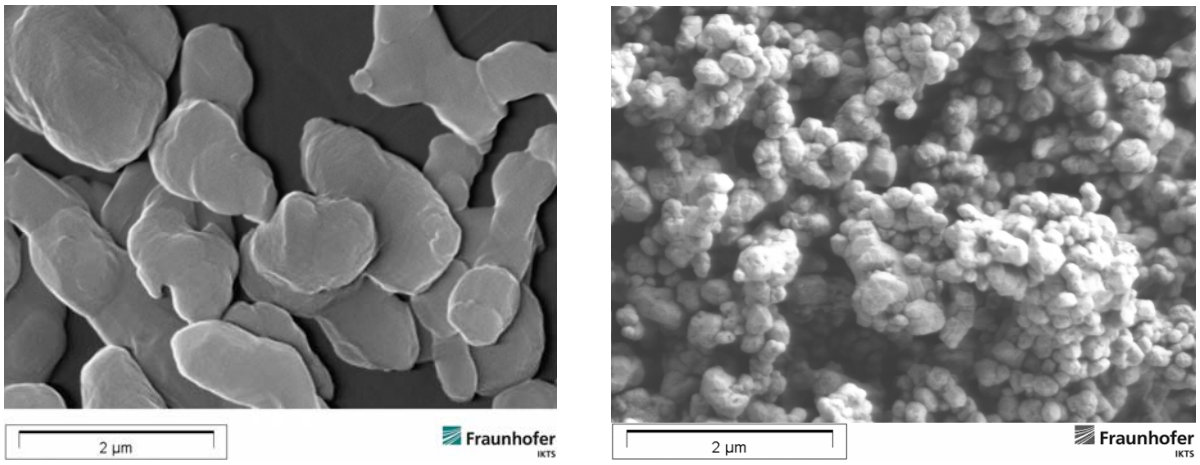


Abb. 4.1-2: REM-Bilder der verwendeten Cobaltpulver (Pulverschüttung)

Zur Bewertung der Feinheit und des Agglomerationsgrades der Ausgangspulver wurden Pulverschüttungen, aber auch Pulverschliffe herangezogen. Letztere eignen sich gut zur Bestimmung der Partikelgröße mit den Methoden der quantitativen Metallographie. Da die gleichen Methoden auch zur Bewertung des Gefüges der gesinterten Hartmetalle genutzt werden, lassen sich die Ergebnisse gut miteinander vergleichen. Die verschiedenen Kornwachstumshemmer zeigt Abb. 4.1-3.

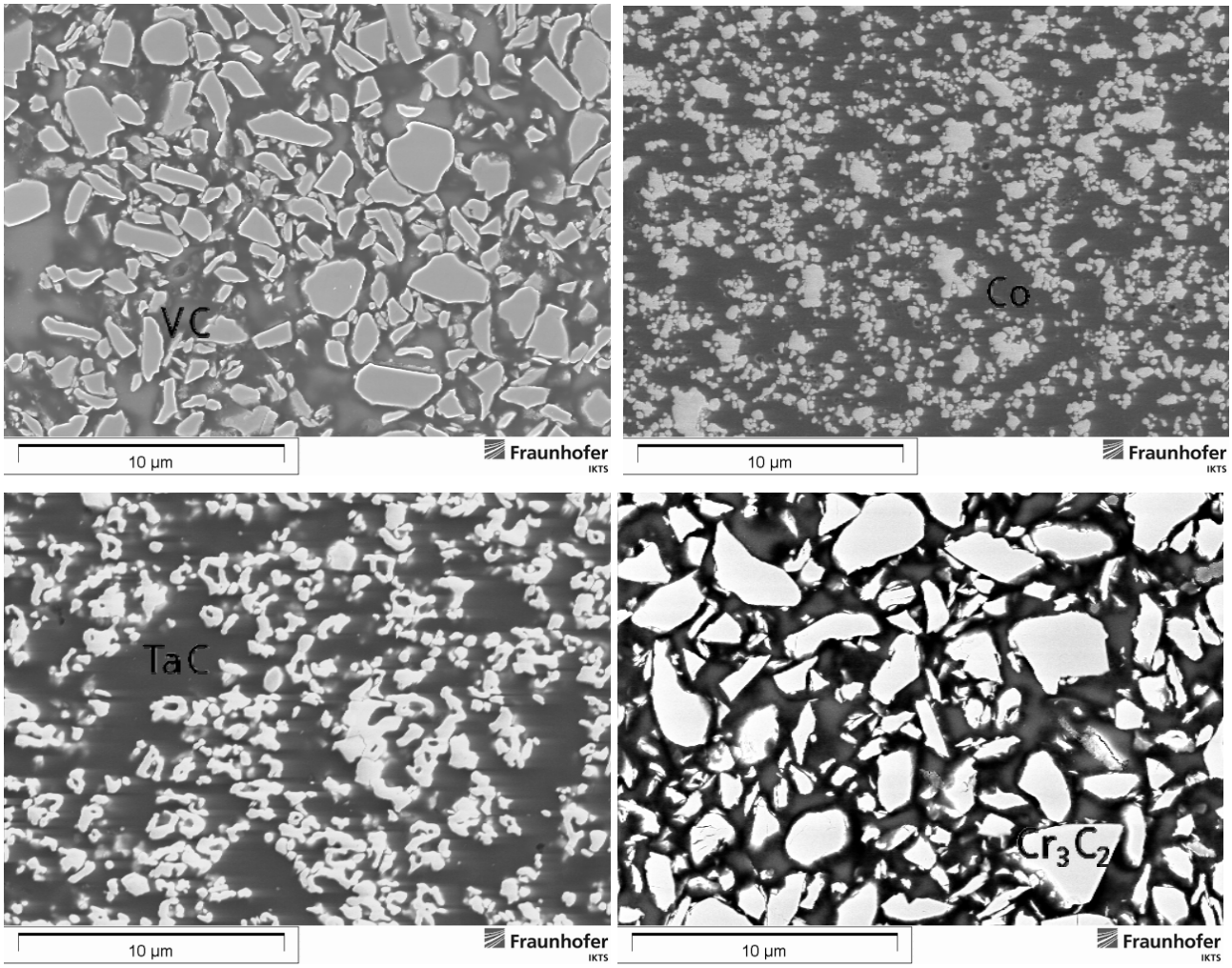


Abb. 4.1-3: Kornwachstumshemmer (VC, TaC, Cr3C2) und Cobalt als Pulverschliff

4.1.2.2. Mischmahlung und Formgebung

Hartmetalle, die zur Zerspanung von Metallen eingesetzt werden, weisen typischerweise Cobaltgehalte von 6 Ma-% bis 12 Ma-% auf. angepasst. Im Rahmen des Projekts wurden Hartmetallversätze mit Cobaltgehalten von 0 Ma-% bis 15 Ma-% und unterschiedlichen Gehalten an Kornwachstumshemmern hergestellt. Zur Mischmahlung kamen verschiedene Laborattritoren und verschiedene Kugelmühlen zum Einsatz. Vergleichbare Mühlen sind auch zur technischen Fertigung von Hartmetallen gebräuchlich sind. Es liegen auch umfangreiche Erfahrungen vor, wie die Ergebnisse aus Labormühlen auf technische Mühlen zu übertragen sind. Als Mahlkörper wurden Hartmetall-Kugeln verschiedener Größe und Menge verwendet, wodurch das Verhältnis von Kugel- und Pulvermasse variiert wurde. Als Mahlmedien wurden Wasser, Hexan und Aceton getestet. Den grundsätzlichen Aufbau von Kugelmühle und Attritor zeigt Abb. 4.1-4.

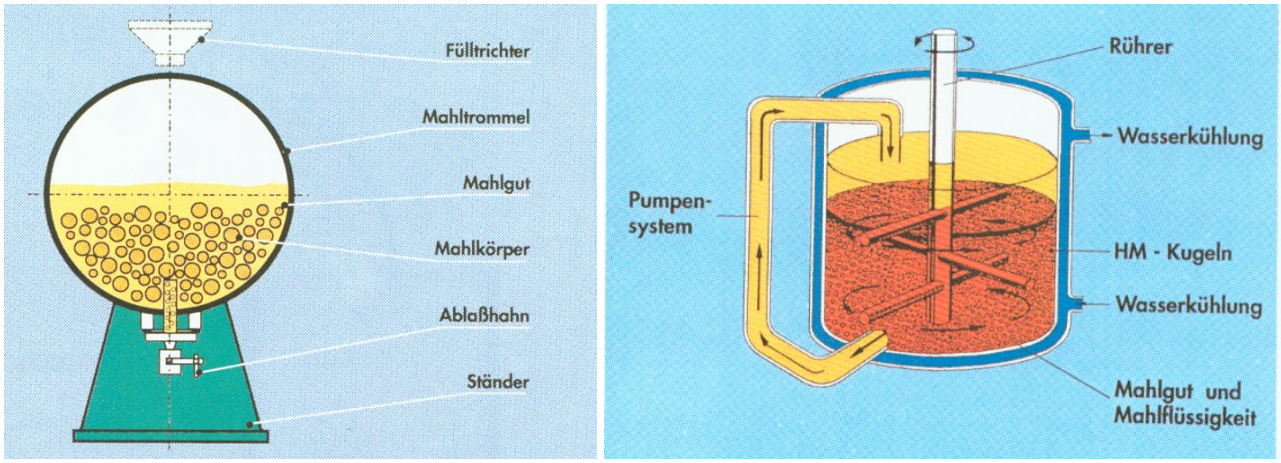
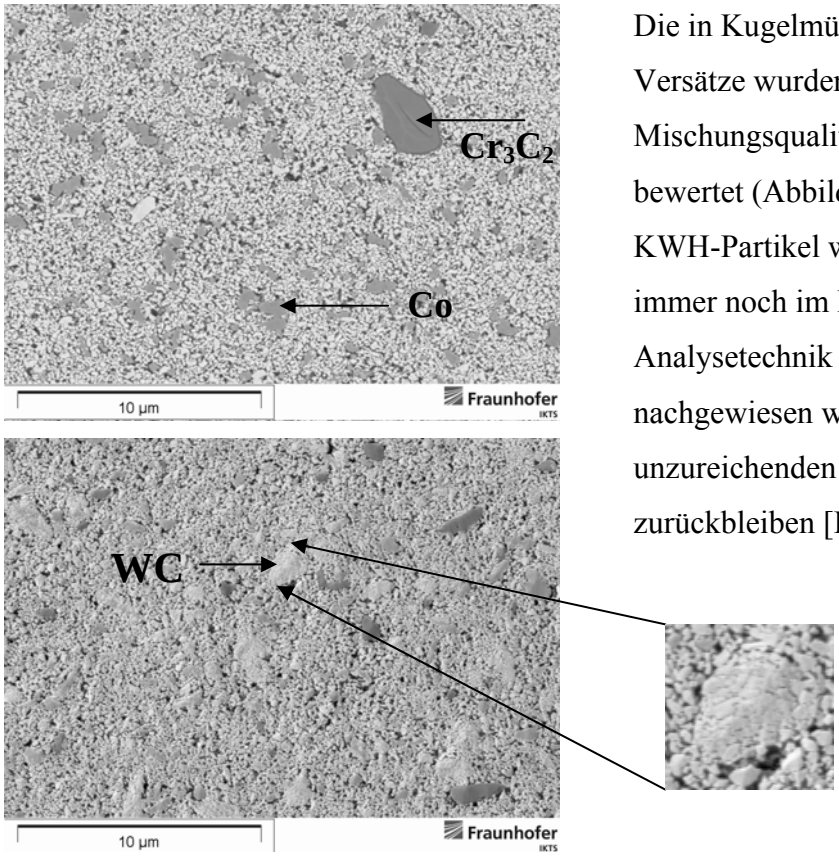


Abb. 4.1-4: Vergleich des grundsätzlichen Aufbaus von Kugelmühle (links) und Attritor (rechts)
(Quelle: „Pulvermetallurgie der Hartmetalle“, Herausgeber Fachverband Pulvermetallurgie, H. Kolaska)



Die in Kugelmühle und Attritor hergestellten Versätze wurden zu Grünkörpern verarbeitet. Die Mischungsqualität wurde an FIB-Schnitten bewertet (Abbildung 4.1-5). Die sehr groben KWH-Partikel wurden stark zerkleinert, sind aber immer noch im Mikrometerbereich. Durch die Analysetechnik können auch WC-Aggregate nachgewiesen werden, die bei einer unzureichenden Aufbereitung im Versatz zurückbleiben [Richter2011].

Abbildung 4.1-5: FIB-Schnitte durch Grünköper; WC-10Co; oben: 4 h Attritor, unten: 48 h Kugelmühle

Die Trocknung erfolgte in einem Vakuumtrockenschrank. Durch Pressen und Siebgranulierung wurde eine Vorverdichtung der Pulver vor dem eigentlichen Trockenpressen erreicht.

Bei der Mischmahlung wird einerseits die gewünschte Partikelgröße und eine guten Homogenisierung der Mischung eingestellt, zugleich wird durch diesen Prozess die beim Trockenpressen zur Verdichtung notwendige Presskraft mit bestimmt. Das uniaxiale

Trockenpressen ist ein bewährtes Verfahren, um selbst komplexe Teile preiswert in großen Stückzahlen zu fertigen. Einen wichtigen Kostenfaktor stellen die Presswerkzeuge dar. Sie sind so ausgelegt, dass bei Erreichung einer vorgegeben Dichte des Presslings der nach dem Sintern anfallende dichte Endkörper die gewünschte Endform erreicht. Der für die Erreichung der vorgegebenen Pressdichte sollte mit Rücksicht auf die Homogenität des Presslings, die Lebensdauer des Werkzeugs und den Energieverbrauch einen Pressdruck von 300 MPa nicht übersteigen. Für schlecht verdichtbare Pulver muss der Pressdruck (mit den genannten Nachteilen) erhöht werden oder es sind neue Werkzeuge für eine geringere Pressdichte zu bauen, die ein höheres Aufmaß des Presslings gegenüber dem gesinterten Körper berücksichtigen. Da eine Neuanschaffung von Presswerkzeugen mit hohen Kosten verbunden ist, war es für eine künftige Fertigung von Nanohartmetallen wichtig, den für die Verarbeitung der sehr feinkörnigen Versätze notwendigen Pressdruck trotz der erhöhten Feinheit niedrig zu halten. Es wurde angestrebt, den Pressdruck zur Erzielung einer Gründichte von 54% der theoretischen Dichte der Legierung bzw. bei einem Werkzeugaufmaß von 24% auf unter 30 kN/cm^2 (300 MPa) zu halten.

Bei den umfangreichen Untersuchungen zeigte sich ein deutlicher Einfluss des Wolframcarbids, der Synthesebedingungen, der Cobaltsorte, des Mahlaggregates und der Mahlbedingungen (einschließlich des Mahlmediums) auf die zur Erreichung der gewünschten Gründichte notwendige Presskraft. In den Laborversuchen konnte durch Variation der Aufbereitungsbedingungen die spezifische Presskraft bei einem Aufmaß von 24% auf unter 30 kN/cm^2 (300 MPa) begrenzt werden, ohne dass eine Sprühgranulation eingesetzt wurde, die generell besser verdichtbare Pulver erwarten lässt. Bei optimierten Ausgangsstoffen und optimierter Mischmahlung konnten bei einem Pressdruck von 300 MPa relative Pressdichten von bis zu 56 % der theoretischen Dichte (korrespondierend zu einem Werkzeugaufmass von etwa 21%) erzielt werden. Vorteilhaft erwies sich dabei die Mischmahlung im Attritor, der in der Hartmetallindustrie weit verbreitet ist. Die erzielte Verdichtbarkeit ermöglicht nun die Verarbeitung der sehr feinkörnigen nanoskaligen Versätze in gängigen Presswerkzeugen.

In der Tendenz steigt die Presskraft mit der Pulverfeinheit. Zur weiteren Absenkung der Presskraft kann bei geringfügigen Einbußen in der Härte des Sinterteils die Sorte WC DN 4.0 durch die WC-Sorte WC DN 3.0 ersetzt werden.

4.1.2.3. Sinterung

Zur Sinterung wurde für WC-Co-Hartmetalle vorzugsweise das industrienahe Gasdrucksintern bzw. SinterHIP-Verfahren eingesetzt. Für Wolframcarbid-Keramiken, auch „binderfreie Hartmetalle“

genannt, kam zudem das FAST/SPS-Verfahren zum Einsatz (Abb. 4.1-6). Spezielle Versuche mit einem weiterentwickelten FAST-Verfahren werden unter 4.1.4 beschreiben.

Abbildung 4.1-6: Sinter-HIP-Anlage (Quelle: PVA Tepla) und FAST-Sinteranlage (Quelle: FCT)

a) Sintern von WC-Keramik

Den Einfluss der Sinterbedingungen auf die mechanischen Eigenschaften von Wolframcarbid-Keramik aus reinem Wolframcarbidpulver ohne Kornwachstumshemmer zeigt die folgende Tabelle.

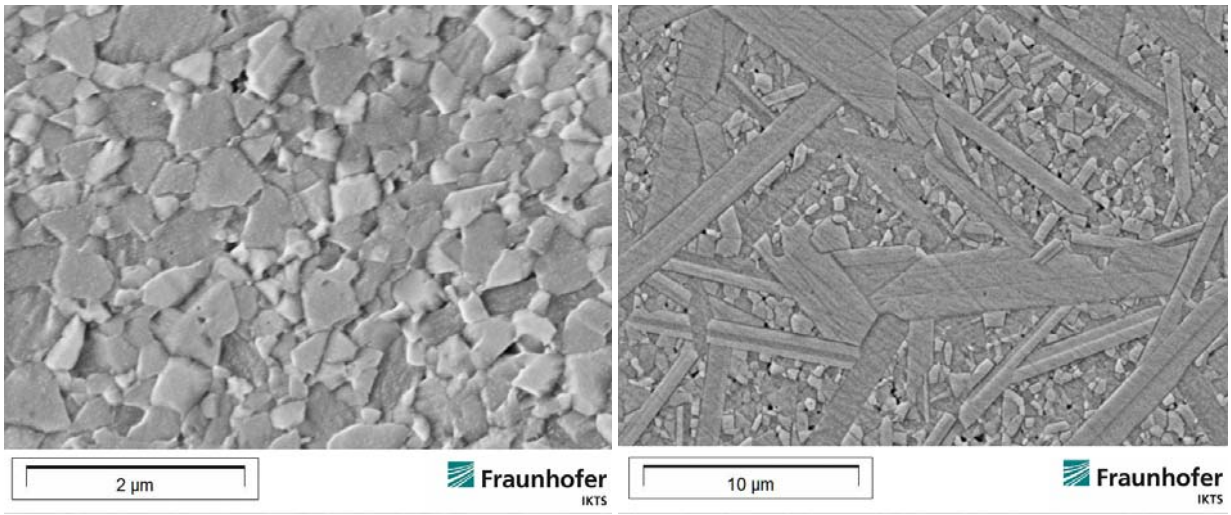
Tabelle 4.1-2: Dichte und mechanische Eigenschaften von reinem gesinterten WC

Sinteranlage	WC	WC (Ma-%)	Cr_3C_2 (Ma-%)	VC (Ma-%)	Cr_3C_2+VC (Ma-%)	Dichte % TD	HV10	K_{IC}
SinterHIP	DS 60[1)]	100	0	0	0	100	2530	5,8
SPS	DS 60[1)]	100	0	0	0	100	2680	5,9
SinterHIP	DN 3.0	100	0	0	0	100	2530	6,6
SPS	DN 3.0	100	0	0	0	100	2830	7,0
SinterHIP	DN 4.0	99	1	0	1	99,4	(2600)	7,2
SPS	DN 4.0	100	0	0	0	100	2900	7,2

DS 60[1)]: Ultrafeines WC mit einer spezifischen Oberfläche von 2 m²/g (Partikelgröße ca. 190 nm)

Es zeigt sich, dass selbst sehr feine Wolframcarbidpulver bei geeigneter Aufbereitung ohne Kornwachstumshemmer zu dichten Körpern mit feinem Gefüge verarbeitet werden können [Richter2000]. Härte und Bruchzähigkeit steigen dabei überraschenderweise gleichzeitig mit Reduktion der WC-Korngröße im Ausgangspulver an. Die besten mechanischen Eigenschaften

wurden mit dem Wolframcarbidpulver WC DN 4.0 (Spezifische Oberfläche 4 m²/g) und sehr kurzen Sinterzeiten (SPS-Verfahren) erzielt. Aber auch im SinterHIP-Ofen lassen sich dichte Körper mit hoher Härte erzielen. Die Vorteile der kurzen Sinterzeit des SPS-Verfahrens steigen mit der Feinheit des Pulvers an. Während bei WC DS 60 (A/m ~ 2 m²/g) auch im SinterHIP-Prozess Härten über 2500 HV10 und damit der SPS-Sinterung vergleichbare Werte erzielt werden können, gilt das für das nanoskalige Pulver WC DN 4.0 nicht mehr. Zudem tritt bei diesem sehr feinen Pulver verstärkt die Tendenz zur Bildung von extrem großen Körnern auf. Bei diesen Riesenkörnern, die in sehr kurzer Zeit entstehen, handelt es sich um flache Blättchen mit Abmessungen bis zu 100 µm [Poetschke2012]. Diese schnell wachsenden Blättchen können die Verdichtung behindern, wie aus der Tabelle 4-ablesbar. Die Ausbildung eines „normalen“ und eines Gefüges mit Riesenkörnern zeigen für das ultrafeine WC-Pulver WC DS60 die nachfolgenden Abbildung 4.1-7 und Abbildung 4.1-8.



WC-DS60, Sinterung vermittels SinterHIP

Abbildung 4.1-7: Normales Gefüge
mittlere Sehnenlänge: 290 nm, Härte HV10: 2600

Abbildung 4.1-8: Gefüge mit hohem Blättchenanteil
und ersten Anzeichen einer erhöhten Mikroporosität

Die Bildung von Riesenkörnern kann durch die Zugabe von Kornwachstumshemmern behindert werden. Überaschenderweise erweist sich dabei Chromcarbid Cr_3C_2 wirksamer als Vanadiumcarbid VC [Poetschke2011]. Das mag nicht zuletzt daran liegen, dass Chromcarbid im Verlauf des Sinterprozesses aufschmilzt und damit bei höheren Temperaturen > 1800 °C eine Flüssigphasensinterung stattfindet, die auch die Verteilung des Chroms innerhalb des Sinterkörpers unterstützt. Allerdings behindern die Kornwachstumshemmer auch die Verdichtung. Die Sintertemperatur steigt mit dem Gehalt an Kornwachstumshemmern an.

b) Sintern von WC-Co-Hartmetallen

Bei WC-Co-Hartmetallen spielen die Kornwachstumshemmer im Gegensatz zur reinen WC-Keramik eine entscheidende Rolle für die Kornwachstumskontrolle. Dabei wird für nanokristalline Wolframcarbidpulver der bereits von Feinstkorn- und ultrafeinen Hartmetallen bekannte stoffliche Einfluss bestätigt: die Wirksamkeit der Kornwachstumshemmer sinkt in der Reihenfolge VC > Cr_3C_2 > TaC > NbC. Die Wirkung bezieht sich aber nicht nur auf die Unterdrückung des Kornwachstums und damit auf die Feinheit des Gefüges. Die Wirkung kann auch an den mechanischen Eigenschaften abgelesen werden. Entsprechende Ergebnisse für WC DN4 mit10 Ma-% Co fasst die folgende Tabelle 4.1-3 zusammen.

Tabelle 4.1-3: Einfluss verschiedener KWH auf die mechanischen Eigenschaften von WC-10Co (1 Ma-% KWH)

WC	Co %	VC %	Cr_3C_2 %	TaC %	Al %	ρ_{Sinter} %	HV10	K_{1C} MPa√m
DN4	10	1,0	-	-	-	100	2060	8,0
DN4	10	-	1,0	-	-	100	1825	9,3
DN4	10	-	-	1,0	-	100	1740	9,4
DN4	10	-	-	-	1,0	98,6	1400	13,7
DN4	10	-	-	-	-	100,3	1430	15,3

Die Wirkung des Gehalts an KWH von 0 bis max. 2 Ma-% zeigt **Abb. 4.1-7**.

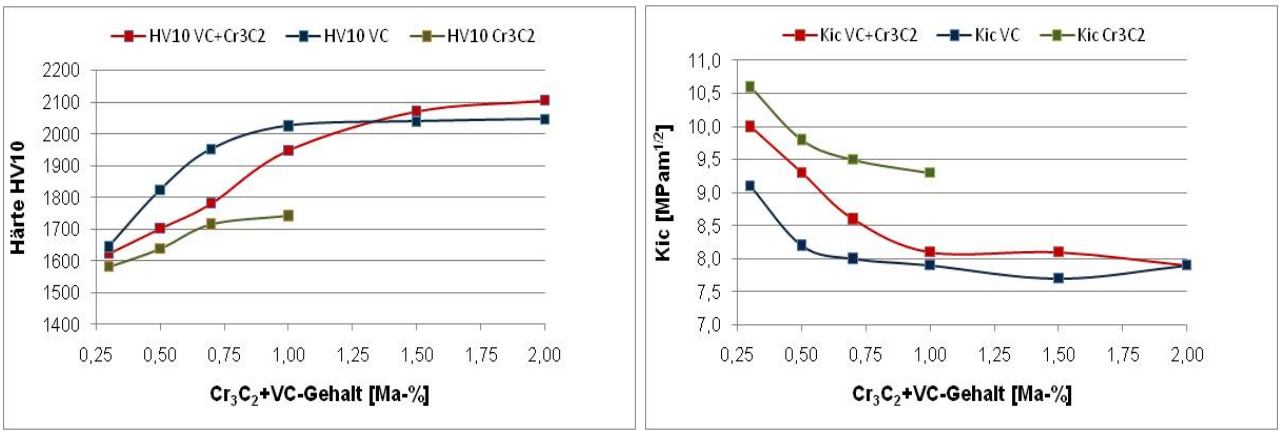
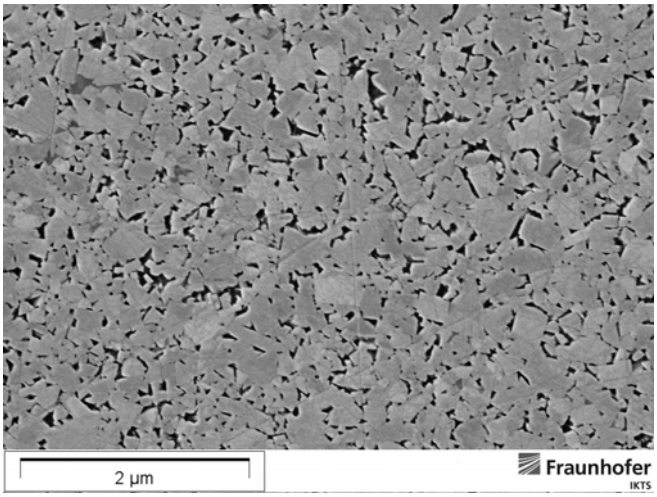


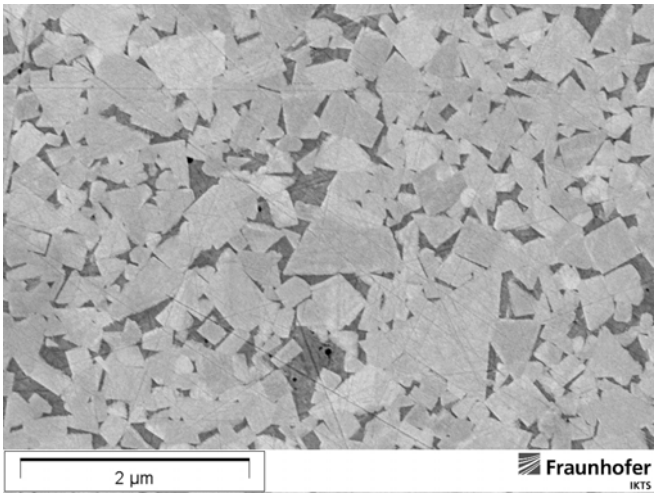
Abb. 4.1-7: Wirkung von VC und Cr_3C_2 auf die Härte und Bruchzähigkeit von WC-10Co

Bis einem Gehalt von etwa 1 Ma-% tritt für VC, Cr_3C_2 oder eine 50:50-Mischung noch eine weitere Steigerung der Härte auf. Die höchste Härte von HV10=2100 ergab sich für die Legierung WC-Co mit einem Zusatz von 1 Ma-% VC und 1 Ma-% Cr_3C_2.

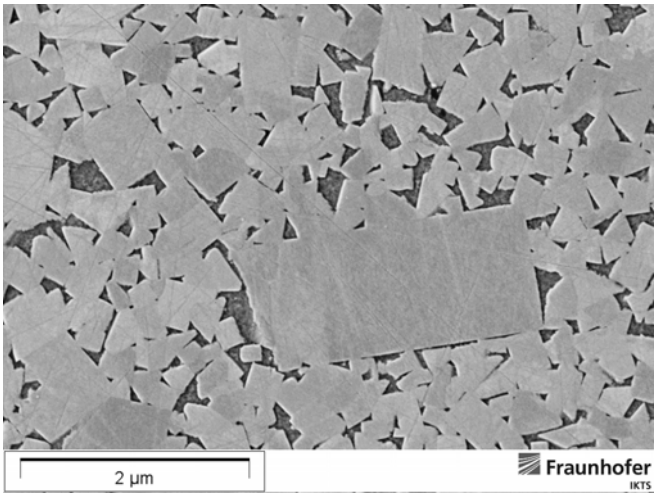
Die Veränderung der Gefüge und der Carbidkorngröße in Abhängigkeit von der Menge an zugesetzten KWH veranschaulichen am Beispiel von WC-10Co die folgenden Abbildungen.



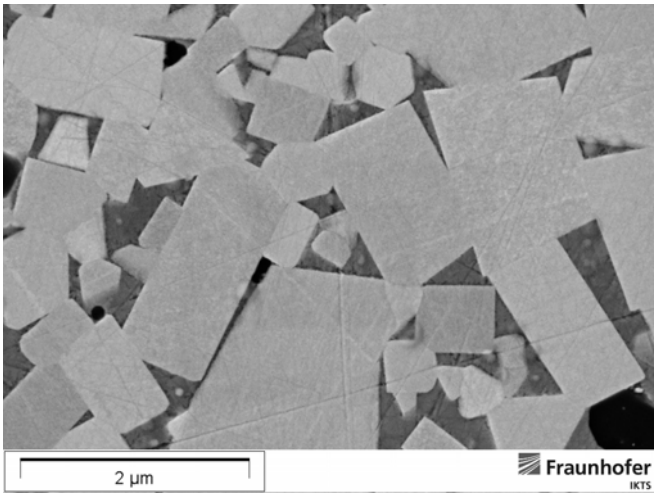
1% VC



1% Cr_3C_2



1% TaC

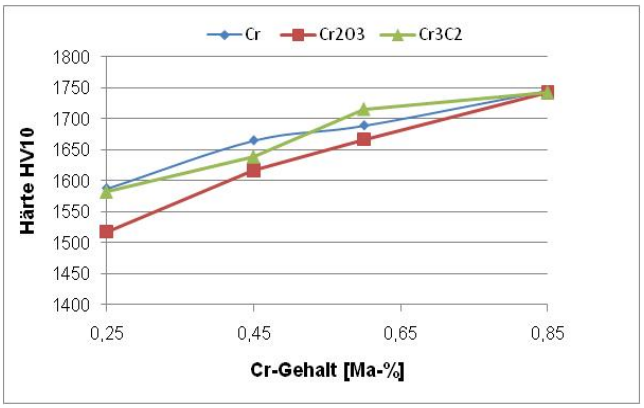


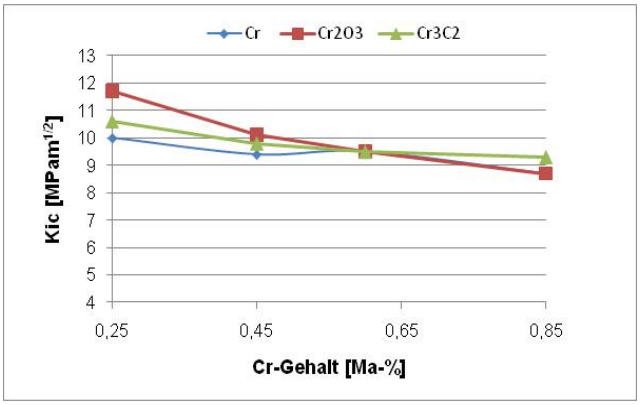
Ohne KWH

Abb. 4.1-8: Wirkung verschiedener Kornwachstumshemmer (1 Ma-%) auf das Gefüge von WC-10Co

Die Abbildungen korrespondieren mit den in Tabelle 4.1-3 beschriebenen Legierungen und deren Eigenschaften. Damit spiegeln die Gefüge Härteunterschiede von 2060 HV10 für 1% VC und 1430 HV10 für eine WC-10Co-Legierung ohne Kornwachstumshemmer wider. Die Härte der beim Sintern stark vergröberten Sorte entspricht einem feinkörnigen Hartmetall. Naturgemäß steigt mit der Kornvergröberung die Bruchzähigkeit an. Vorteilhaft fällt dabei die hohe Bruchzähigkeit von 15,3 MPa $m^{1/2}$ der durch Sintern vergröberten Legierung auf.

Bei den oben beschriebenen Versuchen wurden kornwachstumshemmende Zusätze eingesetzt, die im Ausgangszustand viel gröber waren als das Wolframcarbid. In den Mischprozessen erfolgte zwar eine starke Zerkleinerung dieser Zusätze, doch ohne dass die Korngröße des WC auch nur annähernd erreicht wurde. Vielfach erwartet man in der wissenschaftlichen Literatur eine gesteigerte Wirkung, wenn die KWH wenigstens in der gleichen Größenordnung wie die Wolframcarbidkörner liegen. Diese Hypothese wurde durch Einbringung nanokristalliner konwachstumshemmender Zusätze in Form von Cr sowie Al (metallisch) und Cr_2O_3 geprüft. Die Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften zeigen Abb. 4.1-9 und Abb. 4.1-10 für eine WC-10%Co-Legierung. Zum Vergleich werden auch die mit mikroskaligem Cr_3C_2 erzielten Ergebnisse angegeben. Auf die Darstellung von Al wurde hier verzichtet, da es keine kornwachstumshemmende Wirkung entfaltet.





Wirkung der nanoskaligen KWH Cr und Cr_2O_3 bei WC-10Co im Vergleich zu gängigem Cr_3C_2

Abb. 4.1-9: Härte

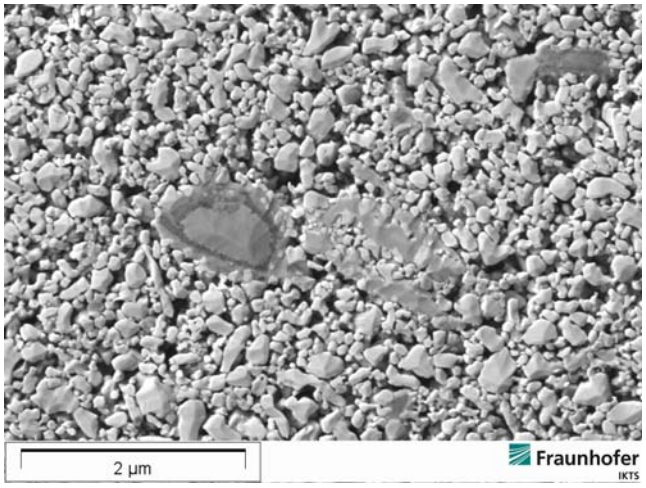
Abb. 4.1-10: Bruchzähigkeit

Die mechanischen Kennwerte lassen keinen Vorteil der nanoskaligen Kornwachstumshemmer im Fall der Flüssigphasensinterung von WC-10Co in Bezug auf Härte und Bruchzähigkeit erkennen.

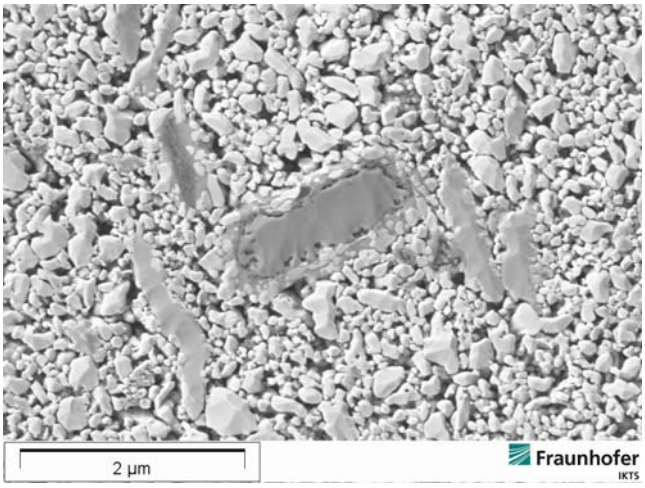
Es wurde versucht, die Ursache des überraschenden Ergebnisses über Sinterabbruchversuche zu ermitteln, bei denen die bis zu einer bestimmten Sintertemperatur erzielten Änderungen durch schnelle Abkühlung quasi eingefroren werden. Die Ergebnisse zeigt Abb. 4.1-11.

Beim Sintern von Hartmetallen lässt sich bereits unterhalb der Temperatur des erstmaligen Auftretens der flüssigen Phase (um 1250 °C) eine deutliche Schrumpfung durch Festphasensinterung feststellen. Dabei kommt es nicht nur zur Umlagerung von Material, sondern auch zu chemischen Reaktionen, die die Beschaffenheit der Konstituenten ändern. Erstaunlicherweise betrifft das aber eher die carbidischen Zusätze und weniger das metallische Cobalt. Anzeichen einer deutlichen Ausbreitung des Cobalts und eines typischen Hartmetallgefüges treten erst bei Temperaturen um 1250 °C zusammen mit der flüssigen Phase auf.

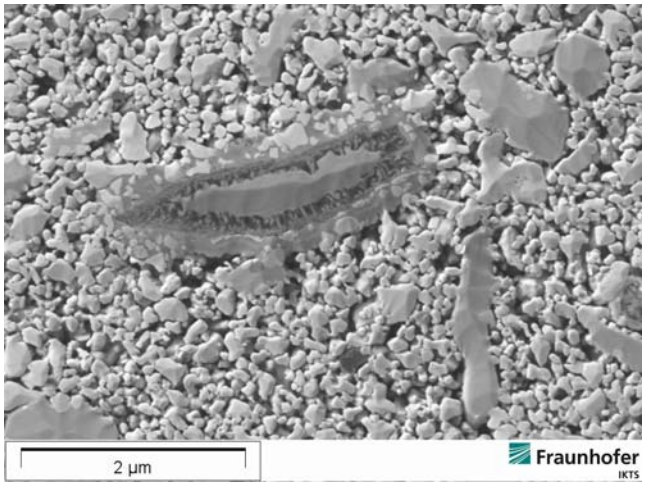
700 °C



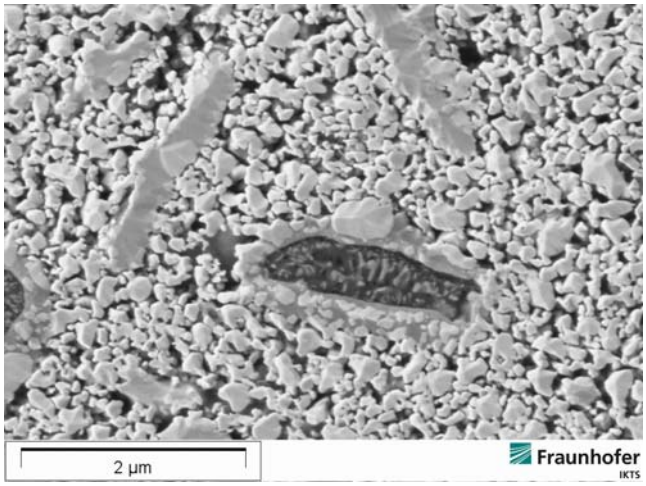
800 °C



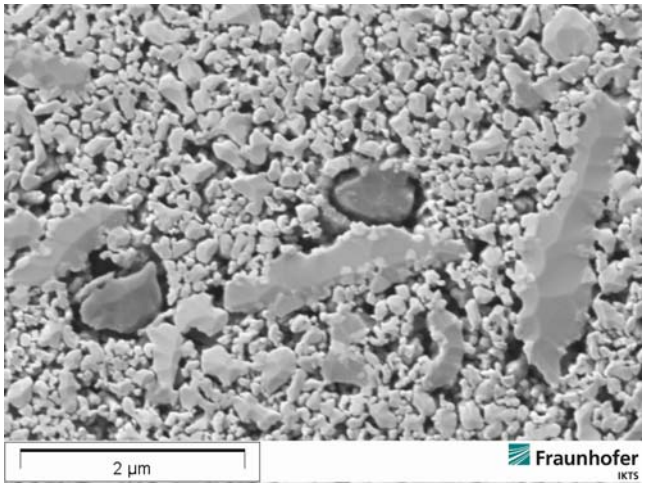
900 °C



1000 °C



1100 °C



1200 °C

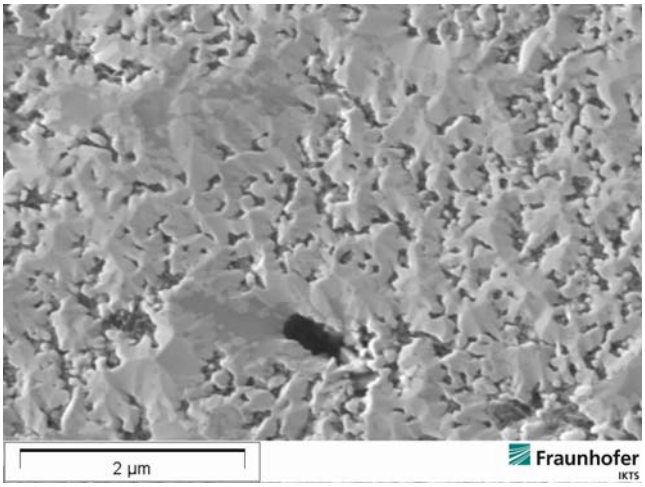


Abb. 4.1-11: Gefügeentwicklung im Bereich von 700 °C bis 1200 °C (Heizrate: 10 K/min, Haltezeit: 0 s)

1200 °C 1300 °C

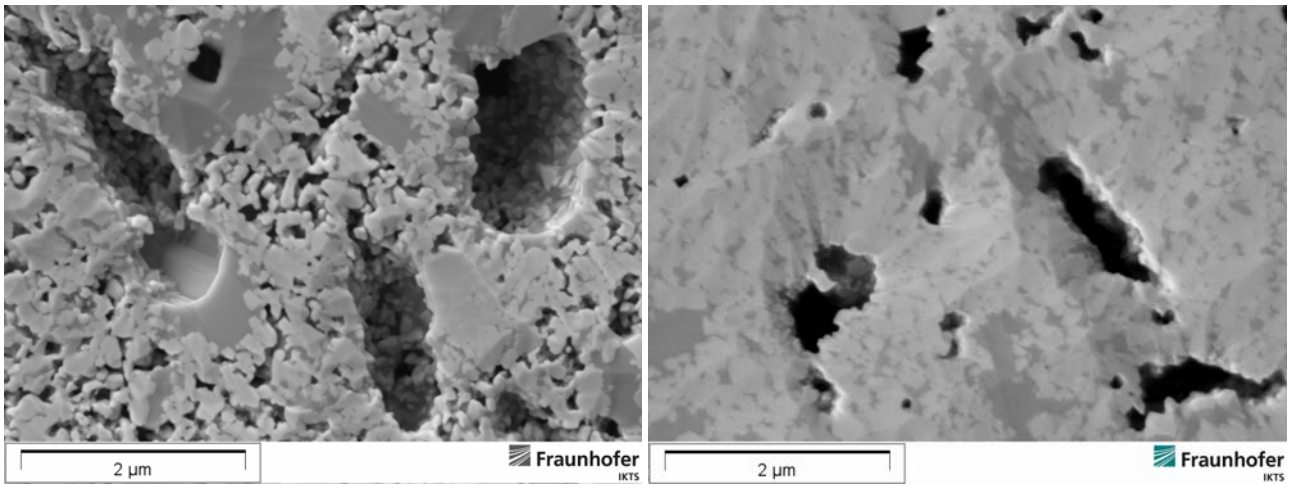


Abb. 4.1-12: Poren kurz vor und kurz nach der Bildung der flüssigen Phase

Auch wenn bislang für nanoskalige Kornwachstumshemmer oder auch nanoskaliges Bindemetall kein Vorteil hinsichtlich Härte und Bruchzähigkeit der Sinterkörper festgestellt werden konnte, so lassen die beiden Bilder in Abb. 4.1-12 doch erkennen, dass sie sich in ihrer bei der Mischmahlung eingestellten Größe bis zum Auftreten der flüssigen Phase und der Schließung der Mikroporen zwischen den Wolframcarbidkörnern erhalten. Im Bereich um 1200 °C – 1300 °C migrieren Kornwachstumshemmer und Binder in die umliegenden Körner bzw. Kornzwischenräume unter Hinterlassung einer Mikropore ein. Die Größe der Pore korrespondiert dabei mit der Größe des vormaligen Partikels. Somit bestimmt die Größe der Kornwachstumshemmer- und Binderpartikel im Versatz bzw. im Pressling die Größe der Poren, die im Sinterprozess geschlossen werden müssen. Feinere Zuschlagstoffe bieten so ein Potential zur Steigerung der Biegebruchfestigkeit und/oder des Weibull-Moduls. Eine bei feineren Poren mögliche Senkung von Sinterzeit und/oder Sintertemperatur führt zu höheren Härten.

4.1.2.4. Quantitative Gefügeanalyse

Zur Einordnung der aus nanoskaligem Wolframcarbid gesinterten Hartmetalle in die vom Arbeitskreis „Hartmetall“ im Fachverband Pulvermetallurgie beschlossene Klassifizierung können sowohl die mechanischen und magnetischen Eigenschaften als auch die Korngröße der Sinterlegierung herangezogen werden. Die entscheidende Größe zur Klassifizierung der Gefügefeinheit stellt dabei naturgemäß die Korngröße dar. Nach diesem Beschluss, der inzwischen als ISO-Standard angenommen wurde, gelten (abweichend von ISO/TS 27687:2008: Nanotechnologies -- Terminology and definitions for nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplates) Hartmetalle mit einer mittleren WC-Korngröße < 200 nm als nanoskalig.

Tabelle 4.1-4: Klassifizierung von WC-Co-Hartmetallen nach der Korngröße gem. Beschluss des Arbeitskreises „Hartmetall“ im Fachverband Pulvermetallurgie vom 29.10.1999

Korngröße /µm	Deutsche Bezeichnung	Englische Bezeichnung
< 0,2	nano	nano
0,2 - 0,5	ultrafein	ultrafine
0,5 - 0,8	feinst	submicron
0,8 - 1,3	fein	fine
1,3 - 2,5	mittel	medium
2,5 - 6,0	grob	coarse
> 6,0	extragrob	extracoarse

Nachfolgend sollen die Ergebnisse der Untersuchungen an kommerziellen ultrafeinen Hartmetallen und den im Projekt entwickelten Sorten gegenübergestellt werden, um die Unterschiede zu verdeutlichen. Die nachfolgende Abbildung 4.1-13 zeigt die am Schliff als Durchmesser des flächengleichen Kreises bestimmte Korngrößenverteilung einer ultrafeinen WC-Keramik.

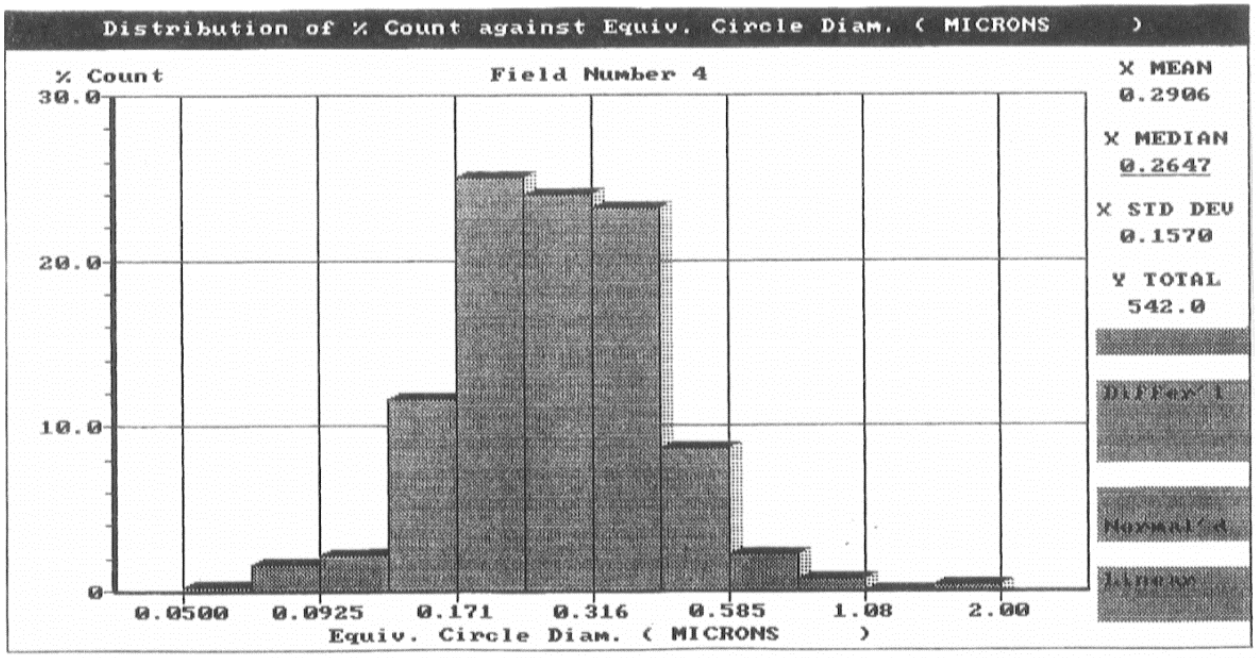


Abb. 4.1-13: Korngrößenverteilung einer ultrafeinen Wolframcarbid-Keramik mit einer mittleren Korngröße von 290 nm und einer Härte HV10 ~ 2600 (Metallgehalt < 0,1 wt.-%).

Die ultrafeine Wolframcarbidkeramik wurde aus dem Wolframcarbid DS60 von H.C. Starck gefertigt. Sie weist eine mittlere Korngröße (gemessen als Durchmesser des flächengleichen Kreises) von 290 nm, einen Metallgehalt < 0,1 Ma-% und einer Härte HV10=2600 auf. Damit entspricht sie sowohl nach der WC-Korngröße wie auch der Härte (hierzu siehe Abb. 4.1-16) einem ultrafeinen binderfreien Hartmetall. Im Rahmen des Projekts wurden unter Verwendung von WC DN 4.0 WC-Keramiken mit einer mittleren Sehnenlängen um 120 nm erzielt. Dabei wurden Härten

bis zu HV10= 2900 erreicht. Sowohl hinsichtlich der Korngröße als auch der Härte ergibt sich damit eine klare Abtrennung von den bisherigen ultrafeinen Qualitäten. Das soll nachfolgend noch durch einen umfassenden Vergleich der mechanischen Eigenschaften untermauert werden.

4.1.2.5. Mechanische Eigenschaften

a) Härte von gesintertem Wolframcarbid

Das hexagonale Wolframcarbid hat als Einkristall eine Härte, die je nach der betrachteten Gitterebene Werte um 2000 ± 500 aufweist. Durch Behinderung der Versetzungsbewegung durch den Einbau von Korngrenzen kann die Härte des gesinterten, polykristallinen Wolframcarbids deutlich über die Härte des Einkristalls gesteigert werden (Abb. 4.1-14) [RICHTER1996]. Die im Rahmen des Projekts hergestellten Werkstoffe fügen sich mit der Korngröße um 100 nm und einer Härte um HV10=3000 ausgezeichnet in das Diagramm ein. Eine weitere Steigerung der Härte auf HV10=3500 durch weitere Absenkung der WC-Korngröße auf 40 nm erscheint bei Einsatz feinerer Ausgangsstoffe möglich. Eine weitere Steigerung der Härte durch Verringerung der Korngröße lässt bei Extrapolation der Kurve auf eine Korngröße von wenigen Nanometern eine Härte auf über 4000 HV10 erwarten. Es ist aber wahrscheinlicher, dass die Kurve für sehr geringe Korngrößen durch die Zunahme des Grenzflächenanteils wieder fällt.

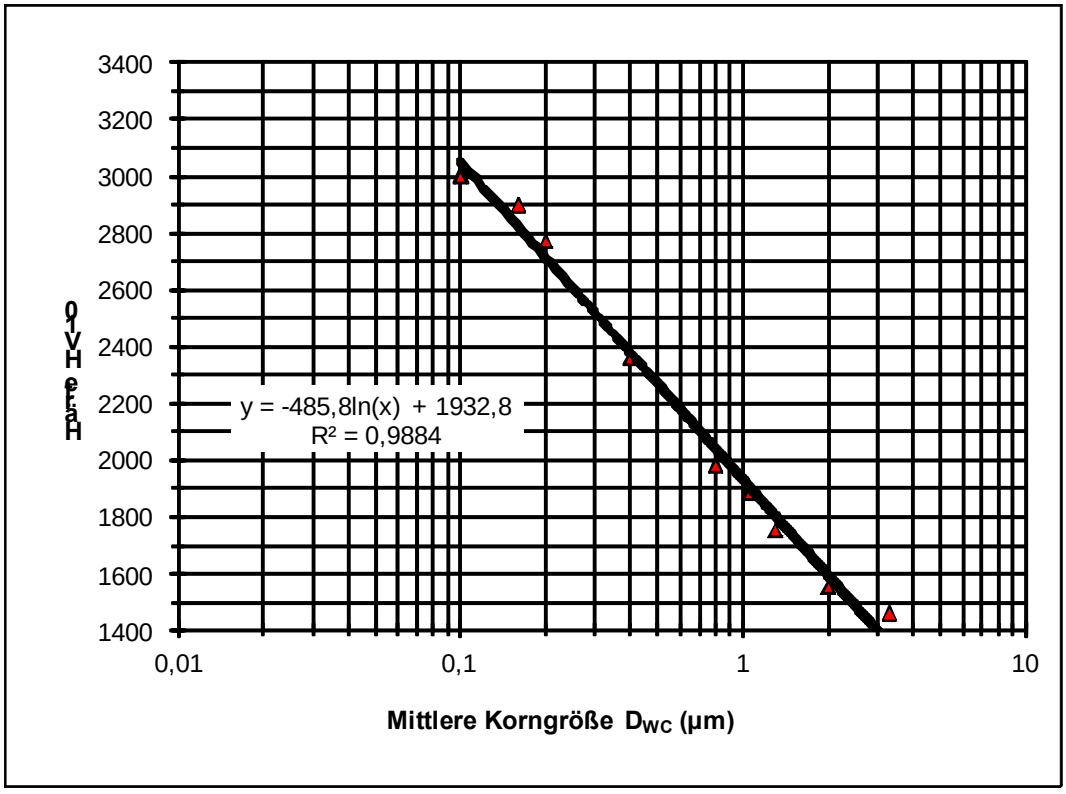


Abb. 4.1-14: Härte von WC-Keramiken in Abhängigkeit von der WC-Korngröße

b) Härte von WC-Co-Hartmetallen

In der folgenden Abb. 4.1-15 werden die Härtewerte von ultrafeinen Hartmetallen und Hartmetallen gemäß den Ergebnissen des Projekts unmittelbar gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass sich im gesamten untersuchten Zusammensetzungsbereich von 0 bis 15 Ma-% Cobalt bei Einsatz der neuen nanoskaligen Wolframcarbidsorten höhere Härtewerte ergeben als für die bestehenden kommerziellen ultrafeinen Hartmetalle. Zudem besteht die Möglichkeit, unter Ausnutzung der beim Sintern von nanoskaligen WC-Pulvern möglichen Vergröberung vorteilhaftere Kombinationen von Härte und Bruchzähigkeit zu erzielen als für ultrafeine Hartmetalle, die unter Verwendung ultrafeiner WC-Qualitäten gefertigt werden. Zugleich erlauben feinere Ausgangspulver, die Größe der bruchauslösenden Defekte zu senken. Zusammen mit der (bei gleicher Härte) günstigeren Bruchzähigkeit kann so eine besonders vorteilhafte Kombination aus Härte und Biegebruchfestigkeit erzielt werden. Das erlaubt es, bei gleichen Werkzeugen den Ausfall durch Bruch zu senken. Weiterhin entstehen daraus Möglichkeiten, besonders dünne Bohrer oder scharfkantige Werkzeuge zu fertigen.

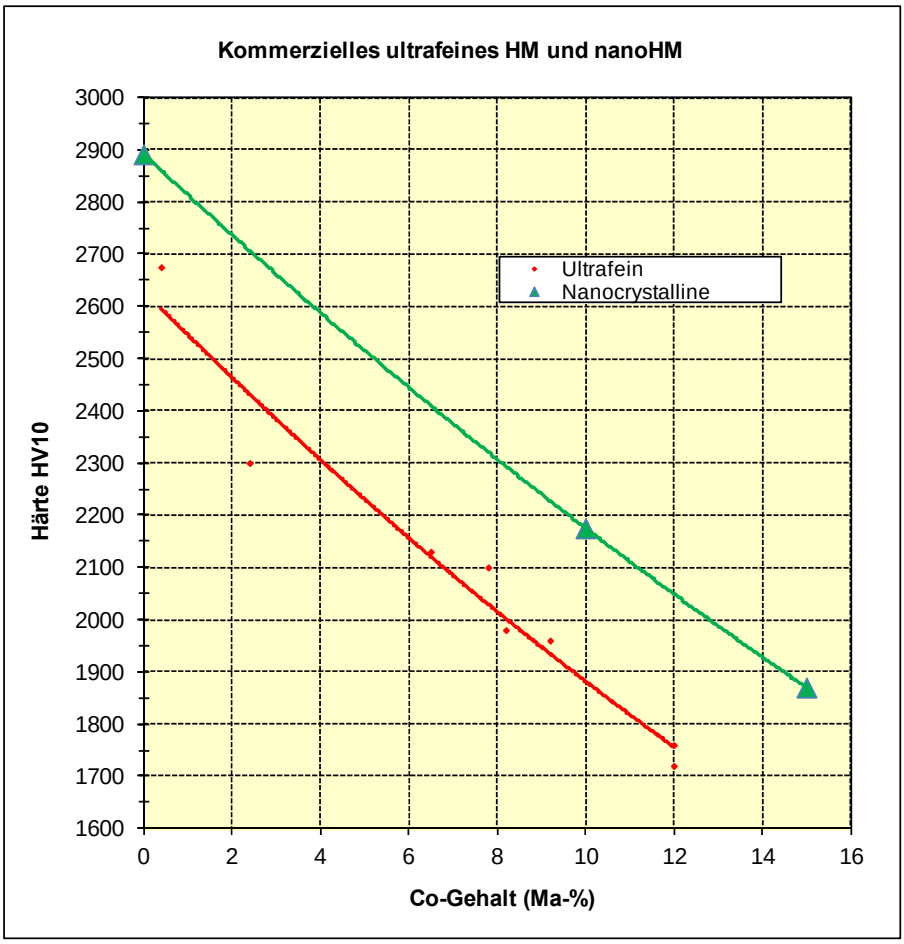


Abb. 4.1-15: Härte von modernen kommerziellen ultrafeinen Hartmetallen und den im Projekt entwickelten Sorten

Nachfolgend sollen die neuen, nanoskaligen Hartmetalle noch in das Gesamtfeld der marktgängigen WC-Co-Sorten eingegliedert werden. In Abb. 4.1-16 wird dazu die Härte von Hartmetallen als Funktion von WC-Korngröße und Bindergehalt für alle gesamten gängigen Korngrößen dargestellt. Es gilt allgemein: Die Härte ist umso höher, je feiner das WC-Korn und je niedriger der Co-Gehalt ist. Durch Variation dieser beiden Größen kann die Härte von 800 HV10 bis 3000 HV10 variiert und an die Aufgabe angepasst werden. Die Neuentwicklung, gekennzeichnet durch die rote Linie, bildet nun den „oberen Abschluss“ des Diagramms. Durch das Projekt „nanoHM“, das im Rahmen der Initiative „Nano geht in die Produktion“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert wurde, wurde die Möglichkeit geschaffen, neue, leistungsfähigere Werkzeuge und Verschleißteile für die Anwendung unter hochabrasiven Bedingungen zu entwickeln. Dabei wurde insbesondere im Rahmen des Projekts aufgezeigt, dass derartige Werkstoffe auch unter großtechnischen Bedingungen und mit einem der Leistung angemessenen Preis gefertigt werden können. Dazu wurden aus einem Verbund von Industrie und Fraunhofer-Gesellschaft entsprechende Verfahren entwickelt.

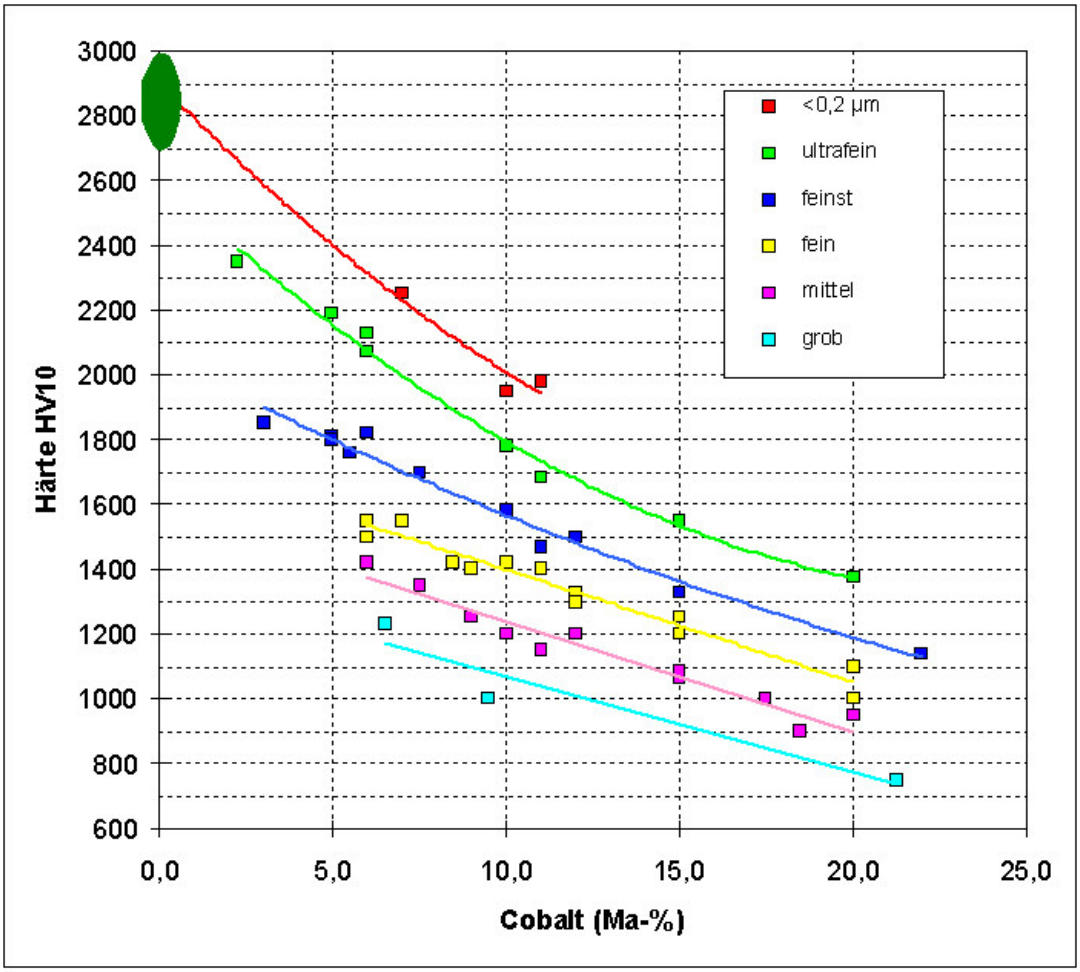


Abb. 4.1-16: Härte von WC-Co-Hartmetallen als Funktion von WC-Korngröße und Co-Gehalt

Bemerkenswert ist weiterhin, dass es gelang, unter Verwendung neuer nanoskaliger Hartstoffe nicht nur die Härte, sondern Härte und Bruchzähigkeit **gleichzeitig** zu steigern. Dazu werden in Abb. 4.1-17 Härte und Bruchzähigkeit verschiedener ultrafeiner und nanoskaliger Legierungen miteinander verglichen. Es wird deutlich, dass bei gleicher Härte die Bruchzähigkeit der neuen Legierung um etwa 20 % höher ist als bei den konventionellen ultrafeinen Hartmetallen. Zusammen mit der nun möglichen Senkung der kritischen Defektgröße eröffnet sich die Möglichkeit, die Biegebruchfestigkeit der neuen Materialien bei gleicher Härte bzw. Verschleißfestigkeit um über 20 % zu steigern. Betrug die Biegebruchfestigkeit eines fortgeschrittenen ultrafeinen Hartmetalls bislang beispielsweise 4000 MPa, so werden nun bei gleicher Härte Festigkeitswerte um 5000 MPa möglich. Was eine derart deutliche Festigkeitssteigerung für die Zerspanungsleistung bedeutet, wurde in gemeinsamen Untersuchungen von MT Essen und der Bayrischen Motorenwerke AG nachgewiesen (siehe Kapitel 4.3).

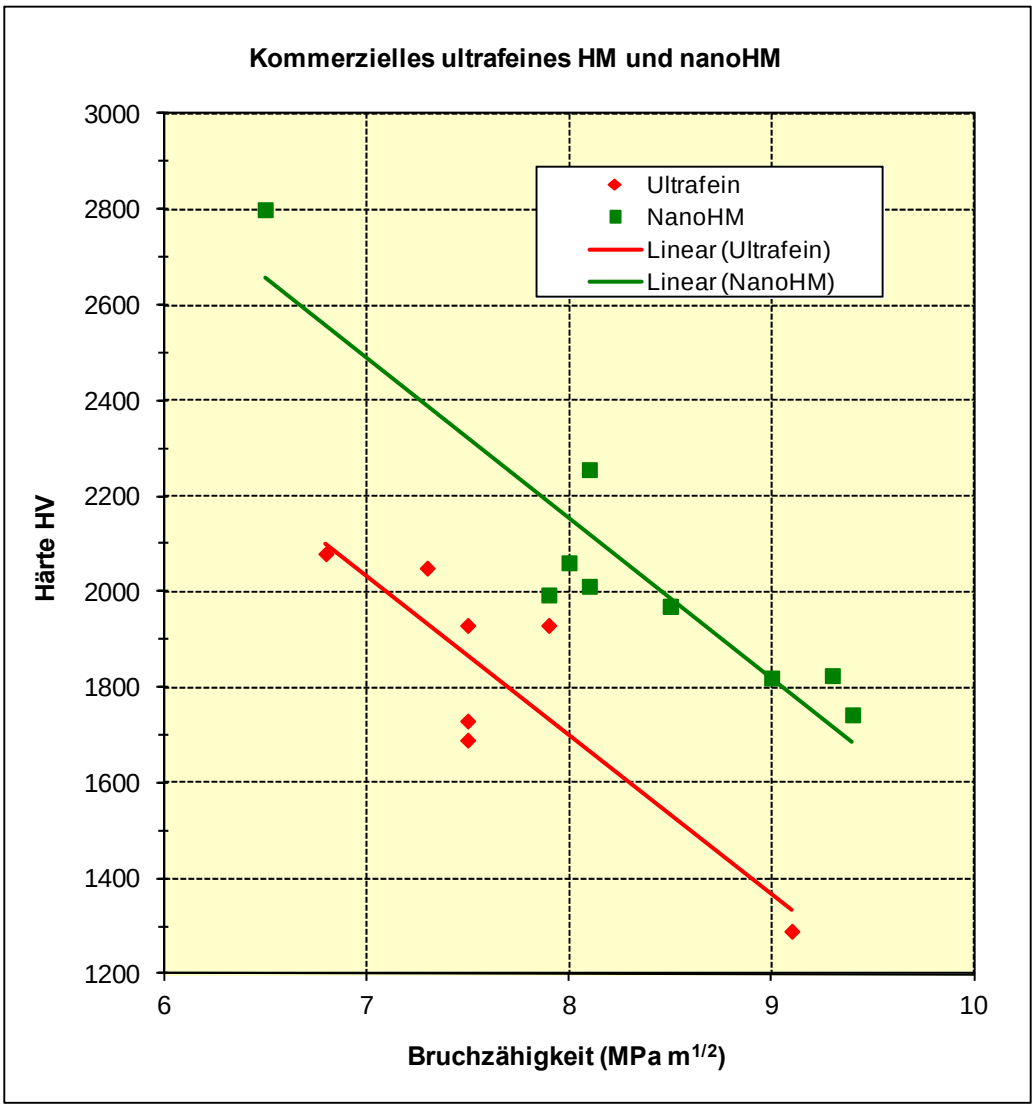


Abb. 4.1-17: Härte und Bruchzähigkeit ultrafeiner und nanoskaliger Hartmetalle m Vergleich

4.1.3. Gesundheits- und Umweltaspekte, Arbeitsschutz

Im Folgenden soll auf die Fragen von Gesundheits- und Umweltschutz und die resultierenden technischen Schutzmaßnahmen eingegangen werden. Denn mit dem Erscheinen des Berichts der Royal Society „Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties" [RoyalSociety2004] rückten neben den unübersehbaren neuen technischen Möglichkeiten in nahezu allen menschlichen Tätigkeitsbereichen verstärkt auch mögliche Gesundheits- und Umweltrisiken des technologischen Fortschritts in die öffentliche Aufmerksamkeit. Das führte zu einer beträchtlichen Zunahme der Forschungsaktivitäten zur Wechselwirkung von Zellen, Geweben und Organismen mit nanoskaligen Materialien. Es war deshalb zu prüfen, ob sich aus der Literatur Hinweise darauf ergeben, dass nanoskalige Hartmetallpulver ein höheres Risiko beinhalten als die bisher gängigen mikroskaligen Pulver.

Zweifelsfrei wurde inzwischen nachgewiesen, dass feinere Partikel eine deutlich höhere Mobilität aufweisen als gröbere Partikel. Damit können sie sich schneller in Organismen ausbreiten und teilweise auch in Bereich vorstoßen, die gröberen Teilchen verschlossen bleiben. Ob dabei aber Partikel mit Dimensionen unter 100 nm, wie die ISO/TS 27687:2008: Nanotechnologies -- Terminology and definitions for nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplates nanoskalige Objekte definiert, eine gesonderte Stellung einnehmen ist mehr als zweifelhaft (hierzu siehe z. B. die Publikation von Meynard, Nature, 2011). Bereits mikroskalige Partikel können in der Lunge bis in den alveolaren Raum vordringen und hier vom Blut in den Körper transportiert werden. Die dem Immunsystem zugehörigen phagozytierenden Zellen sind eher auf die Aufnahme von Teilchen im Mikrometerbereich eingerichtet. Zellmembranen können auch von Teilchen mit Abmessungen von etwa 300 nm durchdrungen werden. Zudem ist erlaubt vorliegende Literatur keine eindeutige oder allgemeingültige Aussage darüber, welche Konsequenz die Ablagerung von Partikeln in Zellen und Geweben hat.

Als wichtigste Eintrittspforte für Teilchen mit Abmessungen unter 10 µm am Arbeitsplatz wird generell die Lunge angesehen. Nach verschiedenen Studien können Nanopartikel die gesunde Haut nicht durchdringen (siehe z. B. [Butz 2008]). Eine orale Aufnahme kann durch hygienische Maßnahmen und das Tragen von Schutzhandschuhen vermieden werden. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen zur Aufnahme von Partikeln über die Lunge und deren Auswirkung auf die Gesundheit durchgeführt. Die Ergebnisse sind jedoch – nicht zuletzt auch auf Grund schlecht definierter oder gar unsauberer Versuchsbedingungen – widersprüchlich. Dem vom BMBF geförderten deutschen Forschungsprojekt "NanoCare" wurden 27 Oxide und deren Mischungen untersucht. Das physikalisch und chemisch sorgfältig charakterisierte Material wurde im Rahmen von *in vitro* und *in vivo* Test auf ihr Gefährdungspotential untersucht. Die

Untersuchungen konnten keine Gefährdung nachweisen, die über der von mikroskaligem Quarz (SiO_2) liegt. `Üblicherweise lag das Gefährdungspotential der nanoskaligen Stäube weit unter dem von Quarz. Der sehr umfangreiche Bereicht ist im Internet über die Projektseite (www.nanoprtikel.info) des BMBF-Projekte DaNa verfügbar. Bei Hartmetallen, die sich aus Wolframcarbid und Cobalt zusammensetzen, sind die Wirkungen von Wolframcarbid, Cobalt sowie der Mischung von Wolframcarbid und Cobalt zu betrachten. Für konventionelle Hartmetalle ist die Möglichkeit einer Hautreizung (Entzündung) bei Hautkontakt oder einer Gesundheitsgefährdung bei Einatmung von Staub bekannt. Hartmetallstäube können zur Ausbildung von Asthma, Lungenfibrose oder sogar zu Lungenkrebs führen (siehe z. B. [Lison1996], [Moulin1998]). Dabei erweist insbesondere die Mischung aus Wolframcarbid und Cobalt ein höheres Gefährdungspotential auf als die Komponenten WC und Cobalt allein ([Lison1992], [Lison2001]). Lungenfribrose ist in Deutschland seit vielen Jahren als Berufskrankheit anerkannt ([BGBl2009]). Von der International Agency for Research on Cancer (IARC) werden Hartmetalle auf der Grundlage eines unsicheren Nachweises für Menschen und eines ausreichenden Nachweises bei Tieren als “wahrscheinlich krebserregend für Menschen” eingestuft [IARC2006]. Auf der Grundlage epideiologischer Studien empfiehlt der Senatsausschuss der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG), Hartmetalle als „krebserregend beim Menschen“ einzustufen [DFG2004]. Diese Vorschläge haben bislang aber weder die EU noch Deutschland aufgegriffen. Durch die Behörden in den USA wurden Hartmetalle inzwischen als krebserregend bewertet.

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Projektes INOS wurde deshalb untersucht, ob sich das Gefährdungspotential von nanoskaligen Hartstoffen und Hartmetallen von dem von mikrokristallinen Pulvern unterscheidet. Einen Schwerpunkt der Arbeit bildeten Wolframcarbide mit einer Partikelgröße um 100 nm nach BET sowie damit gefertigte Versätze WC-10 Ma-% Co. Das Gefährungspotential wurde in *in vitro* Tests unter Verwendung verschiedener Zellen mit Hilfe verschiedener Endpunkte bewertet. Die WC-Nanopartikel wurden schnell schnell durch alle betrachteten Zellen aufgenommen. Bei reinen WC-Partikeln wurde keine akute Toxizität beobachtet, während Mischungen aus WC und Co deutlich toxische Effekte erkennen ließen, die sich in Genexpressionsstudien auf die Wirkung von Cobalt zurückführen ließen. Nach Untersuchungen zum Lösungsverhalten des Cobalts in biologischen Medien ist davon auszugehen, dass das Cobalt bei den Untersuchungen in überwiegend gelöst in ionischer Form auftrat.

Bei den *in vitro* Tests erwiesen sich die Zellen unterschiedlich anfällig. Die Sensitivität der Zellen stieg in der folgenden Reihenfolge an: Primäre Astrozyten > Darmzellen (CaCo-2) > Oligodendrozyten (OLN-93) > Hautzellen (HaCaT) > Lungenzellen (A549) > Primäre neuronale Zellen. Die Untersuchungen deuten an, dass Hartmetallstäube neben der Lunge auch weitere

Organe schädigen können. Für weitere Details siehe z. B. [Richter2010-2] und die dort aufgeführte Literatur oder die bereits erwähnte Internetseite von DaNa (www.nanoparticle.info).

Bei Herstellung und Bearbeitung von konventionellen wie nanoskaligen Hartmetallen sind wegen bereits sicher nachgewiesener Gesundheitsgefährdungen, aber auch der vermuteten Kanzerogenität, umfangreiche Sicherheitsmaßnahmen zu treffen, um eine gesundheitliche Gefährdung auszuschließen. Das betrifft einerseits die Arbeitsbedingungen am Arbeitsplatz, aber auch die gesundheitliche Überwachung der betroffenen Mitarbeiter. Dabei sind folgende technische Sicherheitsmaßnahmen bedeutsam [Kühnel2012]:

- Verarbeitung in geschlossenen Anlagen
- Ausreichende Lüftungsmaßnahmen, Quellenabsaugung
- Bei Bedarf persönliche Schutzmaßnahmen (z. B. Atemschutz)
- Sauberkeit am Arbeitsplatz
- Vermeidung von Hautkontakt (Tragen von Handschuhen)
- Ermittlung der Staubkonzentrationen am Arbeitsplatz
- Biologisches Screening für belastete Mitarbeiter

Die am Arbeitsplatz vorherrschenden Partikelkonzentrationen sind dabei stets gemäß dem modernen Stand der Technik auf dem niedrigsten technisch möglichen Niveau zu halten.

4.1.4. Neuartige Sinterprozesse

Die Firma FCT Systeme GmbH hatte in diesem Forschungsprojekt die Aufgabe, Hartmetallproben (Wolframcarbid [WC]/Cobalt [Co]) in einem neuartigen Schnellsinterprozess namens FASTSint® unter Einbeziehung einer FAST/SPS-Anlage mit verbesserten Eigenschaften dicht zu sintern. Durch sehr schnelle Aufheiz- und Abkühlprozesse beim Sintern einzelner Probenkörper versprach man sich erhöhte Härte- und Zähigkeitswerte.

Die Arbeitspakete umfassten:

- Erprobung und Entwicklung der Kurzzeit-Sintertechnik mit Presskörpern aus der Fertigung
- Vergleichende Untersuchungen zum Verdichtungsverhalten
- Optimierung des Temperatur-Zeit-Gas-Regimes

Die Anfangsphase des Projektes war stark durch die Evaluierung und Verbesserung dieses neuartigen Prozesses geprägt. Die verwendete Hardware durchlief hierbei mehrere Entwicklungsphasen und spaltete sich letztendlich durch die Weiterentwicklung des Verfahrens in eine Mehrfachsinterzelle und eine druckbeaufschlagende Sinterzelle auf.

Es wurden auf die Sinterzellen angepasste Prozesse entwickelt mit denen mehrere Proben aus der Fertigung von KMT, Essen gesintert wurden, sowie Versätze mit nano-WC der Firma H.C. Starck GmbH, hergestellt vom Fraunhofer IKTS.

4.1.4.1. Entwicklung einer Schnellsinterzelle

4.1.4.1.1. Drucklose Schnellsinterzelle

Bei der drucklosen Sinterzelle (Bezeichnung HSO19) handelt es sich um einen hohlen Werkzeugaufbau aus hochfestem Grafit, welcher mitsamt einer endkonturnahmen und entbinderten HM-Probe in eine FAST/SPS-Anlage des Typs HPD 25 („Direkte Heißpresse“ mit max. 25t Presskraft) eingesetzt und mit einer elektrischen Spannung beaufschlagt wird. Durch den Widerstand des Grafits entstehen sehr starke Verlustleistungen (Joul’sche Wärme), welche Heizraten von bis zu 1000 K/min erzeugen können. Der Sintervorgang findet im Vakuum statt, typische Sinterzeiten bewegen sich im Zeitrahmen von ca. 5 Minuten.

Die optische Temperaturerfassung erfolgt seitlich auf dem Heizer mittels eines außerhalb des Anlagenbehälters angebrachten Pyrometers. Um thermische Verluste zu minimieren ist um den

Grafitaufbau eine Isolation aus Grafit-Hartfilz angebracht. Die zu sinternde Probe wird auf ein Auflager aus pyrolytisch abgeschiedenem Bornitrid positioniert.

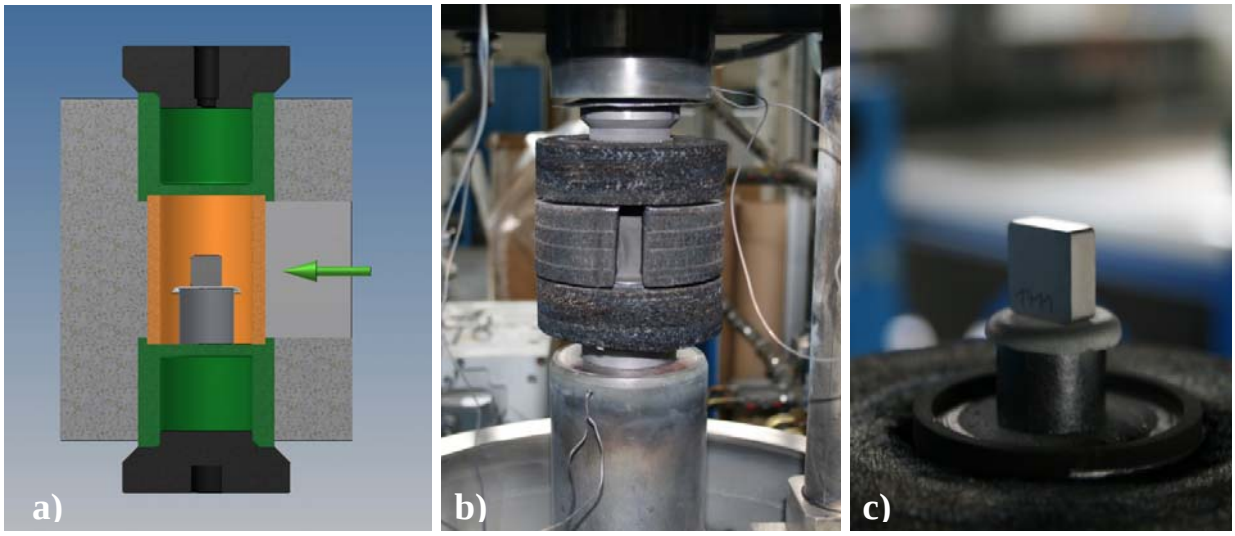


Abb. 4.1-20: Die drucklose Schnellsinterzelle HSO19

a) Aufbau und Temperaturerfassung

b) Einbau in eine FAST/SPS-Anlage

c) Auflager mit HM-Probe

Abb. 4.1-21: Behälter der HPD 25 mit seitlich montiertem Pyrometer

Der eingesetzte Anlagentyp ermöglicht eine vergleichsweise genaue Erfassung des Gasdruckes im niedrigen Druckbereich (Auflösung: 1/100 mbar), so dass Ausgasungvorgänge während des

Sintervorganges beobachtet und dementsprechende Anpassungen des Prozesses vorgenommen werden können.

4.1.4.1.2. Drucklose Mehrfachsinterzelle

Um die Produktivität zu steigern, wurde ausgehend vom letzten Stand der drucklosen Sinterzelle (HSO19.2) ein Upscaling auf eine größere Variante durchgeführt. Diese Sinterzelle nutzt den maximalen Maschinenstempeldurchmesser und die maximale Einbauhöhe der HPD 25/120 vollständig aus. Durch das große Zellenvolumen können Proben in mehreren Ebenen gesintert werden.

Abb. 4.1-22: Aufbau der Mehrfach-Schnellsinterzelle HSO70.0

Um die thermische Masse des Innenaufbaus zu minimieren und gleichzeitig die Stabilität zu maximieren wurde eine Steckkonstruktion aus 2 mm dickem CFC gewählt. Mit dieser Konstruktion können bis zu 40 Wendeschneidplättchen bzw. 20 ISO-Biegeprüfstäbchen der Form A in einem Zyklus mit einer Heizrate von bis zu 300 K/min gesintert werden.

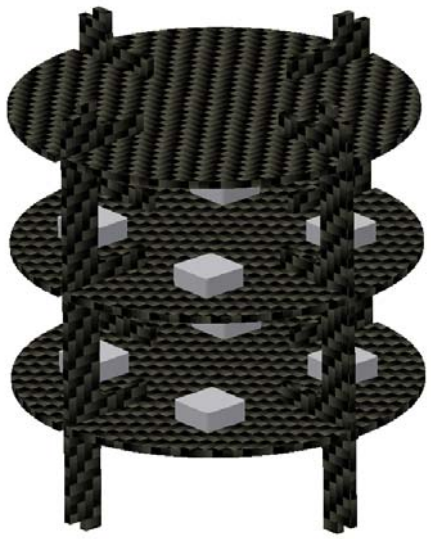


Abb. 4.1-23: Exemplarischer Besatz des CFC-Innenaufbaus mit 8 Wendeschneidplatten (½ Zoll) auf zwei Ebenen

Vergleichszyklen, welche auch mit dem HSO19.2 gefahren wurden zeigen einen um ca. 5,1 höheren Leistungsbedarf bei gleicher Sinterzeit. Das bedeutet, dass bereits bei einem Besatz mit mindestens 6 Proben die Sinterzelle vom energetischen Sichtpunkt aus Vorteile aufweist.

4.1.4.1.3. 100-bar-Schnellsinterzelle

Bei der 100-bar-Schnellsinterzelle handelt es sich ebenfalls eine Weiterentwicklung der Standard-Sinterzelle HSO19.2 und ermöglicht neben schnellen Einzelsinterzyklen die Aufbringung eines Gasdruckes von bis zu 100 bar. Dieser ist nötig, wenn die Eliminierung von verbleibender Mikroporosität erwünscht ist.

Für die Umsetzung dieser Versuchsapparatur musste eigens ein kleiner doppelwandiger, wassergekühlter Druckbehälter mit axial beweglichen und vom Rest des Behälters isolierten Pressstempeln konstruiert werden, welcher mitsamt dem Grafitheizer in die FAST/SPS-Anlage eingesetzt werden konnte.

Die Kühlwasser- und Gasdruckleitungen mussten über vorhandene Durchführungen aus dem Hauptbehälter der Anlage geführt werden. Für die Aufbringung des Gasdruckes wurde eine Verteilerstrecke mit mehreren per Hand bedienbaren Ventilen an der Außenseite der Anlage angebracht.

Um einer Überbelastung des innenliegenden Grafitheizers entgegen zu wirken musste eine Zuhaltekraft/Gasdruck-Kopplung umgesetzt werden, so dass die von außen wirkende Zuhaltekraft immer von einem Teil des inneren Gasdruckes kompensiert wurde.

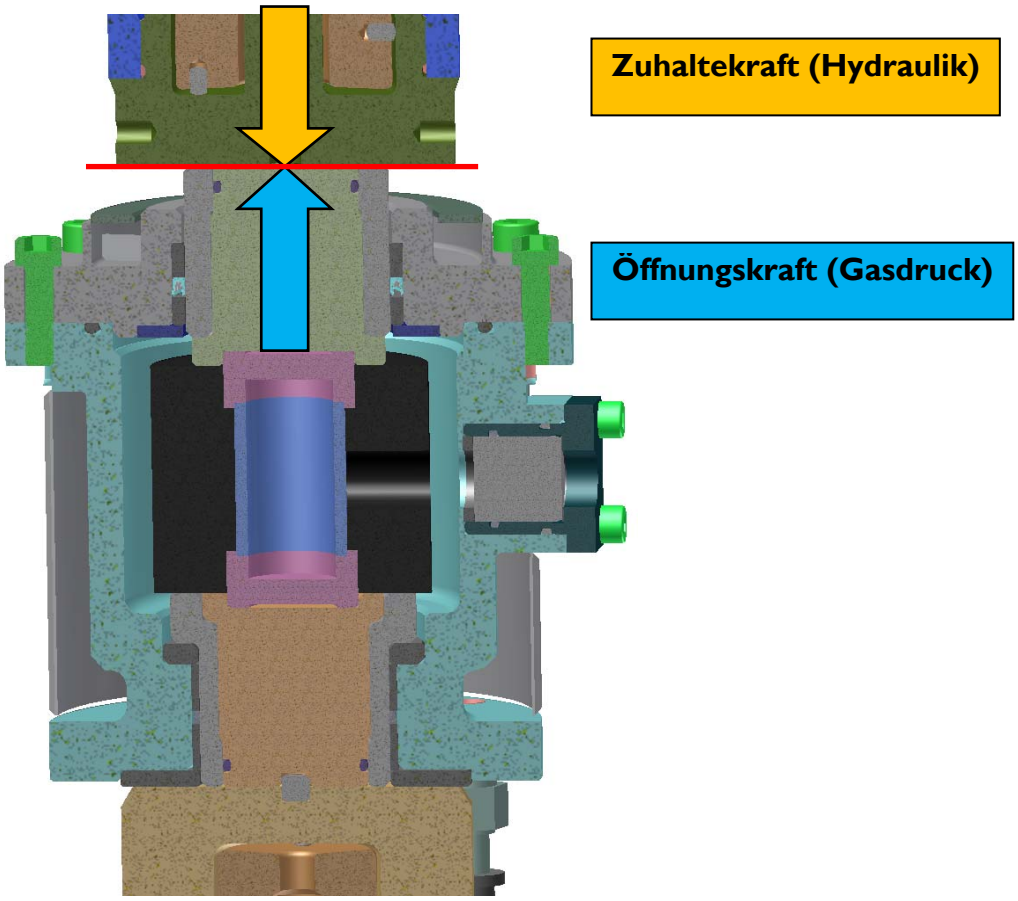


Abb. 4.1-24: Aufbau des Gasdruckbehälters zum Schnellsintern unter Druckaufbringung

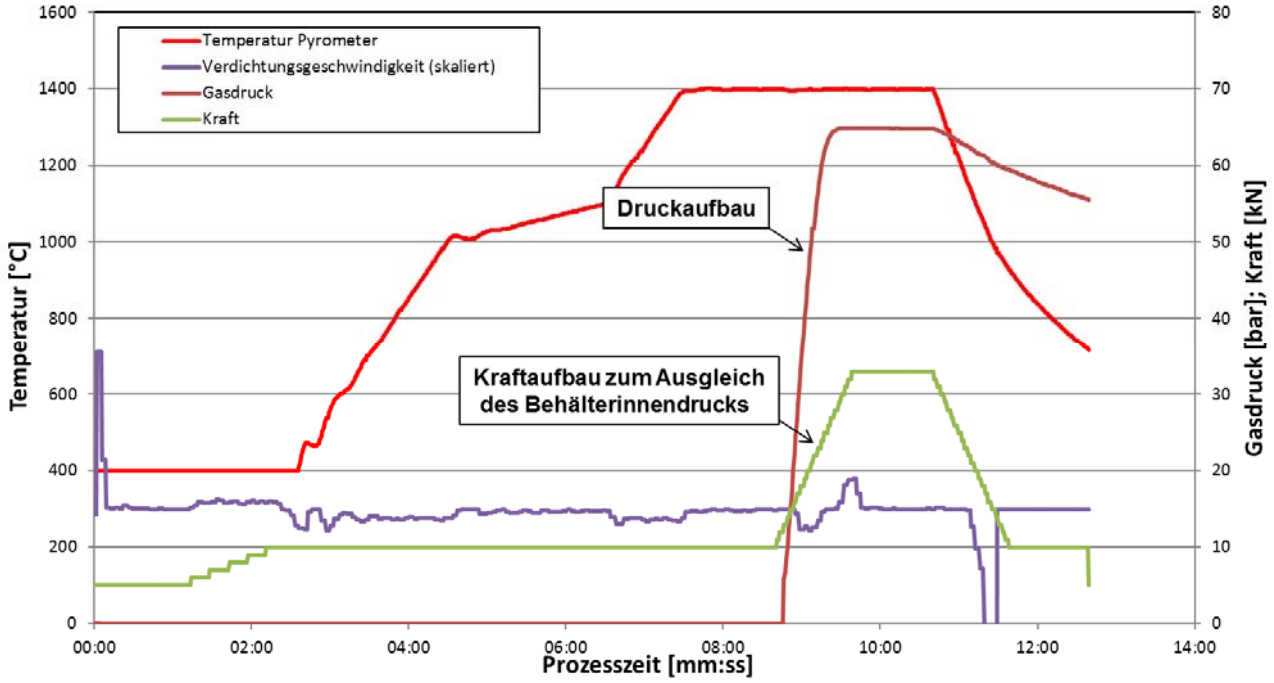


Abb. 4.1-25: Ablauf eines Sinterzyklus mit einem Gasdruck von 60 bar während der Haltezeit

4.1.4.2. Probensinterungen

Primäres Ziel im Rahmen von NanoHM war es, Proben aus der industriellen Fertigung durch den Einsatz von FASTSint® dicht zu sintern. Durch die kurzen Verweilzeiten bei hohen Temperaturen sollten verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Zähigkeit, Festigkeit und Härte erreicht werden.

Zur Einschätzung der Ergebnisse bediente man sich der in Industrie und Forschung üblichen Ermittlung der Koerzitivfeldstärke H_C, der magnetischen Sättigung $4\pi\sigma$, ggf. der Härteermittlung nach Vickers (HV10 bzw. HV30) und der Mikroporositätsbestimmung nach ISO 4505. Die Koerzitivfeldstärke ermöglicht hierbei einen Rückschluss auf die Feinheit des Gefüges, die magnetische Sättigung auf den Gehalt des Kohlenstoffes in der Probe. Für beide Werte sind hinreichende Vergleichsmessungen der industriellen Fertigung vorhanden.

Der Sintervorgang einer HM-Probe ist von starken Ausgasungeffekten geprägt. Diese können sich aufgrund der starken Erwärmung der Probe in einen Bereich bewegen, in dem bereits ein Übergang von offener zu geschlossener Porosität stattfindet. Das Resultat ist eine aufgeblähte oder gar zerrissene Probe.

Durch eine Anpassung des Sinterprozesses (Einfügen von Haltezeiten) konnte dieser Effekt auf ein Minimum reduziert werden.

Im Falle von aus einem industriellen Produktionsprozess stammenden WC-6Co Feinstkorn-Hartmetallproben mit hohen Anteilen an stabilen Zusatzcarbiden (ca. 1,5 wt% TiC/TaC) konnten mit dem FASTSint-Prozess jedoch keine Proben mit zufriedenstellenden Dichtewerten erzielt werden. Da die Reduktion der Oxide dieser Zusätze in einem sehr hohen Temperaturbereich stattfand, in welchem die Probe äußerlich schon dicht gesintert ist, hat dies in der Konsequenz eine Aufblähung der Probe zur Folge (Abbildung 4-26).

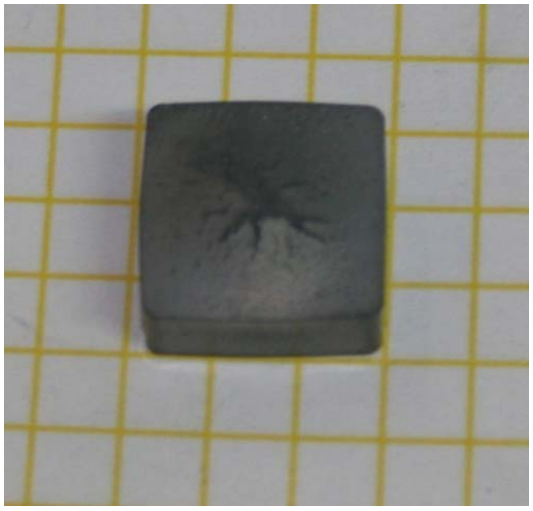


Abb. 4.1-26: Durch zu schnelle Verdichtung aufgeblähte Probe eines Feinstkornhartmetalls

Eine zweite Entwicklungsrichtung befasste sich daraufhin mit der Sinterung von eigens für den FASTSint®-Prozess angepassten Probenkörpern, welche vom Fraunhofer IKTS zur Verfügung gestellt wurden. In diesen Versätzen wurde das von H.C. Starck bereitgestellte WC-Pulver DN 4.0 (Oberfläche: 4 m²/g) bzw. ein Testmaterial mit 5 m²/g (im Weiteren als DN 5.0 bezeichnet) eingesetzt. Unter anderem wurde auch ein Vergleich zwischen Versätzen mit Kornwachstumshemmern und Versätzen ohne Kornwachstumshemmer durchgeführt.

Dabei kam eine In-situ-Druckmessung zum Einsatz, die bei einer Vakuumsinterung den Gasdruck im Ofen während der Aufheiz- und Sinterphase aufzeichnet. Anhand der Ausgasungskurve kann man gut erkennen, welchen Einfluss der Einsatz von Kornwachstumshemmern, aber auch die Oberfläche der eingesetzten Wolframcarbide auf die Gasentwicklung hat. Die Kornwachstumshemmer führen zu einer deutlich stärken Ausgasung bei 1200 °C (siehe Abbildung 4-27).

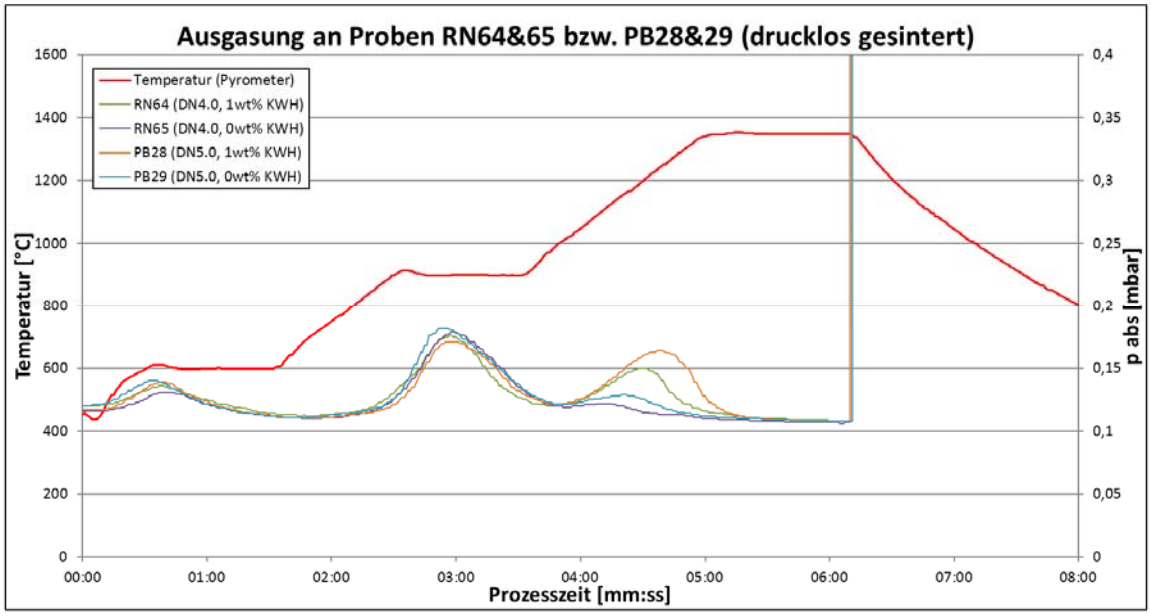


Abb. 4.1-27: Sinterprozess diverser HM-Proben mit nano-WC von H.C. Starck inkl. der Ausgasungseffekte

Weiterhin wurden Proben (WC-10Co mit DN4.0 bzw. DN5.0, Kornwachstumshemmer 0 bzw 1 wt%) in der Drucksinterzelle mit 60 bar Argonatmosphäre gesintert und der Einfluss des Gasdrucks auf die Enddichte untersucht (Abbildung 4-28).

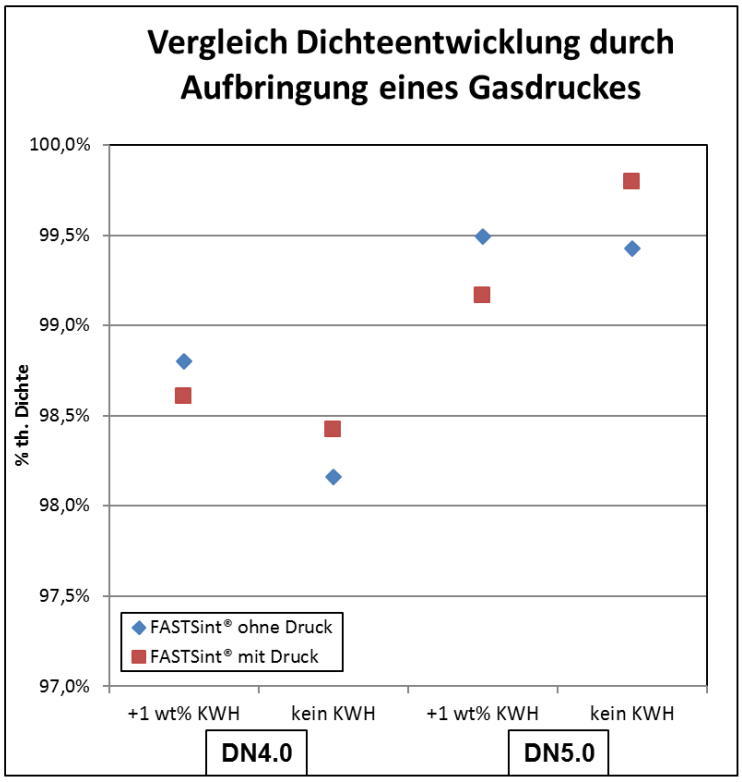


Abb. 4.1-28: Einfluss eines Gasdruckes von 60 bar auf die Enddichte

Es stellte sich heraus, dass nur bei den Versätzen ohne Zusatz von Kornwachstumshemmern eine Dichtesteigerung durch Druckaufbringung erreicht werden konnte, wobei sich Proben mit WC des Typs DN5.0 in diesem Prozess als besser verdichtbar erwiesen.

Zum Abschluss wurden Proben der gleichen Zusammensetzung sowohl mit dem FASTSint-Verfahren mit 60 bar Argondruck, als auch in einem Standardprozess dicht gesintert und deren Koerzitivfeldstärken und Risszähigkeiten verglichen (Abbildung 4-29). Bis auf die im Standardprozess gesinterten Proben DN5.0/1wt%KWH und DN5.0/0wt%KWH (Sintertemperatur 1350°C) wurden alle Proben bei 1300°C gesintert.

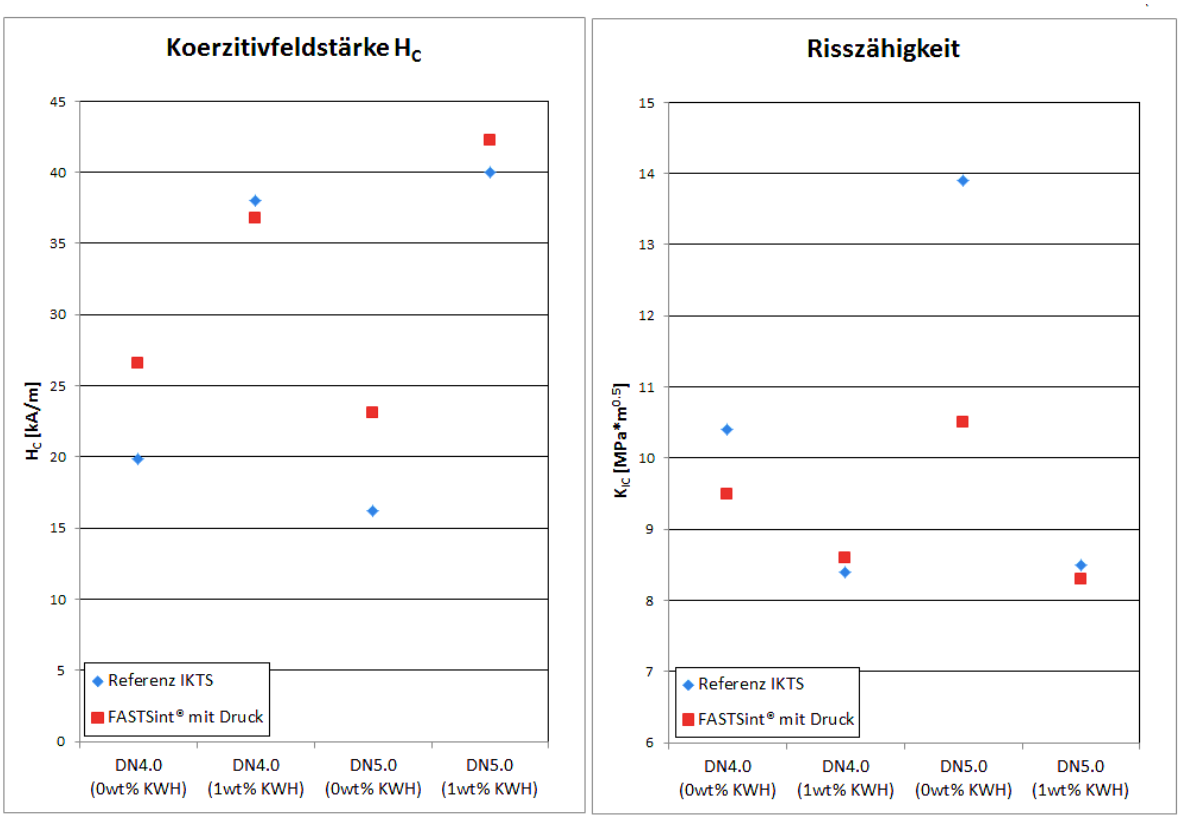


Abb. 4.1-29: Vergleich von Koerzitivfeldstärke und Zähigkeit zwischen FASTSint® mit 60 Argondruck und einem Standard-Sinterprozess

Die Gegenüberstellung offenbart ein hohes Potential des FASTSint-Verfahrens bei Proben ohne Zusatz an Kornwachstumshemmern (Abbildung 4-29). Hier konnte im Vergleich zu dem Standardprozess eine wesentlich höhere Koerzitivfeldstärke gemessen werden. Bei den Proben mit Kornwachstumshemmer konnten mit beiden Sintermethoden vergleichbare Werte erzielt werden.

Bei den Proben ohne Kornwachstumshemmer konnten in dem Standardprozess höhere Risszähigkeitswerte erreicht werden, was durch das vermutlich gröber ausgebildete Gefüge begründbar ist.

Anhang 4.1.A Veröffentlichungen

[Richter1997] Richter, V.; Ruthendorf, M. von; Drobniewski, J.: *Perspektiven feinkörniger Hartmetalle*, Hagener Symposium Pulvermetallurgie 1997, erschienen in *Hartstoffe, Hartstoffschichten, Werkzeuge, Verschleißschutz*. DGM-Informationsgesellschaft, 1997 - Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis Bd. 13, Seite.3-28; Herausgeber: Ruthardt, R.

[Richter2000] Richter, V.; Ruthendorf, M.: *Wasserstrahlschneidhochdruckdüse*; Patent DE 10052021,

[RoyalSociety2004]: The Royal Society: „Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties", Report, The RoyalSociety, 29. Juli 2004. http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm

[Richter2010] Richter, V.; Holke, R.: *The influence of mill type and milling conditions on the homogeneity of ready-to-press powders*, Poster, Proceedings of the PM2010 Powder Metallurgy World Congress, 10th – 14th October 2010, Florence, Italy Published by: European Powder Metallurgy Association, 2010

[Richter2010-2] Richter, V; Holke, R; Meissner, T; Potthoff, A (Fraunhofer IKTS,Germany); Kuehnel, D; Busch, W (UFZ, Leipzig, Germany); Schirmer, K (EAWAG, Switzerland); Iwe, M; Gelinsky, M; Springer, A (TU Dresden, Germany); Ikonomidou, H (Univ. of Wisconsin, US): *Health Risks of Nanoparticles*, Proceedings of the PM2010, Powder Metallurgy World Congress, 10th – 14th October 2010, Florence, Italy
Published by: European Powder Metallurgy Association, 2010

[Poetschke2011] Poetschke, J.; Richter, V,; Holke, R.: *Efficacy of VC And Cr_3C_2 Grain Growth Inhibitors in Sintering binderless WC*. Poster presentation,
Proceedings EuroPM2011 in Barcelona, Published by the European Powder Metallurgy Association

[Poetschke2012] Poetschke, J.; Richter, V.; Holke, R.: *Influence and effectivity of VC and Cr_3C_2 grain growth inhibitors on sintering of binderless tungsten carbide*.
Int J Refract Met Hard Mater **31** (2012), 218–23

[Kühnel2012] Kühnel, D.; Richter, V.; Meissner, T.: *„Nano"-Aktivitäten in Sachsen,*

Vortrag zum Symposium *Nanotechnologie - traditioneller Arbeitsschutz für innovative Materialien?* BAuA Dresden, 19.04.2012 *www.arbeitsschutz-sachsen.de/themen/.../**kuehnel_baua**_april12.pdf*-.

Anhang 4.1.B Literatur

[ISO2008] ISO/TS 27687:2008: Nanotechnologies -- Terminology and definitions for nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplates

[Maynard2011] Maynard, A. D.: *Don't define nanomaterials*, Nature 475, 31 (07 July 2011) doi:10.1038/475031a, published online 06 July 2011

[Butz2008] T. Butz: Aufnahme und Speicherung von Nanopartikeln durch die Haut in: „Nanotechnologie – Grundlagen, Anwendungen, Risiken, Regulierung“, Arno Scherzberg und Joachim H. Wendorff (Hrsg.), De Gruyter Recht, Berlin 2008, ISBN 978-3-89949-544-7

[Lison1996] Lison D.: Human toxicity of cobalt-containing dust and experimental studies on the mechanism of intersti-tial lung disease (hard metal disease). Crit Rev Toxicol 26(1996)585–616.

[Moulin1998] Moulin JJ, Wild P, Romazini S, Lasfargues G, Peltier A, Bozec C, et al.: Lung cancer risk in hard-metal workers. Am J Epidemiol 148(1998)241–248.

[BGBl2009] Berufskrankheiten-Verordnung, Deutschland, veröffentlicht 31. Oktober 1997, (BGBl. I S. 2623), last modification Juni 2009, 11th (BGBl. I S. 1273), Anlage 1

[Lison1992] Lison D, Lauwerys R.: Study of the mechanism responsible for the elective toxicity of tungsten carbide-cobalt powder toward macrophages. Toxicol Lett 60(1992)203–210

[Lison2001] Lison D, De Boeck M, Verougstraete V, Kirsch-Volders M.: Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds. Occup Environ Med 58(2001)619–625

[IARC2006] IARC (International Agency for Research on Cancer): Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum (2006)86:1–29.

[DFG2004] Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG): MAK- und BAT-Werte-Liste 2004

4.2. Nanokristalline Beschichtungen

4.2.1. Vorgehensweise bei der CemeCon AG

Die Arbeitspakete der CemeCon AG beinhalteten drei wesentliche Schwerpunkte:

- die Grundlagenentwicklung und Bereitstellung einer HIPIMS-Anlagentechnologie zur Nutzung im Labormassstab für die weitere Projektarbeit
- die Entwicklung von nitridischen HIPIMS-Schichten auf TiAlN-Basis
- die Grundlagenentwicklung zur Abscheidung von kubischem Bornitrid (cBN) mittels der HIPIMS-Technologie

In der Anfangsphase war das Projekt dominiert durch die Entwicklung der Anlagentechnologie. Erst nachdem eine zuverlässige HIPIMS-Technik zur Verfügung stand, konnte sinnvoll mit den weiteren Schwerpunkten gestartet werden. Zur Ermittlung des Entwicklungserfolges wurden auch Referenzhartstoffschichten mittels herkömmlicher Technologie, DC-Sputtern, hergestellt. Die zur Schichtentwicklung und Schichtcharakterisierung notwendige Analytik wurde entweder im Hause CemeCon oder an Instituten der RWTH Aachen oder beim Projektpartner Fraunhofer IST, Braunschweig, durchgeführt. Die Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Schichten relativ zu den Referenzschichten wurde in Zerspanversuchen ermittelt, die größtenteils beim Projektpartner KMT, Essen, durchgeführt wurden. Der abschließende Applikationstest in einem industriellen Umfeld erfolgte beim Projektpartner BMW, München. CemeCon hatte außerdem die Aufgabe der Projektkoordination innerhalb des Konsortiums.

4.2.2. Grundlagenentwicklung HIPIMS-Technologie

Für den Erfolg bei der Synthese nanokristalliner, superharter Schichten wie beispielsweise cBN ist eine hohe Ionisation im Plasma mitentscheidend. Die HIPIMS-Technologie ermöglicht es, die Ionisation des Plasmas deutlich zu erhöhen. Während die herkömmliche DC-Sputter-Technik eine hohe Reaktivgasionisierung ermöglicht, hat der HIPIMS-Betrieb das Potential eines zusätzlich hohen Ionisierungsgrades der Metallatome im Plasma. Basierend auf diesen Erfordernissen wurden durch CemeCon konstruktive als auch experimentelle Grundlagenuntersuchungen zur HIPIMS-Technologie durchgeführt und eine PVD-Sputteranlage für den Laborbetrieb modifiziert. Von Anfang an war klar, dass der erfolgreiche Transfer des Entwicklungsergebnisses auf einen industriellen Maßstab mitentscheidend für den späteren kommerziellen Erfolg ist. Dementsprechend wurde bei der Technologieentwicklung ein deutliches Gewicht auf die Prozessstabilität gelegt. Dafür wurden vom Standard abweichende Modifikationen der elektrischen Leistungskomponenten

und deren Verschaltung notwendig. Diese Prototypenbauteile wurden unter Beachtung der einschlägigen europäischen Richtlinien, nationaler Gesetze und der zutreffenden technischen Normen erfolgreich entwickelt, in die Anlage integriert und getestet.

Abb. 4.2-01: Beschichtungsanlage des Typs CC800/9 ML HIPIMS
(Anm.: HPPMS = HIPIMS)

Mit dieser Anlage konnte die weitere Schichtentwicklung auf einer soliden Grundlage durchgeführt werden. Die HIPIMS-Pulseinheit zeigte bereits bei den ersten Probeläufen, dass sie in der Lage war, Leistungspulse mit sehr hohen Spitzenleistungen von mehr als 1 MW (MW = Megawatt) ohne Instabilitäten zu erzeugen und diese Leistung frei von Störimpulsen an die Kathoden zu liefern. Im weiteren Verlauf des Projektes wurden noch leichtere Anpassungen vorgenommen, das grundlegende Layout aber nicht mehr geändert. Die Technologie erwies sich in der Folge als robust und zuverlässig.

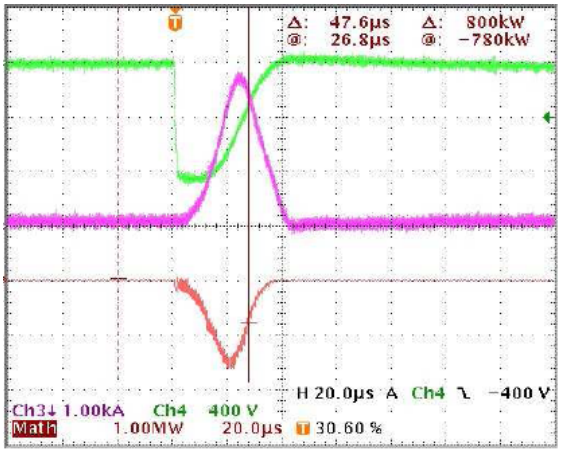


Abb. 4.2-02: Pulsstabilität eines HIPIMS-Leistungspulses
bei einer Peakleistung von 1,5 MW
(grün: Spannung, violett: Strom, rot: Leistung)

Der HIPIMS-Betrieb führt zu einer Veränderung des Stoffhaushaltes im Plasma. So ist aus der wissenschaftlichen Literatur bekannt, dass es vor den HIPIMS-Kathoden zu einer Verarmung an bestimmten Spezies kommen kann, ein Effekt, den man vergleichen kann mit der Wirkung des Sonnenwindes auf den Ionenschweif von Kometen. Dieser Effekt und die höheren Plasmaionisierungen führen zu einer Verschiebung des Arbeitspunktes sowohl beim Ionenätzen als auch beim Beschichten. Daher beinhaltete die Grundlagenentwicklung neben der Hardwareentwicklung auch einen erheblichen Anteil Prozessentwicklung. Erst nachdem auch hier genügend Erfahrung vorlag, konnte mit der eigentlichen Schichtentwicklung begonnen werden.

4.2.3. Entwicklung von nitridischen Hartstoffschichten

Eine hohe Plasmaionisierung führt zu einem höheren Energieeintrag in das zu beschichtende Bauteil und in die wachsende Schicht. Das stärkere Bombardement der Oberfläche mit energiereichen Partikeln kann so genutzt werden zur weiteren Verdichtung und Verfestigung der Schichten und zur Kornfeinung, wie es in der folgenden Abbildung 4-skizziert ist. Das feinere Kristallkorn der Schicht verbessert deren mechanische Eigenschaften, was sich makroskopisch in höherer Härte und verbesserter Zähigkeit auswirkt.

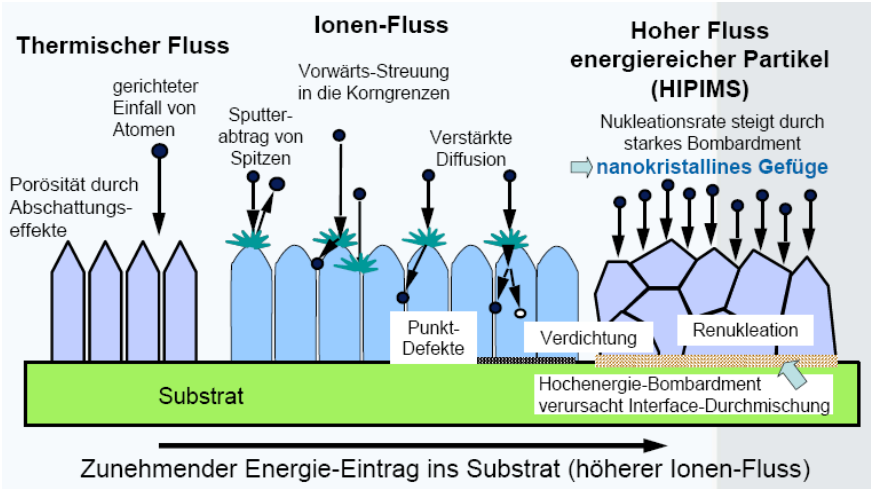


Abb. 4.2-03: Beeinflussung der Schichtmorphologie durch höhere Plasmaionisierung

Ausgehend von dieser theoretischen Grundlage und Zielsetzung wurden basierend auf dem Schichtsystem TiAlN verschiedene PVD-Prozess- und Schicht-Modifikationen entwickelt und damit entsprechende ternäre, quarternäre und quinternäre Schichtvarianten hergestellt. Ein möglicher Weg zur Herstellung hochharter Verschleißschutzschichten ist die Weiterentwicklung in Richtung von Mehrkomponenten-Schichtsystemen unter Zugabe weiterer Elemente. Wird das Element Cr in die Schicht inkorporiert, so wurde die Erfahrung gemacht, dass es dadurch zu einem

verbesserten Oxidationsverhalten kommen kann, da Cr-Atome Sauerstoff abbinden können und auf diese Weise Oxidationspfade durch die Schicht blockiert werden können. Zum anderen wurde Cr zur möglichen Verbesserung der tribologischen Eigenschaften der Schichten integriert. Das Element Si wiederum zeigt einen günstigen Einfluss auf das Kristallgefüge. Si führt zu einer Kornfeinung und damit zu einer Zähigkeitssteigerung gleichzeitig aber auch zu höherer Grundhärte. Ebenso wie Cr bewirkt auch das Element Al ein günstigeres Anti-Oxidationsverhalten. Dadurch erhöhen sich die maximalen Einsatztemperaturen. Gerade im Hinblick auf Anwendungen in der Trockenbearbeitung sowie bei hohen Schnittgeschwindigkeiten bedeutet das einen signifikanten Vorteil für das Werkzeug. Der Schwerpunkt der Arbeiten lag dabei auf Schichten mit erhöhtem Al-Gehalt.

Die folgende Abbildung 4-zeigt eine Reihe von Schaftfräsern, die mit unterschiedlichen Gehalten der metallischen Elemente beschichtet wurden. Die veränderte chemische Zusammensetzung führt dabei auch zu einem Farbwechsel der Schicht. Das Bruchgefüge einer beispielhaft dargestellten zweilagigen TiAlSiCrN-Schicht zeigt die angetrebte dichte, feinkristalline Kristallstruktur in der oberen Schichtlage und eine glatte Oberflächentopographie. Im Röntgenbeugungs-Spektrum (XRD) wurde die kubische Kristallstruktur des TiAlN-Basisgitters nachgewiesen.

Abb. 4.2-04: Beschichtungsserie TiAlSi-basierter Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung

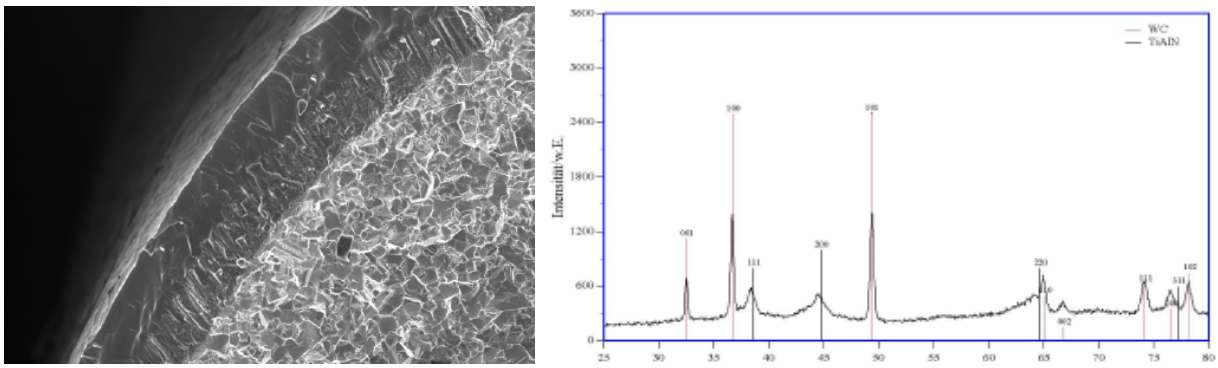


Abb. 4.2-05: Bruchgefüge und XRD-Spektrum einer TiAlSiCrN-Schicht

Der direkte Vergleich zweier stöchiometrisch identischer ($Ti_{0,46}Al_{0,54}$)N-Schichten, welche mittels DC- bzw. HIPIMS-Technik hergestellt wurden, zeigt diesen Unterschied der Kristallmorphologie deutlich, wobei sich auch die mechanischen Eigenschaften der Schichten unterscheiden. Während die DC-Schicht eine Mikrohärte von 30 GPa aufweist, wurde bei der HIPIMS-Schicht eine Härte von 34 GPa bestimmt.

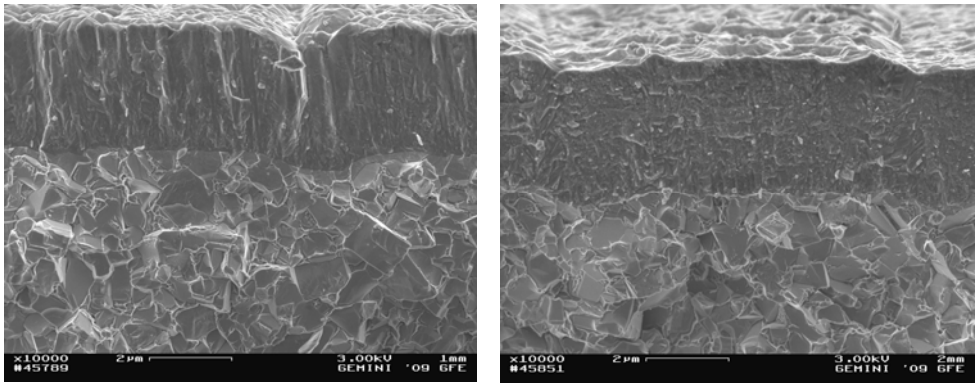


Abb. 4.2-06: Bruchgefüge zweier ($Ti_{0,46}Al_{0,54}$)N-Schichten:
- linkes Bild hergestellt mittels DC-Technik
- rechtes Bild hergestellt mittels HIPIMS

Eine mehrlagige Schichtarchitektur zeigt auch die im folgenden dargestellte TiAlSiN-Schicht. Dabei diente die Unterlage als Anbindungsschicht an das Substrat. Der höhere Si-Gehalt führt zu einer nanokristallinen Entmischung in eine Hartstoff-Nitridphase, die eingelagert ist in eine amorphe Si-Nitrid-Matrixphase. Auch diese Kristall-Morphologie führt zu einer Härtesteigerung bei guten Zähigkeitseigenschaften der Schicht.

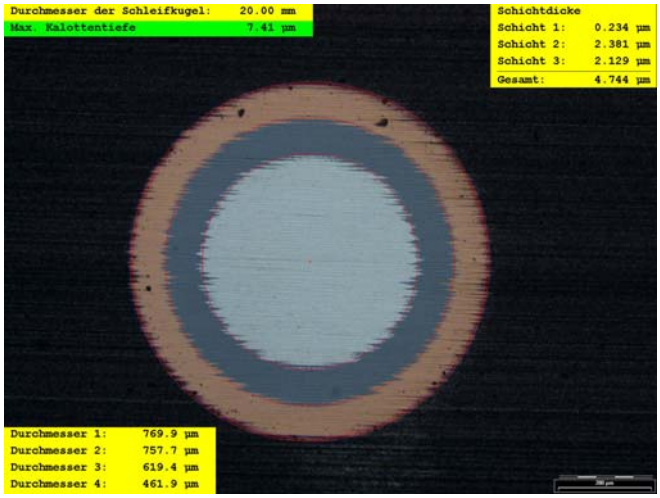


Abb. 4.2-07: Kalottenschliff einer TiAlSiN-Schicht mit zweilagigem Schichtaufbau

Ein wichtiger Arbeitspunkt bei der Schichtentwicklung war die Optimierung der Anbindungsschicht der mittels dem HIPIMS-Verfahren abgeschiedenen Schichtvariaten. Die Anbindungsschicht stellt die Haftfestigkeit und die mechanische Scherfestigkeit des Schicht-Substrat-Verbundes sicher.

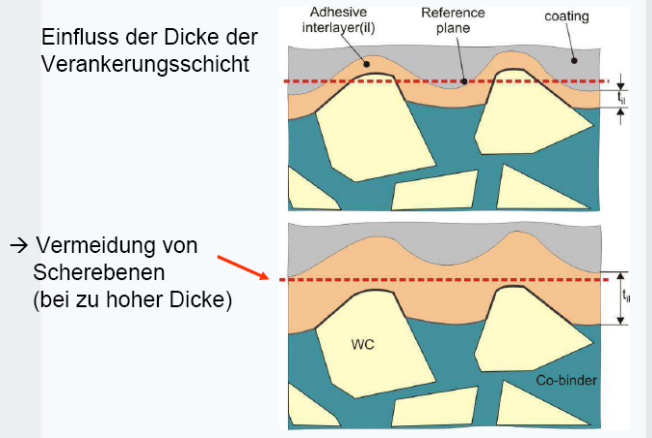


Abb. 4.2-08: Einfluss der Anbindungsschichtdicke auf die mechanische Scherfestigkeit (nach Bouzakis)

Die mechanische Scherfestigkeit wird u.a. durch die Schichtdicke beeinflusst. Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken, Zusammensetzungen und variierten Anbindungsschichten wurden auf HM-Wendeplatten appliziert und dem Projektpartner KMT für Zerspanungsversuche übergeben. Auf Basis der Ergebnisse aus Scratchtests und dieser Zerspanungsversuche wurde eine besonders geeignete Schichtvariante im weiteren Verlauf des Projektes für alle nach diesem Zeitpunkt hergestellten Schichten verwendet. Beim Sratchtest wird ein Diamant mit einer definierten Last über die beschichtete Oberfläche eines mitbeschichteten Hartmetall-Probekörpers gezogen. Die dabei erzeugte Spur wird dann unter dem Mikroskop ausgewertet. Die mittels DC-Verfahren hergestellten TiAlSiN-Referenzschichten zeigten dabei eine Grenzbelastung von 70 N ohne Schichtabplatzung. Bei einer entsprechenden HIPIMS-Schicht wurde eine erhebliche höhere Grenzlast von 120 N erreicht.

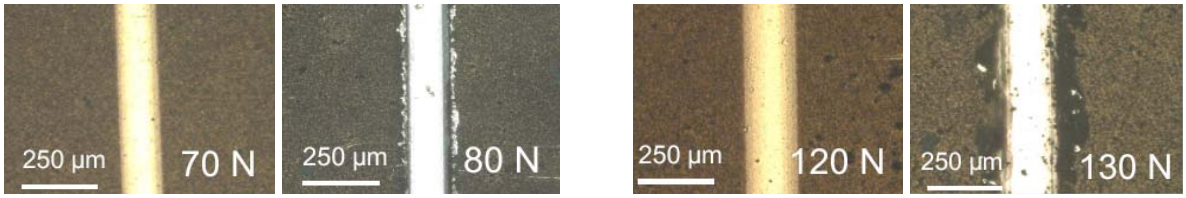
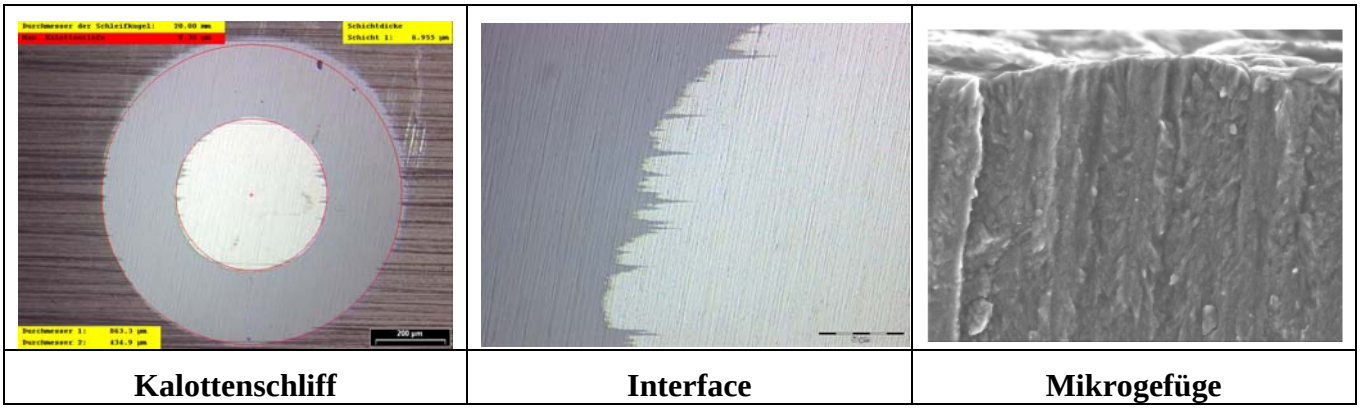


Abb. 4.2-09: Scratchspuren an zwei TiAlSiN-Schichten
links: DC-Technik
rechts: HIPIMS-Technik

Auch an den Referenzschichten wurden weitere Grundcharakterisierungen vorgenommen. Ein Hauptaugenmerk lag dabei auf dem AlTiN-System mit einem Al/Ti-Gehalt von über 50%. AlTiN markiert seit vielen Jahren den Stand der Technik in vielen Hochleistungszerspanungs-anwendungen. Der erhöhte Al-Gehalt bewirkt eine hohe thermische Belastbarkeit der Schneiden, so dass höhere Schnittgeschwindigkeiten möglich sind. Dieses Schichtsystem wurde dazu auf Proben aus feinstkristallinen Hartmetallen abgeschieden. Die Grundcharakterisierung beinhaltete Lichtmikroskopie, Kalottenschliff, Schichtdicke, Haftfestigkeit, Schichtmorphologie. Die Schichten waren fehlerfrei und zeigten keinerlei Hinweise auf Schäden oder Ausbrüche. Die Proben wurden den im Bereich Analytik tätigen Projektpartnern zur weiteren Qualifizierung übergeben.



Kalottenschliff	Interface	Mikrogefüge

Abb. 4.2-10: Grundcharakterisierung der AlTiN-Referenzschicht mittels Kalottenschliff, Interfaceprüfung und Bruchgefüge

Mit dem EDX-Verfahren wurden die Gehalte der in die Schicht eingebauten Elemente ermittelt bzw. kontrolliert. Die folgende beispielhafte Abbildung 4-zeigt deutliche Unterschiede in den relativen Verhältnissen der metallischen Elemente bei drei der hergestellten TiAlSiN-Schichtvarianten.

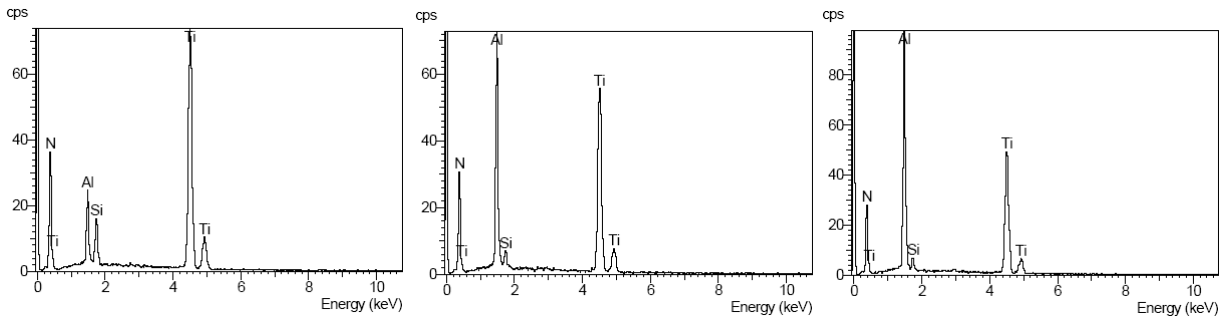
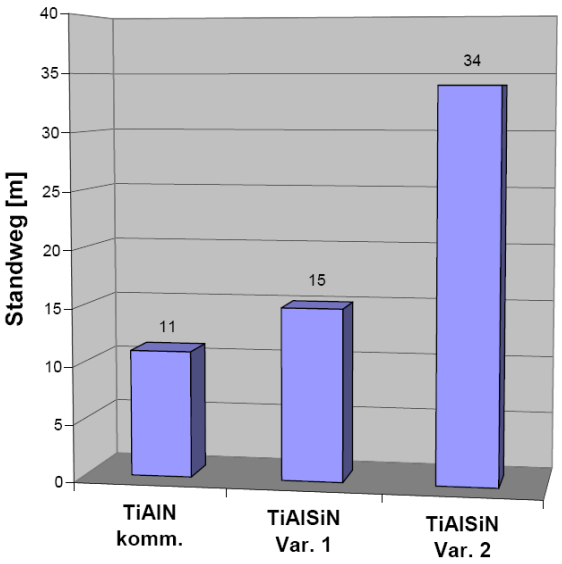


Abb. 4.2-11: EDX-Spektren von drei TiAlSiN-Schichtvarianten

Einige der Schichtvarianten wurden in Zerspanungsversuchen beim Partner KMT hinsichtlich ihrer Zerspanungsleistung untersucht. Dabei erwiesen sich die Si-haltigen Schichten als überlegen gegenüber einer kommerziell erhältlichen TiAlN-Schicht.



Bearbeitung	Drehen
WSP	CNMP 120408-SM
Material	1.4571
Schnittgeschw.	140 m/min
Vorschub	0,22 mm/U
Zustellung ap	2 mm
Standzeitkriterium	0,4 mm VB_{Kerb}
Kühlung	mit Kühlschmierstoff

Abb. 4.2-12: Zerspanversuche mit TiAlSiN-Schichten in dem rostfreiem Stahl 1.4571

Besonders interessante Leistungen in der Zerspanung zeigten sich bei dem quinternären System TiAlCrSiN. Im Zuge der Entwicklung dieses Schichtsystems kristallisierte sich am Ende eine mehrlagige Schichtarchitektur heraus, die mechanische und thermische Eigenschaften optimal miteinander vereinen konnte.

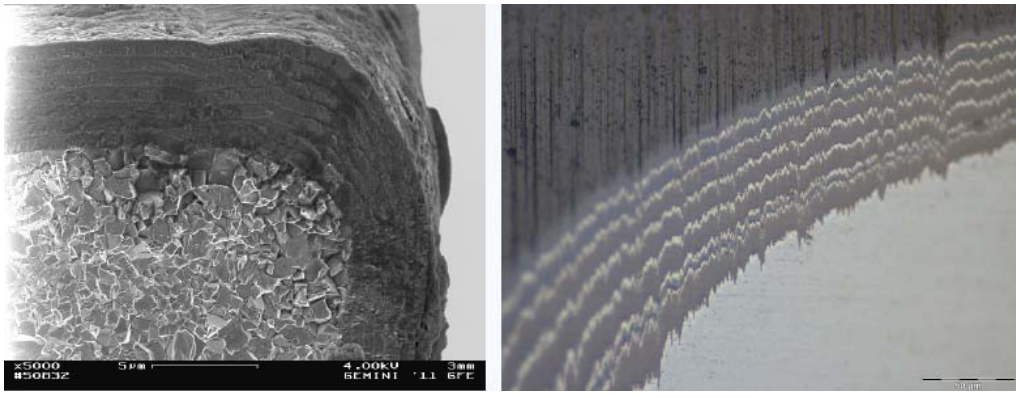


Abb. 4.2-13: Merhlagiges TiAlCrSiN-Schichtsystem auf einer HM-Wendeschneidplatte
links: Bruchgefüge im REM an der Schneidkante
rechts: Detail eines Kalottenschliffes

In Laborzerspanungsversuchen beim Partner KMT erreichte diese Beschichtung auf Vollhartmetall-Schaftfräsern hervorragende Standwege in einer im Gasturbinenbau eingesetzten

hochtemperaturfesten, schwer zerspanbaren Nickelbasislegierung. Aufgrund dieser Leistung, wurde entschieden, diese Schicht auch auf die Demonstrator-Werkzeuge zu applizieren und beim Partner BMW in einer industriellen Anwendung zu erproben. Auch diese Ergebnisse waren vielversprechend und unterstreichen das Potential dieses Schichtsystems.

4.2.4. Evaluierung der cBN-Nukleation

Die plasmaunterstützte Nukleation von kubischem Bornitrid (cBN) aus der Gasphase ist nach den bisherigen wissenschaftlichen Erkenntnissen nur in einem engen Prozessfenster möglich. Frühe Arbeiten am Fraunhofer IST, Braunschweig, haben gezeigt, dass die Nukleation der kubischen Kristallmodifikation in einem PVD-Prozess einen hohen Ionisierungsgrad des Plasmas benötigt. Anlagentechnisch ist diese Forderung bisher nur im Labormassstab auf speziellen Sonderanlagen mit vielen Einschränkungen realisiert. An einen Transfer in die Anwendung ist bisher nicht zu denken. Was derzeit noch fehlt, ist die Möglichkeit einer Übertragung auf Beschichtungsanlagen im industriellen Maßstab. Die wissenschaftliche Erkenntnis eines benötigten hohen Ionisierungsgrades legt den Schluß nahe, dass das HIPIMS-Verfahren prädestiniert sein sollte für die Nukleation von kubischem Bornitrid.

Basierend auf diesen Überlegungen war für CemeCon ein Teilziel innerhalb des Projektes NanoHM die Evaluierung des Potentials der HIPIMS-Technologie für die Nukleation von cBN. Bei den ersten Grundlagenuntersuchungen ging es um die grundsätzliche Prozessstabilisierung und die Erarbeitung der möglichen Prozessparameter und Prozessfenster. Zum Einsatz kamen B_4C-Targets, wobei bekannt ist, dass DC-Prozesse mit diesen Targets nicht möglich sind.

Mittels HIPIMS konnten stabile nichtreaktive als auch reaktive Basisprozesse entwickelt werden. Daneben wurden innerhalb des Arbeitsschwerpunktes Hardware-Entwicklung verschiedene Baugruppen zur Leistungsansteuerung der mit B_4C-Targets bestückten Kathoden erprobt. Mit dieser Hardware und den darauf entwickelten Basis-Prozessen wurden in einem ersten Schritt drei Schichtsysteme auf HM-Proben und Si-Wafer-Scheiben abgeschieden. Bei allen Prozessen wurde der Ionisationsgrad als noch nicht zufriedenstellend erkannt, so dass hier ein Schwerpunkt für die weitere Arbeit erkannt wurde.

Die im eigenen Hause durchgeführte Analytik beschränkte sich in dieser Phase auf die Schichtdickenkontrolle, Mikrohärtemessungen und Haftfestigkeitsuntersuchungen. Dabei wurde die Haftung als noch nicht ausreichend erkannt. Insbesondere an dem dritten Schichtsystem, reines BN, wurde dieses besonders deutlich.

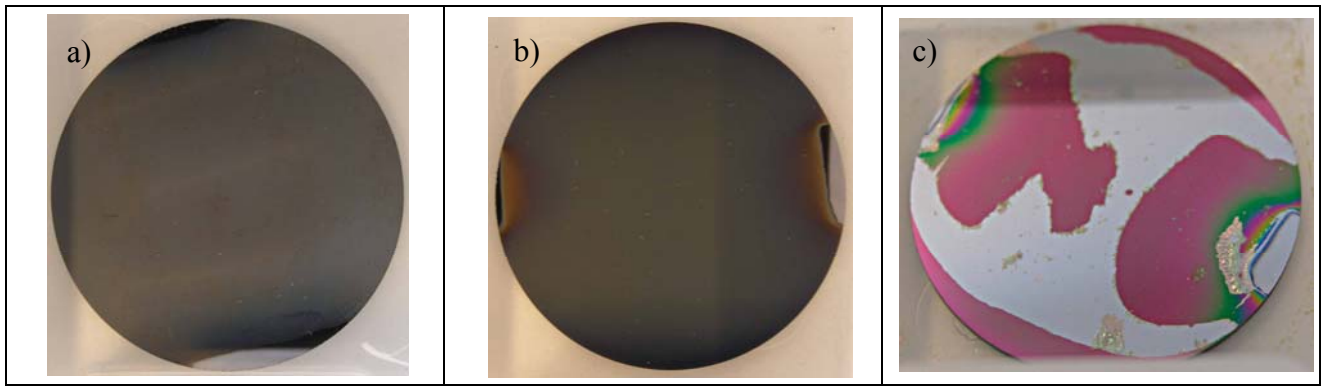


Abb. 4.2-14: Si-Wafer-Scheiben mit Schichtsystem a) B_4C, b) B_4C-BCN-BN, c) BN

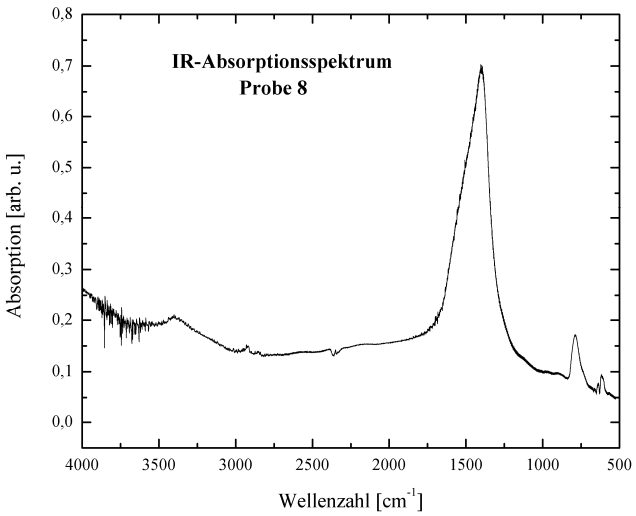


Abb. 4.2-15: IR-Absorptionsspektrum der BN-Probe

Die Analytik der Schichtsysteme erfolgte beim Projektpartner IST. Insbesondere wurde mittes IR-Absorptionsspektroskopie die vorliegende Kristallmodifikation ermittelt. Leider konnte bei diesen Grundlagenuntersuchungen noch kein kubisches Bornitrid nachgewiesen werden, sondern nur hexagonales Bornitrid (hBN). Es ist davon auszugehen, dass für die Nukleation von cBN der Ionisationsgrad noch gesteigert werden muss.

Durch erneute Grundlagenversuche zur Leistungsansteuerung der Kathoden war es schließlich möglich eine Versuchscharge mit höherer Plasmadichte zu fahren. Durch Erhöhung der Leistung im HIPIMS-Prozess wurden dann auch tatsächlich erste Erfolge erzielt. Es wurden Si-Wafer-Proben beschichtet und zur Analytik an den Projektpartner Fraunhofer-IST geschickt. An der Probe wurde ein IR-Absorptionsspektrum in Transmission aufgenommen, um cBN anhand seiner typischen Absorptionsbande nachzuweisen. Als Referenz wurde ein unbeschichteter Si-Wafer verwendet.

Das aufgenommene Spektrum zeigt einen ausgeprägten Peak um λ^{-1} = 1080 cm^{-1}, der für cBN typischen Absorptionsbande, so dass von einer Nukleation von cBN ausgegangen werden kann. An den typischen Absorptionsbanden für hBN bei λ^{-1} = 780 cm^{-1} und 1380 cm^{-1} (B-N-B „in-plane“ und „out of plane“) lassen sich keine nennenswerten Peaks erkennen. Allerdings ist der auf cBN hindeutende Peak ungewöhnlich breit. Die Ursache dieses Effektes konnte innerhalb des Projektes nicht weiter geklärt werden.

An ebenfalls beschichteten Hartmetall- und Stahlproben wurde weiterhin versucht, die Mikrohärte der Schicht zu bestimmen. Die Dicke der Schicht war aber nicht ausreichend, um die Härtemessung erfolgreich durchzuführen, so dass die erhaltenen Werte sich nicht merklich von den Substrathärten unterschieden. Die Messungen lassen demnach keine weiteren Schlüsse auf die Beschaffenheit der BN-Schicht zu. Mit dem aufgenommenen IR-Absorptionsspektrum liegt ein erster Hinweis auf die erfolgreiche Abscheidung einer cBN-Schicht mittels HIPIMS-Technologie vor.

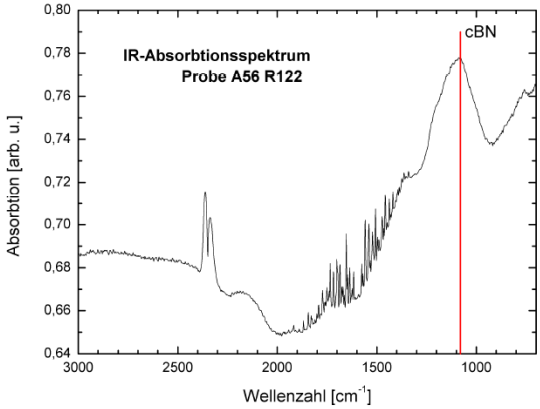


Abb. 4.2-16: IR-Spektrum einer mittels HIPIMS beschichteten Si-Wafer-Probe

4.2.5. Vorgehensweise des Fraunhofer IST

Im Fokus der Arbeiten des Fraunhofer IST standen die Weiterentwicklung des im Labormaßstab abgeschiedenen cBN-Schichtsystems sowie die Entwicklung modifizierter nanostrukturierter Hartstoffschichten auf TiAlN-Basis mit Chrom und Silizium auf einer CC 800/9 sinox ML (CemeCon) Beschichtungsanlage. Diese Anlage verfügt über eine gepulste Magnetronsputtertechnologie, welche, neben einer im Vergleich zum DC-Sputtern erhöhten Plasmadichte, eine einfache und flexible Einstellung der chemischen Schichtzusammensetzung z.B. durch den Einsatz elementreiner Targets (z.B. Si) im Co-Sputterbetrieb erlaubt. Durch diese Konfiguration in Verbindung mit der Substratrotation ergeben sich Hartstoffbeschichtungen mit einer Nano-Struktur. Diese neuentwickelten Beschichtungen wurden gleichzeitig als verbesserte Zwischenschicht für das cBN-Schichtsystem weiterentwickelt.

Im Rahmen der Schichtentwicklung wurden zahlreiche Charakterisierungen mit verschiedenen analytischen Methoden durchgeführt. Ein Schwerpunkt der Entwicklung war dabei verbesserte Schichteigenschaften bei hohen Temperaturen und Oxidationsverhalten zu erzielen, wie sie bei anspruchsvollen Zerspanoperationen z.B. bei schwer spanbaren Werkstoffen von großer Bedeutung sind. Spezielle mechanische Charakterisierungen sowie Berechnungen der Lasttragenden Kapazität des cBN-Schichtsystems wurden vom Projektpartner ASMEC, Dresden, durchgeführt, welcher im Unterauftrag des Fraunhofer IST im Projekt eingebunden war.

Zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Beschichtungen wurden Zerspanversuche beim Projektpartner Kennametal durchgeführt.

Das hohe Potential des cBN Schichtsystems als Werkzeugbeschichtung konnte erstmals in einem industriellen Umfeld beim Projektpartner BMW, München, in Applikationstests demonstriert werden.

Außerdem wurden die Möglichkeiten der Skalierung des cBN-Prozesses auf einen industriellen Maßstab mit Hilfe von Plasmasondenmessungen untersucht und mögliche Anlagenkonzepte entwickelt.

4.2.6. Experimentelles - Schichtabscheidung und Untersuchungen

Für eine gute Anbindung der Beschichtung an das Werkzeugsubstrat ist eine geeignete Vorbehandlung entscheidend. Dafür steht am Fraunhofer IST eine automatisierte, nasschemische Reinigungsanlage mit 15 Stationen zur Verfügung. Vor der Beschichtung wurden die Werkzeuge in einem speziell auf Hartmetall abgestimmten Reinigungsprozess mit anschließender Vakuumtrocknung behandelt. Für die Schichtentwicklung und weitere Charakterisierung und analytische Untersuchung der Schichten wurden verschiedene Testsubstrate aus Hartmetall, Stahl oder Silizium verwendet. Der zweite Schwerpunkt im Projekt war die Entwicklung neuer, nanoskaliger Hartmetalle. Diese Hartmetalle, als auch konventionelle fein-, feinst- und ultrafeinkörnige Hartmetalle wurden in ISO-Schneidplattengeometrien und als Schaftwerkzeuge hergestellt. Für die Schichtentwicklung wurden Hartmetallproben (verschiedene Zusammensetzung und Korngrößen) in Form von Wendeschneidplatten einfacher Geometrie (SNUN, SNMA) genutzt. Zusätzlich wurden Stahlproben (polierte HSS (1.3343) oder 100Cr6 (1.3505) Ronden) verwendet. Die Proben wurden mit Diamantsuspensionen bis zu einer Korngröße von 1 µm poliert und vor der Beschichtung gereinigt.

4.2.6.1. Beschichtungsanalge CC800/9 sinox ML

Die Entwicklung nitridischer Hartstoffschichten und die Untersuchungen zur Aufskalierung des cBN-Beschichtungsprozesses erfolgten mit einer PVD-Beschichtungsanlage CC800/9 sinox ML (CemeCon). Die Beschichtungskammer hat ein Volumen von 0,8 m^3 und ist mit 4 Magnetronkathoden (500 mm x 88 mm) ausgestattet.

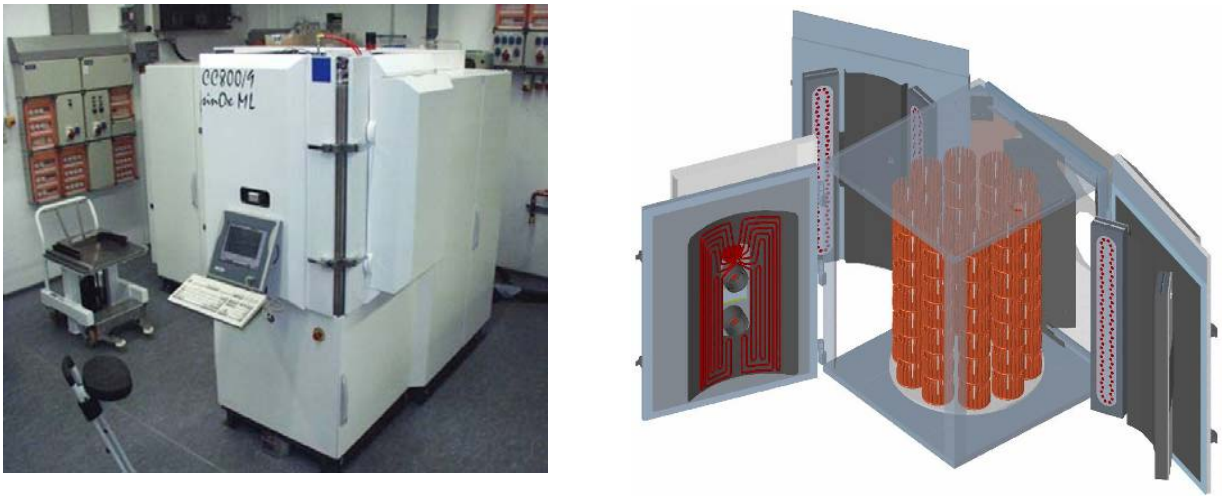


Abb. 4.2-17: CC800/9 sinox ML (CemeCon).

Neben der in der industriellen Werkzeugbeschichtung meist verwendeten D.C.-Sputtertechnologie können die Kathoden in dieser Anlage auch im DC-Pulsmodus betrieben werden. Im Vergleich zum DC Sputtern kann durch gepulstes Magnetronsputtern eine höhere Ionisation des Plasmas erreicht werden [Erkens 2007].
Der Substrattisch ist mit einem Planetengetriebe ausgestattet und ermöglicht auf den Satelliten die - eine Substratbewegung in zweifacher Rotation und durch den Einsatz von Mitnehmern auch in dreifacher Rotation. Die Halterungen sind auf die Beschichtung von Wendeschneidplatten und Schaftwerkzeugen abgestimmt. Bilder der Anlage, als auch Bespiele für Halterung von Hartmetallproben und Schaftwerkzeugen ist in der folgenden Abbildung 4-dargestellt.

Abb. 4.2-18: Links: Spießhalterung für die Beschichtung von Wendeschneidplatten in dreifach Rotation. Rechts: Halterung für die Beschichtung von Schaftfräsern in dreifach Rotation.

Werkzeuge wurden dreifach rotierend gehaltert beschichtet. Für Wendeschneidplatten kam dabei eine Spießhalterung wie in Abb. 4.2-18 zum Einsatz, so dass die Freiflächen in Richtung der Targets zeigen. Schaftfräser wurden senkrecht stehend in einer passenden Hülse gehaltert. Für flache Testsubstrate aus Hartmetall kamen sowohl dreifache Rotation, als auch zweifache Rotation unter Verwendung verschiedener Halter, unter anderem einem Magnethalter, zum Einsatz. Am Substrattisch wurden DC- und auch MF- (Mittelfrequenz) Biasspannungen angelegt.
Mit einer Substratheizung kann die Prozesstemperatur variiert werden. Typische Substrattemperaturen während der Beschichtung liegen zwischen 350 und 450°C.

Der maximale Restgasdruck vor dem Start des Beschichtungsprozesses war stets kleiner als 10^{-5} mbar. Ein typischer Beschichtungsprozess für nitridische Hartstoffschichten besteht aus den folgenden Einzelschritten:

1) Heizen der Beschichtungskammer und der Substrate für etwa 1 Stunde.
2) Plasmavorbehandlung (H.F. Ätzen) zur Reinigung der Substrate unter Argon.
3) Abscheidung einer Gradientschicht durch schrittweises Erhöhen des Reaktivgasflusses (N_2) und der Biasspannung.
4) Abscheidung der Hartstoffschicht bei konstanten Prozessbedingungen.
5) Abkühlen und Belüften der Anlage

4.2.6.2. Schichtcharakterisierung

Im Rahmen der Schichtentwicklung wurden verschiedene analytische Verfahren zur Charakterisierung der Schichten und Proben eingesetzt. Um die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit der Messungen, insbesondere der mechanischen Charakterisierung, zu erhöhen, wurden polierte Substrate als Referenz verwendet. Die Untersuchungen wurden zum größten Teil am Fraunhofer IST durchgeführt. Zudem wurden auch Proben für die Projektpartner Kennametal und CemeCon charakterisiert.

Bewertung der Schichthaftung

Für den erfolgreichen Einsatz einer Werkzeugbeschichtung in anspruchsvollen Zerspanoperationen ist die Anbindung an das Substrat von Bedeutung. Die Bewertung der Schichthaftung wurde sowohl anhand von Rockwelleindrücken (HRC) auf Stahlsubstraten, als auch anhand von Scratchtests auf Hartmetall und auf Stahl vorgenommen.

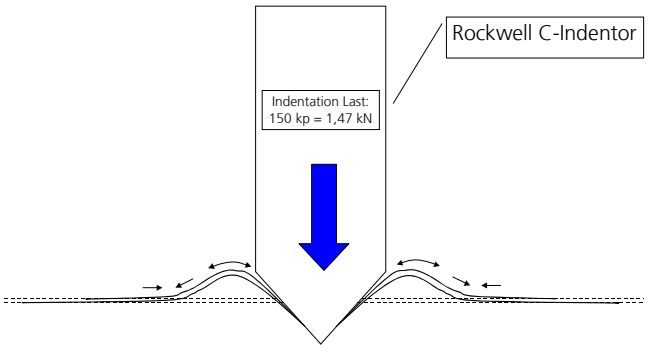


Abb. 4.2-19: Rockwelltest zur Bewertung der Schichthaftung nach VDI-RL 3198

Beim Rockwell HRC-Test zur Bewertung der Schichthaftung nach VDI-Richtlinie 3198 wird ein Rockwell C-Indentor mit einer Last von 150 kp (= 1,47 kN) in ein beschichtetes Stahlsubstrat gedrückt. Durch Aufwölbungen am Kraterrand entstehen Zug- und Druckspannungen, die auf das Interface zwischen Substrat und Schicht wirken (Abb.4.2-19).

Je nach Güte der Schichthaftung treten Risse oder Abplatzungen auf, die Rückschlüsse auf die Hafteigenschaften zulassen. Durch lichtmikroskopische Begutachtung können Haftklassen nach VDI Richtlinie (VDI-RL 3198) von 1 (sehr gute Haftung) bis 6 (ungenügende Haftung) zugeordnet werden.

Ein weiteres häufig zur Bewertung der Schichthaftung eingesetztes Verfahren ist der Scratchtest, bei welchem eine Diamantspitze (Rockwell C, 200µm) bei steigender Last über die Probe gezogen wird. Die Bewertung der Schichthaftung kann akustisch, anhand durch Risse verursachter Schallemission oder, wie meist angewandt, durch optische Begutachtung der entstehenden Scratchspur bezüglich dem Auftreten von Rissen oder Abplatzungen der Schicht erfolgen (siehe Abb. 4.2-20). Eine gebräuchliche Angabe zur quantitativen Bewertung der Schichthaftung ist der Lastwert bzw. die Kraft Lc_2 beim dem erste Schichtabplatzungen auftreten.

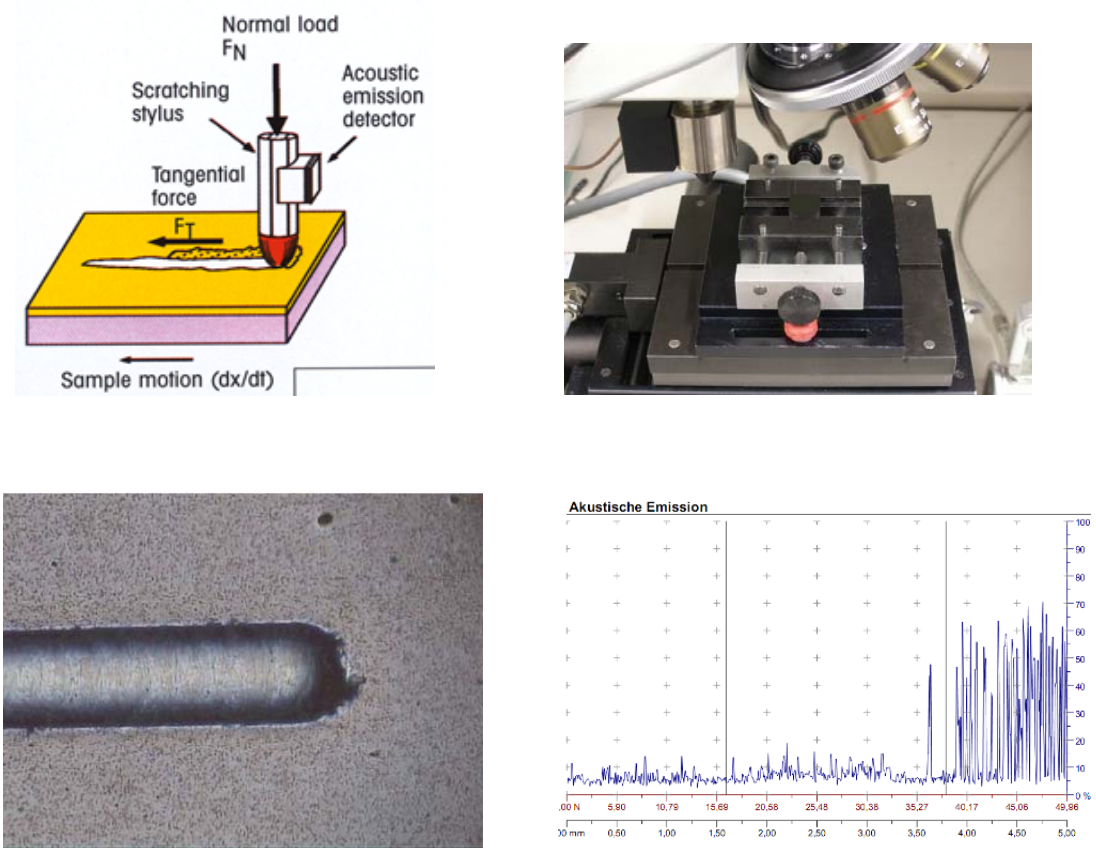


Abb. 4.2-20: Scratchtest zur Bewertung der Schichthaftung. Mikroskopbild einer Scratchspur (Ende) und akustische Emission zur Detektion von Rissen.

Mechanische Charakterisierung

Die Messung der Mikrohärte und des Elastizitätsmoduls (hier EIT) wurde über Lasteindringkurven mit dem Fischerscope H100 bestimmt (Abb. 4.2-21). Die maximale Eindringtiefe des Indentors sollte maximal 10% der Schichtdicke betragen, um den Einfluss des Substrats auf die Messung weitgehend zu eliminieren. Typische Eindringtiefen lagen im Bereich um etwa 220 nm. Typische Prüfkräfte lagen im Bereich von 30 bis 70 mN. Es wurde in den meisten Fällen über mindestens 10 Einzelmessungen gemittelt. Bei sehr rauen, unpolierten Proben treten große Schwankungsbreiten auf, so dass bis zu 30 Messungen nötige waren um akzeptable Standardabweichungen zu erhalten.

Abb. 4.2-21: Fischerscope H100 zur Messung von Härte und E-Modul (EIT)

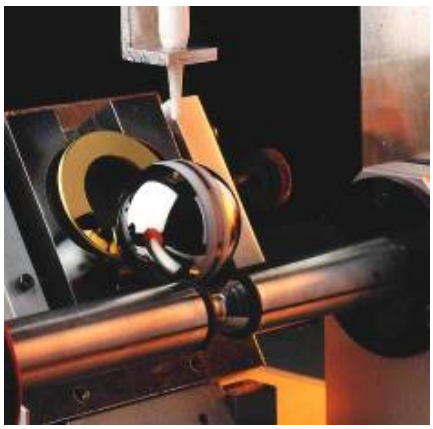


Abb. 4.2-22: Calo-Tester zur Messung des Abrasivverschleißwiderstands

Der Abrasivverschleißwiderstand kann mit dem vom Fraunhofer IST entwickelten Calo-Tester gemessen werden (Abb.4.2-22) Dabei wird mit einer Glycerin-Korund Suspension (25% Al_2O_3) und genau definierten Schleifparametern eine Kalotte in die Schicht geschliffen. Das Verschleißvolumen kann zum Beispiel durch Vermessung der Kalottentiefe im Tastschnittverfahren ermittelt werden. Der Verschleißwert ergibt sich durch Division des Verschleißvolumens durch die

Normalkraft und den Verschleißweg. Im Folgenden angegebenen Verschleißwerte haben die Einheit [10^{-15} m^3/Nm].

Schichtdickenmessung

Die Gesamtschichtdicke und die Dicke der Einzellagen in Mehrlagen-Schichtsystemen kann an einer durch die Schicht bis auf das Substrat geschliffene Kalotte bestimmt werden, indem die unter dem Lichtmikroskop sichtbaren Ringen vermessen werden. Der Kalottenschliff kann außerdem einen Eindruck über die Beschaffenheit der Schicht und vor allem über die Qualität der Interfaces liefern.

Eine weitere Möglichkeit, die zur Messung der gesamten Schichtdicke oft eingesetzt wurde, besteht in der partiellen Maskierung (Abdeckung) eines kleinen Bereichs der Probe. Mit einem Profilometer kann im Tastschnittverfahren (Dektak) der stufenförmige Höhenunterschied zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Bereich leicht vermessen werden.

REM / EDX

Zur Untersuchung der Schichtmorphologie wurden Bruchbilder oder Querschliffe angefertigt und anschließend mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen. Hartmetall- oder Stahlsubstrate wurden vor dem Brechen angesägt und mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um einen Sprödbruch zu erreichen. Zur Anfertigung von Querschliffen wurden die zersägten Proben eingebettet und in mehreren Schritten bis auf eine Polierstufe von 1 µm oder weniger poliert. Das verwendete REM (Leo 1530) ist neben verschiedenen Elektronendetektoren auch mit einem EDX-Detektor ausgestattet. Damit können ortsaufgelöste chemische Analysen für Elemente mit einer Kernladungszahl $Z > 4$ durchgeführt werden. Genaue quantitative Messungen sind jedoch schwierig, da die Kalibrierung ohne Standards durchgeführt wird. Die durchgeführten „Mappings“ und „Linescans“ liefern wertvolle qualitative Ergebnisse über die Verteilung und eventuelle Migration der chemischen Elemente.

Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA)

Die Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA) ermöglicht die quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten. Die auf wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX) beruhende Methode ist dem EDX verwandt, weist aber eine deutlich erhöhte spektrale Auflösung auf. Durch die Kalibrierung mit Standards für jedes gemessene Element können gute Genauigkeiten erreicht werden.

XRD

Die Bestimmung der Kristallstruktur und der Kristallitgröße erfolgte anhand von XRD θ–2θ Messungen (Philips X'Pert) im streifenden Einfall (1°) unter Verwendung der Cu Kα Linie (Abb. 4.2-21). Mit Hilfe der Scherrer-Formel unter der Annahme kugelförmiger Kristallite kann die Korngröße abgeschätzt werden.

Temper- und Oxidationsexperiment

In einem Temperofen mit Temperaturregler (Carbolite GPC 1300) wurden Versuche an Atmosphäre bis zu 1100°C durchgeführt. Die Proben waren für 30 Minuten in dem auf die jeweilige Testtemperatur vorgeheizten Ofen und wurden anschließend im abgekühlten Zustand charakterisiert und zum Teil erneut für Tests bei höheren Temperaturen verwendet.

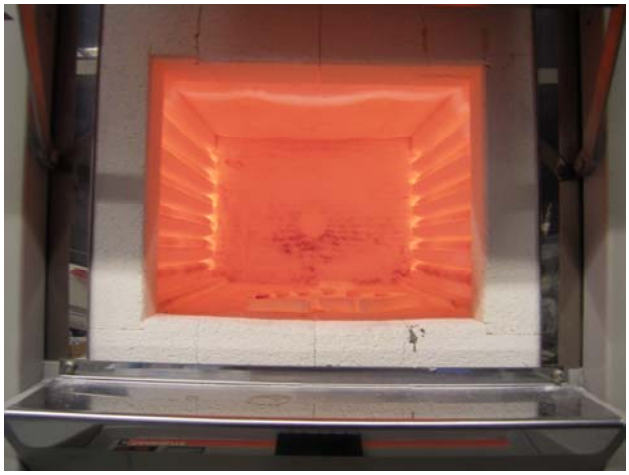


Abb. 4.2-23: Temperofen mit Temperaturregler (Carbolite GPC 1300).

4.2.7. Nitridische Hartstoffschichten

Die Basis für die Entwicklung neuer nitridischer Hartstoffschichten bildet das TiAlN Schichtsystem, welches von 4 TiAl-Targets mittels gepulstem Magnetronsputtern abgeschieden wurde. Der typische Prozessverlauf besteht wieder aus Heiz-, Ätz- und Beschichtungsschritten. Bei 5000 W Targetleistung und einer Frequenzen von 50 kHz (duty cylce 50%) werden jeweils zwei Magnetrons wechselseitig als Kathode oder Anode geschaltet. Im Vergleich zu DC Sputterverfahren kann - wie schon beschrieben - eine höhere Ionisation des Plasmas erreicht werden. Die Abscheidebedingungen, insbesondere Plasmadichte und Energie (Bias) der Ionen am Substrat, ist entscheidend für die Dichte, Kristallitgröße und -Orientierung der Schichten [Bobzin 2007, Bouzakis 2007]. Optimierte Abscheidebedingungen führen zu einer gesteigerten Leistungsfähigkeit der Schichten, insbesondere durch höhere Härte, Verschleißwiderstand und Zähigkeit. So wurde bei gleichem Bias, zum Beispiel -90 V, für die DC gesputterte TiALN Schicht eine Härte von etwa 30 GPa gemessen, während die Härte für die puls-gesputterte TiAlN Variante bei 35 - 40GPa liegt. Die Verbesserung der Schichteigenschaften werden von einer Änderung der Schichtmorphologie begleitet. Die säulenartige Morphologie der DC Schicht geht durch die Verwendung der Pulstechnologie in eine dichtere, strukturarme Morphologie über (vergleiche Abb 4.2-26). Die Ursache dafür ist das intensivere Ionenbomardement. In Drehtests vonV4A-Edelstahl wurde mit dem pulsgesputterten TiAlN Schichtsystem eine im Vergleich zu kommerziell erhältlichen TiAlN Schichten (DC) eine mehr als doppelt so hohe Schnittzeit erreicht [Keunecke 2010].

Die zunehmende Bedeutung der Bearbeitung schwer spanbarer Materialien (z.B. Nickelbasislegierungen, gehärtete Stähle und Guss) und der Trend zu Schnell- und Trockenbearbeitung stellen neue Anforderungen an die Temperaturbeständigkeit moderner Werkzeuge. An der Schneidkante können dabei Temperaturen von 1000°C und mehr auftreten. Ein wesentliches Ziel war es den Temperaturbereich, in dem die Hartstoffschichten und damit das gesamte Werkzeug eingesetzt werden können zu erweitern, um den gewachsenen Anforderungen gerecht zu werden. Mit den Elementen Chrom und Silizium lässt sich die Temperatur- und Oxidationsbeständigkeit steigern und es kann außerdem eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden. In der Literatur existieren verschiedene Ansätze, die zum Beispiel auf der Abscheidung von Nanokompositschichten oder Mulitlagenstrukturen beruhen [Veldhuis 2009, Barshilia 2005, Veprek 2004, Jiang 2006, Veprek 2008, Raveh 2007].

Durch die Möglichkeit mit der Pulstechnologie auch isolierende Schichten abscheiden zu können, entfallen die Einschränkungen bei Auswahl der Targetmaterialien, denen DC- und Arc-Technologien teilweise unterworfen sind. Mit elementreinen Einzeltargets (z.B. Silizium) kann die

chemische Zusammensetzung der Schichten durch Variation der Targetleistung über einen großen Bereich variiert werden und man ist nicht an die feste Zusammensetzung legierter Targets gebunden. Die Beschichtung kann bei dieser Anordnung über die Rotationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der eingestellten Targetleistung so in ihrer Architektur variiert und an verschiedene Anforderungen angepasst werden. Der verfolgte Ansatz ist ein Schichtaufbau bestehend aus Nano-Lagen, der, wie später dargestellt wird, durch TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden konnten. Ausgehend von TiAlN (abgeschieden von 4 TiAl-Targets) wurden zwei modifizierte Schichtsysteme entwickelt, indem ein TiAl-Target durch ein Chrom Target (TiAlCrN), und in einer weiteren Versuchsreihe ein weiteres TiAl-Target durch ein Silizium Target (TiAlCrSiN) ersetzt wurde (vergleiche Abb. 4.2-24).

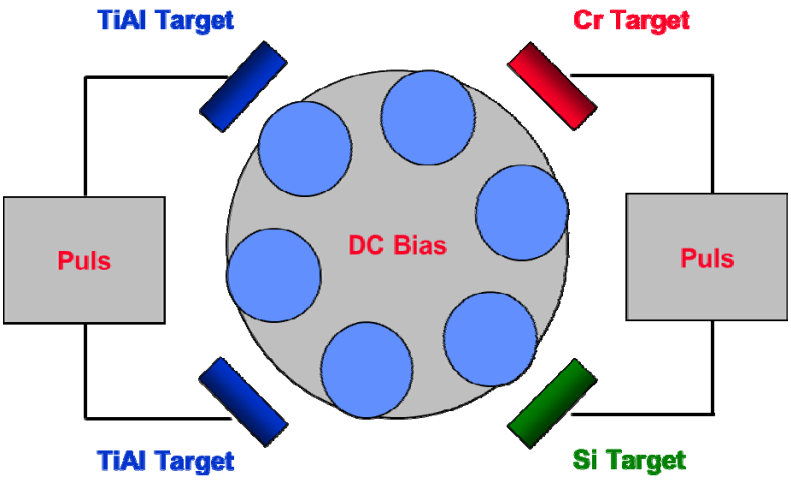


Abb. 4.2-24: Abscheidung des Schichtsystems TiAlCrSiN von elementreinen Chrom- und Siliziumtargets mittels gepulstem Magnetronsputtern auf einer CC800/9 sinox ML Beschichtungsanlage.

In verschiedenen Abscheideversuchen mit anschließender Schichtcharakterisierung und Analytik wurde der Einfluss wichtiger Prozessparameter auf die Schichteigenschaften untersucht. Zentrale Parameter sind das Substratbias, die Leistung an den verschiedenen Targets, die Rotationsgeschwindigkeit und die Prozesstemperatur. Die neuen Schichtsysteme wurden für Flachsubstrate entwickelt und anschließend auf die Geometrie der Werkzeuge abgestimmt. Aufgrund der Charakterisierungs- du Analytikergebnisse aussichtsreich erscheinende Abscheideparameter wurden für die Beschichtung der Prototypenwerkzeuge ausgewählt und die Zerspanleistung beim Projektpartner Kennametal untersucht.

4.2.7.1. Variation der Substratspannung (Bias)

Die Bias-Substratspannung bestimmt die Energie mit der die positiven Ionen des Plasmas auf das Substrat treffen. Sie ist ein wesentlicher Parameter zur Einstellung der Schichthärte. In Vorversuchen mit TiAlN Schichten wurde festgestellt, dass sich durch den Einsatz von MF-Bias keine wesentlichen Verbesserungen ergeben. Deshalb wurde für die folgenden Entwicklungen DC-Bias verwendet.
Bei fest eingestellter Leistung an den Targets wurde die Substratspannung (DC Bias) variiert und der Einfluss auf Härte, Verschleißwidertand, Schichthaftung und Morphologie untersucht.
Die wesentlichen Beschichtungsparameter sind untenstehend aufgeführt:

- Targets: TiAl (50:50), Cr (Reinheit: 99.9 %), Si (Reinheit: 99.99 %)
- Targetleistungen: TiAl (5 kW), Cr (3 kW), Si (1 kW)
- Targetmodus: Puls (50 kHz, duty cycle 50%)
- Gasflüsse: Ar: 200–300 sccm; N_2: 200–300 sccm
- Prozessdruck: 5 x10^{-3} mbar
- Substratbias: variiert zwischen −30 und −120 V,
- Substrattemperatur: ca. 350 °C
- Substrathalterung: 2-fach Rotation, 2 rpm auf der Hauptachse

Die chemische Zusammensetzung nach Elelektronenstrahlmikroanalyse (EPMA) der drei abgeschiedenen Schichtsysteme mit diesen Parametern ist:

TiAlN [at.%]: Ti: 24,6; Al: 24,2; N: 51,1
TiAlCrN [at.%]: Cr: 19,6; Ti: 14,8; Al: 14,8; N: 50,7
TiAlCrSiN [at.%]: Cr: 24,1; Ti: 11,6; Al: 12,0; N: 50,7; Si: 1,5

Für alle drei Schichtsysteme lässt sich die Härte (Fischerscope H100) mit steigendem Bias bis an den superharten Bereich (> 40 GPa) steigern (Abb. 4.2-25), wobei die maximale Grundhärte der modifizierten Schichten leicht über TiAlN liegt. Die Ergebnisse korrelieren mit Verschleißwerten, die im Kalottenschliffverfahren in Al_2O_3-Glycerin-Suspension gewonnen wurden. Mit steigender Härte sinkt der Verschleiß. Der Anstieg des Verschleißwertes von TiAlN bei -120 V Bias weist auf einen sich ändernden Verschleißmechanismus und auf das bessere Verschleißverhalten der modifizierten Schichtsysteme hin. Eine mögliche Ursache könnten höhere Eigenspannungen der TiAlN Schicht sein (siehe Untersuchungen zur Schichthaftung), die durch Ausbrüche der Schicht zu einem kleineren Verschleißwiderstand führen.

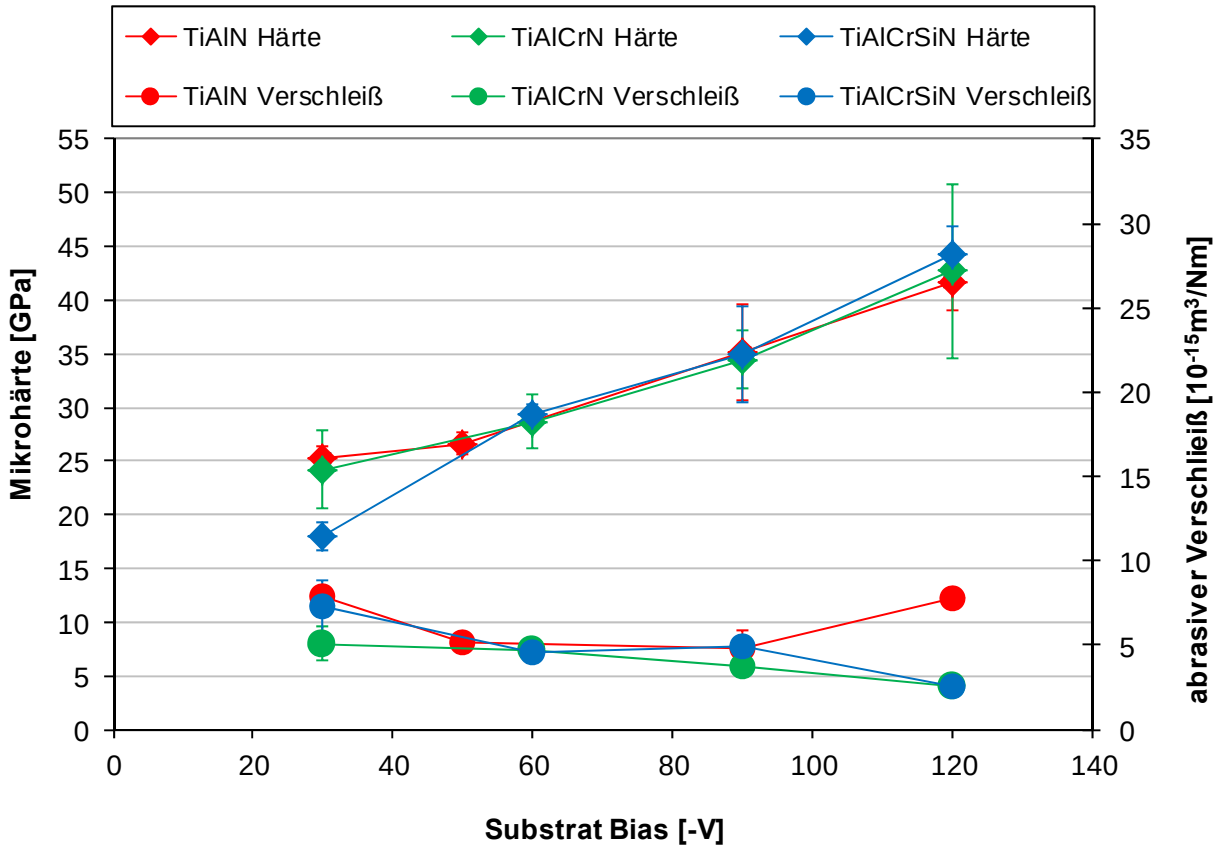


Abb. 4.2-25: Mikrohärte und Verschleiß in Abhängigkeit der Biasspannung.

Die Bewertung der Schichthaftung wurde sowohl anhand von Rockwelleindrücken (HRC) auf Stahlsubstraten, als auch anhand von Scratchtests vorgenommen. Für kleine und mittlere Bias-Werte bis etwa -60 V zeigen alle Schichtsysteme sehr gute Hafteigenschaften.

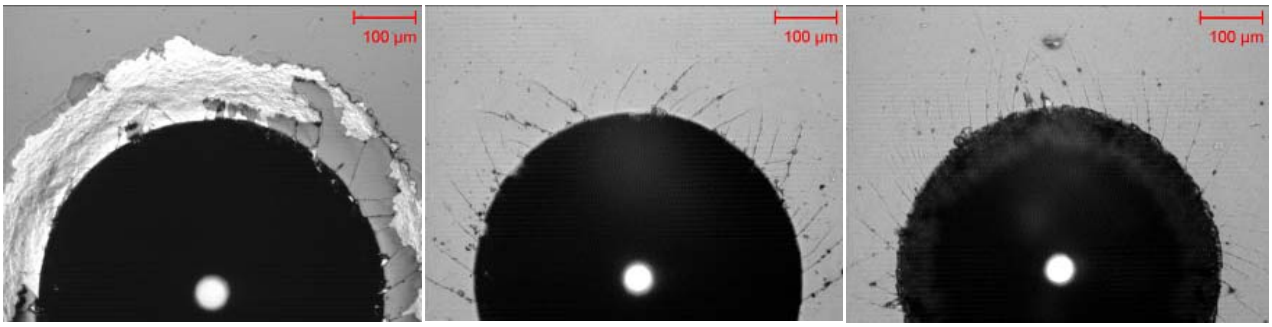


Abb. 4.2-26: Bias: 120V, HRC-Eindrücke auf 100Cr6: TiAlN, TiAlCrN, TiAlCrSiN (von links nach rechts)

Während sich die modifizierten Schichtsysteme auch bei hohem Bias bis -120 V und damit bei in erster Näherung höherer Eigenspannung durch eine gute Haftung auszeichnen, zeigt TiAlN Schichtabplatzungen (Abb. 4.2-26). Neben einer reinen Verbesserung der Adhäsion könnten auch

höhere Zähigkeit und/oder eine Verhinderung des Rissfortschritts durch den Multilagenaufbau für das bessere Abschneiden der neu entwickelten Schichten ursächlich sein.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM) des Bruchgefüges zeigen für Proben, die bei niedrigem Bias abgeschieden wurden, ein säulenartiges Schichtwachstum, das mit der typischen Morphologie vieler DC-gesputterter Schichten vergleichbar ist. Ab ca. -70 bis -80 V Bias wurde für TiAlN, abgeschieden mit der Pulstechnologie, der oben beschriebene Übergang in eine dichtere, strukturarme Morphologie beobachtet. Das Erscheinungsbild der Schichtoberfläche weist einen entsprechenden Übergang von Kuppen zu Dellen auf (Abb.4.2-27). Für die beiden modifizierten Schichtsysteme findet derselbe Übergang statt, allerdings schon bei kleineren Bias Werten. Insbesondere das Zulegieren von Silizium scheint die strukturarme Morphologie zu begünstigen.

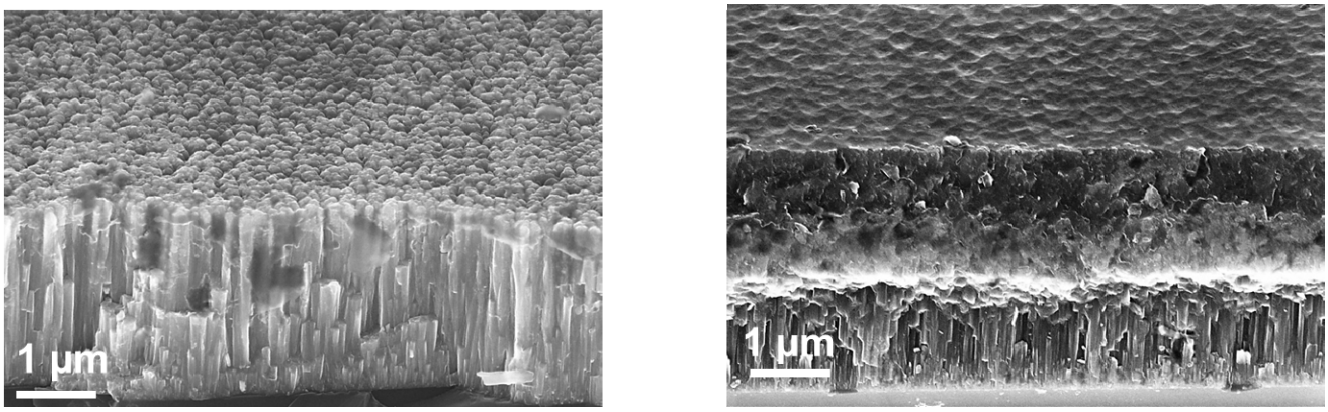


Abb. 4.2-27: REM-Bruchbilder: TiAlCrSiN, links: 30 V Bias, rechts: Bias Gradient bis 120 V

Bei der Beschichtung von Werkzeugen ist zu berücksichtigen, dass an scharfen Kanten eine höhere elektrische Feldstärke und damit entsprechend geänderte Plasmabedingungen vorliegen. Kanten sind einem stärkeren Ionenbeschuss ausgesetzt im Vergleich zu ebenen Flächen. Um die Schneidkante eines Zerspanwerkzeuges ideal zu beschichten, muss der Beschichtungsprozess entsprechend auf das Werkzeug abgestimmt werden. In Abb. 4.2-28 ist eine mit TiAlCrSiN beschichtete Hartmetallschneidplatte zu sehen. Die Beschichtung ist über die gesamte Schneidkante homogen und zeigt an keiner Stelle ein kolumnares Schichtwachstum. Auf der Oberfläche sind die zugehörigen Dellen zu erkennen, die mit dieser Bruchmorphologie einhergehen. Bei diesen angepassten Beschichtungsparametern wurde eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung über die Schneidkante hinweg zur Freifläche und zur Spanfläche erzielt.

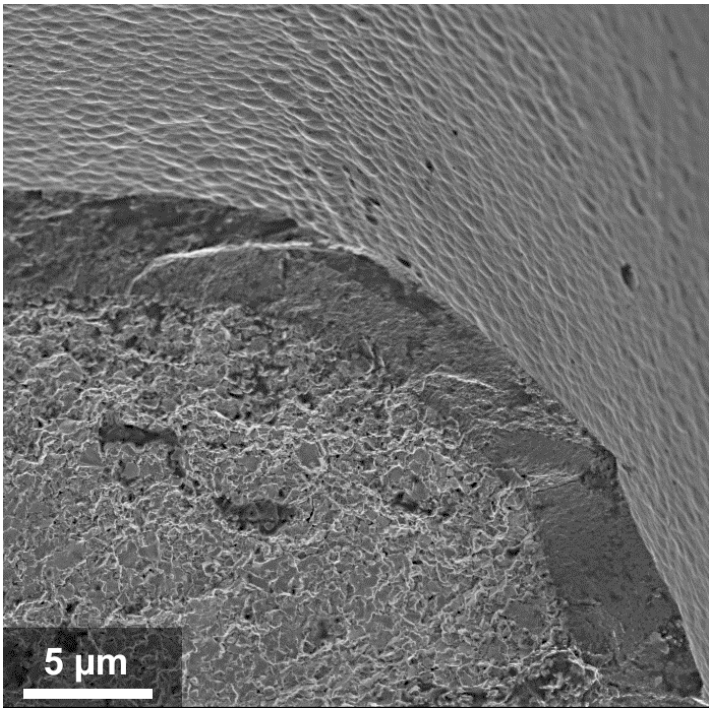


Abb. 4.2-28: Durch TiAlCrSiN geschützte Schneidkante eines Zerpanwerkzeugs (Geometrie SNMA120412) aus Hartmetall der Sorte WC-6Co Ultrafeinkorn.

Die hergestellten Schichten wurden mittels XRD untersucht. Die Schichten haben einen nanokristallinen Aufbau und weisen Korngrößen im Bereich von 10 bis 25 nm auf. Für alle Schichten konnte eine kubisch-flächenzentrierte Struktur (fcc) nachgewiesen werden. Eine eindeutige Identifikation der Phasen ist allerdings nicht möglich, da die infrage kommenden Phasen wie z.B. TiN, Ti_3AlN, AlN und CrN eine sehr ähnliche Struktur aufweisen und die resultierenden Peaks sehr nahe beieinander liegen. Da für die Bestimmung der Korngröße angenommen wird, dass einem Peak genau einer Phase zugeordnet ist, können Abweichungen entstehen, die bei sehr kleinen Kristalliten zunehmend zum Tragen kommen. Aufgrund des nanokristallinen Aufbaus der Schichten sind die Röntgenreflexe der entwickelten Schichtsysteme zudem relativ gering ausgeprägt und breit.

Bei mit niedrigem Bias (-50 V) abgeschiedene TiAlN-Schichten wird das XRD-Spektrum durch den (200) Peak dominiert, während sich bei der Abscheidung mit hohem Bias (-120 V) eine Dominanz des (111) Reflexes einstellt. Mittels Arc-Technologie abgeschiedene TiAlN Schichten zeigen eine ähnliche biasabhängige Änderung der Vorzugsrichtung von (200) zu (111), die ebenfalls von der beschriebenen Änderung der Morphologie begleitet wird [Ahlgren 2005]. Für TiAlCrN und TiAlCrSiN tritt ein entgegengesetzter Effekt auf. Bei Abscheidung mit -30 V Bias dominiert der (111) Reflex während bei -120 V Bias der (200) Reflex dominant wird.

TiAlSiN Schichten, die von Yu et al. mit einem hybrid PVD Verfahren hergestellt wurden, zeigen eine ähnliche Änderung der dominanten Reflexe, die sich mit der Erhöhung des Siliziumgehalts

ausgehend von reinem TiAlN einstellt. Der Übergang wird als Hinweis für die Ausbildung einer Nanokomposit-Struktur gedeutet [Yu 2009].

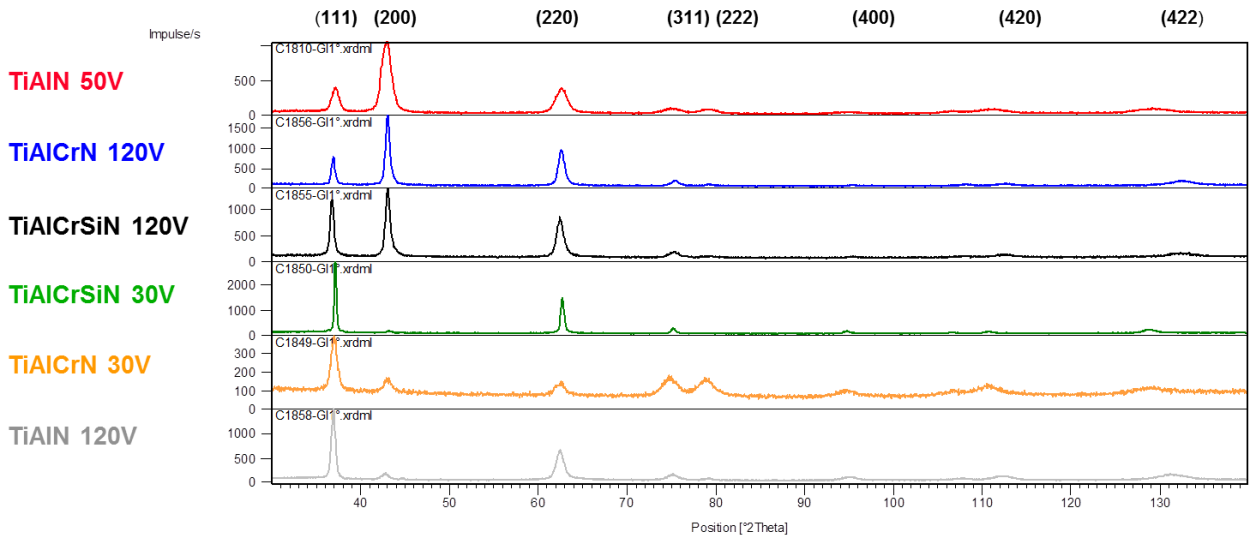


Abb. 4.2-29: XRD-Spektren für TiAlN, TiAlCrN und TiAlCrSiN bei unterschiedlichem Bias.

4.2.7.2. Variation der Targetleistung und Rotation

Die beschriebenen modifizierten Schichtsysteme können durch Variation der Targetleistungen über einen breiten Bereich in ihrer chemischen Zusammensetzung geändert werden. In verschiedenen Versuchsreihen zur Schichtabscheidung wurden, bei konstanter Leistung an den TiAl-Targets, der Einfluss von Leistungsänderungen des Cr- und des Si-Target auf die Schichteigenschaften und –zusammensetzung untersucht. Die Bestimmung der Schichtzusammensetzung erfolgte dabei durch Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA).

Untersuchte Variationsbreiten der Zusammensetzung des Cr und Si-Gehaltes waren für TiAlCrN: Cr-Gehalte zwischen 6 -20 at.% und für TiAlCrSiN: Si-Gehalte zwischen 1-5 at.% mit Cr-Gehalten von 8-24 at.%. Die EPMA Messungen bilden die gemittelte Stöchiometrie über eine „Anregungstraube“ mit einer Informationstiefe von - in diesem Fall - etwa 1 µm ab. Mikroskopisch zeigen die Schichten eine Lagenstruktur im Nanometerbereich. Dieser Schichtaufbau entsteht durch die rotierende Substrathalterung und die Bestückung der Kathoden mit unterschiedlichen Targets (Abb. 4.2-23). Mit den sich ständig ändernden Abständen zu den einzelnen Targets ergibt sich eine alternierende Stöchiometrie und es bilden sich Einzellagen aus. Diese Nanostruktur konnte in REM und in TEM Untersuchungen (Transmissionselektronenmikroskopie) nachgewiesen werden (siehe Abb. 4.2-30 und 4.2-31). Die Variation der Targetleistungen bewirkt also neben einer veränderten mittleren Stöchiometrie auch eine Veränderung der Dicke der jeweiligen Einzellagen bei konstanter

Rotationsgeschwindigkeit. Aus der Literatur ist bekannt, dass solche Schichtsysteme höhere Härten aufweisen können als die Einzelschichten, aus denen sie zusammengesetzt sind [Bull 1996, Yau 2005].

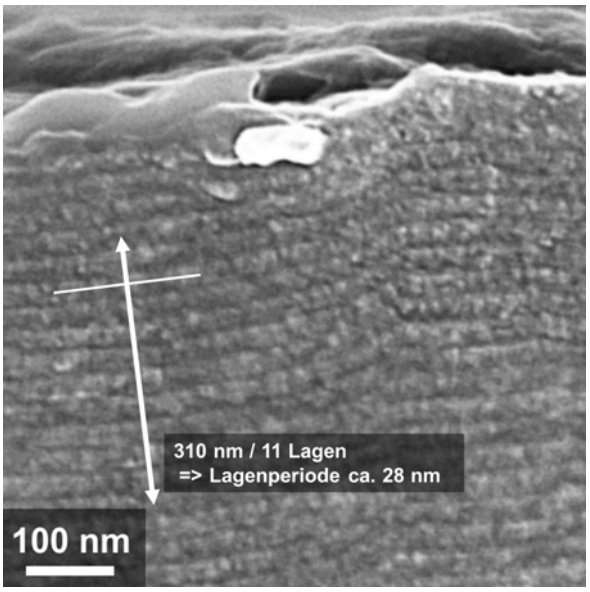


Abb. 4.2-30: REM Aufnahme zum Nachweis der Lagenstruktur einer TiAlCrSiN-Schicht. Die Wiederholfrequenz des Lagenaufbaus beträgt in diesem Beispiel etwa 8 nm.

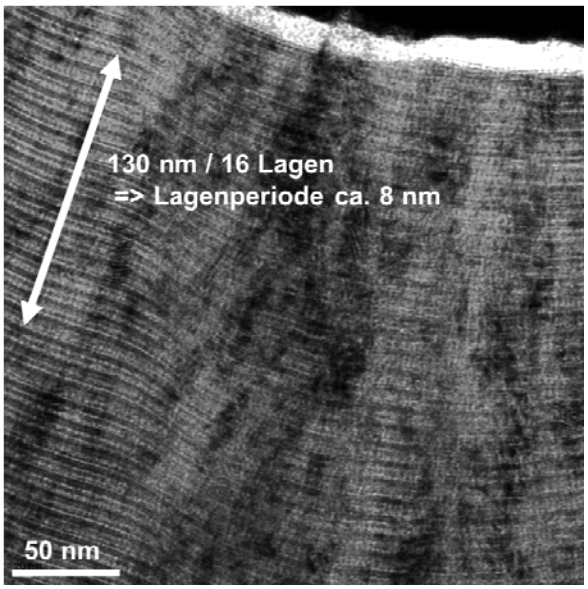


Abb. 4.2-31: Hellfeld TEM Aufnahme zum Nachweis der Lagenstruktur einer TiAlCrSiN-Schicht. Die Wiederholfrequenz des Lagenaufbaus beträgt in diesem Beispiel etwa 8 nm.

Zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften der entwickelten Schichtsysteme spielen der Nanolagenaufbau und damit das Verhältnis der Targetleistungen eine entscheidende Rolle. So führt zum Beispiel ein hoher Siliziumanteil von 5%, verbunden mit einem relativ geringen Chromanteil zu einem starken Abfall der Härte.

Eine Möglichkeit den Lagenaufbau zu beeinflussen ohne die mittlere Stöchiometrie zu ändern bietet die Rotationsgeschwindigkeit. Eine Änderung der Rotationsgeschwindigkeit wirkt sich auf die Dicke der Einzellagen aus, ohne die Relation der Lagenstruktur zu beeinflussen.
Für verschieden Arten der Rotation, d.h. (1-fach), 2-fach oder 3-fach wurde in Versuchsreihen der Einfluss verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten auf die Schichthärte untersucht. Besonders die Abscheidung mit kleinen Rotationsgeschwindigkeiten (Hauptrotation < 1 Umdrehung pro Minute), führt zu deutlich kleinerer Härte im Vergleich zum gefundenen maximalen Härtewert. In einem Fall wurden für TiAlCrSiN abgeschieden bei langsamer Rotation (Hauptrotation = 0,6 Umdrehungen pro Minute) 26 GPa Härte im Vergleich zu 40 GPa bei optimierter Rotationsgeschwindigkeit gemessen. Die ideale Rotationsgeschwindigkeit in Bezug auf maximale Schichthärte hängt von der Art der Subrotation. Für die Beschichtung von Werkzeugen in 3-fach Rotation wurden kleinere Geschwindigkeiten für die Hauptrotation eingestellt als bei Substrathalterungen in 2-fach Rotation.

4.2.7.3. Temper- und Oxidationstests

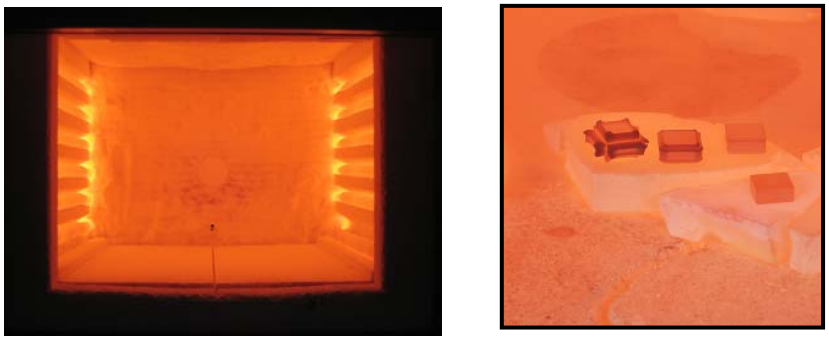


Abb. 4.2-32: Rechts: vorgeheizter Temperofen. Links: Beschichtete und unbeschichtete Hartmetallproben im Temperofen an Luft.

Bei der Bearbeitung schwer spanbarer Materialien können an der Schneidkante Temperaturen von 1000°C und mehr auftreten. Moderne Werkzeugbeschichtungen müssen für diesen hohen Temperaturbereich ausgelegt werden, um eine effektiven Schutz für das Werkzeug bieten zu können.
Mit Tempertests unter Vakuum und in oxidierender Normalatmosphäre an beschichteten Hartmetall- und Stahlsubstraten konnten die Vorteile der modifizierten Schichtsysteme im Vergleich zu TiAlN im Hochtemperaturverhalten demonstriert werden.
Bei bestimmten Zusammensetzungen der modifizierten Schichten liegt die Mikrohärte nach der Temperaturbehandlung über dem Ausgangswert nach der Abscheidung (Abb. 4.2-33). Aus der Literatur bekannte Entmischungsvorgänge (spinodale Entmischung) können zu vorteilhaften

Eigenschaften, wie zum Beispiel zur besseren Ausbildung von Nanokompositen oder auch einer Erhöhung der Schichthärte führen [Männling 2001, Wüstefeld 2011, Veprek 2001].

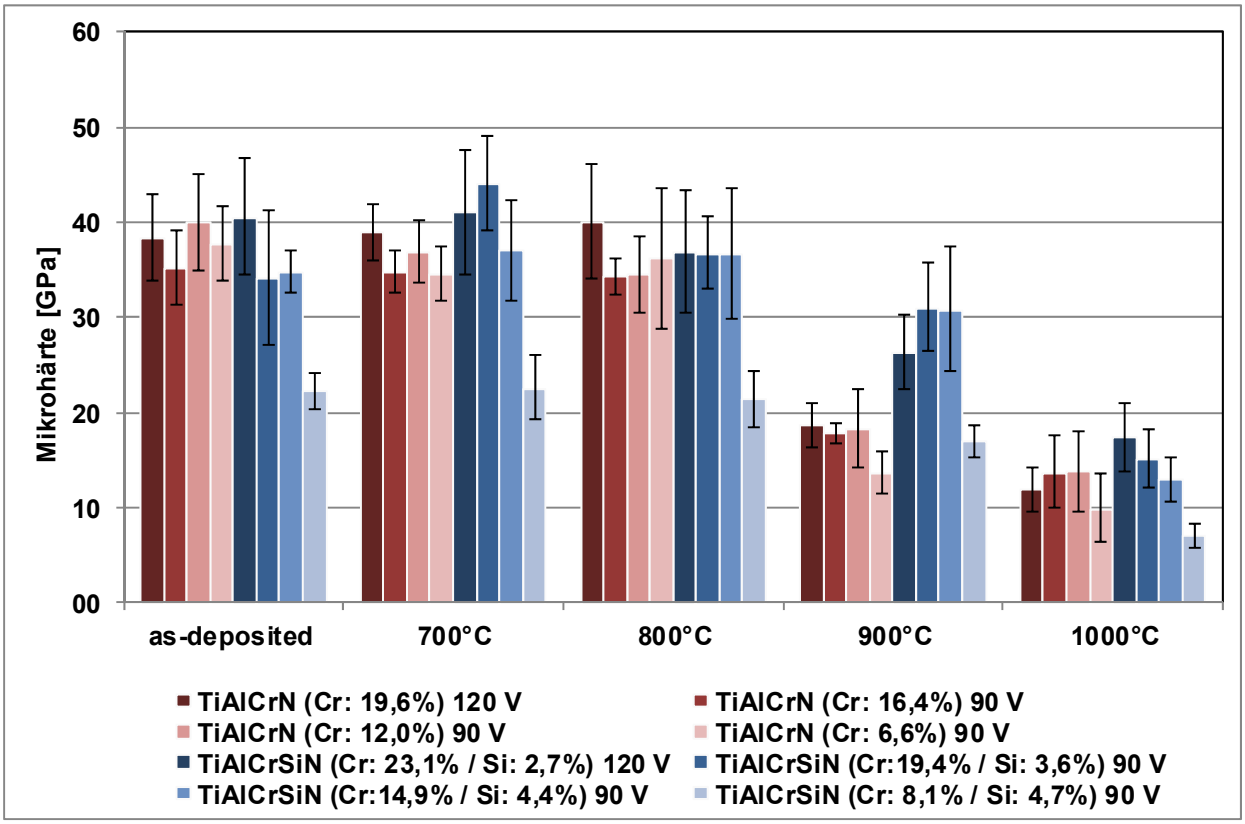


Abb. 4.2-33: Härtemessungen an TiAlCrN und TiAlCrSiN Schichten unterschiedlicher Zusammensetzungen, vor und nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen an Atmosphäre.

In anspruchsvollen Zerspanoperationen könnten die hohen Temperaturen an der Schneidkante genutzt werden, um die Schutzwirkung der Beschichtung in der Zone maximaler Belastung zu verbessern. Die Härtesteigerungen treten bei Temperaturen ab ca. 700°C auf. Um den eventuellen Einfluss von Oxidschichten auf die Härtemessungen zu eliminieren, wurden die Ergebnisse im Vakuum unter Argonschutzgas verifiziert (p_{Basis} <10^{-3} mbar, p_{Argon} = 1 mbar, t = 1h).
Die Schichthärten lassen sich um mehr als 20% steigern (siehe Abb. 4.2-34). Bei Temperaturen um 900°C können die gegebenen Vakuumbedingungen (Sauerstoff im Restgas) die Oxidation der Oberfläche nicht vollständig verhindern, so dass die Indentierung in diesem Fall eine kombinierte Messung der Beschichtung und Oxidschicht darstellt.

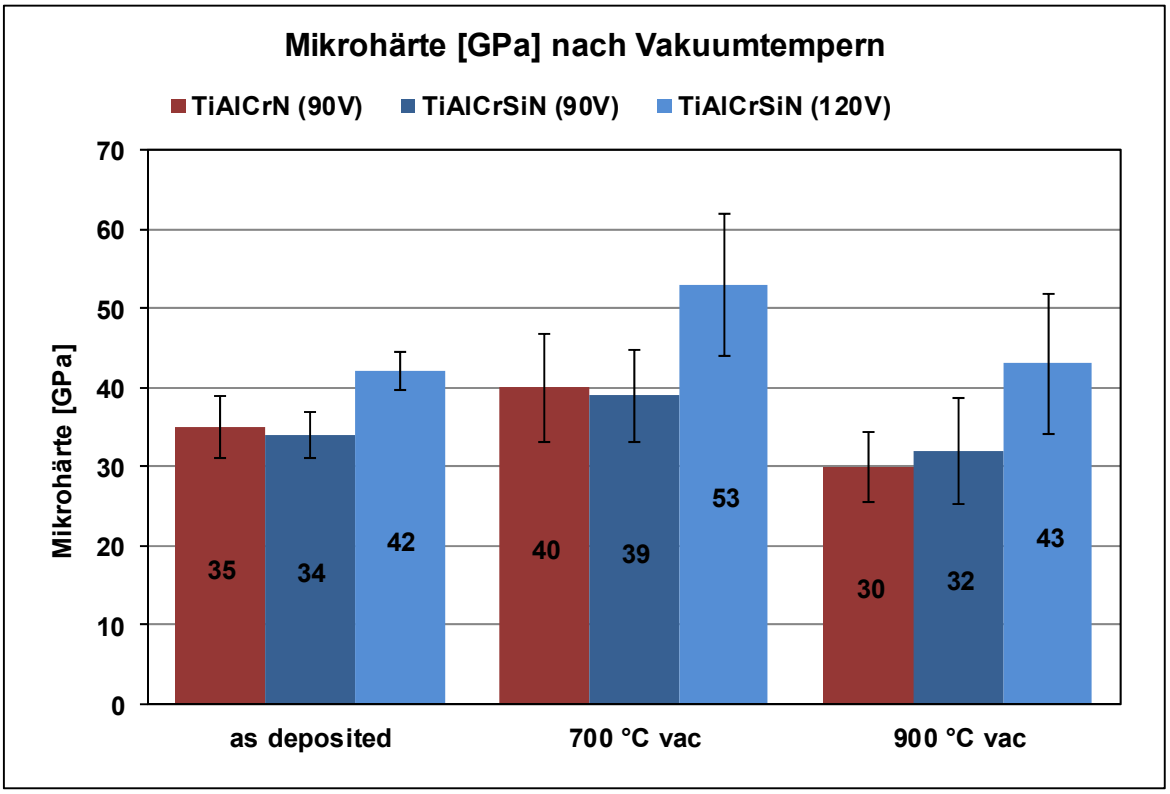


Abb. 4.2-34: Härtesteigerung durch Tempern unter Vakuumbedingungen

Durch Beschichtungen können Hartmetalle wirkungsvoll vor Oxidation geschützt werden, während ungeschützte Substrate bei erhöhten Temperaturen teilweise schnell versagen (Abb. 4.2-35 und 4.2-36). Ein entscheidender Vorteil der entwickelten Schichtsysteme ist die deutlich verbesserte Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu Standardschichten. Härtemessungen, die nach Temperversuchen bei 900°C in Luft vorgenommen wurden, zeigen einen gravierenden Abfall der Härte für TiAlN. Im direkten

Abb. 4.2-35: Temperversuch bei 900°C an Atmosphäre.
Von links: 1 unbeschichtetes Hartmetall, 2 und 3 beschichtete Hartmetalle

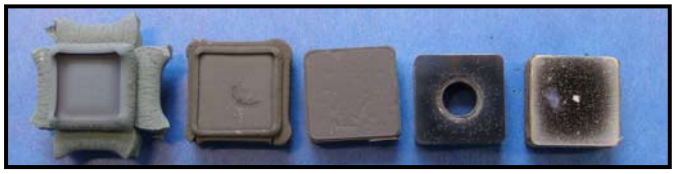


Abb. 4.2-36: Temperversuch bei 1000°C an Atmosphäre.
Von links: 1-3 verschiedene unbeschichtete Hartmetalle, 4 und 5 beschichtete Hartmetalle

Vergleich schneidet TiAlCrN deutlich besser ab und die Schichthärte von TiAlCrSiN bleibt sogar nahezu unverändert (Abb. 4.2-33). Der Abfall der gemessen Härtewerte ist neben eventueller Relaxation von Schichtspannungen oder auch Phasenumwandlungen vor allem auf sich ausbildende Oxidschichten zurückzuführen, so dass aus den Ergebnissen im Vergleich zu den Vakuumtempertests in erster Näherung auch Rückschlüsse auf die Oxidationsbeständigkeit der Schichten gezogen werden können. Bei 1000°C versagt eine TiAlN-Schicht und wird nahezu vollständig oxidiert, so dass keine aussagekräftigen Messungen der Schichthärte mehr möglich waren. Die Cr- bzw. Cr-Si-modifizierten Schichten schützen das Substrat weiterhin und zeigen in REM-Aufnahmen eine Oxidschicht (fur AlTiCrN ca. 800 nm, AlTiCrSiN ca. 50 nm) im Bereich der Schichtoberfläche. In EDX-Messungen an einer in die Schicht geschliffenen Kalotte kann bestätigt werden, dass im Wesentlichen nur der oberflächennahe Bereich oxidiert wurde (Abb. 4.2-38). Es gibt keine Anzeichen für die Diffusion von Elementen der Beschichtung normal zur Oberfläche. Der Kalottenschliff von AlTiCrN weist jedoch Risse bzw. Linien auf, die mit einem starken Anstieg des Sauerstoffsignals einhergehen. Es kann allerdings im Nachinein nicht eindeutig unterschieden werden, ob die Sauerstoffanlagerung schon vor Kalottenschliff oder erst danach erfolgte.

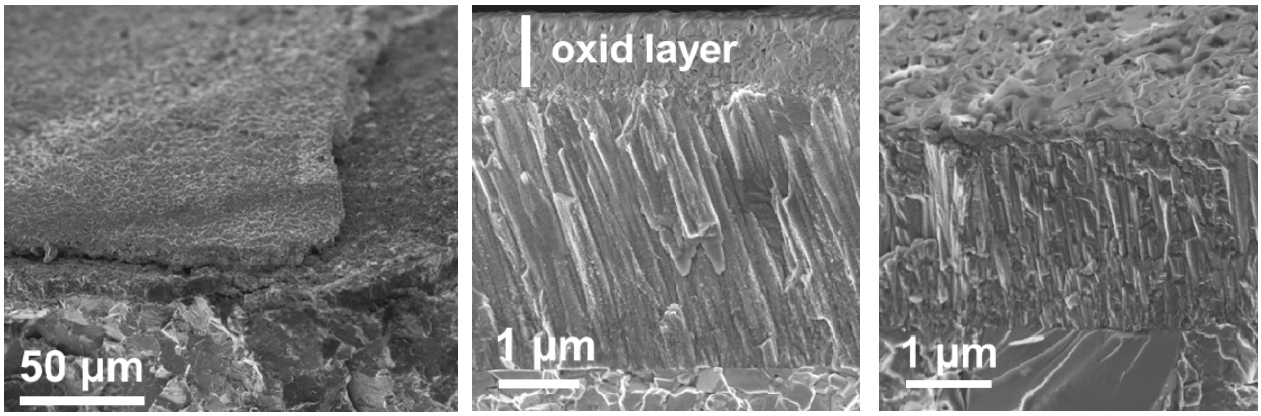


Abb. 4.2-37: REM Bruchbilder nach Tempern bei 1000°C an Atmosphäre.
Von links: TiAlN (völlig oxidiert), TiAlCrN und TiAlCrSiN.

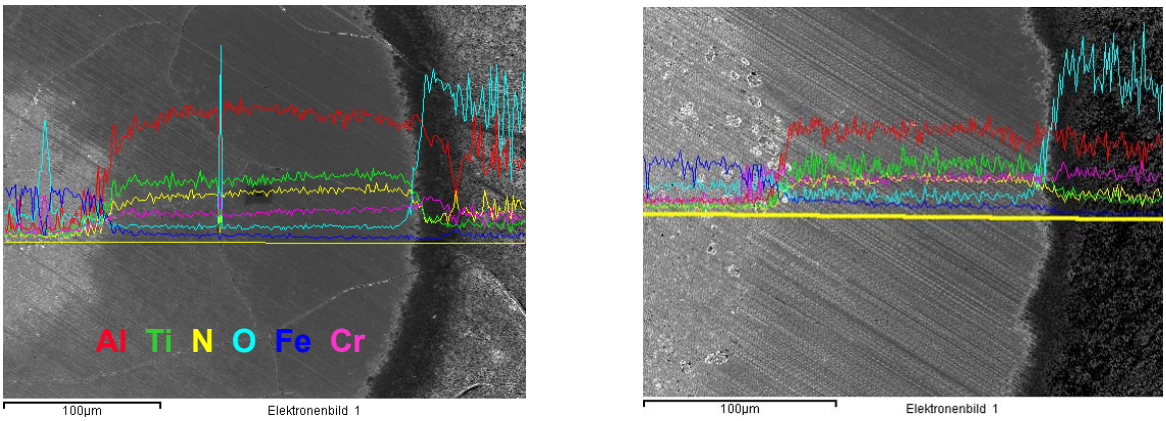


Abb. 4.2-38: EDX Untersuchungen am Kalottenschliff nach Tempern bei 1000°C an Atmosphäre.
Links: TiAlCrN, rechts: TiAlCrSiN.

TiAlCrSiN-Schichten zeigen auch nach dem Tempern keine Hinweise auf Schäden oder Rissbildung in der Schicht oder am Interface.

Weiterführende TEM Untersuchungen an mittels FIB (Focused Ion Beam) präparierten TiAlCrSiN-Proben auf Stahlsubstraten liefern detailliertere Informationen zur Beschaffenheit der Schicht nach den Hochtemperaturversuchen. Bei 1000°C kommt es zur Interdiffusion der Nanolagen und damit zu einer teilweisen Verwischung der Lagenstruktur (Abb.4.2-39). EDX Messungen bei fokussiertem

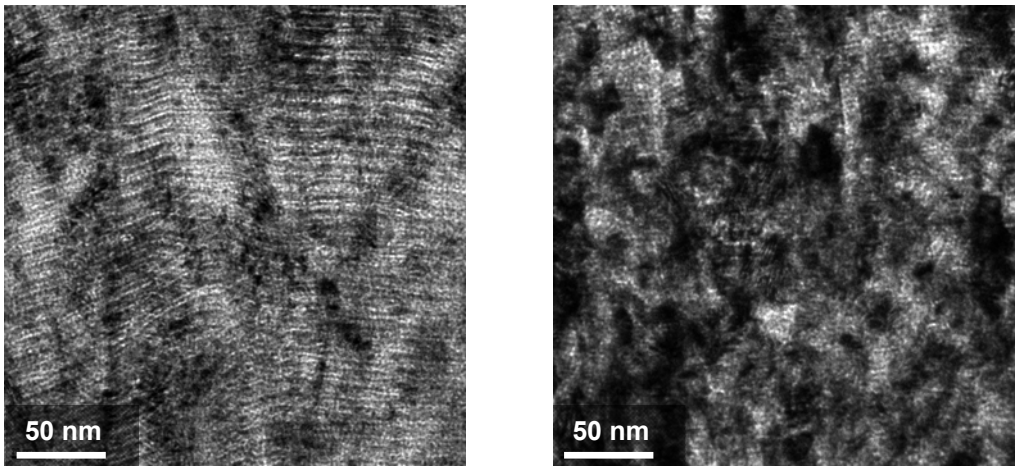


Abb. 4.2-39: Hellfeld TEM Aufnahme an TiAlCrSiN vor (links) und nach (rechts) Tempern bei 1000°C

Elektronenstrahl in Transmission (STEM) erlauben chemische Analysen mit sehr hoher Ortsauflösung. Die oberflächennahe Oxidschicht besteht aus einem aluminiumreichen Bereich und aus einem chromreichen aber siliziumarmen Bereich direkt an der Oberfläche (Abb. 4.2-40). Die dünne Oxidschicht ist klar abgegrenzt, tiefere Oxidation der TiAlCrSiN-Schicht wird nicht beobachtet. Eine ähnliche Steigerung der Härte, wie sie durch Tempern der Proben erreicht wurde, konnte in späteren Abscheideexperimenten auch durch Verwendung einer Zusatzheizung direkt durch den Beschichtungsprozess erreicht werden. Höhere Temperaturen können die Ausbildung vorteilhafter Strukturen wie zum Beispiel Nanokomposite direkt im Abscheideprozess begünstigen. Weitergehende Experimente und Untersuchungen zum Einfluss der Prozesstemperatur auf die Schichtsysteme TiAlCrN und TiAlCrSiN könnten für ein tieferes Verständnis der komplexen Diffusions- und Umwandlungsvorgänge hilfreich sein.

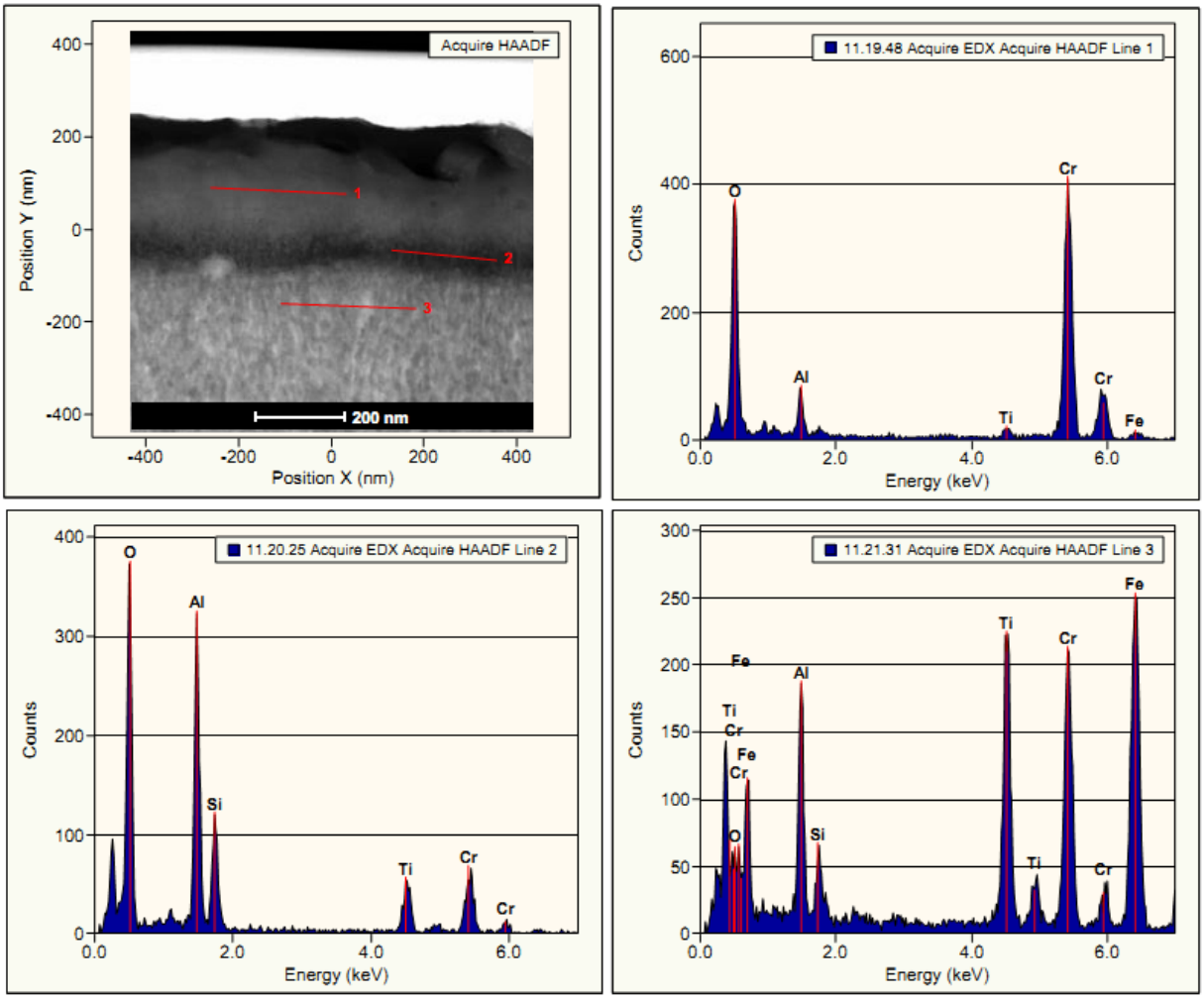


Abb. 4.2-40 STEM / EDX der Oxidschicht einer bei 1000°C in Luft getemperten TiAlCrSiN Probe.

4.2.8. cBN-Schichtsystem

Nukleation und Wachstum von kubischem Bornidridschichten (cBN) setzen ein intensives Ionenbombardement (hohe Plasmadichte, hohes Ionen zu Neutralverhältnis) und finden deshalb meist nahe der Rücksputtergrenze in einem engen Prozessfenster statt. Niedrigere Ionenenergien können durch ein größeres Verhältnis von Ionen zu deponierten Boratomen ausgeglichen werden und umgekehrt (Abb. 4.2-41).

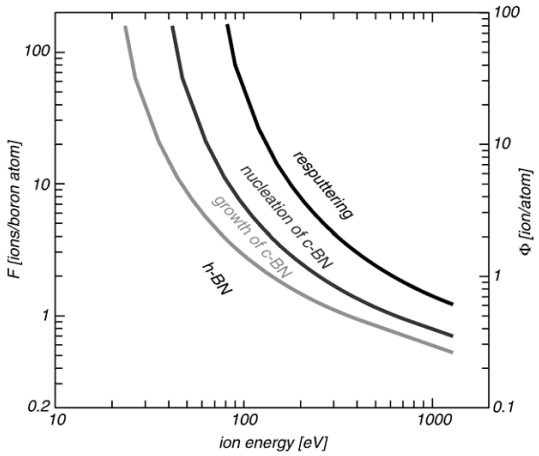


Abb. 4.2-41 Bedingungen für die cBN Nukleation und das weitere Schichtwachstum [Kulisch 2007].

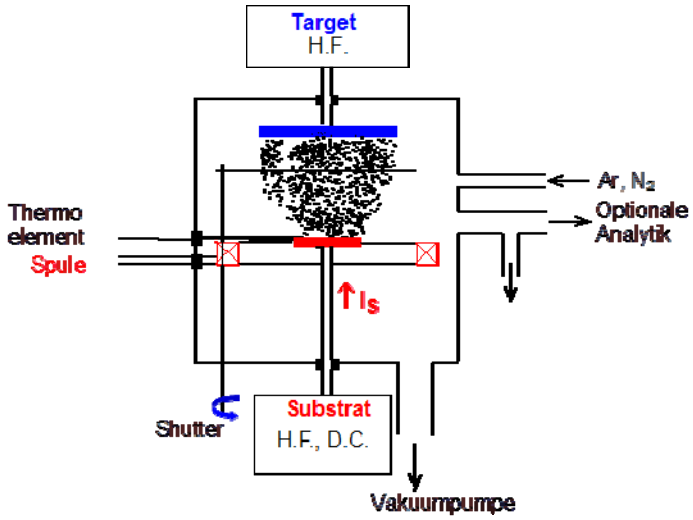


Abb. 4.2-42 Schema der Laboranlage zur Sputter-Abscheidung von cBNSchichten

Die hohen Anforderungen an die Plasmadichte können bisher nur im Labormaßstab realisiert werden. Am Fraunhofer IST wird zur cBN-Schichtabscheidung eine HF-Diodensputter-Laboranlage genutzt. Durch eine Magnetspule um dene Substrattisch kann die Ionendichte erhöht und gesteuert werden, um Abscheidebedingungen für cBN-Schichten zu generieren. Typische

magnetische Feldstärken liegen im Bereich von 10-30 mT, bei Prozesstemperaturen um 650°C. Die cBN Abscheidung erfolgt durch reaktives H.F.- Sputtern von einem B_4C Target, wobei der Substrattisch für die notwendige Substratbiasspannung mit einem zweiten, synchronisierten H.F. - Generator ausgestattet ist.

Der intensive Ionenbeschuss führt zu starken Druckeigenspannungen und ab einer kritischen Schichtdicke zur Delamination, so dass lange Zeit nur cBN-Schichten im Bereich weniger 100 nm hergestellt werden konnten. Die Lösung des Fraunhofer IST zur Abscheidung haftfester und für die Anwendung als Werkzeugbeschichtung ausreichend dicker cBN-Schichten (> 1 µm) ist ein Schichtsystem bestehend aus mehreren Zwischenschichten.

Der Prozess im Labormaßstab beginnt mit der Abscheidung einer B_4C Schicht von etwa 0,8 µm in reiner Argonatmosphäre. Anschließend erfolgt mit graduellem Übergang zu einer reinen Stickstoffatmosphäre unter erhöhtem Substratbias der Aufbau einer B-C-N Gradientenschicht, bis hin zur cBN Nukleation und Wachstum. Auf diese Weise können zum Beispiel auf Siliziumwafern cBN Schichten mit einer Dicke von mehr als 2 µm abgeschieden werden.

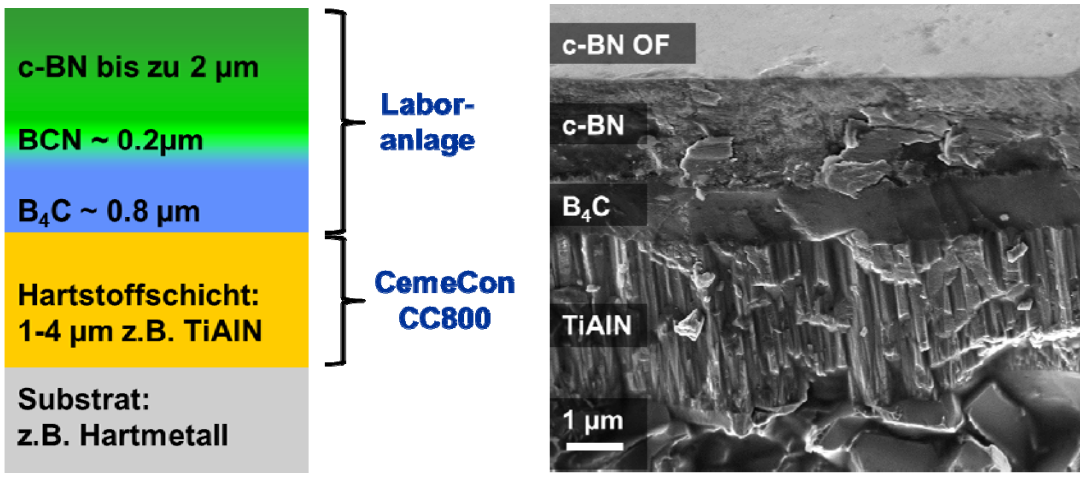


Abb. 4.2-43 cBN-Schichtsystem: Schema und REM Bruchbild

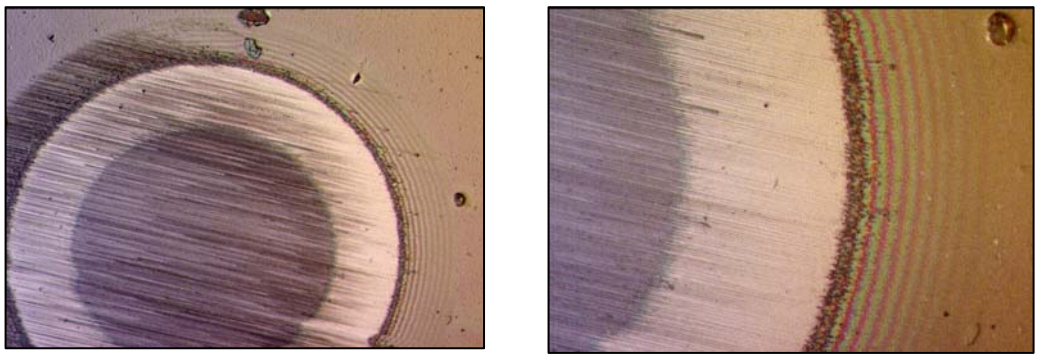


Abb. 4.2-44 Kalottenschliff durch cBN, BCN und B_4C auf TiAlN. cBN zeigt die für transparente Schichten typischen Interferenzringe.

Für die Applizierung dieses Schichtsystems auf technische Werkzeugsubstrate wie etwa Hartmetall oder Stahl ist eine weitere Zwischenschicht erforderlich. Die Zwischenschicht hat eine zentrale Bedeutung für die Leistungsfähigkeit des gesamten Schichtsystems. Bislang wurden dafür etablierte Hartstoffschichten (z.B. TiN oder TiAlN) verwendet.

4.2.8.1. Entwicklung und Test neuer Zwischenschichten

Wie bereits beschrieben, wurden die in 4.2.7 beschriebenen Hartstoffschichtsysteme ebenfalls als mögliche verbesserte Zwischenschicht für das cBN Schichtsystem entwickelt und untersucht. Dafür wurden auf der Spanfläche polierte Wendeschneidplatten (Geometrie SNMA120412, WC-6Co Feinkorn sowie WC-6Co und WC-12Co Ultrafeinkorn Hartmetallsorten) mit als Zwischenschicht ausgelegten Varianten der Hartstoffschichten TiAlN, TiAlCrN und TiAlCrSiN beschichtet. Die Proben wurden anschließend mit dem cBN Schichtsystem weiterbeschichtet und anschließend charakterisiert und weiter untersucht.

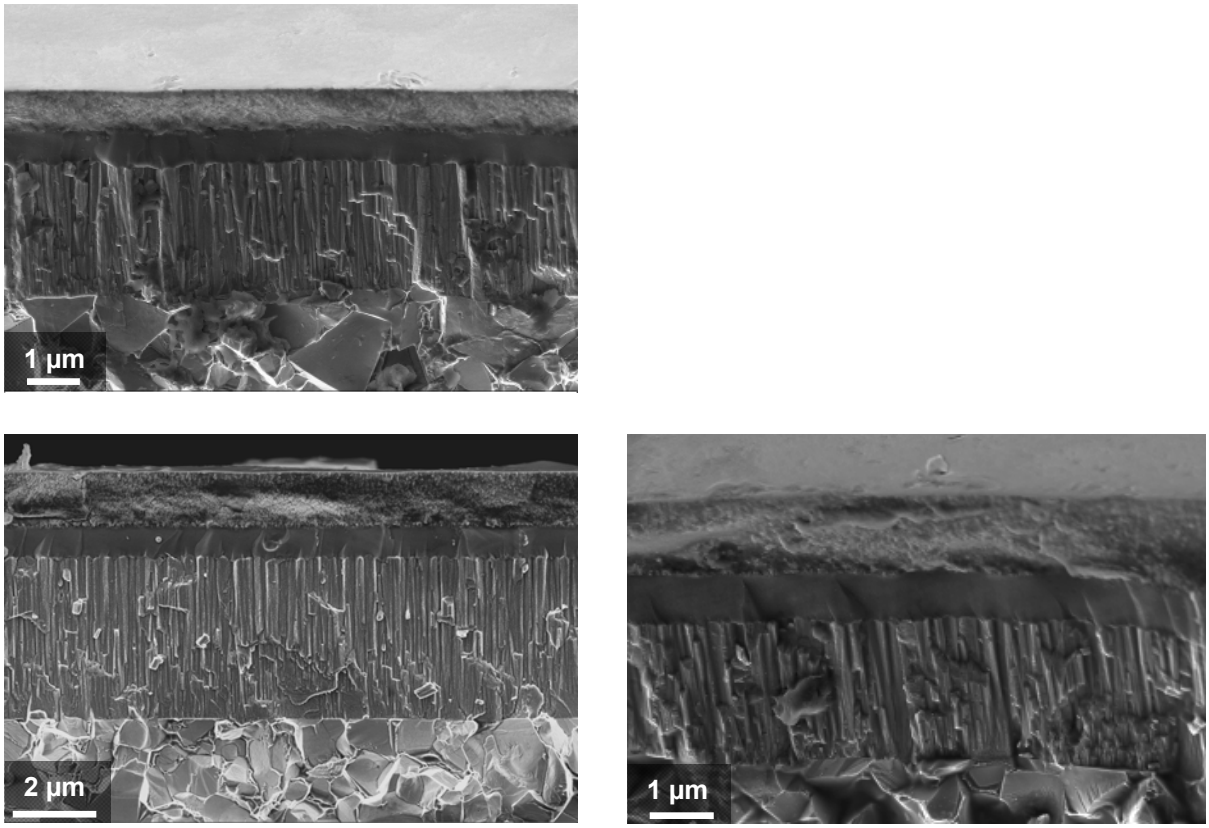


Abb. 4.2-45 cBN Schichtsytem mit verschiedenen Hartstoffzwischenschichten auf WC-6Co Feinstkorn-Hartmetallsubstraten. Oben TiAlN, links unten TiAlCrN und rechts unten TiAlCrSiN.

Für den erfolgreichen Einsatz der entwickelten Schichtsysteme müssen gute Hafteigenschaften an allen Grenzflächen (Interface) verschiedener Materialien vorliegen. Bis zu der gewählten Maximallast von 50 N ist bei den neuen Zwischenschichten und auch bei TiAlN kein Schichtversagen durch Abplatzungen vom Substrat oder innerhalb des Schichtsystems zu beobachten (L_{c2} > 50 N, siehe Abb. 4.2-46). Dieser Wert steht für gute Hafteigenschaften, die für die meisten Anwendungen erfahrungsgemäß mehr als ausreichend sind. Durch die sehr harten Hartmetallsubstrate kann der Diamant schon nach wenigen Messungen beschädigt und die Ergebnisse dadurch stark verfälscht werden. Deshalb wurde auf Messungen mit höheren Lasten verzichtet. Trotzdem müssen Durchführung und Auswertung der Scratchtests unter ständiger Kontrolle des Indentors und entsprechender Sorgfalt erfolgen.

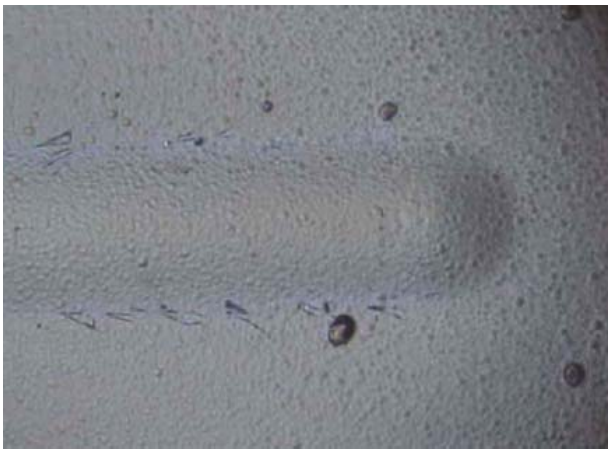


Abb. 4.2-46 Scratchspur bis 50 N des cBN Schichtsystems mit einer TiAlCrSiN Zwischenschicht auf einem WC-6Co Feinkorn-Hartmetallsubstrat

Die mit dem Fischerscope H100 gemessenen Härten belegen für alle drei Hartstoffzwischenschichten eine hohe cBN Qualität (Abb. 4.2-47). Die gemessene Universalhärte liegt zwischen 70 und 75 GPa und ist nahezu unabhängig von der verwendeten Zwischenschicht. Die Ergebnisse demonstrieren die prinzipielle Eignung von TiAlCrN und TiAlCrSiN als Zwischenschicht für das cBN Schichtsystem. Diese neuen zur Verfügung stehenden Zwischenschichten könnten zu einer Verbesserung des gesamten cBN Schichtsystems, insbesondere für den Einsatz bei höheren Temperaturen beitragen

Schichtsystem	cBN+TiAlN	cBN+TiAlCrN	cBN+TiAlCrSiN
Härte (indentation hardness) [GPa]	72	71	75
EIT (elastic indentation modulus) [GPa]	339	329	339

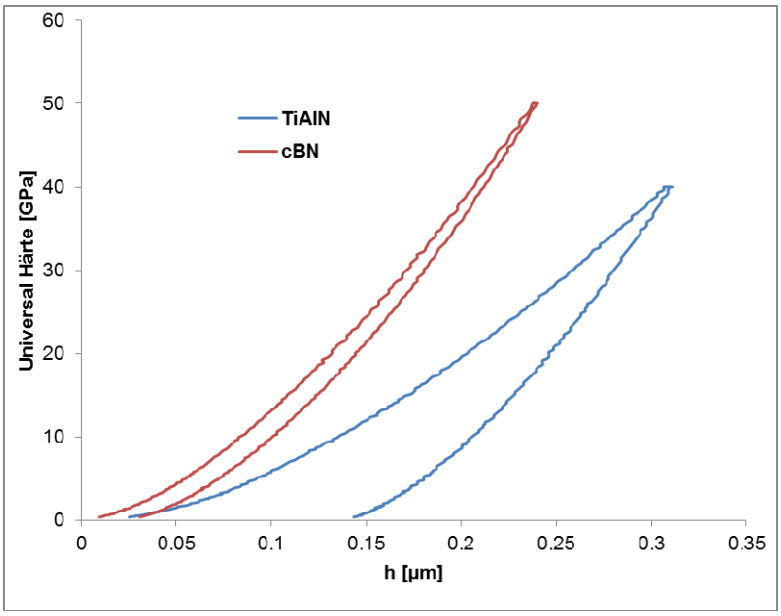


Abb. 4.2-47 Unten: Lasteindringkurve einer cBN Schicht mit dem Fischerscope H100. Oben: Härte und E-Modul (EIT) Messungen für das cBN Schichtsystem mit verschiedenen Zwischenschichten zum Nachweis einer guten cBN Qualität.

Für relative Härtevergleiche sowie zum Nachweis eines hohen cBN Gehaltes kann die verwendete Version der Fischerscopes gut eingesetzt werden. Bedingt durch die extreme hohe Härte von cBN-Schichten können Verrundungen des Diamantindentors die Messwerte verfälschen. Für eine genauere Bestimmung der Härte werden spezielle Verfahren mit geeigneten Korrekturalgorithmen benötigt. Durch Messungen mit dem universellen nanomechanischen Tester (UNAT) des Projektpartner ASMEC konnte bestätigt werden, dass die cBN Beschichtung nach dem beschriebenen Prinzip die typischen Werte von bulk cBN aufweist. Die Universalhärte liegt um 60-70 GPa bei einem E-Modul von etwa 800 GPa. Damit ergibt sich das für den praktischen Vergleich häufig aussagekräftige Verhältnis von Härte zu E-Modul (H/E%) für die cBN Schicht zu etwa 12%. Standard Hartstoffschichten wie TiAlN haben meist weniger als 4-5% (H/E). Während der Indentierung wird der monoton bis zur gewählten Maximalkraft steigenden Last eine Schwingung von 5 Hz überlagert, so dass auch tiefenabhängige Ergebnisse gewonnen werden können (Abb. 4.2-48).

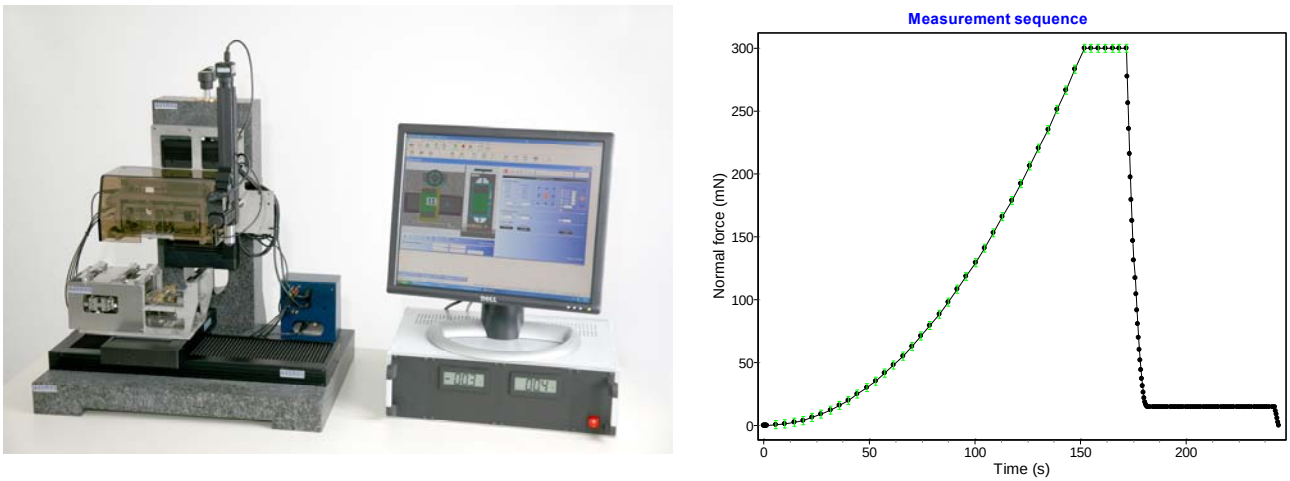


Abb. 4.2-48 Universeller nanomechanischer Tester (UNAT) der ASMEC GmbH., Zeitlicher Messablauf der Indentierung mit überlagerter Schwingung für tiefenabhängige Messungen.

4.2.8.2. Temper- und Oxidationstests von cBN-Schichten

Die für den Einsatz in anspruchsvollen Zerspanoperationen bedeutende Hochtemperatur- und Oxidationsbeständigkeit wurde für cBN Schichten wie in Abschnitt 4.2.6.2 beschrieben in einem Temperofen an Atmosphäre getestet.

Nach Tempern bei 900°C für 30 Minuten wird mit 66 GPa ein sehr hoher Härtewert gemessen (Fischercope H100), welcher nur leicht geringer als der nach der Abscheidung gemessene Wert (71 GPa) ist (siehe Abb. 4.2-49).

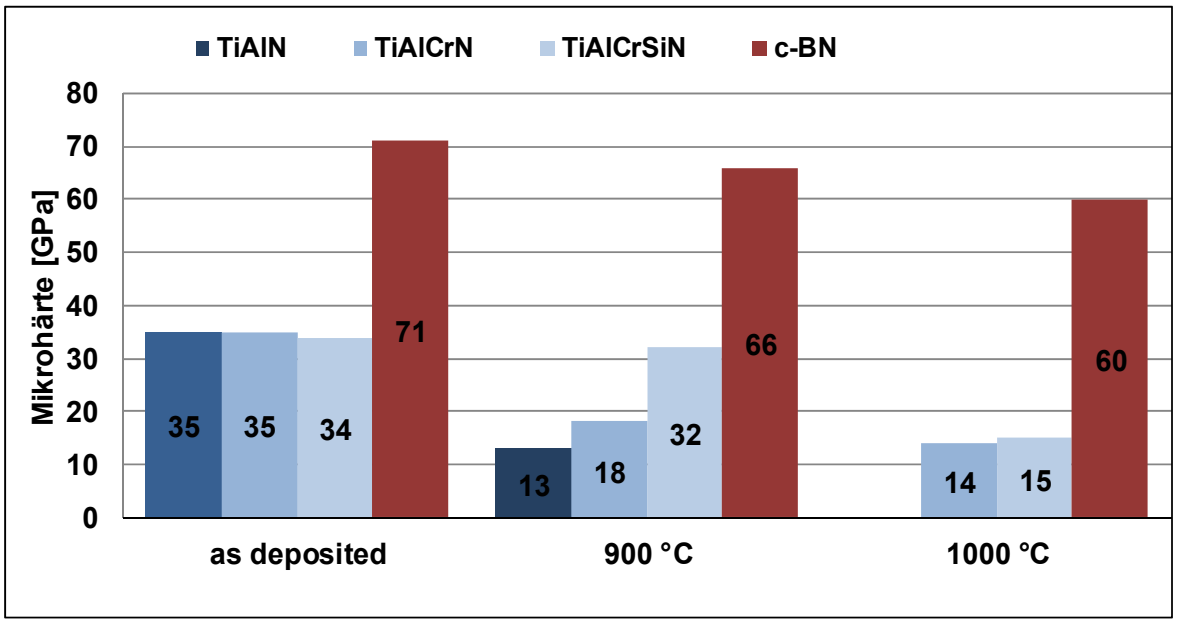


Abb. 4.2-49 Härtemessung vor und nach Hochtemperaturtests an Atmosphäre für verschiedene Schichtsysteme (Fischerscope H100).

Für den leichten Abfall der Härte könnten Relaxationsprozesse, die zum Abbau von Eigenspannungen führen oder eine leichte Oxidation der Oberfläche verantwortlich sein. Eine Bestimmung der Schichtspannung über die Verschiebung der XRD-Peaks ist aufgrund des nanokristllinen Aufbaus der cBN Schichten (ca. 5 – 20 nm) nicht möglich.
Der Vergleich mit Hartstoffschichten auf Basis von TiAlN zeigt die überlegenen Eigenschaften von cBN Schichten auch bei hohen Temperaturen. Selbst nach mehreren Temperbehandlungen und nach einem Temperschritt bei 1000°C für 30 Minuten in Luft ist das cBN- Schichtsystem stabil und liegt im superharten Bereich (Abb. 4.2-49).

REM Bruchbilder zeigen eine nahezu unveränderte bzw. nur wenig veränderte Morphologie der cBN Schicht und in EDX Untersuchungen am Kalottenschliff wurden keine Anzeichen für Diffusionsvorgänge senkrecht zur Oberfläche gefunden (Abb. 4.2-50). Auch der Vergleich von TEM Aufnahmen getemperter und ungetemperter Proben liefern ein ähnliches Bild und deuten auf eine sehr hohe Temperatur- und Oxidationsstabilität hin (Abb. 4.2-51). In STEM / EDX Messungen steigt das Sauerstoffsignal nahe der Oberfläche stark an und TEM Aufnahmen zeigen im Bereich von 50 bis 100 nm einen veränderten Kontrast. Der sauerstoffreiche Bereich setzt sich allerdings nicht weiter in die cBN Schicht fort. Im Gegensatz zu auf TiAlN basierenden Hartstoffschichten zeigt sich keine starke Änderung der Morphologie in REM Aufnahmen und es bildet sich keine deutlich zu erkennende Oxidschicht aus.

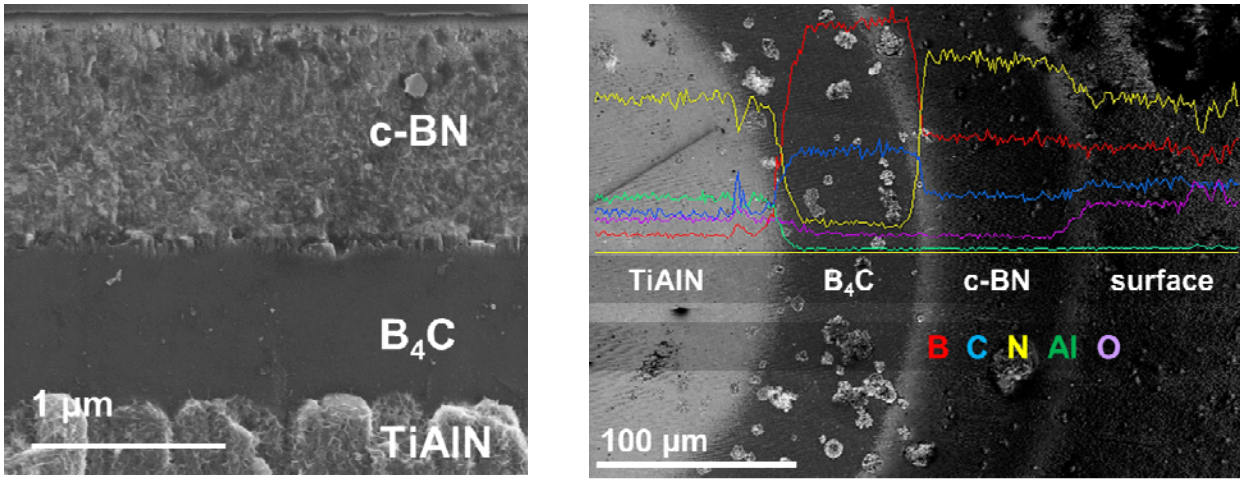


Abb. 4.2-50 REM Bruchbild und EDX Linescan an einer Kalotte des cBN Schichtsystems nach Tempern bei 1000°C an Atmosphäre.

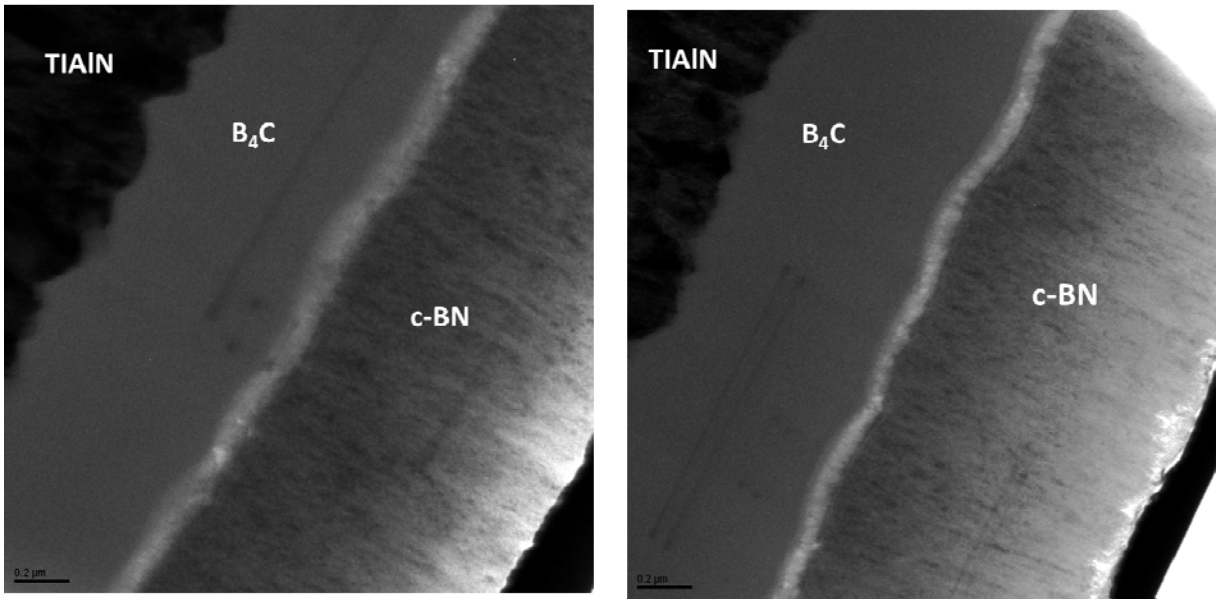


Abb. 4.2-51 Vergleich von Hellfeld TEM Aufnahmen einer ungetemperten (rechts) und einer bei 1000°C an Atmosphäre getemperten cBN Probe auf Hartmetall.

4.2.9 Untersuchungen zur Aufskalierung des cBN Prozesses auf einen industriellen Maßstab

Wie in Abschnitt 4.2.8 beschrieben finden Nukleation und Wachstum von cBN Schichten in einem schmalen Prozessfenster statt. Die hohen Anforderungen an die Plasmadichte, die in speziellen Laboranlagen generiert werden können, stellen eine Herausforderung für den Transfer des cBN Prozesses auf einen industriellen Maßstab dar. Mit kommerziell verfügbarer Analagentechnik existiert bisher keine Beschichtungstechnologie zur Herstellung von einsatzfähigen cBN Schichten in industriellen Dimensionen. Um die Möglichkeit der cBN Abscheidung unter Verwendung der Pulstechnologie zu untersuchen, wurden statische Abscheideversuche (keine Substratrotation) auf der CC800/9 sinox ML Anlage durchgeführt. Zwei Kathoden wurden mit B_4C Targets bestückt und reaktiv (N_2/Argon Gasgemisch) im Pulsmodus betrieben. Testsubstrate aus Silizium wurden in verschiedenen Positionen vor den Targets positioniert. Mit verschiedenen Biasspannungen zwischen -200 und -400 V abgeschiedenen Proben wurden zur Bestimmung der Kristallstruktur mit IR-Absorptionsspektroskopie untersucht.

Um die prinzipielle Möglichkeit der cBN Abscheidung auf der CC800/9 sinox ML Anlage mittels Puls- oder DC Sputtern besser bewerten zu können wurden plasmaanalytische Untersuchungen

durchgeführt. Dafür wurde die Stromdichte an der Substratposition mit einer Plasmasonde der Firma Jenion gemessen.

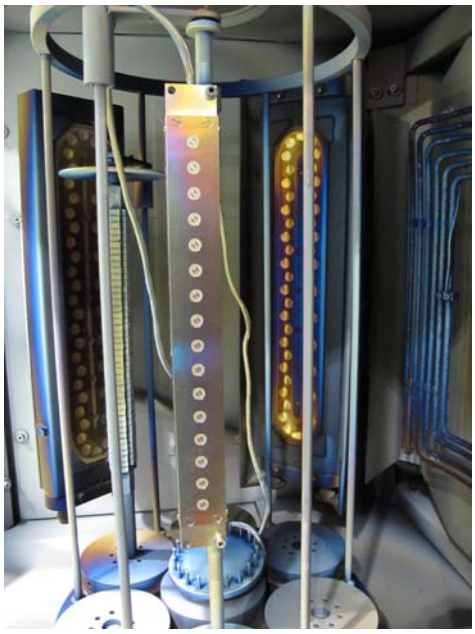


Abb. 4.2-52 Plasmasonde (Jenion) in einer CC800/9 sinox ML Anlage.

Mit der verwendeten Randschichtsonde, die auf dem Prinzip der Langmuirsonde beruht, wurden Stromspannungskennlinien aufgenommen. Die Abmessungen der Randschichtsonde sind im Gegensatz zu Langmuirsonde groß gegenüber der Debye-Länge. Um den Sondenkörper bildet das Plasma eine Randschicht. Die ermittelten Plasmaparameter (insbesondere der Ionen) kennzeichnen jetzt vor allem die Wechselwirkungseigenschaften des Plasmas mit Grenzflächen, in diesem Fall dem Substrat.
Die eingesetzte Randschichtsonde ist ein lineares Array aus 16 Sonden mit einer Fläche von jeweils etwa 5 mm. Für erste Messungen wurde die Sonde auf dem Substrattisch zentral zwischen den beiden B_4C Targets positioniert (Abb. 4.2-52). Bei Messungen mit Stickstoff enthaltendem Gasgemischen bilden sich elektrisch isolierende BN Filme auf der Sonde, die zur starken Verfälschungen der Ergebnisse führen können. Die maximal mögliche Zeit für Messungen bevor die Sonde gereinigt werden muss ist entsprechend kurz. Voruntersuchungen mit reinem Argon als Sputtergas ergaben ähnliche Ionenstromdichten wie sie auch mit einer Stickstoff / Argon Gasmischung unter sonst gleichen Bedingung (gleiche Targetleistung, gleicher Druckbereich etc.) gemessen wurden. Die meisten Messungen wurden deshalb zunächst ohne Stickstoff durchgeführt. Wachstum und Nukleation von cBN verlangen für eine feste Ionenenergie, die durch das Substratbias festgelegt wird, ein bestimmtes Verhältnis von Ionen zu deponierten Atomen [Reinke

1995]. Die gemessene Ionenstromdichte beim Pulssputtern ist bei einer Spannung von -200 V mehr als doppelt so hoch als
beim DC Sputtern (Abb. 4.2-53).

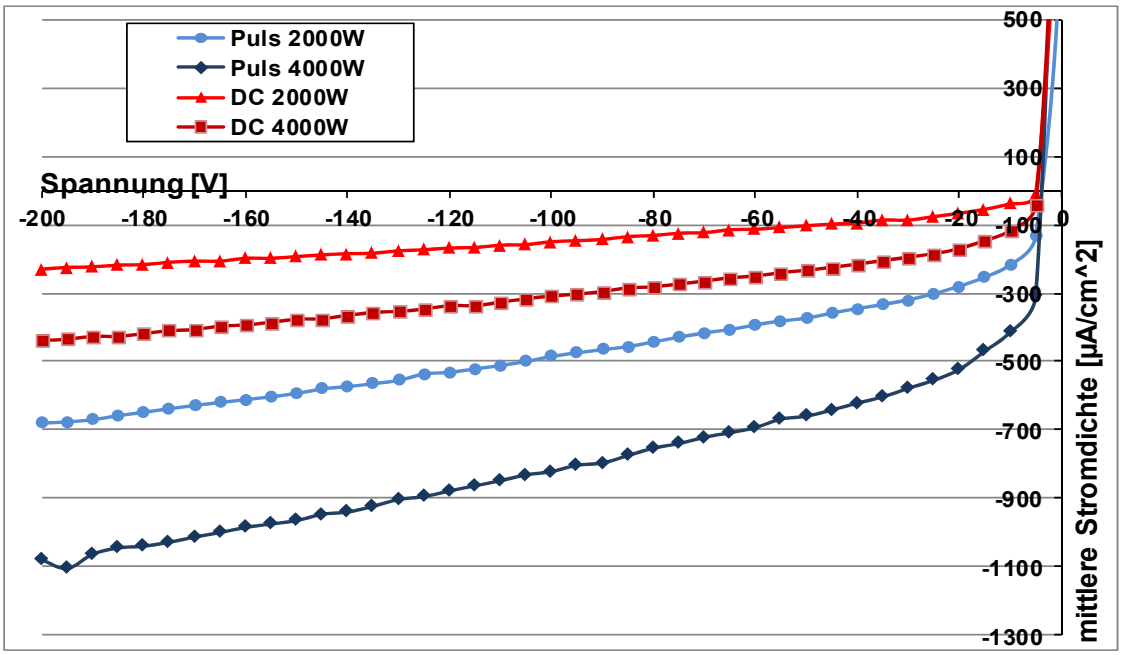


Abb. 4.2-53 Verlauf der Stromdichte [µm/cm^2] an der Substratposition für Puls- bzw. DC Anregung zweier B_4C Targets bei 500 sccm Ar als Prozessgas bei 5x 10^{-3} mbar.

Zudem wurde bei den Messungen über eine Zeit von mehreren Sekunden und damit über viele Einzelpulse (50 kHz) gemittelt. Es ist zu erwarten, dass die maximale Ionenstromdichte in einem einzelnen Puls deutlich über dem gemessenen Mittelwert liegt. Pulssputtern stellt demnach die besser geeignete Technologie zur Nukleation von kubischem Bornitrid dar im Vergleich zu herkömmlichen DC Sputtern. Bei -200 V und einer Targetleistung von 4000 W wird eine Ionenstromdichte von etwa 1100 µAcm^{-2} erreicht. Daraus ergibt sich eine Ionenflussdiche ϕ^I von etwa 7,04 x 10^{15} cm^{-1}s^{-1}. Die Abscheiderate für hexagonales Bornitrid (hBN) an der Position der Plasmasonde ist etwa 1 µm/h. Das entspricht mit der theoretischen Dichte von hBN (ρ^{hBN} = 2,25 g cm^{-1}) einer Teilchenflussdichte ϕ^A von etwa 1,51 x 10^{15} cm^{-1}s^{-1}. Nach dieser Abschätzung ist das Verhältnis von Ionen zu deponierten Atomen $\epsilon = \phi^I / \phi^A$ = 4,66. Vergleiche mit Literaturdaten [Reinke 1995, Kulisch 2007] lassen vermuten, dass für die erfolgreiche Nukleation von cBN bei -200 V Bias eine mindestens doppelt so hohe Ionisation erreicht werden müsste.

Bei einigen Proben, die bei höherem Bias von etwa -400 V auf Silizium abgeschieden wurden, konnte die für cBN typische Bande um λ^{-1} = 1080 cm^{-1} in IR-Absoprtionsspektren jedoch nachgewiesen werden (Abb. 4.2-54). Die Ergebnisse zeigen, dass die Pulstechnologie geeignet ist

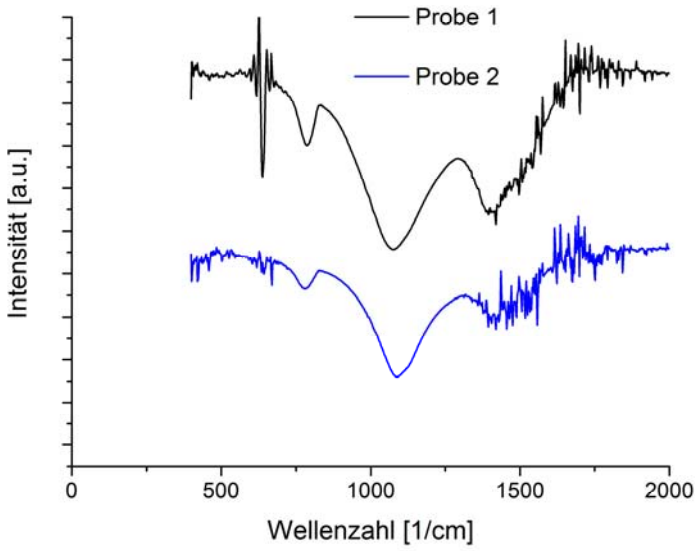


Abb. 4.2-54. IR-Spektren von BN Schichten auf Silizium, die in einer CC 800/9 sinox ML Beschichtungsanlage mittels reaktivem Pulssputtern von zwei B_4C Targets abgeschieden wurden. Die beiden Proben zeigen die für cBN typische Absorptionsbande bei 1080 cm^{-1}.

um in den Bereich der cBN Nukleation zu gelangen. Ein Nachteil bei der Abscheidung mit hohem Bias sind starke Rücksputtereffekte an Kanten. Es ist erstrebenswert die Ionenstromdichten am Substrat durch Modifikationen der Anlagentechnologie zu erhöhen.

Eine Möglichkeit die geforderten Plasmabedingungen zu realisieren könnte die HIPIMS-Technologie sein. Mit den extrem kurzen Pulsen können sehr hohe Spitzenleistungen erreicht werden, die mehrere Größenordnungen über der Durchschnittsleistung liegen können. Erste Erfolge zur Nukleation von cBN konnten in Experimenten beim Projektpartner CemeCon bereits erzielt werden (Vergleiche Absschnitt 4.2.4). Weitere Versuche mit der HIPIMS Technologie erscheinen vielversprechend. Für Targetmaterialien aus leichten Elementen wie Bohr, Stickstoff oder Kohlenstoff, wird der hohe Ionisationsgrad, wie er für metallische Targets (zum Beispiel Chrom) bekannt ist, allerdings noch nicht annähernd erreicht.

Die positiven Ergebnisse demonstrieren die prinzipielle Möglichkeit cBN mit der Puls- und mit der HIPIMS-Technologie nukleieren zu können als Grundlage der weiteren Entwicklung dienen.

4.2.10 Berechnung der lasttragenden Kapazität von cBN beschichtetem Hartmetall

Beim Projektpartner ASMEC wurden Simulationsrechnungen zur Bestimmung der lasttragenden Kapazität des vorgestellten cBN Schichtsystems abgestimmt auf ein Hartmetallsubstrat vorgenommen. In allen Rechnungen wurde als Gegenkörper eine Diamantkugel mit den entsprechenden elastischen Eigenschaften verwendet. Da Diamant den höchsten E-Modul hat und sich am wenigsten verformt, stellt dies den kritischsten Fall dar. Bei anderen Materialien würde die Flächenpressung sinken und der Kontakt würde größeren Kräften widerstehen.
Das gewählte Modell lässt sich auf die in der Zerspanung gegebene Situation einer beschichteten Schneidkante mit definiertem Radius und einer flachen Werkstoffoberfläche begrenzt übertragen. Die dabei entstehenden Fehler sind überschaubar und wirken sich nicht wesentlich auf das Endergebnis aus. Für die Berechnungen wurde nur Gegenkörper-Radien bis 40 µm betrachtet, da sich die Radien der Anwendung (Verrundungen der Schneidkante) in diesem Bereich bewegen werden. Die mechanischen Parameter der Einzelschichten wurden durch Messungen bestimmt. Einzelne Parameter der Schichten wurden dabei in den Rechnungen variiert. Zusätzlich wurde der Einfluss von Schichteigenspannung und Reibung untersucht.

Schicht-system	Schicht	Dicke µm	Gesamt-dicke µm	E GPa	ny	Y GPa	T GPa	Eigen-spannung GPa	Reibwert
System 1									
	cBN	1	4	850	0.12	35	4/6/8	0/4/8	0.0/0.1/
	B4C	1		320	0.25	12	2/3/4		0.2/0.4
	TiAlN	2		420	0.25	12.5	2/3/4		
	Hartmetall			590	0.28	8.6	2/3/4		
System 2									
	cBN	0.5	2	850	0.12	35	4	0	0
	B4C	0.5		320	0.25	12	2		
	TiAlN	1		420	0.25	12.5	2		
	Hartmetall			590	0.28	8.6	2		
System 3				220	0.30	2.54	3		
	cBN	1.5	6	850	0.12	35	4	0	0
	B4C	1.5		320	0.25	12	2		
	TiAlN	3		420	0.25	12.5	2		
	Hartmetall			590	0.28	8.6	2		

Abb. 4.2-55 Untersuchte cBN Schichtsysteme. E – Elastizitäsmodul, ny – Poissonzahl, Y – Fließgrenze, T – kritische Zugspannung für Rissbildung.

Die Tabelle in Abbildung 4.2-55 gibt alle verwendeten mechanischen Parameter für die Rechnungen an. Die Fließgrenzen wurden mit dem "Expanding Cavity" Modell von March aus Härte und E-Modul abgeschätzt. Für die Poissonzahlen wurden Literaturwerte verwendet. Da die Poissonzahlen keinen großen Einfluss auf die Ergebnisse haben, ist der Fehlereinfluss gering. Dagegen stellen die geschätzten kritischen Zugspannungen für Rissbildung T einen beträchtlichen Unsicherheitsfaktor dar. Bisher gibt es kein anerkanntes Messverfahren mit dem sich diese Werte für dünne Schichten ermitteln ließen. Daher konnten die Werte nur geschätzt werden. Es ist bekannt, dass sich die Schichtmaterialien spröde verhalten, so dass ein wesentlich kleinerer Wert für die kritische Zugspannung verwendet wurde, als für die Fließgrenze.
Der erste Fehlermechanismus, der zu Versagen des Schichtsystems führt, ist entweder Fließen oder Rissbildung. Größere Scherkräfte, die zur Schichtablösung beitragen, treten erst auf, nachdem eines der anderen Fehlerbilder bereits existiert. Daher werden hier die kritischen Lasten berechnet, bei denen es entweder zu Fließen kommt, mit der von Mises Spannung als Fließkriterium, oder bei denen kritische Zugspannungen (positive XX-Spannung) überschritten werden.

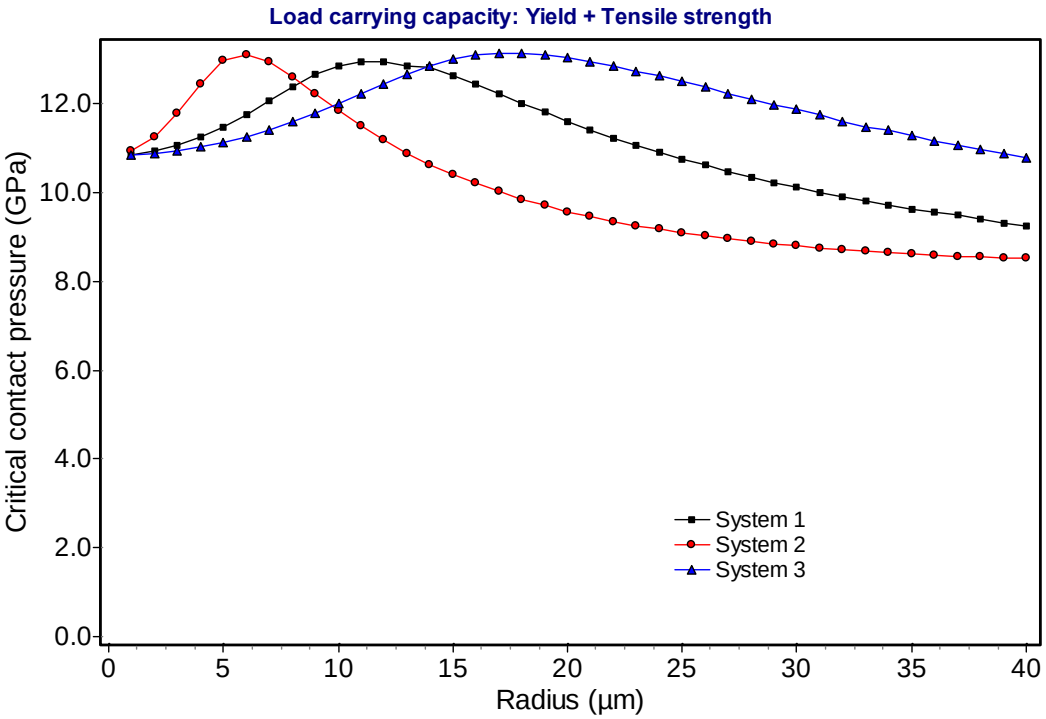


Abb. 4.2-56 Abhängigkeit der kritischen Flächenpressung vom Radius des Gegenkörpers ohne Reibung und Eigenspannungen für verschiedene Schichtdicken und Fließen + Rissbildung als Fehlerkriterium.

Die Rechnungen zeigen, dass für das gegebene System bei den betrachteten Radien bis 40 µm Rissbildung in der Schicht das vorrangige Versagenskriterium sein wird, wenn die Zugfestigkeit der obersten Schicht nicht wenigstens 8 GPa oder mehr beträgt. Daher ist es günstig, wenn die

Schichten Druckeigenspannungen besitzen, da sie die Schwelle für Rissbildung heraufsetzen. Bei Eigenspannungen von 8 GPa verdreifacht sich die mögliche Flächenpressung, bevor es zu Rissbildung kommt. Trotzdem ist auch in diesem Bereich Fließen kein Fehlerkriterium.

Reibung beeinflusst den Beginn plastischen Fließens kaum. Erst bei sehr großen Reibkoeffizienten wird die kritische Last für Fließen herabgesetzt.

Um den Einfluss verschiedener Schichtdicken zu untersuchen wurden die Schichtstapel gleichmäßig so modifiziert, dass die Gesamtschichtdicken 2µm (System 2), 4µm (System 1) und 6µm (System 3) waren.

Der optimale Aufbau des Schichtsystems hängt stark von den Belastungsbedingungen, dem Reibkoeffizienten und den typischen Radien von Gegenkörpern, Verschleißpartikeln oder Oberflächenrauheiten ab. Ein grundsätzlich bestes System gibt es nicht. Unsicherheiten bestehen bei der Bewertung der Rissfestigkeit der Materialien, da keine gesicherten Werte dafür vorliegen. Wenn es merkliche Abweichungen zu den Schätzwerten gibt, kann sich die Bewertung der Systeme ändern. Druckspannungen in der obersten Schicht sind auf jeden Fall hilfreich beim Unterbinden von Rissbildungen. Abplatzungen durch hohe Schicht-Eigenspannungen können mit dem verwendeten Modell jedoch nicht betrachtet werden.

Alle Berechnungen wurden für homogene Schichten gemacht. Sind die Schichten an einzelnen Stellen weicher (z.B. durch Droplets oder andere Defekte), reduziert sich ihre Schutzwirkung entsprechend. Es ist zu erwarten, dass Abplatzungen der Schicht zuerst im Bereich vorhandener Defekte auftreten.

4.2.11 Abstimmung der Beschichtungen auf Nanohartmetalle und Beschichtung von Werkzeugen für Zerspantests

Für die Entwicklung der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Schichtsysteme wurden zunächst Standardsubstrate verwendet. In den meisten Versuchsreihen kamen unter anderem WC-6Co Feinkorn- sowie Ultrafeinkorn-Hartmetalle zum Einsatz. Vielversprechende Schichtvarianten mit guten Eigenschaften in den vorangegangenen Untersuchungen wurden für erste Testbeschichtungen auf den neuen, nanoskaligen Hartmetallsorten ausgewählt. Die nanoskaligen Hartmetalle zeigen generell eine gute Beschichtbarkeit. Es sind allenfalls kleine Abstimmungen der Beschichtungsparameter nötig, um sowohl Standardschichten als auch die neu entwickelten Schichtsysteme mit guter Qualität auf den neuen Substratmaterialien abzuscheiden. Für Härte, E-Modul und Verschleiß werden vergleichbare Werte wie für die jeweiligen Beschichtungen auf Standardsubstraten erreicht (siehe zum Beispiel Abb. 4.2-58). Alle getesteten Beschichtungen zeigen gute Hafteigenschaften auf den nanoskaligen Hartmetallsubstraten.

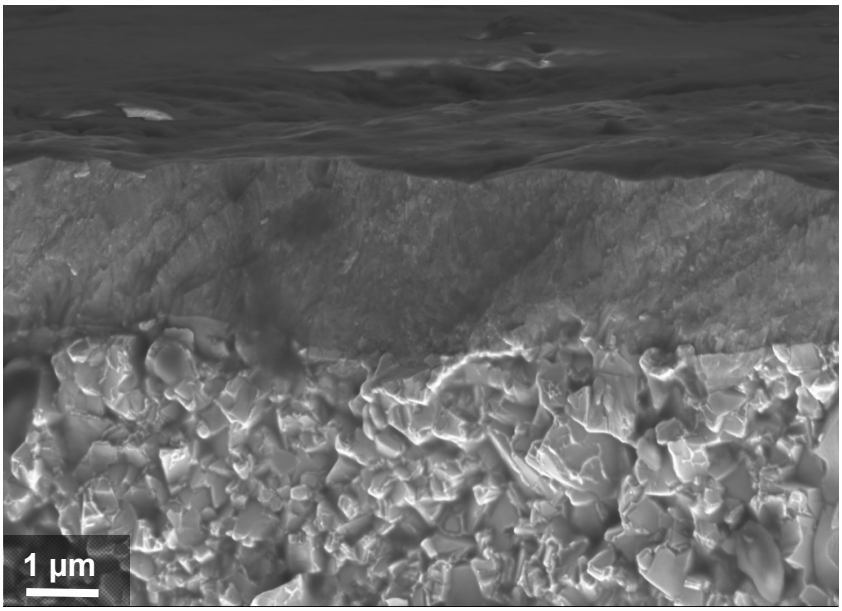


Abb. 4.2-57 TiAlN Vorbeschichtung für das cBN Schichtsystem auf nanoskaligem Hartmetall mit 8% Kobalt.

Als Vorversuche für die Beschichtung von Wendeschneidplatten für spätere Schneiduntersuchungen wurde zunächst einfache Wendeschneidplatten der Geometrie SNMA 120412 verwendet. Für die anschließende Charakterisierung wurden eine Freifläche und eine Spanfläche poliert. Die Beschichtung von Wendeschneidplatten wurde mit einer Spießhalterung durchgeführt wie weiter oben beschrieben, so dass die Freiflächen in Richtung der Targets ausgerichtet sind. Mit angepassten Abscheideparametern wurden sowohl auf der Frei- als auch auf

der Spanfläche vergleichbare mechanische Schichteigenschaften (Härte, E-Modul Verschleiß) auf WC-6Co Ultrafeinkorn-Hartmetall und auf nanoskaligem Hartmetall nachgewiesen. Abbildung 4-4.2-58 zeigt ein Beispiel für das TiAlCrSiN Schichtsystem.

Substrat	Halterung	Messstelle	Schicht-dicke [µm]	Härte [GPa]	EIT [GPa]	Verschleiß wv [$m^3 m^{-1} N *10^{-15}$]
WC-6Co Ufk-HM	Spieß	Freifläche	3.6	31.6	313	1.9
		Spanfläche	3.0	29.6	300	2.3
NanoHM (10% Co)	Spieß	Freifläche	3.5	28.9	297	2.3
		Spanfläche	2.9	27.5	302	2.5

Abb. 4.2-58 Mechanische Charakterisierung einer TiAlCrSiN Beschichtung abgestimmt auf die Beschichtung von Wendeschneidplatten mit einer Spießhalterung.

Das hohe Potential der nanostrukturieren Hartstoffschichten in Kombination mit den nanoskaligen Hartmetallen wurde Schneidhaltigkeitstests im Stirn-Umfangfräsen beim Projektpartner Kennametal mit beschichteten Schaftfräsern von dem Werkstoff Nimonic 80A demonstriert. Für die begrenzt möglichen Anwendungstests der entwickelten Hartstoffschichtsysteme wurde ein TiAlCrSiN Schichtsystem ausgewählt. Aus den vorangegangen Untersuchungen ergaben sich insbesondere in Bezug auf Härte, Hochtemperatur- und Oxidationsbeständigkeit Vorteile gegenüber TiAlCrN und vor allem TiAlN. Einer der Gründe für die schwere Zerspanbarkeit von Nickelbasislegierungen wie Nimonic 80A (Co/Ni-Basislegierung) ist die relativ geringe Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffs, die, in Kombination mit dem allgemein hohen Zerspankräften, zu sehr hohen Bearbeitungstemperaturen führen und das Werkzeug stark belasten. Die Auswahl eines potentiell für diesen Anwendungsfall geeigneten TiAlCrSiN-Schichtsystems erfolgte anhand der Charakterisierungs-, Temper- und Oxidationstestergebnisse.
Um den Abscheideprozess für TiAlCrSiN-Schichten an die Geometrie eines Schaftfräsers anzupassen, wurden zunächst Beschichtungsversuche mit HSS-Fräsern durchgeführt (Abb. 4.2-59).

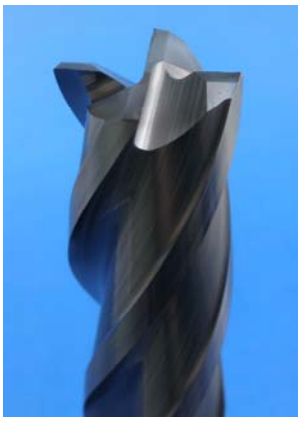


Abb. 4.2-59 TiAlCrSiN Testbeschichtung auf einem Schaftfräser.

Die Beschichtungsqualität wurde mit von Licht- und Elektronmikroskopischen Untersuchungen beurteilt. Anhand der Ergebnisse wurden die Parameter für die Beschichtung der Vollhartmetall-Schaftfräser (Geometrie Variomill II mit 5 Schneiden ungleicher Teilung) aus nanoskaligem Hartmetall mit TiAlCrSiN angepasst.

In den Schneidhaltigkeitsanwendungstests des Stirn-Umfangsfräsens von Nimonic 80A zeigte die neu entwickelte und in ihrer nanostruktur angepasste TiAlCrSiN Beschichtung in Verbindung mit nanoskaligem Hartmetallsubstrat den höchsten Standweg sowohl in der Schrupp-, als auch in der Schlichtbearbeitung und somit ein hervorragendes Ergebnis.

Es ist anzumerken, dass sich direkt an Schneidkanten, bedingt durch höhere elektrische Felddichte, ein stärkerer Ionenbeschuss einstellen kann, so dass eine höhere Härte direkt an den Schneidkanten gegenüber den gemessenen Härtewerten zu erwarten ist. Beschichtungsparameter müssen unter Berücksichtigung von Geometrie, Kantenverrundung etc. auf das Werkzeug angepasst werden. Im Besonderen trifft dies auf den cBN Beschichtungsprozess zu, da sich das Prozessfenster nahe der Rücksputtergrenze befindet. Der cBN Prozess wurde zunächst auf die Schneidkante von Wendschneidplatten der Geometrie CNMP120408-SM angepasst.

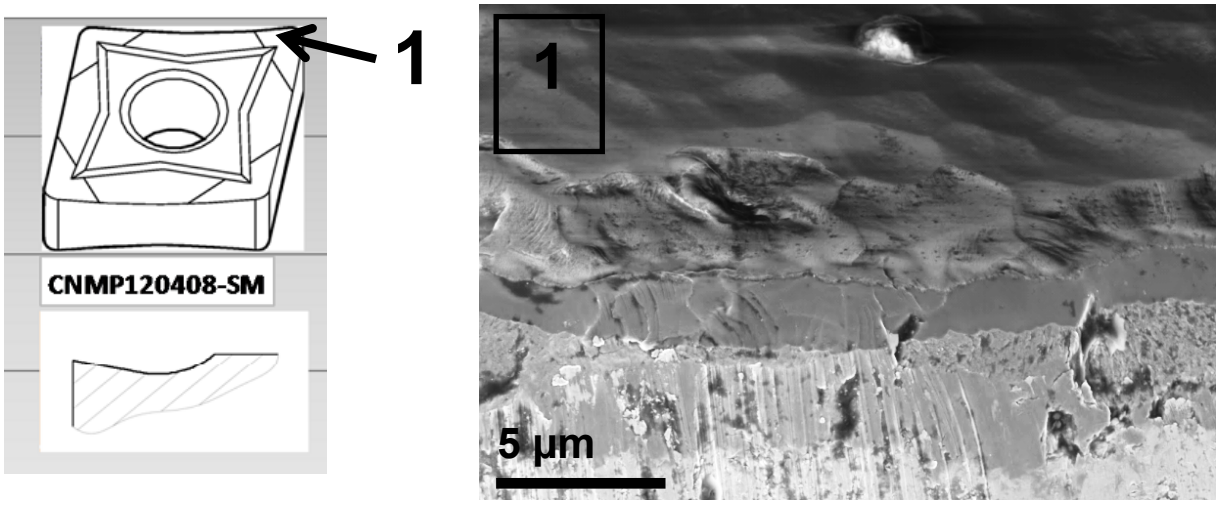


Abb. 4.2-60 cBN Schichtsystem abgestimmt auf die Schneidkante einer Wendschneidplatte der Geometrie CNMP120408-SM aus nanoskaligem Hartmetall für Schneidhaltigkeitsuntersuchungen in der Drehbearbeitung von Schalenhartguss-Nockenwellen bei BMW.

Werkzeuge dieser Geometrie aus nanoskaligem Hartmetall mit einer cBN- Beschichtung wurden als Demonstrator-Werkzeuge ausgewählt, um sie beim Projektpartner BMW in der industriellen Anwendung, der Fertigung von Nockenwellen aus Schalenhartguss mittels einer Drehbearbeitung

zu testen. Erstmals konnten somit die entwickelten cBN-Zerspanwerkzeugbeschichtungen in einer industriellen Anwendung erprobt werden. Auf Anhieb konnte, trotz der nicht angepassten Geometrie, eine vergleichbare Standmenge im Vergleich zur weitaus dickeren CVD-Werkzeugbeschichtungsvariante des state-of-the-art erreicht werden. Auch diese Ergebnisse belegen und unterstreichen das hohe Potential dieses cBN-Schichtsystems als superharte Zerspanwerkzeugbeschichtung in der Hartbearbeitung.

Anhang 4.2.A Veröffentlichungen

[Koelk 2008] W. Kölker, NanoHM – Cutting tools made from nanoscale materials with superhard coatings for dry machining and applications in hardened steels and cast iron, MiNaT Hot Spots 2008, Session Nano goes production, 9. Okt. 2008, Messe Stuttgart, Germany

[Koelk 2009] W. Kölker, H. v.d.Berg, T. Chudoba, I. Hünsche, H.U. Kessel, M. Keunecke, V. Richter, H. Ziegele, Zerspanwerkzeuge aus nanoskaligen Materialien und superharten Schichten zur Trocken-, Hart- und Gussbearbeitung, Branchendialog NanoEngineering, 8. Dez. 2009, Düsseldorf, Germany

[Jasch 2009] P. Jaschinski, Zerspanwerkzeuge aus nanoskaligen Materialien und superharten Schichten zur Trocken-, Hart- und Gussbearbeitung, nanospotlight 1/2009, VDI-Verlag, Düsseldorf, Germany

[Huen 2009] I. Hünsche, W. Kölker, D. Kassel, Abschlusspräsentation zum BMBF-Projekt Zerspanwerkzeuge aus nanoskaligen Materialien und superharten Schichten zur Trocken-, Hart- und Gussbearbeitung „NanoHM“, Industriearbeitskreis Werkzeuge und Beschichtungen, 27. Okt. 2011, Braunschweig, Germany

[Keunecke 2010] M. Keunecke, Entwicklung von Zerspanwerkzeugen aus nanoskaligen Materialien und superharten Beschichtungen zur Trocken-, Hart- und Gussbearbeitung, (Vortrag) IAK Werkzeugbeschichtungen und Schneidstoffe, 03. März 2010, Berlin, Germany

[Keunecke 2010] M. Keunecke, C. Stein, K. Bewilogua, W. Kölker, D. Kassel, H. van den Berg, Modified TiAlN coatings for cutting tools prepared by magnetron sputtering, (Vortrag) International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films ICMCTF 2010, 26.-30. Apr. 2010, San Diego, CA, USA

[Keunecke 2010] M. Keunecke, C. Stein, K. Bewilogua, W. Koelker, D. Kassel, H. van den Berg, Modified TiAlN coatings prepared by d.c. pulsed magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, Volume 205, Issue 5, 25 November 2010, Pages 1273-1278, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2010.09.023.

[Koelk 2010] W. Kölker, H. v.d.Berg, T. Chudoba, I. Hünsche, H.U. Kessel, M. Keunecke, V. Richter, H. Ziegele, Zerspanwerkzeuge aus nanoskaligen Materialien und superharten Schichten, Karlsruher Arbeitsgespräche, 9.-10. März 2010, Karlsruhe, Germany

[Stein 2010] C. Stein, M. Keunecke, K. Bewilogua, W. Kölker, H. van den Berg, Cubic boron nitride based coating systems with different interlayers for cutting inserts , (Vortrag) International Conference on Plasma Surface Engineering PSE 2010, 13.-17. Sept. 2010, Garmisch-Partenkirchen, Germany

[Stein 2011] C. Stein, M. Keunecke, K. Bewilogua, T. Chudoba, W. Kölker, H. van den Berg, Cubic boron nitride based coating systems with different interlayers for cutting inserts, Surface and Coatings Technology, Volume 205, Supplement 2, 25 July 2011, Pages S103-S106, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2011.03.016.

[Stein 2012] C. Stein, M. Keunecke, K. Bewilogua, G. Bräuer, W. van den Berg, c-BN and TiAlN based hard coatings for cutting inserts, (Vortrag) 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Dalian, China, 19-22 Sept. 2011.

[Keunecke 2012] M. Keunecke, C. Stein, K. Bewilogua, W. Kölker, S. Bolz, D. Kassel, H. van den Berg, Cutting tools with nano structured sputtered hard coatings, (Poster) International Conference on Plasma Surface Engineering PSE 2012, 10.-14. Sept. 2012, Garmisch-Partenkirchen, Germany

Anhang 4.2.B Literatur

[Erkens 2007] Georg Erkens, New approaches to plasma enhanced sputtering of advanced hard coatings, Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issues 9–11, 26 February 2007, Pages 4806-4812, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2006.07.022.

[Bobzin 2007] K. Bobzin, E. Lugscheider, M. Maes, P. Immich, S. Bolz, Grain size evaluation of pulsed TiAlN nanocomposite coatings for cutting tools, Thin Solid Films, Volume 515, Issues 7–8, 26 February 2007, Pages 3681-3684, ISSN 0040-6090, 10.1016/j.tsf.2006.11.002.

[Bouzakis 2007] K.-D. Bouzakis, G. Skordaris, N. Michailidis, I. Mirisidis, G. Erkens, R. Cremer, Effect of film ion bombardment during the pvd process on the mechanical properties and cutting performance of TiAlN coated tools, Surface and Coatings Technology, Volume 202, Issues 4–7, 15 December 2007, Pages 826-830, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2007.06.025.

[Veldhuis 2009] S.C. Veldhuis, G.K. Dosbaeva, K. Yamamoto, Tribological compatibility and improvement of machining productivity and surface integrity, Tribology International, Volume 42, Issue 6, June 2009, Pages 1004-1010, ISSN 0301-679X, 10.1016/j.triboint.2009.02.004.

[Barshilia 2005] Harish C. Barshilia, M. Surya Prakash, Anjana Jain, K.S. Rajam, Structure, hardness and thermal stability of TiAlN and nanolayered TiAlN/CrN multilayer films, Vacuum, Volume 77, Issue 2, 17 January 2005, Pages 169-179, ISSN 0042-207X, 10.1016/j.vacuum.2004.08.020.

[Veprek 2004] Stan Veprek, Maritza G.J. Veprek-Heijman, Pavla Karvankova, Jan Prochazka, Different approaches to superhard coatings and nanocomposites, Thin Solid Films, Volume 476, Issue 1, 1 April 2005, Pages 1-29, ISSN 0040-6090, 10.1016/j.tsf.2004.10.053.

[Jiang 2006] Ning Jiang, Y.G. Shen, H.J. Zhang, S.N. Bao, X.Y. Hou, Superhard nanocomposite Ti–Al–Si–N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, Materials Science and Engineering: B, Volume 135, Issue 1, 15 November 2006, Pages 1-9, ISSN 0921-5107, 10.1016/j.mseb.2006.06.043.

[Veprek 2008] Stan Veprek, Maritza J.G. Veprek-Heijman, Industrial applications of superhard nanocomposite coatings, Surface and Coatings Technology, Volume 202, Issue 21, 30 July 2008, Pages 5063-5073, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2008.05.038.

[Raveh 2007] Avi Raveh, Ido Zukerman, Roni Shneck, Rudi Avni, Ilana Fried, Thermal stability of nanostructured superhard coatings: A review, Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issue 13, 26 March 2007, Pages 6136-6142, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2006.08.131.

[Ahlgren 2005] M. Ahlgren, H. Blomqvist, Influence of bias variation on residual stress and texture in TiAlN PVD coatings, Surface and Coatings Technology, Volume 200, Issues 1–4, 1 October 2005, Pages 157-160, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2005.02.078.

[Yu 2009] Donghai Yu, Chengyong Wang, Xiaoling Cheng, Fenglin Zhang, Microstructure and properties of TiAlSiN coatings prepared by hybrid PVD technology, Thin Solid Films, Volume 517, Issue 17, 1 July 2009, Pages 4950-4955, ISSN 0040-6090, 10.1016/j.tsf.2009.03.091.

[Yau 2005] Bao-Shun Yau, Jow-Lay Huang, Horng-Hwa Lu, Pavol Sajgalik, Investigation of nanocrystal-(Ti1−xAlx)Ny/amorphous-Si3N4 nanolaminate films, Surface and Coatings Technology, Volume 194, Issue 1, 20 April 2005, Pages 119-127, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2004.05.009.

[Bull 1996] S.J. Bull, A.M. Jones, Multilayer coatings for improved performance, Surface and Coatings Technology, Volume 78, Issues 1–3, January 1996, Pages 173-184, ISSN 0257-8972, 10.1016/0257-8972(94)02407-3.

[Männling 2001] H.-D Männling, D.S Patil, K Moto, M Jilek, S Veprek, Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides, Surface and Coatings Technology, Volumes 146–147, September–October 2001, Pages 263-267, ISSN 0257-8972, 10.1016/S0257-8972(01)01474-8.

[Wüstefeld 2011] Ch. Wüstefeld, D. Rafaja, M. Dopita, M. Motylenko, C. Baehtz, C. Michotte, M. Kathrein, Decomposition kinetics in Ti1-xAlxN coatings as studied by in-situ X-ray diffraction during annealing, Surface and Coatings Technology, Volume

206, Issue 7, 25 December 2011, Pages 1727-1734, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2011.09.041.

[Veprek 2001] Stan Veprek, Ali S Argon, Mechanical properties of superhard nanocomposites, Surface and Coatings Technology, Volumes 146–147, September–October 2001, Pages 175-182, ISSN 0257-8972, 10.1016/S0257-8972(01)01467-0.

[Kulisch 2007] Wilhelm Kulisch, Regine Freudenstein, Deposition of thick cubic boron nitride films — Mechanisms and concepts, Thin Solid Films, Volume 516, Issues 2–4, 3 December 2007, Pages 216-222, ISSN 0040-6090, 10.1016/j.tsf.2007.06.073.

[Reinke 1995] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch, Critical test of the c-BN sputter model, Surface and Coatings Technology, Volumes 74–75, Part 2, October 1995, Pages 723-728, ISSN 0257-8972, 10.1016/0257-8972(95)08271-9.

4.3. Zerspanungswerkzeuge und deren Anwendung

Zwei Ziele standen im Mittelpunkt bei der Herstellung von Zerspanungswerkzeugen und deren Anwendung in der Metallbearbeitung. Zum einen sollte eine Lösung für die mit zunehmender Kornfeinheit bekanntermaßen zunehmenden Probleme bei der Verarbeitung nanoskaliger Wolframkarbidpulver zu gesinterten Hartmetallen gefunden werden. Zum anderen wurde eine hohe Erwartung an die verbesserten mechanischen Eigenschaften der so hergestellten Produkte gestellt, die sich in einer wesentlichen Steigerung der Zerspanleistung, in Form einer Erhöhung des Standweges / der Standzeit als Folge eines geringeren Verschleißfortschritts, niederschlagen sollte.

4.3.1 Herstellung von Hartmetallen aus nanoskaligem Wolframkarbidpulver

Die Vermahlung / Homogenisierung der Pulvermischungen in Trommelmühlen war problemlos.

Die Formgebung dieser Pulvermischungen durch Axialpressen war jedoch nicht möglich, da die Presskräfte z.T. weit oberhalb des Bereiches lagen, in dem rissfreie Pulverpresslinge für Wendeschneidplatten erzeugt werden können. Da die Maße der Presswerkzeuge abgestimmt sind auf vorgegebene Gründichten, ist es nicht möglich die Presskräfte weiter zu minimieren durch simple Reduzierung der Gründichte. Die Folge hiervon wären unbrauchbare Sinterteile unter Sollmaß.

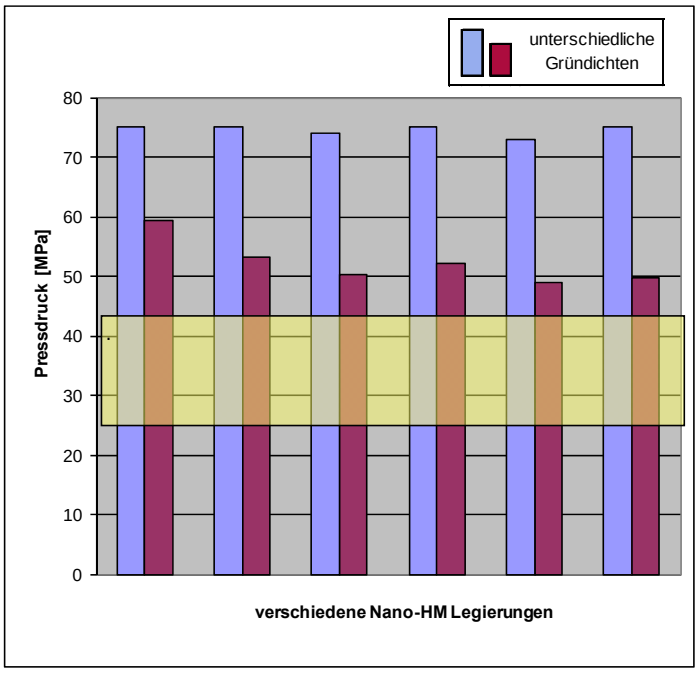


Abb. 4.3.1-01: Ausgangssituation vor der Optimierung des Pressverhaltens der Mischungen mit nanokristallinen Rohstoffen

Das Diagramm in Abb. 4.3.1-01 stellt die Ausgangssituation dar. Gelb schraffiert ist der Bereich, in dem Grünkörper rissfrei hergestellt werden können. Die blauen und roten Balken sind die Werte der real gemessen Pressdrücke bei zwei unterschiedlichen Gründichten. Dieses Problem wurde gemeinsam von den Konsortiums-mitgliedern H.C. Starck, FhG-IKTS Dresden und Kennametal in zahlreichen Versuchsreihen näher untersucht.

Im Vergleich der Vermahlung der Pulvermischungen in Trommelmühlen und Attritoren, auch mit unterschiedlichen Mahlflüssigkeiten, ergaben sich hinsichtlich der Verpressbarkeit der gemahlenen Hartmetallmischungen und bezüglich der gleichmäßigen Verteilung des Bindemetalls im Gefüge des Sinterkörpers Vorteile für den Attritor.

Als Ursache wurde die hohe Agglomeratfestigkeit der Hartstoffkomponente festgestellt. Die Vermahlung der Hartmetallpulvermischung in Trommelmühlen, ein wirkungsvolles Verfahren bei allen Hartmetallmischungen bis hinab in den Submikronbereich, reichte nicht aus, um die harten Agglomerate nanokristalliner Hartstoffe zu zerstören.

Durch Einsatz der energiereicheren Attritormahlung mit einem geeigneten Kobalt-Bindemetall in Kombination mit der Konstruktion von modifizierten Presswerkzeugen, konnte dieses Problem jedoch gelöst und die erforderlichen nanokristallinen Hartmetallschneidwerkzeuge für die Zerspanungsuntersuchungen rissfrei, unter üblichen Produktionsbedingungen gefertigt werden.

Die nanokristallinen Strukturen der Rohstoffe im Pulverpressling im darauffolgenden Prozessschritt, dem Sintern, zu erhalten, stellte sich mit den zur Verfügung stehenden Sinterverfahren als nicht möglich heraus. Während des Sinterns wuchs die mittlere Korngröße der hergestellten Hartmetalle von ca. 100 nm auf 150 nm bis 200 nm an. Selbst mit modernsten Sinterverfahren, die sich durch eine extrem kurze Verweildauer des Presslings in der Sinterhitze auszeichnen, wie das Mikrowellensintern oder das FAST Verfahren, konnte die ursprüngliche Korngröße der Ausgangsrohstoffe nicht auf das Sintergefüge übertragen werden.

Trotzdem zählen diese Schneidstoffe immer noch, entsprechend der Definition des "*Arbeitskreis Hartmetall" des Fachverbandes für Pulvermetallurgie*, zum Bereich der „Nanokristallinen Hartmetalle", der von diesem Gremium im Korngrößenbereich <0,2 µm angesiedelt wurde.

Lediglich die Verdichtung von reinem Nano-WC-Pulver, ohne jegliche Zusätze, mit dem FAST Verfahren führte zu dichten WC-Sinterkörpern, die kaum Kornwachstum zeigten. Für die Metallzerspanung sind diese Produkte jedoch, wegen ihrer vergleichsweise geringen mechanischen Festigkeiten, ungeeignet.

4.3.2 Eigenschaftskennwerte von Hartmetallen aus nanoskaligem Wolframkarbidpulver

Die Materialeigenschaften Bruchzähigkeit, Biegefestigkeit und Härte, sind die für Schneidstoffanwendungen wichtigsten Kenngrößen der Hartmetalle. Sie hängen eng miteinander zusammen. Die Bruchzähigkeit der WC-Co Hartmetalle hängt dominant von der Härte ab, die wiederum von der Hartstoffkorngröße in Kombination mit dem Bindemetallgehalt bestimmt wird. Einen deutlich geringeren Einfluss auf die Bruchzähigkeit haben die Zusätze kubischer Dotierungscarbide, sofern sie nicht in größerer Menge zugesetzt werden. Durch physikalisch vorgegebene Grenzen ist also eine Steigerung der Bruchzähigkeit von Nano-Hartmetallen nur stark eingeschränkt möglich.

Jedoch kann man auf Biegefestigkeit und Härte durch Auswahl von Art und Menge der Dotierungscarbide wesentlichen Einfluß nehmen und den Schwerpunkt der Entwicklung entweder auf hohe Härten oder hohe Biegefestigkeiten legen, da diese Kenngrößen sich gegenläufig zueinander bewegen.

In Untersuchungen, die diesem Forschungsprojekt vorausgingen, wurden für Hartmetalle mit Hartstoffkorngrößen <1µm, geeignete Dotierungszusammensetzungen ermittelt. Diese Zusammensetzungen wurden im Rahmen des Nano-Projektes in Kombination mit den nanokristallinen Hartstoffpulvern für die Zerspanung von schwer zu bearbeitenden Werkstoffen, wie Titan, Nickelbasislegierungen oder Hartguss erprobt, und das Optimum hierfür ermittelt.

Mit einem Bindemetallgehalt von 6-, 8-, 10- und 12 Massen-%, wurden diese neuen Legierungen hinsichtlich ihrer Eigenschaftskennwerte im Vergleich zu handelsüblichen Hartmetallen der regulären Produktion getestet. Wie aus Abb. 4.3.2-01 (linkes Bild) hervorgeht, besitzen diese Legierungen (magentafarbene Ovale) bisher nicht erreichte Biegefestigkeiten, die eindeutig im Bereich der Nano-Hartmetalle angesiedelt sind.

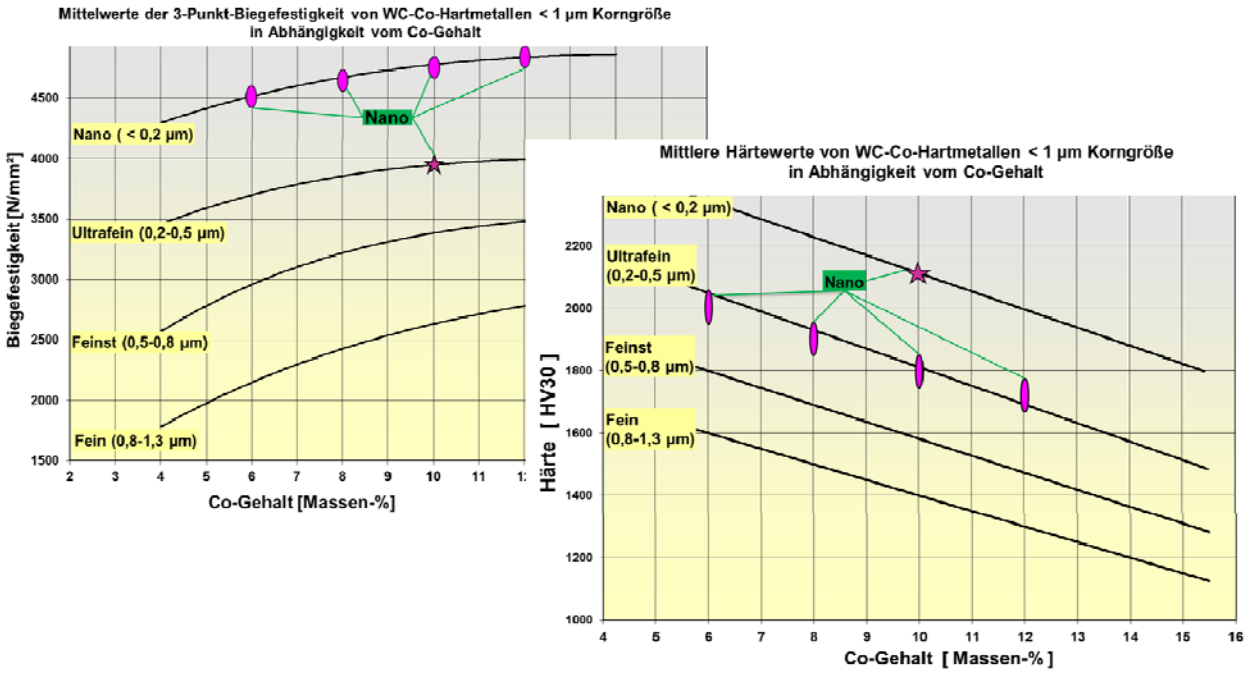


Abb. 4.3.2-01: Härte und Biegefestigkeit der getesteten Nanohartmetalle (Ovale) im Vergleich zu den Mittelwerten handelsüblicher Schneidstoffe der regulären Produktion und einem Nanohartmetall (Stern) mit anderer Legierungszusammensetzung.

Aufgrund der o. g. Zusammenhänge zwischen Härte und Biegefestigkeit, bewegt sich ihre Härte jedoch im Bereich der Ultrafeinkorn-Hartmetalle (Abb. 4.3.2-01 rechtes Bild, magentafarbene Ovale.)

Wie anhand der Position des magentafarbenen Sterns in den Diagrammen der Abb. 4.3.2-01 ersichtlich ist, ließe sich, bei Verwendung des gleichen WC-Pulvers und der gleichen Menge Bindemetall, jedoch mit einer anders gearteten Dotierungszusammensetzung, auch ein Hartmetall erzeugen, dessen Härte im Nano-Bereich liegt, dessen Biegefestigkeit aber nicht über den Bereich der Ultrafeinkorn-Hartmetalle hinauskommt. Ein solches Nano-Hartmetall ist gut geeignet in Anwendungen, bei denen es um Verschleißschutz geht. Für die Verwendung als Schneidstoff, worauf in diesem Projekt der Fokus lag, war es aufgrund seiner vergleichsweise höheren Bruchanfälligkeit nicht geeignet.

Auch der Wert seiner Bruchzähigkeit (siehe Abb. 4.3.2-02) liegt deutlich tiefer als bei den in diesem Projekt hergestellten Schneidstoffen für die Metallzerspanung.

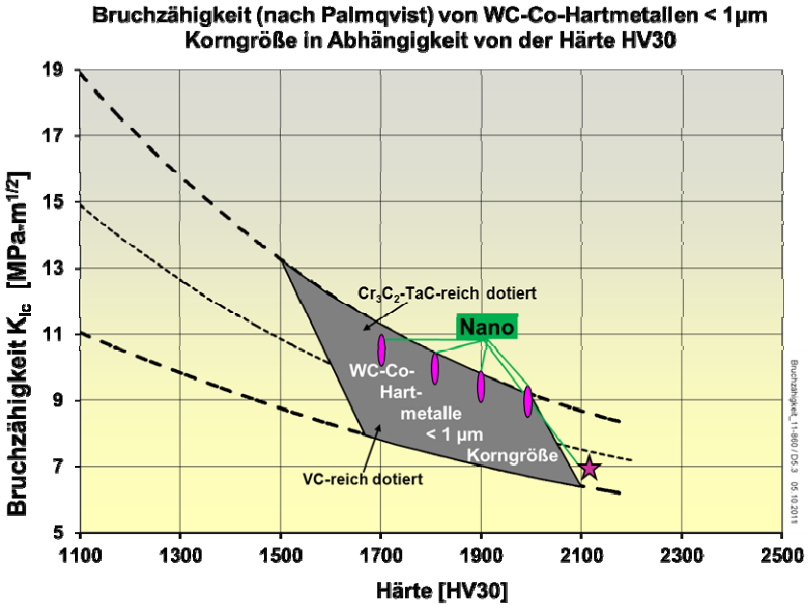


Abb. 4.3.2-02: Bruchzähigkeit der getesteten Nanohartmetalle (Ovale) im Vergleich zu einem Nanohartmetall (Stern) mit anderer Legierungszusammensetzung.

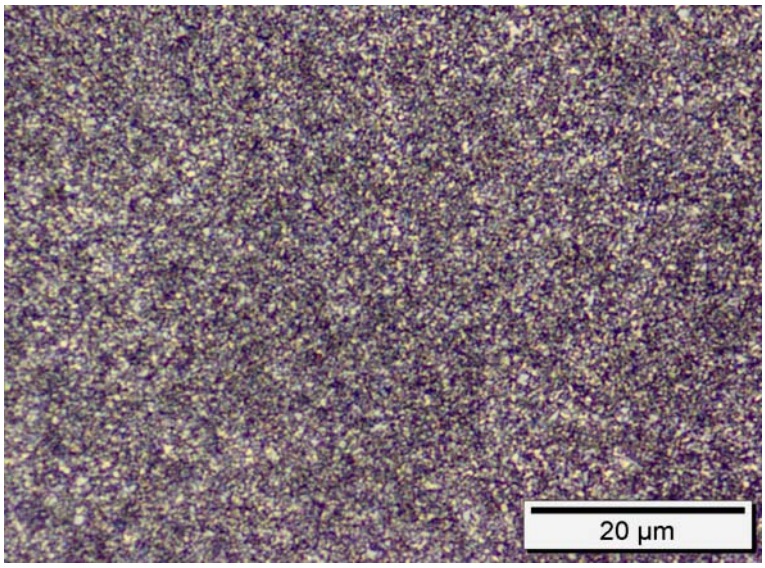


Abb. 4.3.2-03: lichtmikroskopisches Gefügebild eines Nano-Hartmetalls mit 12 Massen-% Bindemetall

Ein typisches, lichtmikroskopisches Gefügebild der für Schneidstoffanwendungen hergestellten Nano-Hartmetalle mit 12 Massen-% Bindemetall, zeigt Abb. 4.3.2-03. Die Gefügebestandteile lassen sich lichtmikroskopisch nicht mehr auflösen, weshalb, wie bei den Untersuchungen am IKTS Dresden durchgeführt, nur noch REM-Aufnahmen die Einzelkomponenten separat sichtbar machen können.

Neben den oben dargestellten, bei Raumtemperatur gemessenen Eigenschaftskennwerten, wurde auch die Warmhärte der Nano-Hartmetalle in der Spanne von 600 bis 1000 °C bestimmt. Die Kenntnis der Warmhärte ist von Bedeutung, da bei der Metallzerspanung, insbesondere bei schwer zu zerspanenden Werkstoffen wie Titan, Nickelbasislegieungen oder Hartguss, extrem hohe Schneidentemperaturen erreicht werden können.

Die Warmhärte eines Nano-Hartmetalls mit 6 Massen-% Bindemetall ist, im Vergleich zu den Werten entsprechender handelsüblicher Fein-, Feinst- und Ultrafeinkornhartmetalle in Abb. 4.3.2-04 dargestellt. Es ist deutlich, dass die in diesem Projekt für Schneidhaltigkeitsuntersuchungen hergestellten Nano-Hartmetalle, insbesondere bei hohen Prozesstemperaturen, den Ultrafeinkorn-Hartmetallen, also den bisherigen Spitzenreitern, hoch überlegen sind.

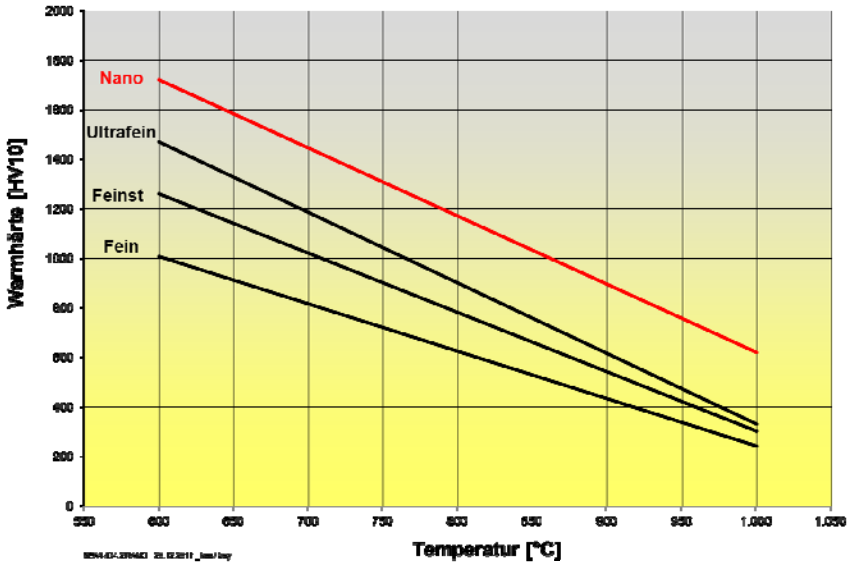


Abb. 4.3.2-04: Härte eines Nano-Hartmetalls mit 6 Massen-% Bindemetall im Vergleich zu handelsüblichen WC/6%-Co Hartmetallen im Bereich 600°C – 1000°C

Die übrigen, an den o.g. Nano-Hartmetallen gemessenen Kenndaten, wie E-Modul, Wärmeleitfähigkeit, thermischer Ausdehnungskoeffizient oder spezifischer elektrischer Widerstand liegen in den für WC/Co-Hartmetalle zu erwartenden Größenordnungen.

4.3.3 Zerspanungsuntersuchungen

In der ersten Phase des Projektes wurden die Nano-Hartmetall-Versuchslegierungen mit einer TiAlN Standardschicht beschichtet und auf ihr Zerspanungspotential hin untersucht, um ein Ranking der Legierungen zu ermöglichen. Des Weiteren wurden Wendeschneidplatten und Schaftfräser aus handelsüblichen WC/10Co-Feinstkorn- und WC/12Co-Ultrafeinkorn-Hartmetallen hergestellt. Sie dienten zum einen (durchgängig für das gesamte Projekt), als Referenzmaterial bei

der Prüfung der Leistungsfähigkeit der neuen Nano-Hartmetalle, und zum anderen, in der ersten Projektstufe, als Substrat für neu entwickelte Schichtsysteme und der Ermittlung ihres Zerspanungsverhaltens, ebenfalls hinsichtlich eines Rankings der Schichtentwicklungen bzw. einer daraus folgenden weiteren Optimierung.

In der zweiten Projektphase wurden dann Prototypen der neu entwickelten Hartmetalle aus nanoskaligem Wolframkarbidpulver in Kombination mit optimierten Schichtsystemen getestet, die als zweite und dritte Generation aus den Ergebnissen der ersten Projektphase entstanden waren.

4.3.3.1 Phase I: Leistungsuntersuchungen an neuen Hartmetallen und Schichtsystemen während der Werkstoff-Optimierungsphase

In den ersten Schneidleistungstests, die mit Wendeschneidplatten durchgeführt wurden, kam es überraschenderweise zu einem Versagen der Nano-Hartmetall-Versuchslegierungen im Vergleich zum Standard. Als Ursache hierfür stellte sich eine 0,5 bis 1,0 µm dicke Co-Schicht zwischen der ungeschliffenen Hartmetallsubstratoberfläche und der PVD-AlTiN-Schicht heraus. Unter den hohen thermischen und mechanischen Belastungen während der Zerspanung "schwimmt", so zu sagen, die PVD-Verschleißschutzschicht auf dem erweichenden Kobalt-Film und versagt, da sie keinen festen Verbund mit dem Substrat eingehen konnte. Der Kobalt-Film entsteht während des Sinterprozesses durch einen noch nicht völlig geklärten Vorgang und lässt sich, wie Versuche zeigten, während des Herstellprozesses des Hartmetalls z.Z. noch nicht unterdrücken. Der Kobalt-Film musste daher mechanisch entfernt werden. Nach Behebung dieses Problems konnten die Schneidleistungstests mit Wendeschneidplatten ohne weitere Schwierigkeiten beendet werden.

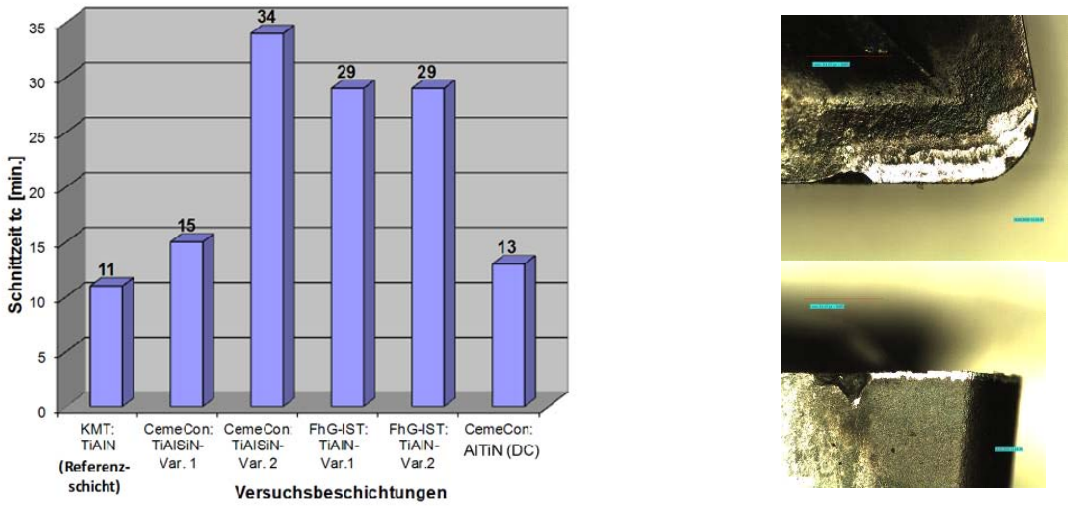
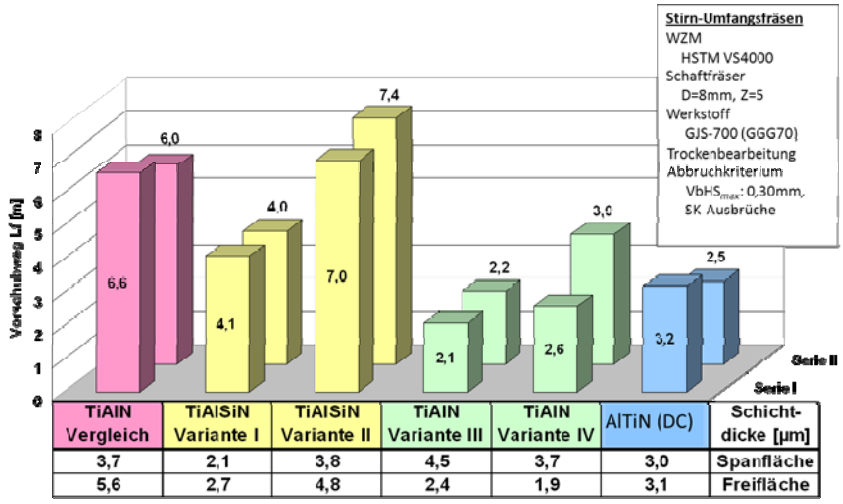
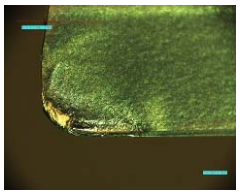


Abb. 4.3.3.1-01: Ergebnisse der Zerspanung im kontinuierlichen Schnitt (Drehen mit WSP) von rostfreiem Stahl 1.4571 (X5CrNiMoTi17-12-2) sowie typische Verschleißbilder

Aus den zahlreichen Versuchen zur Ermittlung des Potentials der neuen Schichtsysteme auf den o.g. Standardsubstraten sind exemplarisch zwei Ergebnisse der Schneidhaltigkeitstests mit Wendeschneidplatten (WSP) in den Abb. 4.3.3.1-01 und 4.3.3.1-02 dargestellt.





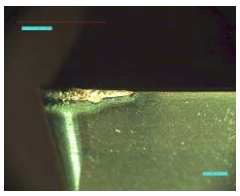


Abb. 4.3.3.1-02: Leistungsergebnisse der Zerspanung im unterbrochenen Schnitt (Fräsen mit WSP) von Guss GGG70 (GJS-700) sowie typische Verschleißbilder

An diesen beiden Beispielen wird sichtbar, dass das Schicht-Leistungspotential sehr stark abhängt von der Art der Zerspanung und dem zu bearbeitenden Werkstoff. Während sich beim Drehen auf rostfreiem Stahl sämtliche neuen Schichten als dem Standard überlegen zeigen, können die gleichen Schichten, beim Fräsen eines harten Guss wie GGG70, bis auf eine Variante, die Leistung des Standards nicht erreichen.

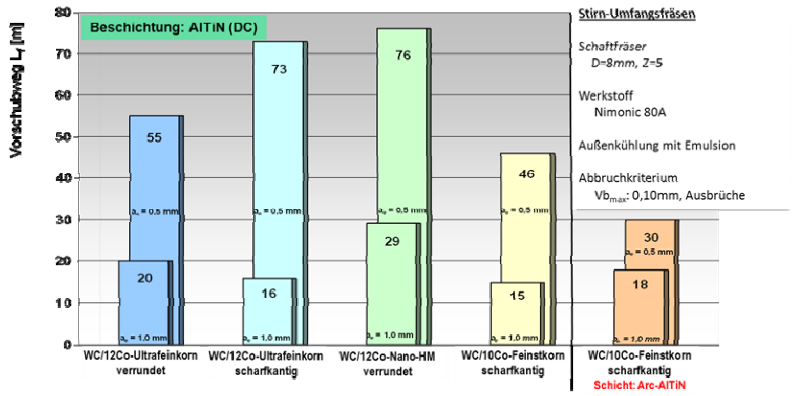


Abb. 4.3.3.1-03: Stirn-Umfangsfräsen auf Nimonic 80A (NiCr20TiAl) bei Eingriffstiefen von ae=1,0 mm (Schruppbearbeitung) und ae=0,5 mm (Schlichtbearbeitung)

Abb. 4.3.3.1-03 zeigt die Fräsbearbeitung mit einem schneidkantenverrundeten Schaftfräser aus Nano-Hartmetall (WC/12% Co), im Vergleich zu Ultrafeinkorn Hartmetall mit 12% Co (verrundet sowie scharfkantig) sowie zwei handelsüblichen Feinstkornhartmetallen mit 10% Co in scharfkantiger Ausführung. Alle Fräser erhielten als Verschleißschutz eine AlTiN Standardschicht.

Wie in Abb. 4.3.3.1-03 ersichtlich, erreichte das Nano-HM sowohl bei der Schlichtbearbeitung (Eingriffstiefe ae=0,5 mm) als auch bei der Schruppbearbeitung (Eingriffstiefe ae=1,0 mm) die weitaus beste Leistung. Die Leistung bei der Schlichtbearbeitung ist sogar noch höher zu bewerten als dargestellt, da unter diesen Anwendungsbedingungen eine scharfe Schneidkante deutliche Leistungsvorteile im Vergleich zu der verrundeten Ausführung beim Nano-HM haben sollte.

Die Versuchsergebnisse der Phase I machten unter anderem deutlich, dass es nicht **die** neue Schicht mit überragender Leistung bei allen Anwendungen geben kann, sondern immer nur das auf einen speziellen Anwendungsfall hin optimierte Schichtsystem. Aus diesem Grunde und wegen der begrenzten Projektdauer, wurden die im nächsten Kapitel beschriebenen Leistungsuntersuchungen mit den beschichteten Hartmetallen aus nanoskaligem Wolframkarbidpulver in dem zwar sehr anspruchsvollen, doch vergleichsweise schmalen Segment der Nickelbasiswerkstoffe, des Titans (beides Fräsoperationen) und des Drehens von Schalen-Hartguss durchgeführt. Diese schwer zu zerspanenden Werkstoffe offenbaren am ehesten das Potential, dass in diesen Schicht- und Schneidstoffneuentwicklungen steckt.

4.3.3.2 Phase II: Zerspanungsuntersuchungen mit Hartmetallen aus nanoskaligem Wolframkarbidpulver und optimierten Schichtsystemen

Abb. 4.3.3.2-01 zeigt die Zerspanungswerkzeuge, die in diesem Stadium des Projektes verwendet wurden.

Abb. 4.3.3.2-01: In Phase II verwendete Zerspanungswerkzeuge

Die Ergebnisse der Titan-Zerspanung (Stirn-Umfangsfräsen mit Schaftfräsern) sind in Abb. 4.3.3.2-02 dargestellt. Hier fällt auf, dass bei der Schruppbearbeitung das Feinstkornhartmetall sowohl dem Nano-Hartmetall als auch dem Ultrafeinkornhartmetall bei gleicher Beschichtung leistungsmäßig überlegen ist. Die Ursache dafür ist, dass die Schruppbearbeitung von Titan in besonderem Maße die Bruchzähigkeit des Schneidstoffes fordert, und die ist, aus den im Kapitel 4.3.2 genannten

Gründen, beim Cr-dotierten Feinstkornhartmetall mit einer Härte HV30 von ca. 1580 deutlich höher als bei den feinkörnigeren, härteren Schneidstoffen im Testfeld.

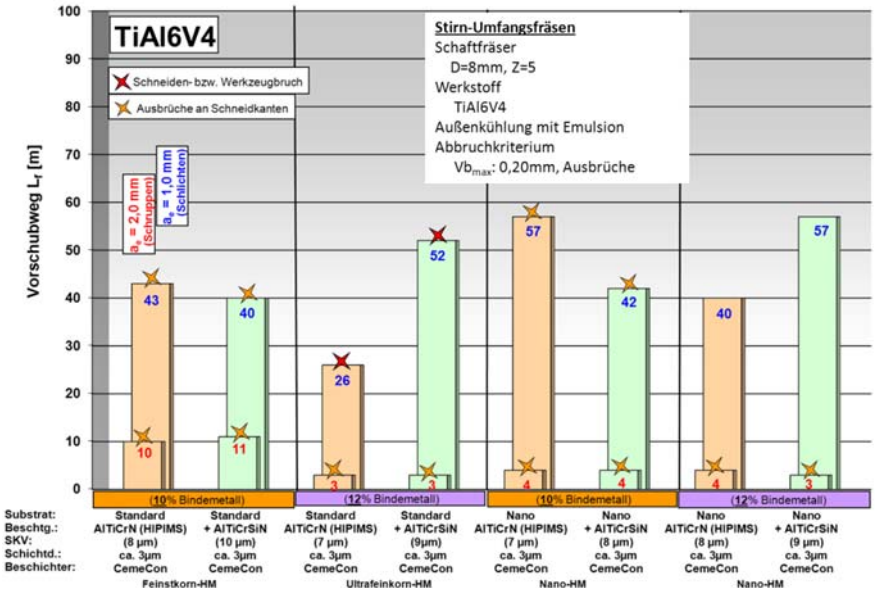


Abb. 4.3.3.2-02: Stirn-Umfangsfräsen auf TiAl6V4 bei Eingriffstiefen von ae=2,0 mm (Schruppbearbeitung) und ae=1,0 mm (Schlichtbearbeitung)

Bei der Schlichtbearbeitung können die Fräser aus Nano-HM jedoch dann ihre Vorteile ausspielen. Das in Abb. 4.3.3.2-02 dargestellte Ergebnis zeigt zwar keine überragenden Steigerungen der Absolutwerte des Vorschubweges, doch man muss zur vollständigen Beurteilung des Leistungsverhaltens zusätzlich den Zustand der Hauptschneide der Fräser nach Standzeitende mit in Betracht ziehen (siehe Abb. 4.3.3.2-03).

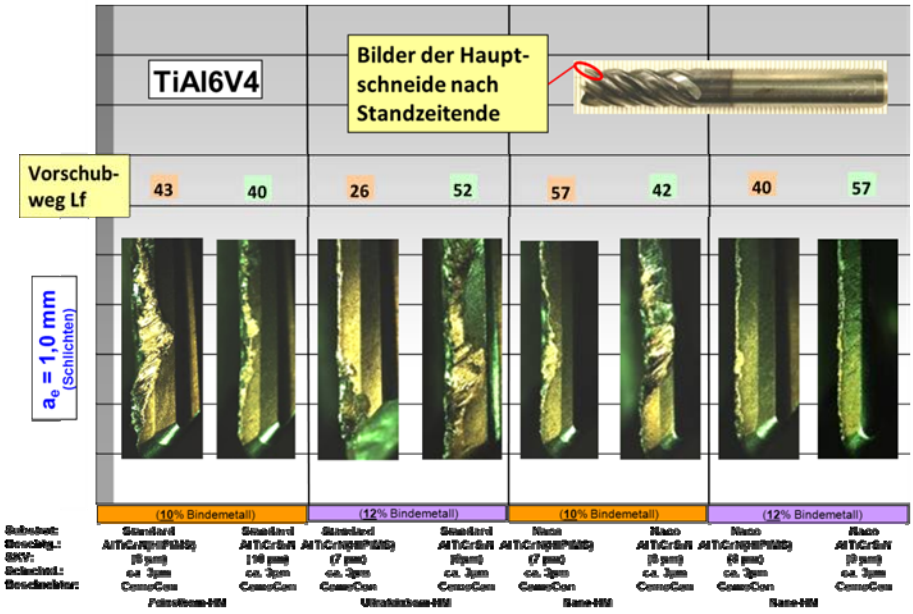


Abb. 4.3.3.2-03: Verschleißbilder der Hauptschneide nach Standzeitende beim Stirn-Umfangsfräsen (Schlichtbearbeitung) von TiAl6V4

So wird klar, dass das Nano-HM mit 12% Bindemetall die sehr rauen Testbedingungen in einem hervorragenden Zustand, ohne Ausbrüche und Bröckelungen, wie bei den übrigen Schneidstoffen im Test zu finden sind, überstanden hat.

Ein weiterer Test von beschichteten Vollhartmetallschaftfräsern, in diesem Fall auf dem Werkstoff Nimonic 80A (Co/Ni-Basis-Legierung), ist in Abb. 4.3.3.2-04 dargestellt. Der Zustand der Hauptschneide der Fräser nach Standzeitende ist der Abb. 4.3.3.2-05 zu entnehmen.

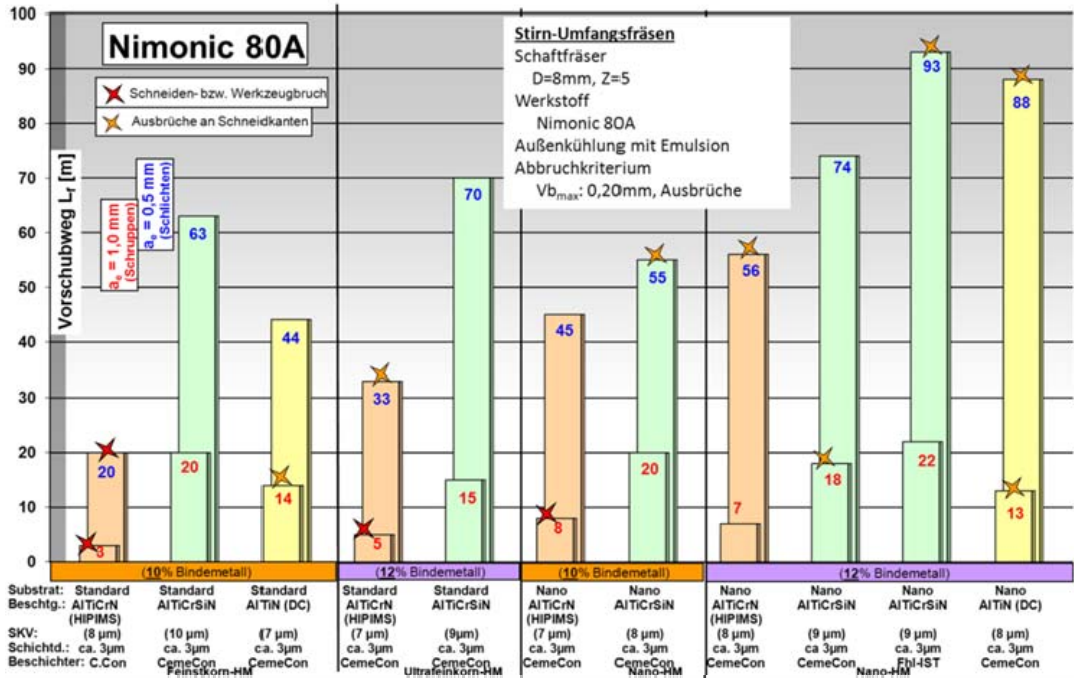


Abb. 4.3.3.2-04: Stirn-Umfangsfräsen auf Nimonic 80A bei Eingriffstiefen von ae=1,0 mm (Schruppbearbeitung) und ae=0,5 mm (Schlichtbearbeitung)

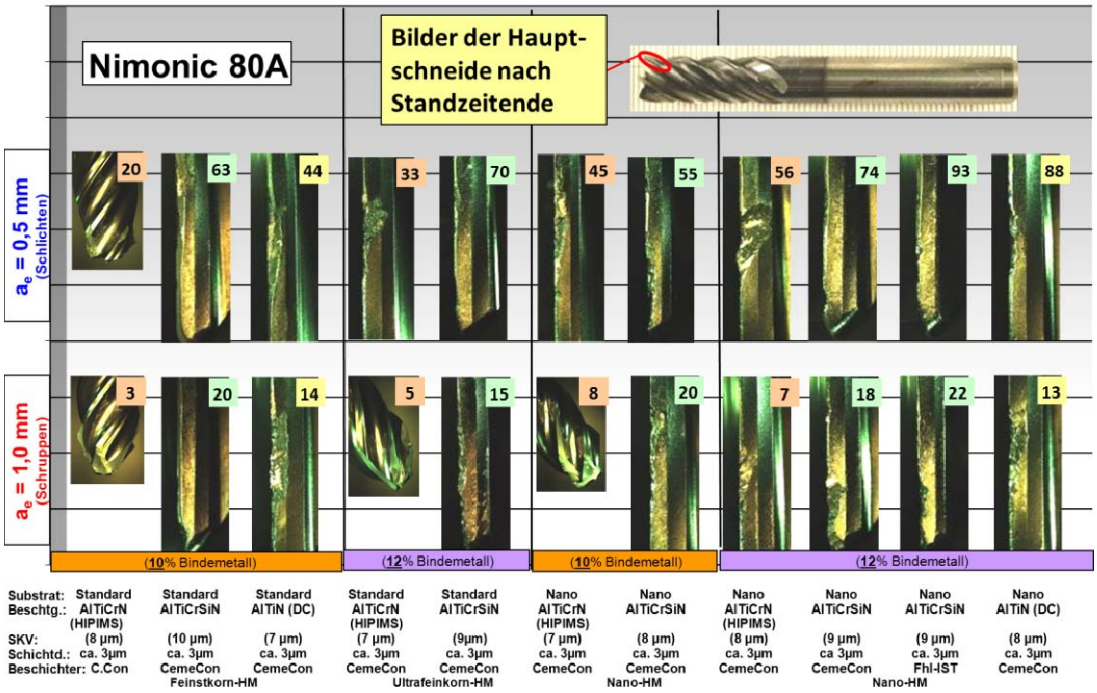


Abb. 4.3.3.2-05: Verschleißbilder der Hauptschneide nach Standzeitende beim Stirn-Umfangsfräsen von Nimonic 80A

Wie aus der Ergebnisdarstellung hervorgeht, scheint die AlTiCrN (HIPIMS)-Schicht für die Nimonic-Zerspanung weniger geeignet zu sein, da sie insbesondere unter Schrupp-Bedingungen durch Gewaltbruch ausfällt. Unter Schlicht-Bedingungen kann sie sich erst mit zunehmender Biegefestigkeit des Substrates (in der Reihenfolge Feinstkorn – Ultrafeinkorn – Nano-HM mit 10% Co - Nano-HM mit 12% Co) durchsetzen und erreicht in keinem Fall das Leistungsvermögen der AlTiN (DC) Referenzschicht.

Überragend hingegen sind die Standzeiten des AlTiCrSiN Schichtsystems, das auf allen Substraten überzeugen kann. Auch hier fällt das Nano-HM mit 12% Bindemetall wieder dadurch auf, dass es nicht nur die höchsten Lauflängen erreicht, sondern wiederum ohne Ausbrüche und Bröckelungen den Test übersteht.

Interessant ist auch, dass die AlTiN (DC) Standard- / Vergleichsschicht in diesem Test in Kombination mit einem Nano-HM-Substrat ihr Leistungsvermögen verdoppeln kann.

Die Kombination von Nano-HM mit 12% Bindemetall mit dem AlTiCrSiN Schichtsystem ist allen übrigen getesteten Schneidstoffen und Beschichtungen bei der Bearbeitung von hochwarmfesten Legierungen überlegen.

Die Testergebnisse der ersten Schneidhaltigkeitsuntersuchung einer mit cBN beschichteten Nano-Hartmetall-Drehwendeschneidplatte mit 8% Bindemetall in den Produktionsstätten des Endanwenders BMW zeigt Abb. 4.3.3.2-06.

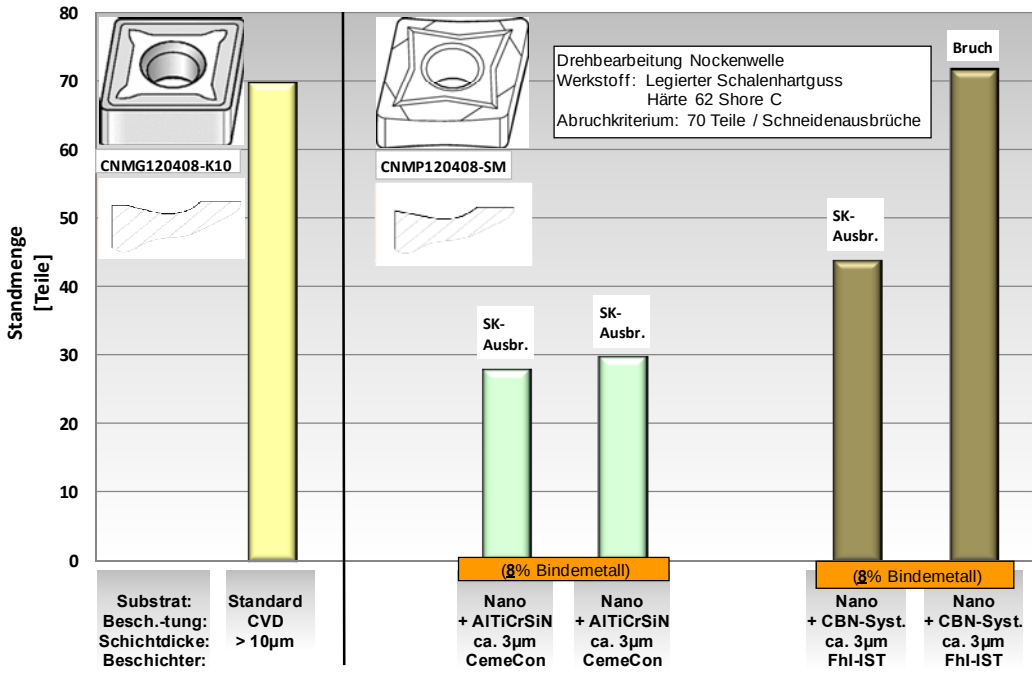


Abb. 4.3.3.2-06: Drehbearbeitung von Schalenhartguss-Nockenwellen, Härte 62 Shore C

Die in der Produktion von BMW standardmäßig für die Bearbeitung von Schalenhartguss-Nockenwellen der Härte 62 Shore C verwendete Drehwendeschneidplatte, ist ein Hartmetall der ISO-Anwendungsgruppe K 10 mit der Geometrie CNMG120408 und einer mehr als 10µm dicken CVD-Al_2O_3-Beschichtung. Nach einer Standmenge von 70 Teilen wird die Wendeschneidplatte turnusmäßig ausgetauscht, um ein gleichmäßig hohes Maß an Genauigkeit der zu fertigenden Teile zu gewährleisten.

Die in einem ersten Versuch in dieser Produktionslinie verwendeten Nano–Hartmetall Drehwendeschneidplatten, besaßen die Geometrie CNMP120408-SM und zwei verschiedene PVD-Beschichtungsvarianten (das AlTiCrSiN- und das cBN-Schichtsystem), mit jeweils einer Schichtdicke von ca. 3µm.

Die getesteten Versuchs-WSP "CNMP120408-SM" besitzen eine schlankere, positive Schneidkantengeometrie (siehe dazu auch den Vergleich in Abb. 4.3.3.2-06 oben links) als der Produktionsstandard ("CNMG120408" mit negativem Spanwinkel) und waren damit etwas bruch-anfälliger bei der Zerspanung. Dies wurde jedoch für einen ersten Test in Kauf genommen, weil die CNMP120408-SM Wendeplatten ohne Zeitverlust aus den vorhandenen Laborbeständen entnommen werden konnten. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die PVD-Schichten der Testplatten nur eine Dicke von ca. 3µm besitzen, und hier in Wettbewerb zu der ca. 4x so dicken CVD-Al_2O_3 Schicht des Standards treten mussten.

In diesem Zerspantest konnten mit den Versuchs-WSP 28, 30, 44 und 72 Teile je Schneidecke bearbeitet werden. Trotz der o.g. ungünstigen Voraussetzungen hat immerhin eine der Testplatten mit dem cBN-Schichtsystem das reguläre Produktionssoll von 70 Teilen erreicht.

Um den geometrischen Nachteil im ersten Test etwas auszugleichen, wurden für den Wiederholtest Nano-HM Drehwendeschneidplatten der Geometrie CNMG120412-5 verwendet. Diese Geometrie besitzt einen negativen Spanwinkel und kommt dem Produktionsstandard bei BMW näher.

Die Dicke der PVD Schicht ließ sich jedoch noch nicht über 3µm hinaus steigern, da es ansonsten zu sehr hohen Eigenspannungen in der Schicht kam, die unweigerlich zu ihrer Delamination führten. Darum wurden die WSP für den Wiederholtest wieder mit dem bereits im ersten Versuch verwendeten PVD cBN-System beschichtet. Die Gesamtschichtstärke betrug ca. 3µm bei einer Dicke des cBN-Top-Layers von ca. 1µm.

Das Ergebnis dieser zweiten Zerspanungsuntersuchung auf Schalenhartguss, durchgeführt unter vergleichbaren Schnittbedingungen wie zuvor, ist in der Abb.4.3.3.2-07 dargestellt.

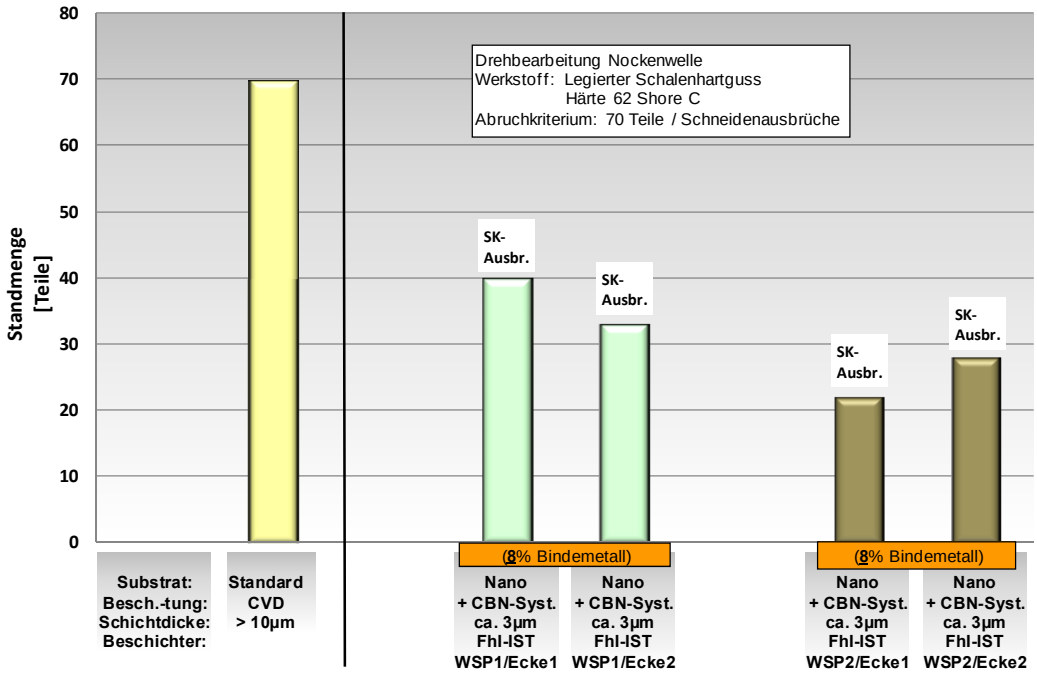


Abb. 4.3.3.2-07: Drehbearbeitung von Schalenhartguss-Nockenwellen, Härte 62 Shore C; zweiter Versuch, mit WSP der Geometrie CNMG120412-5

Mit bearbeiteten Stückzahlen von 22, 28, 33 und 40 Teilen je Schneidecke konnte trotz der geänderten Schneiden-Geometrie keine Verbesserung im Vergleich zum ersten Test erreicht werden. REM-Untersuchungen der Schneidecken in Verbindung mit EDX-Analysen an verschiedenen Stellen der Wendeplatten konnten jedoch zur Klärung dieser Resultate beitragen.

Demnach wird im Verlauf des Bearbeitungsprozesses die Beschichtung an der Schneidecke auf zunehmend größerer Fläche bereits nach kurzer Zeit abgetragen / zerstört. Das ungeschützte Substrat ist nun dem Verschleißangriff allein ausgesetzt, so dass im weiteren Verlauf der Zerspanung Kolkverschleiß auf der Spanfläche entsteht. Hinzu kommt, dass Werkstückstoff und Substrathartmetall wegen chemischer Affinitäten miteinander “verkleben“ und es zur Bildung von Aufbauschneiden kommt, was wiederum die Zerspankräfte an der Schneidkante enorm ansteigen lässt. In der Folge führt das dann zum Schneidkanten / Kolklippenbruch und damit einem frühzeitigen Schnittende.

Das hier eingesetzte cBN-Schichtsystem steht noch in den Anfängen seiner Entwicklung und Erprobung und offenbart speziell in diesem Bearbeitungsfall noch Entwicklungspotential. Die Tatsache, dass es trotzdem möglich war mit einer der verwendeten Schneidecken 72 Teile zu bearbeiten, zeigt das hohe Potential auf, das in der Kombination von Nano-Hartmetall mit neuartigen nanokristallinen Beschichtungen steckt und sich mit zunehmender Weiterentwicklung in nächster Zeit in leistungsfähigeren Produkten niederschlagen wird.

Anhang 4.3.A Veröffentlichungen

Von Seiten Kennametal wurden keine eigenen Veröffentlichungen zu den von Kennametal schwerpunktmäßig im Projekt bearbeiteten Themen publiziert.

Anhang 4.3.B Literatur

KAZUHIRO HIROSE, Cemented carbides, EP1803830, 2005

MA XUEMING, Process for preparing nano WC-Co cemented Carbide, CN1544674, 2004

SHI-CHIEH LIAO, Nanostructured tungsten carbide material and method of fabricating the same, US 2003/0226423, 2003

S. A. HEWITT, K. A. KIBBLE, Effects of ball milling time on the synthesis and consolidation of nanostructured WC-Co composites; Jour. of RM&HM 27, S. 937-948, 2009

X. WANG et al., Grain growth during the early stage of the sintering of nanosized WC-Co powder; Int. Jour. of RM&HM 26, S. 232-241, 2008

Z. FANG et al., An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC-Co powders; Int. Jour. of RM&HM 23, S. 249-257, 2005

K. JIA et al., Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites, Acta Metallurgica vol.10 no. 5, S. 875-891, 1998

P. SEEGOPAUL et al.,Grain growth inhibition in liquid phase sintered nanophase WC/Co alloys, Advances in PM&PM, S. 1-51 – 1-60; 1998

P. SEEGOPAUL et al.,Developments in nanograin and micrograin WC-Co composite powder technology, Advances in PM&PM, S. 1-29 – 1-37; 1998

5. Nutzen gemäß Verwertungsplan

Die innerhalb des Projektes neu entwickelten Hartmetalle besitzen eine ausgeprägt hohe Biegefestigkeit bei einer, im Rahmen des physikalisch möglichen, immer noch sehr hohen Bruchzähigkeit und Härte. Diese Eigenschaftskombination ermöglicht die Herstellung von Schneidwerkzeugen mit hoch verschleißfesten Schneiden, die, in Kombination mit den passenden Beschichtungen, auch bei schwer zu zerspanenden Werkstoffen die Bearbeitung ohne Ausbrüche und Bröckelungen überstehen und damit einen wesentlichen Fortschritt gegenüber dem aktuellen Stand der Technik darstellen.

Der Schneidstoffproduzent konnte damit einen deutlichen Know-how Zuwachs im Bereich der Werkzeugherstellung realisieren. Das Gelingen des nun folgenden nächsten Schrittes, die Übertragung der Technik vom Labor- auf den Produktionsmaßstab, wird darüber entscheiden, ob das neu gewonnene Wissen auch in wirtschaftlichen Erfolg (für Hersteller und Kunden) umgesetzt werden kann. Für diese Übertragung der Technik wird im Kennametal Konzern weltweit ein Stage/Gate-Prozess für die Produktneu- und Produktionsprozessentwicklung eingesetzt. Sobald die Nano-Hartmetalle als Produkte der regulären Produktion verfügbar sind, werden potentielle Endanwender deutliche Produktivitätssteigerungen mit den neu entwickelten Hartmetallen realisieren können.

Für die Forschungseinrichtungen ergeben sich aus den im Projekt nanoHM erarbeiteten Lösungen vielfältige neue Ansatzpunkte in Richtung Werkstoff- und Schichtoptimierung, Technologieentwicklung, Applikationsforschung und Geräteentwicklung. So wird von den nanostrukturierten Werkstoffen auch ein verändertes tribologisches Verhalten erwartet, woraus sich neben der Zerspanung auch neue Anwendungsbereiche z.B. in der Umformtechnik ergeben. Das Fraunhofer IST hat durch die Projektergebnisse einen weiteren Kompetenzzuwachs auf dem Gebiet der Entwicklung von nano-strukturierten Werkzeugbeschichtungen erzielen können. Dies wird auch durch die Konferenz-, Workshopbeiträge deutlich und zusätzlich durch Publikationen in referierten Fachzeitschriften belegt. Erste Ideen und Ansätze für weitere Entwicklungsprojekte wurden erarbeitet. Die noch während des Projekts erfolgte Kommerzialisierung nanoskaliger Wolframcarbide durch H. C. Starck eröffnet ein breites Feld von Möglichkeiten zur Entwicklung spezieller Werkstofflösungen. Das IKTS sieht somit gute Chancen, das im Projekt angesammelte Know-how zur Handhabung und Verarbeitung nanoskaliger Pulver zu dichten Sinterkörpern zur Akquisition weiterer Aufträge aus der Industrie zu nutzen. Für das Schneiden (Lochen, Stanzen) hochfester Stahl- und NE-Legierungen werden dringend hochfeste und verschleißbeständige

Werkstoffe benötigt. Nanokristalline Hartmetalle könnten hier in Kombination mit Beschichtungen neue Zugänge schaffen. Weitere Anwendungen ergeben sich in der Fertigung von Werkzeugen für die Glasformung sowie zur Fertigung von Mikrowerkzeugen wie Fräsern mit Durchmessern unter 50 µm. Diese extrem feinteiligen Werkzeuge erfordern zwingend nanoskalige Hartstoffkörner im gesinterten Material. Weiterhin lassen sich die erarbeiteten Technologien grundsätzlich auch auf andere pulvertechnologische Stoffsysteme wie Keramiken übertragen.

Der Hersteller von Sinteranlagen konnte im Projekt die Eignung der Kurzzeit-Sintertechnik für nanoskalige Hartmetalle auf Wolframkarbid-Basis demonstrieren, was einen großen Schritt hin zu einer kosteneffektiven, großseriengeeigneten Herstellungsmethode für die im Projekt entwickelten nanoskaligen Substratkörper bedeutet. Auf Basis der im Projekt erarbeiteten Anlagenkonzepte kann FCT Systeme GmbH nun eine erfolgreiche Konstruktion, Produktion und Vermarktung entsprechender industriell geeigneter Sinteraggregate angehen. Nach Markteinführung in die Werkzeugindustrie soll dann das Anlagenkonzept an die unterschiedlichen Anforderungen anderer Industriebereiche angepasst werden.

Ein ebenso positives und optimistisch in die Zukunft weisendes Fazit kann für den Bereich der Schichtentwicklung gezogen werden. Die entwickelten Schichtkonzepte zeigen ein deutliches Potenzial zur weiteren Leistungssteigerung von Zerspanwerkzeugen. Das hohe Niveau der deutschen Forschungslandschaft wurde durch das Vorhaben weiter erheblich gestärkt. Der zukunftsträchtigen HIPIMS-Technologie konnten mit dem Projekt wertvolle Anstöße gegeben werden, so dass ein Transfer der Ergebnisse in die industrielle Anwendung heute bei Projektende als nicht nur wünschenswert sondern auch als möglich und erstrebenswert anzusehen ist. Die CemeCon AG wird daher weiter an der weiteren Vervollkommnung dieser Technologie und ihrer Anwendungen arbeiten.

Der Markterfolg der in dem Vorhaben entwickelten Technologien wird aber auch zu einer Stärkung für den Technologie- und Produktionsstandort Deutschland führen. Das mit öffentlichen Geldern unterstützte Vorhaben wird so langfristig eine hohe volkswirtschaftliche Rendite erbringen. An dieser Stelle darf sich das Konsortium daher heute mit berechtigtem Stolz nochmals für das seitens des BMBF entgegengebrachte Vertrauen und für die finanzielle Unterstützung bedanken.

Stellvertretend für das gesamte Konsortium:

Würselen, im Juni 2012

Dr. Werner Kölker

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht

3. Titel
Zerspanwerkzeuge aus nanoskaligen Materialien und superharten Schichten zur Trocken-, Hart- und Gussbearbeitung

4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2011
Christian Hartmann, Nigel Stothard, Stephan Bolz, Werner Kölker, Joachim Hennicke, Tobias Kessel, Heinz Uwe Kessel, Roland Holke, Johannes Pötschke, Volkmar Richter, Klaus Bewilogua, Martin Keunecke, Christian Stein, Bernhard Caspers, Ingwar Hünsche, Christoph Schnitter, Henk van den Berg, Dietmar Kassel, Klaus Rödiger	6. Veröffentlichungsdatum 5.7.2012
	7. Form der Publikation Gedruckter Bericht im Eigenverlag; alternativ als pdf-Datei

8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) BMW AG, Petuelring 130, 80788 München CemeCon AG, Adenauerstr. 20 A4, 52146 Würselen FCT Systeme, Gewerbepark 11, 96528 Rauenstein Fraunhofer IKTS, Winterbergstr. 28, 01277 Dresden Fraunhofer IST, Bienroder Weg 54E, 38108 Braunschweig H.C.Starck GmbH, Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar Kennametal Shared Services GmbH, Münchener Str. 125-127, 45145 Essen	9. Ber. Nr. Durchführende Institution keine
	10. Förderkennzeichen 02PU2460
	11. Seitenzahl 116
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 56
	14. Tabellen 5
	15. Abbildungen 107

16. Zusätzliche Angaben
nicht relevant

17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)
Projektträger Karlsruhe (PTKA-PFT), Karlsruhe, Juli 2012

18. Kurzfassung
Bisher wurden Zerspanwerkzeuge hergestellt auf Basis von industriell verfügbaren mikrokristallinen Hartmetallen, die in der Regel mit nicht explizit an das Substrat angepassten Hartstoffschichten beschichtet wurden. Ziel des Projektes war es, nanokristalline Hartmetalle zu entwickeln und an diese Hartmetalle angepasste superharte Schichten. Die Hartmetallentwicklung umfasste die gesamte Fertigungskette vom Pulver bis zum fertigen Werkzeug inkl. der Sintertechnologie. Die Schichtentwicklung basierte auf dem Verfahren des gepulsten Sputterns insbesondere auf der HIPIMS-Technologie. Begleitet wurden beide Entwicklungsschwerpunkte des Vorhabens von im jeweiligen Bereich mit entsprechender Expertise ausgestatteten Fraunhofer-Instituten. Zur Evaluierung des Entwicklungsergebnisses umfasste das Konsortium auch einen industriellen Endanwender aus dem Auomobilbereich. Mit diesem umfassend aufgestellten Projektkonsortium gelang es, die Projektziele zu erreichen. Beispielhaft konnte zum Projektende anhand einer Demonstratoranwendung das Potenzial der entwickelten Zerspanwerkzeuge dargestellt werden.

19. Schlagwörter
Nanokristalline Hartmetalle, gepulstes Sputtern, HIPIMS, Sintertechnologie, FAST-Sintern, Zerspanwerkzeuge, Hartstoffschichten, kubisches Bornitrid, superharte Schichten

20. Verlag Eigenverlag	21. Preis als pdf-Datei auf Anfrage

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) report

3. title
Zerspanwerkzeuge aus nanoskaligen Materialien und superharten Schichten zur Trocken-, Hart- und Gussbearbeitung

(Cutting tools made from nanoscale materials and superhard coatings for dry cutting, hard material cutting and cast iron cutting operations)

4. author(s) (family name, first name(s))	5. end of project 31.12.2011
Christian Hartmann, Nigel Stothard, Stephan Bolz, Werner Kölker, Joachim Hennicke, Tobias Kessel, Heinz Uwe Kessel, Roland Holke, Johannes Pötschke, Volkmar Richter, Klaus Bewilogua, Martin Keunecke, Christian Stein, Bernhard Caspers, Ingwar Hünsche, Christoph Schnitter, Henk van den Berg, Dietmar Kassel, Klaus Rödiger	6. publication date 5.7.2012
	7. form of publication printed manuscript, aternatively as pdf-file available
8. performing organization(s) (name, address) BMW AG, Petuelring 130, 80788 München CemeCon AG, Adenauerstr. 20 A4, 52146 Würselen FCT Systeme, Gewerbepark 11, 96528 Rauenstein Fraunhofer IKTS, Winterbergstr. 28, 01277 Dresden Fraunhofer IST, Bienroder Weg 54E, 38108 Braunschweig H.C.Starck GmbH, Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar Kennametal Shared Services GmbH, Münchener Str. 125-127, 45145 Essen	9. originator's report no. no
	10. reference no. 02PU2460
	11. no. of pages 116
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 56
	14. no. of tables 5
	15. no. of figures 107

16. supplementary notes
not relevant

17. presented at (title, place, date)
Projektträger Karlsruhe (PTKA-PFT), Karlsruhe, Juli 2012

18. abstract
When starting the project according to the state of the art cutting tools were being fabricated from microcrystalline cemented carbide which were coated by coatings which were not explicitely adapted to the special substrate material. Goal of the project was the development of nanocrystalline hardmetals and development of superhard coatings which are adapted to these new hardmetals. The development of hardmetals included the whole production line from powder production to the cutting tool including the sintering technology. Both project parts, hardmetal and coating development, was supported by two german Fraunhofer institutes with special knowledge on these technical topics. For the evaluation of the developed cutting tools the consortium also comprised a partner from the automotive industry as an end consumer. This comprehensive consortium expertise was the guarantee to achieve the ambitious goals at the end of the project. In an industrial cutting operation a demonstrator tool could show the potential of the developed technical solutions.

19. keywords
nanocrystalline hardmetal, pulsed sputtering, HIPIMS, sintertechnology, FAST-sintering, cutting tools, hard coatings, cubic boron nitride, superhard coatings

20. publisher self published	21. price as pdf-file on inquiry