

## Plasma-Oberflächentechnik · Materialphysik

# Untersuchung und Bewertung verschiedener Methoden zum Entschichten von CVD-diamantbeschichteten Hartmetall-Werkzeugen und -Komponenten

### Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Die außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Diamant wie extreme Härte, hohe Wärmeleitfähigkeit, niedriger Reibungskoeffizient und sehr gute chemische Beständigkeit eröffneten diesem Material eine ganze Reihe von Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere seit es Anfang der 1980er Jahre möglich geworden ist, Diamantschichten mit wirtschaftlichen Abscheideraten mittels CVD (Chemical Vapour Deposition) direkt auf unterschiedliche Substrate abzuscheiden. Inzwischen wurden im Bereich der Zerspanung schwer zerspanbarer Werkstoffe und beim Schneiden mit scharfen und stabilen Schneidkanten diamantbeschichtete Produkte am Markt etabliert. Da bei diesen Produkten teilweise aufwendige und auch teure Werkzeuggrundkörper aus Hartmetall eingesetzt werden, sollte für diese eine wirtschaftliche Entschichtung erarbeitet werden, die eine anschließende Wiederbeschichtung mit CVD-Diamantschichten ohne nennenswerten Verlust der Leistungsfähigkeit dieser Werkzeuge erlaubt. Die Bedeutung von Diamantdünnschichten – besonders in der spanabhebenden Bearbeitung – hat in den letzten Jahren stetig zugenommen. Während diamantbeschichtete Werkzeuge anfangs nur für die Bearbeitung von Graphit eingesetzt wurden, können nun Diamantschichten mit ausreichender Schichthaftung auch für Al-Si-Legierungen, Mg-Guss- und Knetlegierungen sowie Titan, Inconel, Polymeren, Verbund- (CFK, GFK, MMC) und Holzwerkstoffe verwendet werden. Gerade bei komplexen, teuren Werkzeugen wie z.B. Formfräser, Schaftwerkzeuge und Tiefbohrer, oder aber präzise gearbeiteten und daher kostspieligen Komponenten ist die Möglichkeit des Entschichtens und Wiederbeschichtens wirtschaftlich interessant.

Eine vollständige Entschichtung, ohne dass die Hartmetallstruktur des Werkzeuges oder des Bauteils Schaden nimmt, ist aufgrund der sehr guten Haftung und der extremen chemischen Beständigkeit der Diamantschicht derzeit nicht in befriedigendem Maße möglich.

Hier setzte das vorliegende Forschungsvorhaben an und untersuchte einige vielversprechende Entschichtungsverfahren auf ihre Effizienz und Wirtschaftlichkeit.

### Untersuchungsergebnisse

Zum Erreichen des Projektziels wurden unterschiedliche Entschichtungsverfahren, die vorab zwischen den Forschungsstellen und dem Projektbegleitenden Ausschuss abgestimmt wurden, auf ihre Eignung zur Erfüllung der obigen Kriterien untersucht. Die Verfahren lassen sich dabei in zwei Methodengruppen unterteilen, aus denen die folgenden Methoden für die Untersuchungen im Rahmen des Vorhabens ausgewählt wurden:

#### Gruppe 1: Methoden zum Auflösen des Kohlenstoffs der Diamantschicht

- > Trockenätzen von Diamant in aktivierten, reaktiven Gasphasen
- > Auflösung von Diamant in einer Schmelze
- > Entkohlung

#### Gruppe 2: Methoden zum großflächigen Ablösen von Diamantschichten

- > Auflösen von Zwischenschichten, die als Opferschichten dienen
- > Thermische Wechseltests im Ofen
- > Elektrochemische Wechselbelastung

Nachfolgend werden die beiden Methoden (eine aus jeder Gruppe) mit dem größten Potential zur Entschichtung von Diamantschichten näher beschrieben.

#### Trockenätzen von Diamant in aktivierten, reaktiven Gasphasen

Zum Trockenätzen von diamantbeschichteten Hartmetallen kamen das physikalisch-chemische Mikrowellen-Plasma-CVD-Verfahren (MWPCVD) bei der Fa. iplas, das reaktive Ionenätzen (RIE = Reactive Ion Etching) bei der Fa. GFD mbH und ein chemisches HFCVD-Verfahren beim Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflä-

chentechnik (FhG-IST) zum Einsatz. Hierbei zeigte das reaktive Ionenätzen bei der Fa. GFD mbH die besten Ergebnisse hinsichtlich der Entfernung von Diamantschichten. Bei diesem physikalisch-chemischen Ätzen wird die Probenoberfläche mit reaktiven Ionen beschossen, wobei durch eine chemische Reaktion an der Probenoberfläche der Materialabtrag stattfindet. Die Geometrie der Proben wird durch den anisotropen Ätzangriff der vertikal zur Probe beschleunigten Ionen beschränkt. Daher sind 3-D Bauteile mit diesem Verfahren kaum vollständig zu entschichten. Für plane Oberflächen hingegen ist dieses Verfahren sehr gut geeignet.

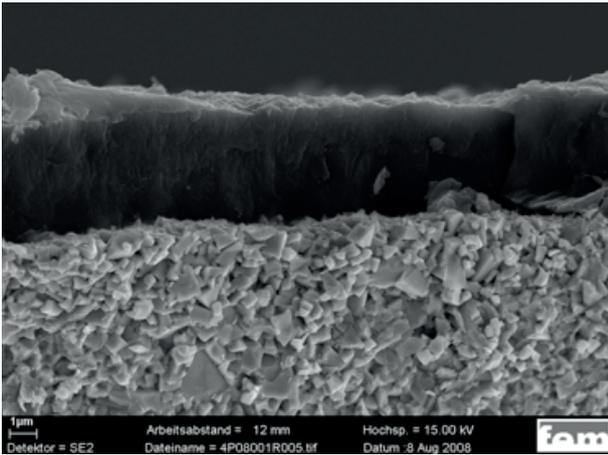


Abb. 1 | Bruchkante eines diamantbeschichteten Hartmetallsubstrats

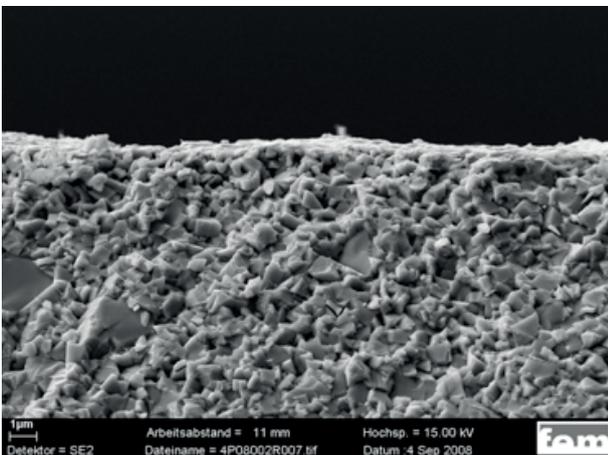


Abb. 2 | Bruchkante eines diamantbeschichteten Hartmetallsubstrats nach der Entschichtung mittels RIE

Die elektronenoptischen Aufnahmen bei 5000-facher Vergrößerung im Sekundärelektronenmodus (REM-Aufnahmen) in den Abbildungen 1 und 2 zeigen, dass sich mit diesem Verfahren Diamantschichten von Hartmetalloberflächen vollständig entfernen lassen. Eine umfassende Charakterisierung der entschichteten Hartmetalloberfläche lieferte keine erkennbaren Schädigung am Hartmetall. Die entschichteten Hartmetallsubstrate konnten nachgeschliffen und wiederbeschichtet werden.

### Auflösen von Zwischenschichten, die als Opfer-schichten dienen

Als Zwischenschichtsysteme wurden AlN, CrN und NbC ausgewählt. AlN und CrN wurden von metallischen Targets mittels reaktivem und NbC von einem Verbindungstarget mittels nicht-reaktivem Magnetron Sputtern abgeschieden. Die Plasmaanregung beim Sputtern der CrN-Schicht erfolgte durch Anlegen einer konstanten Gleichspannung. Die Zwischenschichtsysteme AlN und NbC wurden unter dem Einsatz von bipolar gepulster Gleichspannung (100 kHz) abgeschieden, um die Bildung von Lichtbogenüberschlägen auf der Kathode zu unterdrücken. Bei der Abscheidung der Zwischenschichten wurden sehr hohe Substrattemperaturen gewählt (400°C, 550°C, 700°C), damit diese Schichten eine ähnliche Temperatur erfahren wie bei der nachfolgenden Diamantbeschichtung. Dadurch sollten die PVD-Schichten für die hohen Temperaturen bezüglich der Druckspannungen optimiert werden.

Vor der Diamantbeschichtung wurde an den Zwischenschichten am FhG-IST eine Temperaturbehandlung durchgeführt. Hierbei wurden die Prozessbedingungen simuliert, die während der Diamantbeschichtung in der Beschichtungskammer herrschen, um auftretende Veränderungen in den Zwischenschichten feststellen zu können. Die Temperaturbehandlung wurde bei 765°C 60 Stunden lang in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Umfangreiche Untersuchungen ergaben, dass das Schichtsystem AlN diese Temperaturbehandlung ohne wesentliche strukturelle Veränderungen überstand. Auch wirkte die AlN-Schicht im Gegensatz zu der CrN- bzw. NbC-Schicht als Diffusionsbarriere. Die Entschichtung der diamantbeschichteten AlN-Schicht erfolgte in einer 20%igen NaOH-Lösung bei ca. 95°C innerhalb 4 h.

Abbildung 3 zeigt die elektronenoptische Bruchaufnahme einer diamantbeschichteten AlN-Zwischenschicht mit einer 10000-fachen Vergrößerung im Sekundärelektronenmodus.

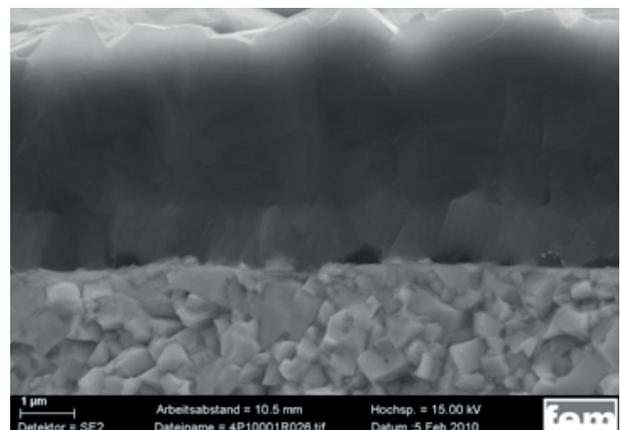


Abb. 3 | Bruchkante eines diamantbeschichteten Hartmetallsubstrats mit AlN-Zwischenschicht

Abbildung 4 bietet eine Übersicht der Oberflächen nach den verschiedenen Behandlungsschritten in 3000-facher Vergrößerung: zunächst die Oberfläche einer bei 700°C und einem Gasfluss von 20 sccm N<sub>2</sub> abgeschiedenen AlN-Zwischenschicht (4a), anschließend die mikrokristalline Struktur der auf der AlN-Zwischenschicht abgeschiedenen Diamantschicht (4b) und ganz rechts die Hartmetalloberfläche nach der Entschichtung der diamantbeschichteten AlN-Zwischenschicht in 20%iger NaOH-Lösung (4c).

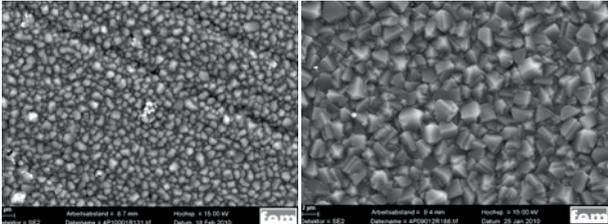


Abb. 4a | AlN-Schicht

Abb. 4b | Diamantschicht

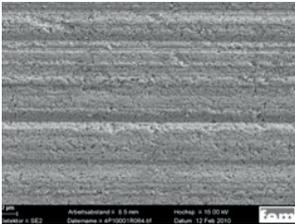


Abb. 4c | Hartmetall nach Entschichtung

## Danksagung

Die durchführenden Forschungsstellen danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), welches das IGF-Vorhaben 268ZN über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen Otto von Guericke e.V. (AIF) im Rahmen des Programms zu Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) gefördert hat.

Der vollständige Sachbericht kann bei den durchführenden Forschungsstellen angefordert werden.

## Projekt: AiF-Zutech 268ZN

### Forschungsstelle 1

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd  
Dr. Martin Fenker, fenker@fem-online.de

### Forschungsstelle 2

FhG-IST Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik | Bienroder Weg 54E | 38108 Braunschweig  
Dr. Lothar Schäfer, lothar.schaefer@ist.fraunhofer.de