

KfK 4306
August 1987

Herstellung und Verhalten von gesputterten Verschleißschutzschichten mit hoher Zahl an Phasengrenzen

H. Schulz
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4306

HERSTELLUNG UND VERHALTEN VON GESPUTTERTEN VERSCHLEIßSCHUTZ-
SCHICHTEN MIT HOHER ZAHL AN PHASENGRENZEN

H. Schulz

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

von der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Karlsruhe genehmigte
Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Es wurde die Möglichkeit untersucht das Zähigkeitsverhalten von Verschleißschichten durch das Einbringen vieler Phasengrenzen in die Schicht zu verbessern. Schichten mit vielen Phasengrenzen (nanodisperse Schichten) können durch sequentielles und simultanes Sputtern hergestellt werden. Beim sequentiellen Sputtern, das durch Bewegung der Substrate zwischen verschiedenen Kathoden realisiert wurde, kann die Zahl der Phasenübergänge in der Schicht definiert eingestellt werden. Beim Absputtern eines mehrphasigen Hartstofftargets (simultanes Sputtern) wird eine amorphe Hartstoffschicht abgeschieden. Bei der Kristallisation simultan gesputterter Schichten entsteht ein mehrphasiges Schichtgefüge mit einer hohen Zahl von Phasengrenzen.

Einlagige TiC-, TiN- und TiB₂-Schichten, sequentielle TiC-TiN-, TiC-TiB₂- und TiB₂-TiN-Schichten mit 10, 100, 250, 500 und 1000 Einzellagen sowie simultane TiC/TiB₂-Schichten wurden durch direktes Magnetron Sputtern auf Hartmetallsubstrat abgeschieden. Untersucht wurden der Aufbau (Konstitution, Bruchgefüge), die Eigenschaften (Härte, Zähigkeit, Haftfestigkeit, Eigenspannungen) und das Verschleißverhalten bei kontinuierlichem und unterbrochenem Schnitt. Zum Vergleich wurden auch kommerzielle, nach dem CVD-Verfahren beschichtete Hartmetalle mit in die Untersuchung einbezogen. Auf die Untersuchung des Einflusses von Glühbehandlungen auf die Eigenschaften und das Verschleißverhalten simultaner TiC/TiB₂-Schichten wurde innerhalb der vorliegenden Arbeit verzichtet.

An den gesputterten Phasengrenzen sequentieller Schichten bildet sich eine Durchmischungsphase aus, die nach Auger-Messungen für TiB₂-TiN-Schichten auf etwa 1 nm, für TiC-TiB₂-Schichten auf etwa 2 nm und für TiC-TiN-Schichten auf etwa 3 - 4 nm abgeschätzt werden kann. Auf der Ti, C, B- bzw. Ti, N, B-Durchmischungsphase wächst TiB₂ bis zu 5 nm bzw. 10 nm amorph auf. TiC und TiN wachsen auf der Durchmischungsphase kristallin auf. Eine deutliche Abhängigkeit des Zähigkeitsverhaltens, bestimmt aus der Rißbildung und den Rißverläufen an Vickerseindrücken und bei Hertz'scher Pressung, von der Zahl der Phasenübergänge wurde für sequentielle Schichten festgestellt. Schichten mit 100 - 250 Phasenübergängen bei einer Gesamtschichtdicke von 5 µm zeigen das günstigste Zähigkeitsverhalten. Solche Schichten weisen auch ein günstiges Verschleißverhalten auf der Freifläche auf und sind speziell bei unterbrochenen Schnittbedingungen gesputterten, einlagigen und chemisch abgeschiedenen Schichten überlegen.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß die Konzeption des Einbringens vieler Phasengrenzen in die Schicht eine vielversprechende Entwicklung auf dem Gebiet der verschleißmindernden Hartstoffschichten darstellt.

Preparation and Behaviour of Wear Resistant Coatings with a High Amount of Phase Boundaries

Abstract

The possibility to increase the toughness of wear-resistant coatings by introducing a high amount of phase boundaries in the coating were examined. Coatings with a high amount of phase boundaries (nanodisperse coatings) were produced by sequential and simultaneous sputtering. Sequential sputtering allows direct adjustment of the amount of phase transitions by rotating the substrates between various cathodes. Amorphous coatings are the result of sputtering with a multi-phase target. At the crystallization of a simultaneously sputtered coating a coating with a multi-phase microstructure with a high amount of phase boundaries results.

Monolayer TiC-, TiN- and TiB₂-coatings, sequential TiC-TiN-, TiC-TiB₂- and TiB₂-TiN-coatings with 10, 100, 250, 500 and 1000 monolayers and simultaneous TiC/TiB₂-coatings were sputtered on cemented carbides. The structure (constitution, structural fracture), the properties (hardness, toughness, residual stresses, adherence) and the wear behaviour at continuous and interrupted cutting conditions were examined. For comparison CVD-coated cemented carbides were also examined. The investigation of the influence of the annealing conditions on the properties and the wear behaviour of simultaneous TiC/TiB₂-coatings has not been performed yet.

On the sputtered phase boundary of sequential coatings a mixed phase is formed. The width of the mixing phase was evaluated to be 1 nm for TiB₂-TiN-coatings, 2 nm for TiC-TiB₂-coatings and 3 - 4 nm for TiC-TiN-coatings. On the Ti, C, B- and Ti, N, B-mixing phase TiB₂ grows up to 5 and 10 nm in an amorphous state. A strong dependence of the toughness, determined by the crack formation and propagation at Vickers and Hertzian indentations, on the amount of phase transitions was detected for sequential coatings. 5 µm thick coatings with 100 to 250 phase transitions show favourable toughness properties. Those coatings also have a high resistance to flank wear and are superior to sputtered monolayer coatings and to CVD-coatings, especially at interrupted cutting conditions.

This investigation shows, that the concept of introducing a high amount of phase boundaries in the coating is a promising development in the field of wear resistant hard coatings.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Literaturübersicht	4
II.1 Verschleißverhalten und Verschleißmechanismen beschichteter Hartmetalle bei spangebenden Prozessen	4
II.1.a Wirkungsweise von Hartstoffschichten bei der Metallzerspannung	4
II.1.b Kontinuierlicher Schnitt	7
II.1.c Unterbrochener Schnitt	12
II.1.d Vergleich physikalisch und chemisch abgeschiedener Schichten	14
II.2 Schichteigenschaften	15
II.2.a Härte	16
II.2.b Zähigkeit	18
II.2.c Haftfestigkeit	22
II.2.d Eigenspannungen	24
II.3 Beschichtungsverfahren	26
II.3.a Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	26
II.3.b Physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD)	27
II.4 Einfluß der Herstellparameter auf die Eigenschaften gesputterter Schichten	30
III. Herstellung und Untersuchung von neuartigen Sputterschichten	33
III.1 Experimentelles	33
III.1.a Schichtherstellung	33
III.1.b Substrate und Substratvorbereitung	37
III.1.c Untersuchungen zum Schichtaufbau	39

III.1.d	Bestimmung der Schichteigenschaften	40
III.1.e	Verschleißverhalten	43
III.2	Aufbau gesputterter Schichten	44
III.2.a	Chemische Zusammensetzung und Phasenanalyse	44
III.2.b	Schichtgefüge	60
III.2.c	Aufwachstexturen	65
III.3	Eigenschaften gesputterter Schichten	72
III.3.a	Eigenspannungen	72
III.3.b	Härte	81
III.3.c	Rißzähigkeit	90
III.3.d	Haftfestigkeitsbeurteilung	110
III.4	Verschleißverhalten gesputterter Schichten	123
III.4.a	Kontinuierlicher Schnitt	123
III.4.b	Unterbrochener Schnitt	130
IV.	Vergleichende Untersuchungen an chemisch abgeschiedenen Schichten	134
IV.1	Charakterisierung der Versuchsmaterialien	134
IV.2	Schichtaufbau	137
IV.2.a	Schichtgefüge	137
IV.2.b	Aufwachstexturen	142
IV.3	Schichteigenschaften	143
IV.3.a	Eigenspannungen	143
IV.3.b	Härte	145
IV.3.c	Rißzähigkeit	146
IV.3.d	Haftfestigkeit	152
IV.4	Verschleißverhalten	155
IV.4.a	Kontinuierlicher Schnitt	155
IV.4.b	Unterbrochener Schnitt	158

V. Diskussion	160
Literatur	165

I. Einleitung und Problemstellung

Die an hoch belastbare Materialien gestellten Forderungen sind meist zu komplex, um sie mit einem Werkstoff zu erfüllen. Dies gilt insbesondere für den Einsatz verschleißfester Werkstoffe in Werkzeugen für spangebende Prozesse. Leistungsfähige und mit einer hohen Produktionssicherheit einsetzbare Werkzeuge, wie sie speziell in der hochautomatisierten Fertigung verlangt werden, müssen eine hohe Festigkeit und ausreichende Zähigkeit sowie eine hohe Verschleißfestigkeit aufweisen. Das Charakteristikum verschleißfester Werkstoffe sind starke, gerichtete Bindungen [1]. Ein hoher Anteil an Phasen mit kovalenter oder ionischer Bindung, der allgemein eine hohe Härte bewirkt, verringert jedoch die Zähigkeit eines Werkstoffs. Auch werden Festigkeiten, die nach den Gitterkräften zu erwarten wären, in polykristallinen, kovalent oder ionisch gebundenen Stoffen aufgrund von Gefügeinhomogenitäten oft nicht erreicht.

Verschleiß, der nicht separat für einen Werkstoff, sondern nur als Eigenschaft eines tribologischen Systems gesehen werden kann [2], bewirkt einen kontinuierlichen Materialverlust aus der Oberfläche eines Körpers. Die Verschleißfestigkeit kann somit als eine Eigenschaft eines oberflächennahen Werkstoffbereiches bei Wechselwirkung mit einem Gegenkörper angesehen werden. Andererseits ist die Zähigkeit eines Werkstoffes eine Volumeneigenschaft, woraus sich die Forderung ableitet, einen zähen und ausreichend festen Grundkörper mit einer verschleißfesten Schicht zu überziehen.

Die Anwendung dieses Prinzips auf Hartmetallwerkzeuge reicht bis in die Anfänge der Hartmetalltechnologie zurück. Nach Schuhmacher et al. [8] sind englische und amerikanische Patente, die die Belegung von WC-Co-Hartmetallen mit 0,5 mm starken Plättchen eines hoch titancarbidhaltigen Hartmetalls vorschlagen, ohne technische Bedeutung geblieben. Ein durchschlagender Erfolg gelang erst Ende der sechziger Jahre durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von 5 µm dicken Titancarbidsschichten [9]. Aus der Palette möglicher Hartstoffverbindungen werden als Schutzschichten für spangebende Werkzeuge bislang die metallischen Hartstoffe TiC, TiN, Ti(C,N), HfN und aus der Gruppe der oxidischen Hartstoffe Al₂O₃, sowie Aluminiumoxinitrid (AlO_xN_y), das sowohl ionische wie kovalente Bindungsanteile aufweist, kommerziell angeboten. Die genannten Hartstoffe werden als Ein-, Mehr- und in jüngster Zeit auch als Viellagenschicht [3,21] auf Hart-

metallsubstrate aufgebracht. Als Viellagenschichten werden Schichten angesehen, bei denen eine Schichtkombination, z.B. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}$ mehrmals aufeinander folgt. Allgemein wird in der Literatur eine Erhöhung der Standzeit durch den Einsatz beschichteter Hartmetalle um den Faktor 10 genannt. Ebenso lassen sich bei gleicher Standzeit mit beschichteten Qualitäten höhere Schnittgeschwindigkeiten erzielen, die für die meisten Schneidstoffanwender aufgrund kürzerer Bearbeitungszeiten wirtschaftlich interessanter sind. Nach Reiter et al. [21] lassen sich vor allem mit keramischen Schichten Schnittgeschwindigkeiten realisieren, die bei verbesserter Produktionssicherheit bislang nur für Schneidkeramik möglich waren. Unbeschichtete Hartmetalle sind bei Drehoperationen an un- und niedriglegierten Stählen praktisch durch beschichtete Sorten verdrängt worden [22].

Problematisch wird der Einsatz beschichteter Hartmetalle an hochlegierten Stählen [38] sowie bei unterbrochenem Schnitt [6,18] beurteilt. Auch beträgt der Anteil beschichteter Hartmetalle bei Fräsoperationen an Stahl nur 10 % [23].

Eine Weiterentwicklung beschichteter Hartmetalle ist z.B. durch Verbesserung des Zähigkeitsverhaltens verschleißmindernder Schichten möglich. Zum einen könnten solche Schichten erfolgversprechend für unterbrochene Schnittbedingungen sein, zum anderen sollte sich auch bei glattem Schnitt der auf Abrasion beruhende Verschleißanteil verringern, wenn eine günstige Kombination aus Härte und Zähigkeit vorliegt [58,59]. In der Literatur werden einige Möglichkeiten zur Duktilisierung verschleißmindernder Schichten, die aus der Gasphase abgeschieden werden, angedeutet. [5,11,20,30].

Speziell bei keramischen Schichtanteilen wird eine Erhöhung des Rißabsorptionsvermögens durch Umwandlungsverstärkung empfohlen, wie sie von der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Schneidkeramik bekannt ist [20]. Kaloyeros et al. [30] vermuten, daß eine Zähigkeitsverbesserung in amorph abgeschiedenen Hartstoffschichten gegeben ist, da im amorphen Zustand die durchschnittliche Bindungsenergie geringer ist und die Atome eine gewisse Beweglichkeit innerhalb atomarer Abstände aufweisen. Die Idee, Schichten mit einer hohen Zahl günstiger Phasengrenzen abzuscheiden, geht auf Holleck [5,11] zurück. Energetisch günstige Phasengrenzen besitzen eine hohe Phasengrenzflächenfestigkeit, die von entscheidender Bedeutung für Zähigkeits- und Verschleißverhalten ist [4].

Besonders günstige Eigenschaften sind zu erwarten, wenn die Strukturen der benachbarten Phasen Kohärenzen ermöglichen.

In dieser Arbeit soll die letztgenannte Möglichkeit zur Verbesserung des Zähigkeitsverhaltens von Verschleißschutzschichten untersucht werden, wobei zu prüfen ist, ob die an gesinterten, kompakten Hartstoffen gewonnenen Erkenntnisse über den Einfluß der Phasengrenzen auf Eigenschaften und Anwendungsverhalten auch auf Verschleißschutzschichten übertragbar sind. Als Werkstoffe wurden die Titanhartstoffe TiN, TiC und TiB₂ ausgewählt, mit denen einlagige, simultane und sequentielle Schichten herzustellen und zu charakterisieren sind. Die einlagigen Schichten sollen nicht nur als Vergleichsbasis dienen, sondern auch zur Optimierung der Sputterparameter für die direkte Abscheidung der oben genannten Hartstoffe. Da in der Literatur keine Parameterstudie über das direkte Magnetronspütern von TiC, TiN und TiB₂ vorliegt, sollen die Eigenschaften einlagiger Schichten in Abhängigkeit des stofflichen Aufbaus und der Herstellparameter diskutiert werden. Das Hauptgewicht der Untersuchungen liegt auf der Bestimmung der mechanischen Schichteigenschaften Härte, Zähigkeit, Haftfestigkeit und Spannungszustand sowie begleitenden Untersuchungen zur Gefügestruktur, Röntgenstruktur und chemischer Zusammensetzung der Schichten. Zur Zähigkeitsmessung sind geeignete Verfahren zu prüfen, da in der Literatur kein anerkanntes Verfahren für die Beurteilung der Zähigkeit von Schichten existiert. Die gefundenen Ergebnisse sollen mit dem Verschleißverhalten beim Drehen im glatten und unterbrochenen Schnitt korreliert werden. Um einen Vergleich mit dem industriellen Standard zu ermöglichen, werden kommerzielle, nach dem CVD-Verfahren beschichtete, Hartmetalle mit in die Untersuchungen einbezogen.

II. Literaturübersicht

II.1 Verschleißverhalten und Verschleißmechanismen beschichteter Hartmetalle bei spangebenden Prozessen

In diesem Kapitel soll neben einer Zusammenstellung einiger Verschleißergebnisse die in der Literatur enthaltenen Erklärungen der Verschleißmechanismen von Hartstoffschichten dargestellt werden. Speziell für den Freiflächenverschleiß liegen recht unterschiedliche Deutungen der Verschleißmechanismen vor, obwohl eine genaue Kenntnis für eine Fortentwicklung nötig wäre. Bevor über Ergebnisse von Dreh- und Fräsversuchen, sowie einem Vergleich zwischen chemisch und physikalisch abgeschiedenen Schichten berichtet wird, soll auf die Frage der Wirkungsweise der Schichten und auf die Faktoren, die die Standzeit des beschichteten Hartmetalls bestimmen, eingegangen werden.

II.1.a Wirkungsweise von Hartstoffschichten bei der Metallzerspanung

Allgemein wird der hohe Verschleißwiderstand von Hartstoffschichten (TiC, TiN, HfN, Al₂O₃) im Vergleich zu unbeschichtetem Hartmetall durch folgende Sachverhalte erklärt [3,28,34]:

- geringe chemische Wechselwirkung zwischen Schicht und Span bzw. Atmosphäre.
- geringer Reibkoeffizient zwischen Stahl und Hartstoff.
- hoher Abrasionswiderstand.
- geringe Wärmeleitfähigkeit, speziell bei keramischen Schichten.

All diese Faktoren bedingen sich gegenseitig, da ein geringer Reibkoeffizient die Werkzeugtemperatur erniedrigt, was in Verbindung mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit das Risiko einer plastischen Verformung der Schneide verringert. Auch bewirkt eine Verringerung der Werkzeugtemperatur eine Abnahme des Diffusionsverschleißes sowie der Verzunderung (siehe Abb. 1). Messungen der Werkzeugtemperatur mit der Paarung Werkzeug-Werkstück als Thermoelement zeigen nach Cho et al. [52] bei TiN-Schichten 8 - 10 % und bei TiC-Schichten 18 - 22 % niedrigere Temperaturen als bei unbeschichteten Werkzeugen. Angaben zur tatsächlichen Werkzeugtemperatur werden jedoch nicht gemacht. Untersuchungen mit eisengebundenen Hartmetallen weisen hingegen keine Unterschiede hinsichtlich der maximalen Temperatur im

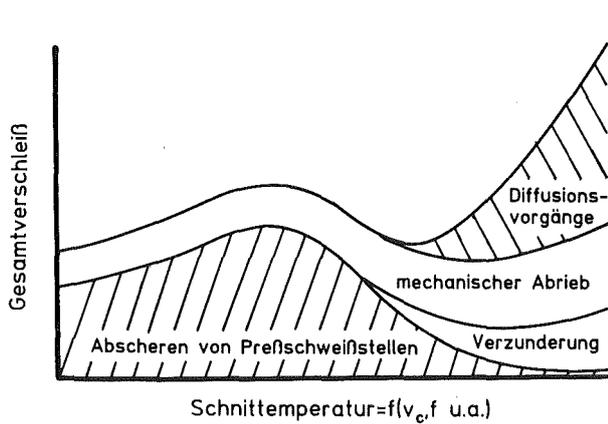


Abb. 1:
Verschleißursachen bei der Zerspangung in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur [7].

Kolkbereich zwischen Al₂O₃-TiC-, TiC-Schichten und unbeschichteten Substraten aus, nur die wärmebeeinflusste Zone wird durch die Beschichtung verkleinert [36].

Die Verringerung der Zerspankraft durch eine Hartstoffschicht kann als gesichert gelten, wobei in Detailfragen unterschiedliche Ergebnisse veröffentlicht werden. Die drei Komponenten der Zerspankraft, Schnitt-, Vorschub- und Passivkraft (siehe Abb. 2), werden unterschiedlich beeinflusst. Während

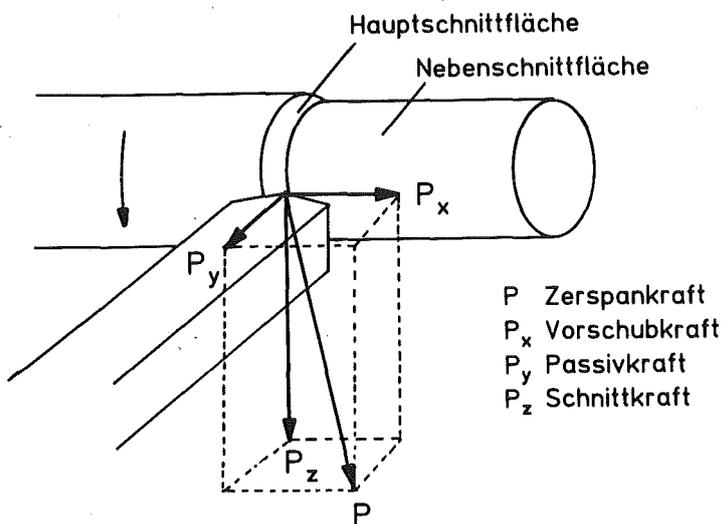


Abb. 2:
Komponenten der Zerspankraft.

Schintlmeister et al. [3] und König et al. [53] die Verringerung aller Kraftkomponenten messen, beeinflusst eine Schicht nach Cho et al. [52] nur Vorschub- und Passivkraft. Einflüsse der einzelnen Schichtwerkstoffe, die im unterschiedlichen Bindungscharakter begründet sein könnten, wurden nach [3] und [52] nicht gesehen. Abnehmende Vorschub- und Passivkräfte in der

Rangfolge Al_2O_3 , TiC, TiN sind zu Anfang der Zerspanung nach König et al. [34] gegeben. Daß nicht nur stoffspezifische Unterschiede die Schnittkräfte beeinflussen können, zeigen Untersuchungen von Karapantev [54]. Unterschiedliche Schichtkombinationen mit TiN als äußere Schicht wiesen unterschiedliche Anfangswerte der Schnittkraft auf.

Die Wirkung der Schicht auf das Verschleißverhalten ist auch nach Durchreiben der Schicht, also bei direktem Kontakt zwischen Substrat und Span noch teilweise vorhanden. Der Verschleiß steigt zwar ab diesem Zeitpunkt an, erreicht aber nicht die Werte des unbeschichteten Hartmetalls. Colding [15] erklärt dieses Phänomen mit folgenden Faktoren:

- Abstützung des Spanes auf der noch beschichteten Kolkperipherie.
- Hineindrücken des Beschichtungsmaterials während der Kolkbildung in das Grundmaterial.
- Bildung von Titanoxiden nahe der Werkzeugspitze und Transport in den Kolk durch den Span.
- Wirkung des beschichteten Kolkendes als Spanbrecher.

Das Vorhandensein von Schichtwerkstoff bzw. Oxiden im Kolk nach Schichtdurchbruch kann jedoch durch Mikrosondenuntersuchungen nicht bestätigt werden [20]. Nach Sproul et al. [16] wird bei Durchreiben der Schicht der Verschleißanstieg vor allem durch die spröde, aber verschleißfeste η -Phase gebremst. Die Verbesserung der Standzeit bei beschichteten Hartmetallen ist aber hauptsächlich auf das günstige Verschleißverhalten bis zum Schichtdurchbruch zurückzuführen. Nach König et al. [34] übt die in den Verschleißzonen verbliebene Hartstoffschicht noch eine gewisse Schutzfunktion aus, die jedoch im Vergleich zu der im unbeschädigten Zustand vernachlässigbar ist.

Die Bestimmung der Standzeit anhand einer auf Span-, Frei- oder Nebenfreifläche gemessenen Verschleißkenngröße (siehe Abb. 3) scheint wenig aussagefähig [34]. Das günstigere Kriterium ist die Oberflächengüte des Werkstückes, die sich nach Kübel et al. [28] bei Durchbruch des Kolk zur Nebenschneide rasch verschlechtert. Andere Autoren [34] sehen eher einen Zusammenhang zwischen Freiflächenverschleiß und Oberflächengüte. Insofern ist eine detaillierte Beurteilung des Verschleißverhaltens von Hartmetallwerkzeugen nur bei Einbeziehung aller vom Verschleiß betroffenen Flächen möglich.

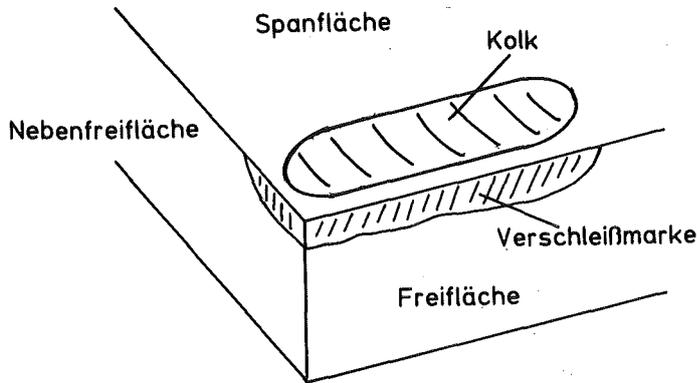


Abb. 3:
Werkzeugflächen.

11.1.b Kontinuierlicher Schnitt

Eine generelle Aussage zur Leistungsfähigkeit einzelner Schichten bzw. Schichtsysteme ist aus den Literaturdaten nicht möglich. Anwendung beim Drehen finden die in Tab. 1 dargestellten Schichten. Neben unterschiedlichen

Tab. 1: Schichtkombinationen auf kommerziellen Hartmetallen.

Einlagen	Mehrlagen	Viellagen
TiC	TiC-Ti(C,N)-TiN	TiC-[AlO _x N _y -TiN] ₄
TiN	TiC-Al ₂ O ₃	
HfN	TiC-Al ₂ O ₃ -TiN	

Testparametern (Schnittgeschwindigkeit, Vorschub, Schnitttiefe und Werkstoff) ist eine allgemeine Bewertung der Schichten durch das Vorherrschen unterschiedlicher Verschleißmechanismen an den Kontaktstellen zwischen Span und Werkzeug schwierig. Nach Abb. 4 zeichnen sich TiN-Schichten durch geringen Kolkverschleiß, TiC-Schichten durch geringen Freiflächenverschleiß aus. Der gezielte Einsatz der Schichtwerkstoffe durch eine separate Beschichtung der Kontaktflächen ist bei chemischer Gasphasenabscheidung nicht möglich. In Mehrlagenschichten lassen sich die Vorzüge der einzelnen Werkstoffe nutzen, wobei durch Begrenzung in der Gesamtschichtdicke das

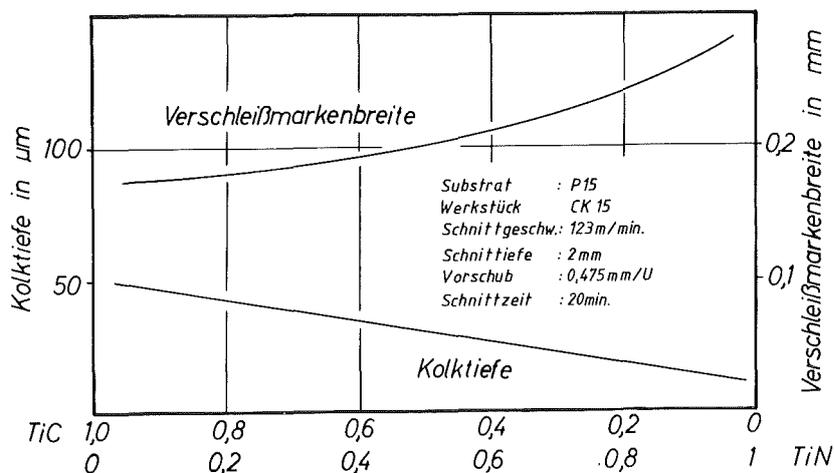


Abb. 4: Verschleißverhalten von Ti(C,N)-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung [10].

maximal mögliche Leistungsvermögen nicht ausgeschöpft wird. Nach König et al. [34] verringert sich der Verschleißanstieg auf der Freifläche eines TiC-TiN-beschichteten Hartmetalls, nachdem die äußere TiN-Schicht durchgerieben ist. Auch andere Autoren [36,37] sehen Vorteile einlagiger TiC-Schichten gegenüber TiC-TiN-Schichten beim Freiflächenverschleiß. Keine Unterschiede sind hingegen nach Schintlmeister et al. [17] gegeben. Al₂O₃-Schichten lassen sich auf Hartmetall wegen unterschiedlichen Aufwuchsverhaltens auf Wolframcarbidgebiet und Cobalt nicht als Einlagenschicht abscheiden [19]. Allgemein wird der Schichtaufbau TiC-Al₂O₃ gewählt, wobei die TiC-Schicht meist mehr als die Hälfte der Gesamtschichtdicke ausmacht (siehe Kap. IV). Der Freiflächenverschleiß von TiC-Al₂O₃-Schichten wird als vergleichbar [37] bzw. geringer [28,36] als der einer TiC-Schicht eingeschätzt.

Hafniumnitrid ist wegen der hohen Kosten des Hafniums sowie der aufwendigen in-situ-Chlorierung beim CVD-Prozeß ein selten genutzter Schichtwerkstoff. Die verschleißmindernde Wirkung von Hafniumnitridschichten kann mit der von Titanitridschichten gleichgesetzt werden [20]. Andere Autoren halten das Verschleißverhalten von HfN-Schichten auf der Freifläche mit TiC-Al₂O₃-Schichten vergleichbar [28].

Nur wenige Verschleißdaten liegen bislang über die seit einigen Jahren von zwei Herstellern auf den Markt gebrachten Viellagenschichten vor. Nach [21] zeichnen sich diese Schichten wegen der dünnen Einzellamellen durch ein besonders feinkörniges Gefüge aus und vereinigen so hohen Verschleißwiderstand und günstige Zähigkeitseigenschaften. Der Freiflächenverschleiß beim

Drehen von Stahl ist geringer als bei TiC-Al₂O₃- und TiC-TiN-Schichten, und vergleichbar einer TiC-Schicht [20]. Dies widerspricht einer Untersuchung [3] nach der der Freiflächenverschleiß bei der Stahlbearbeitung in der Reihenfolge TiC-, TiC-TiN-, TiC-Al₂O₃- und Viellagenschicht abnimmt.

Als dominanter Verschleißmechanismus auf der Freifläche wird allgemein Abrasion angenommen [17,34,57]. Nach einer Untersuchung von Dearnley et al. [36] kann bei typischen Arbeitstemperaturen auf der Freifläche von ca. 800 °C Diffusionsverschleiß als hauptsächliche Verschleißursache gesehen werden. Das günstigere Verhalten der TiC-Schicht gegenüber TiC-TiN- und TiC-Al₂O₃-Schichten wird durch die geringere Löslichkeit von TiC in Eisen erklärt. Dies widerspricht jedoch dem allgemeinen Befund, daß die Löslichkeit von TiC über TiN zu Al₂O₃ in Metallen abnimmt (vgl. Tab. 3). Ramalingam [57] findet, daß der volumetrische Verschleißbetrag auf der Freifläche um zwei Größenordnungen geringer ist als die theoretische abrasive Wirkung nichtmetallischer Einschlüsse im Stahl. Kramer [56] schreibt dem Zementit die größte abrasive Wirkung zu und bestimmt das zu erwartende Verschleißverhalten aus dem Vergleich zwischen der Warmhärte von Abrasiv und Schichtwerkstoff. Mit den in Tab. 2 zusammengestellten Warmhärten (HV) ist eine vollständige Deutung des beschriebenen Verschleißverhaltens von Hartstoffschichten jedoch nicht möglich. Trotz einer gewissen Unsicherheit bei den aus der Literatur entnommenen Warmhärtewerten (siehe z.B. die um Faktor 2 unterschiedlichen Angaben für Al₂O₃ und TiC verschiedener Autoren) weist TiC bei höherem Verschleißwiderstand als Al₂O₃ und HfN die geringere Warmhärte auf. TiN besitzt bei geringerer Warmhärte im Vergleich zu dem angegebenen Hartmetall eine verschleißhemmende Wirkung. Das Abrasionsverhalten spröder Werkstoffe wird nicht allein durch die Härte der Reibpartner bestimmt. Nach [58] und [59] können weichere, aber vergleichsweise zähere Hartstoffe hohe Abrasionswiderstände aufweisen, da der Verschleiß auch durch ein Herausreißen von Gefügebestandteilen gegeben ist. Für die genannten Hartstoffschichten läßt sich das günstige Verhalten von TiC auf der Freifläche bei ausreichender chemischer Stabilität und Härte durch die geringere Sprödigkeit erklären, da metallische Hartstoffe weniger spröde als oxidische Hartstoffe und bei metallischen Hartstoffen die Carbide weniger spröde als die Nitride gelten [55].

Neben dem Freiflächenverschleiß kann auch der Verschleiß auf der Spanfläche für die Lebensdauer eines Schneidwerkzeuges entscheidend sein. Hartstoffe

Tab. 2: Warmhärten (HV) einiger Hartstoffe und eines Hartmetalls.

	20 °C	800 °C
Fe ₃ C	1150 [56]	320 [56]
Al ₂ O ₃	2100 [55]	1230 [56] 650 [57]
HfN	1700 - 2000 [28]	990 [56]
TiB ₂	3000 [55]	770 [56]
TiC	2800 [55]	760 [56] 350 [55]
TiN	2100 [55]	320 [56]
WC	2350 [55]	980 [55]
WC-6 % Co	1650 [135]	600 [135]

mit hoher chemischer Stabilität sowie geringer Löslichkeit in Stahl zeichnen sich durch hohen Widerstand gegen Kolkverschleiß aus. Das Verhalten einlagiger TiC-Schichten auf der Spanfläche wird allgemein als ungünstig beurteilt [20,39]. Eine generelle Aussage, ob Al₂O₃ oder TiN geringeren Kolkverschleiß aufweisen, ist aus der Literatur nicht ableitbar. Nach [21] sind für das Drehen und Bohren von Stählen bei mittleren Schnittgeschwindigkeiten besonders metallische Hartstoffbeschichtungen geeignet, bei höheren Schnittgeschwindigkeiten ($v_c > 200$ m/min) oxidische. Diese prinzipielle Aussage kann durch Literaturdaten, die alle im Schnittgeschwindigkeitsbereich von 180 - 250 m/min ermittelt wurden, nicht bestätigt werden. Es finden sich Hinweise auf ein günstigeres [34,20], vergleichbares [36] und schlechteres Verhalten [37] von TiC-TiN-Schichten gegenüber TiC-Al₂O₃-Schichten. Nach Kübel et al. [28] und Oakes [60] sind HfN-Schichten kolkfester als TiC-Al₂O₃ und TiC-TiN-Schichten. Viellagenschichten sollen nach [20] einen höheren Widerstand gegen Kolkverschleiß aufweisen als TiC-Al₂O₃- und TiC-TiN-Schichten.

Nach König [7] beruht der Werkzeugverschleiß bei hohen Temperaturen zunehmend auf Diffusionsvorgängen (siehe Abb. 1). Bei den von Dearnley [36] bestimmten Spanflächentemperaturen von 1100 °C ($v_c = 180$ mmin⁻¹, $a = 1,27$ mm, $f = 0,25$ mmU⁻¹, C 45) kann nach Kramer [56] der Anteil des Abrasions-

verschleiß am Gesamtverschleiß vernachlässigt werden. Allein die Löslichkeit des Schichtmaterials im Werkstückstoff bestimmt die Verschleißeigenschaften. Tab. 3 zeigt die relativen Löslichkeiten einiger Hartstoffe in γ -Eisen. Da die Löslichkeit von Al_2O_3 in Eisen wesentlich geringer ist als die Löslichkeit der in Tab. 3 angegebenen metallischen Hartstoffe, sollte auch der Verschleißwiderstand einer Al_2O_3 -Schicht auf der Spanfläche wesentlich niedriger sein

Tab. 3: Relative Löslichkeiten einiger Hartstoffe in γ -Fe bezogen auf WC (WC absolut 7 Gew.%).

	relative Löslichkeit	Temperatur in °C	Referenz
WC	1	1250	[38]
TiB ₂	$1 \cdot 10^{-1}$	1100	[44]
TiC	$4 \cdot 10^{-2}$	1250	[38]
TiN	$1 \cdot 10^{-3}$	1250	[38]

als der einer TiN-Schicht. Hinweise auf tribochemische Reaktionen, die die Kolkfestigkeit unbeschichteter Hartmetalle bei der Stahlzerspannung bestimmen können [46], finden sich in der Literatur für Hartstoffschichten nicht.

Nach Chubb et al. [35] beruht der Spanflächenverschleiß von mit TiN oder TiC beschichteten Hartmetallen nicht auf Diffusionsvorgängen, sondern auf einem teilweisen Anhaften des Spanes und Herausreißen kleinerer Schichtpartikel. Dieser Mechanismus wird durch Spannungsrisse im Kolkgrund verstärkt. Das günstigere Verhalten der TiN-Schicht wird mit der geringeren Adhäsionsneigung zu Stahl im Vergleich zu TiC erklärt.

Untersuchungen von Dearnley et al. [36,38] zeigen, daß neben Diffusion auch plastische Deformation für den Verschleiß speziell bei Al_2O_3 -Schichten verantwortlich ist. Die Morphologie des Kolkgrundes gibt dabei über die Verschleißmechanismen Auskunft. TiN-Schichten mit einem glattem Kolkgrund verschleifen maßgeblich aufgrund von Diffusionsvorgängen. Al_2O_3 -Schichten zeigen einen zerfurchten Kolkgrund. Dies deutet nach oben genannten Autoren auf plastische Deformation und auf ein Abbrechen von verformtem Material hin. Diffusion und plastische Deformation sind für den hohen Verschleiß von TiC-Schichten auf der Spanfläche ausschlaggebend. Die plastische Deforma-

tion wird bei Kohlenstoffdiffusion aus der [111]-Gleitebene durch Herabsetzen der Festigkeit verstärkt.

Das Verschleißverhalten eines beschichteten Hartmetalls wird neben den Eigenschaften auch durch die Dicke der Schicht bestimmt, da nach Durchreiben der Schicht der Verschleiß stark ansteigt. Kommerziell angebotene beschichtete Hartmetalle weisen für Anwendungen bei glattem Schnitt Schichtdicken zwischen 5 und 12 μm auf [32]. Nach Benninghoff [71] soll die Schichtdicke umso geringer gewählt werden, je größer die Unterschiede der Härte, der thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der E-Moduli von Substrat und Schicht sind. Praktische Untersuchungen zur Frage der optimalen Schichtdicke lassen keine einheitliche Aussage zu. Nach Kübel et al. [28] bringt eine Erhöhung der Schichtdicke von 6 μm auf 12 μm auch eine Verbesserung der Kolkfestigkeit. Andere Autoren [50] finden eine gleichbleibende Kolkfestigkeit bei Schichtdicken von 3 μm bis 10 μm und außerhalb dieses Bereichs einen deutlich erhöhten Kolkverschleiß. Auf der Freifläche, die einer stärkeren mechanischen Belastung ausgesetzt ist als die Spanfläche, sieht Hale [33] keine Verbesserung der Verschleißfestigkeit durch Schichtdicken größer 6 μm , was durch Kübel et al. [28] bestätigt wird. Nach Nakamura et al. [50] sind Schichten mit 3 μm Dicke auf der Freifläche optimal.

II.1.c Unterbrochener Schnitt

Bei Bearbeitungsoperationen mit unterbrochenem Schnitt, z.B. Fräsen oder Drehen nicht rotationssymmetrischer Teile, können die für glatten Schnitt beschriebenen Verschleißmechanismen durch die mechanische und thermische Wechselbeanspruchung verstärkt werden. Neben den kontinuierlichen Verschleißmechanismen Diffusion und Abrasion treten beim Fräsen mit beschichtetem Hartmetall auch diskontinuierliche Prozesse wie Schichtausbrüche oder Schneidenbruch auf [29]. Die zwei letztgenannten Effekte führen zu einer unkalkulierbaren Werkzeugstandzeit und müssen durch günstige Kombination von Substrat, Plattengeometrie, Grenzfläche Schicht-Substrat, Schichtmaterialien und Schichtstruktur vermieden werden.

Als Schichtwerkstoffe für Fräsoperationen werden Titancarbonitrid-Gradientenschichten [24], TiC-Ti(C,N)- und TiC-Ti(C,N)-TiN-Schichten mit fester Zusammensetzung [9,26,27] sowie HfN-Schichten [28,51,60] empfohlen. Auffallend ist, daß vor allem Nitride bevorzugt werden, die vom stofflichen Aufbau

als spröde gelten [55]. Schichtkombinationen mit Al_2O_3 -Anteilen werden wegen ungenügendem Zähigkeitsverhalten nicht begünstigt [28]. Viellagenschichten auf AlO_xN_y -Basis eignen sich nach Reiter et al. [26] vor allem für das Fräsen von Guß. Fräsbeschichtungen unterscheiden sich von Beschichtungen für glatten Schnitt vor allem durch Schichtdicke und Gefüge. Eine Reduzierung der Schichtdicke auf 3 - 5 μm soll Zähigkeit und Haftfestigkeit verbessern [26]. Nach Tsukomato et al. [135] wird bei CVD-TiC- und PVD-TiN-Schichten mit 2 μm Schichtdicke ein optimaler Kompromiß zwischen Verschleißwiderstand und der Gefahr von Schichtabplatzungen gefunden. Ein feinkörniges Gefüge kann die Bildung und Fortpflanzung von Kammrissen verhindern [27].

Nach Untersuchungen von Peters [29] bringt der Einsatz beschichteter Hartmetalle bei Fräsoperationen an Gußwerkstücken gegenüber unbeschichteten Hartmetallen deutliche Vorteile. Die getesteten Schichtkombinationen TiC, TiC- Al_2O_3 und TiC-TiN weisen einen vergleichbaren Verschleißwiderstand auf. Die Bearbeitung von Stahl (C 45) wird jedoch als problematisch betrachtet, da schon nach kurzem Vorschubweg Ausbrüche an der Hauptschneide bzw. der Hauptschneidenfase auftraten, was ein vorzeitiges Standzeitende bedeutete. Auch beträgt der Anteil beschichteter Hartmetalle für Fräsoperationen nur 10 %, während der Anteil beim Drehen über 70 % liegt [23].

Die Problematik des Einsatzes beschichteter Hartmetalle unter mechanischer und thermischer Wechselbeanspruchung ergibt sich aus einer bis zu 35 % Verringerung der Biegebruchfestigkeit des Hartmetallsubstrats durch chemisch abgeschiedene Hartstoffschichten [136]. Neben der Kerbwirkung der Hartstoffschicht wirkt auch die zwischen Schicht und Substrat liegende η -Phase ($\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}$) versprödhend. Die η -Phase bildet sich bei chemischer Gasphasenabscheidung, da zu Beginn der Beschichtung, speziell bei TiC-Schichten, das Kohlenstoffpotential an der Substratoberfläche durch Diffusion von Kohlenstoff in die Schicht abnimmt. Eine vollständige Eliminierung der η -Phase durch Aufkohlen der Substrate vor der eigentlichen Beschichtung ist wegen des positiven Effekts der Diffusionsvorgänge auf die Haftfestigkeit von CVD-Schichten nicht wünschenswert [24]. Der Einsatz physikalischer Beschichtungstechniken bei denen geringe Substrattemperaturen Diffusionsvorgänge zwischen Substrat und Schicht und somit die η -Phasenbildung ausschließen, sind wegen der Problematik der allseitigen Beschichtung von Wendeschneidplatten noch nicht Stand der Technik, obwohl in der Literatur sogar von einer

geringfügigen Erhöhung der Biegebruchfestigkeit von Hartmetallen durch PVD-TiC-Schichten berichtet wird [25].

Die technologische Beurteilung des Zähigkeitsverhaltens beschichteter Hartmetalle ist z.B. durch Längsdrehversuche an genuteten Wellen [51] oder mit dem Leistendrehtest [46] möglich. Nach Fabry [46] weisen bei der Zerspanung von Ck 45 TiC-Ti(C,N)-TiN-, TiC-Al₂O₃- und Viellagenschichten nur geringfügige Unterschiede im Zähigkeitsverhalten auf. Nur TiC-Schichten mit deutlicher η -Phasenbildung zeigen ein ungünstiges Verhalten. Nach Kübel et al. [28] ergeben sich für HfN-Schichten im Vergleich zu TiC-, Ti(C,N)- und TiC-Al₂O₃-Schichten günstige Zähigkeitseigenschaften. Die Zähigkeitseigenschaften des Verbundes Schicht-Hartmetallsubstrat werden durch die CVD-HfN-Schicht verbessert, durch die anderen oben genannten Schichtkombinationen verschlechtert. Nach Kodama et al. [51] ist nur mit PVD-HfN-Schichten ein mit dem unbeschichteten Hartmetallsubstrat vergleichbares Zähigkeitsverhalten erreichbar.

II.1.d Vergleich physikalisch und chemisch abgeschiedener Schichten

Eine generelle Aussage zum Leistungsvergleich zwischen physikalisch und chemisch beschichteten Hartmetallen ist aus den in der Literatur veröffentlichten Gegenüberstellungen nicht möglich. Auch erschwert der beschichtungstechnische Unterschied die Beurteilung der Ergebnisse, nämlich gleichmäßige Beschichtung aller Flächen bei CVD gegenüber einer ungenügenden Beschichtung von Flächen bei PVD, die nicht senkrecht zum Teilchenstrom stehen.

Nach König [47] sind PVD-TiN-Schichten CVD-TiN-Schichten beim Fräsen von unlegiertem Stahl unterlegen, bei legiertem Stahl jedoch überlegen. Bei TiC-Schichten konnte der Autor keine Vorteile feststellen, da auch CVD-TiC-Schichten feinkörnig abgeschieden werden. Günstig hingegen verhalten sich ternäre Nitride ((Ti,Zr)N; (Hf,Ti)N; (Nb,Ti)N), die durch Sputtern problemlos, durch CVD aufgrund unterschiedlicher thermodynamischer Potentiale im allgemeinen nicht darstellbar sind. Abschließend wird in oben genannter Untersuchung bemerkt, daß eine absolute Äquivalenz der PVD- mit den CVD-Beschichtungen nicht gegeben ist und daß PVD-Beschichtungen nur dort Anwendung finden werden, wo hohe Oberflächengüte, Zähigkeit des Substrat-Schicht-Verbundkörpers und hohe Maßhaltigkeit gefordert sind.

Untersuchungen von Bosch [48] an reaktivgesputterten TiN- und TiC-Schichten zeigen die Gleichwertigkeit mit chemisch abgeschiedenen TiC-TiN-Schichten hinsichtlich Haftung und Kolkfestigkeit. Der Freiflächenverschleiß ist wegen der schon angesprochenen ungünstigen Beschichtungsbedingungen höher als bei CVD-Schichten.

Leyendecker [49] konnte an Viellagenschichten (30 Lagen) aus TiN-Al₂O₃ und TiC-Al₂O₃ in Abhängigkeit des Anteils der oxidischen Schichtkomponente ein mit CVD-TiC-TiN-Schichten vergleichbares bzw. günstigeres Verschleißverhalten aufzeigen. Gesputterte Schichten der Ungleichgewichtsphasen TiAlN und TiAlON weisen eine höhere Kolkfestigkeit auf als chemisch abgeschiedene TiC-TiN-Schichten.

Nach Nakamura et al. [50] soll zwischen ionenplattierten TiC- und CVD-TiC-TiN-Schichten absolute Gleichwertigkeit hinsichtlich Kolk- und Freiflächenverschleiß beim Drehen von niedriglegiertem Stahl bestehen. Untersuchungen zum Verschleißverhalten bei unterbrochenem Schnitt zeigen am Beispiel von Ti(C,N)-Schichten geringeren Freiflächenverschleiß bei gleicher Kolkfestigkeit der physikalisch abgeschiedenen Schichten [25], sowie bei HfN-Schichten eine geringe Wahrscheinlichkeit von Schneidenbrüchen [51].

Insgesamt gesehen wird die Zukunft der physikalischen Beschichtung von Wendeschneidplatten kaum in der Reproduktion der derzeit am Markt befindlichen CVD-Schichten liegen. Vielmehr werden chemisch nichtabscheidbare, komplexe Schichtwerkstoffe sowie komplexe Schichtsysteme der physikalischen Abscheidung auch auf dem Gebiet der Hartmetallbeschichtung den Weg ebnen.

II.2 Schichteigenschaften

In diesem Kapitel sollen einige in der Literatur veröffentlichte Daten sowie die Meßtechnik für die mechanischen Schichteigenschaften, Härte, Rißzähigkeit, Haftfestigkeit und Eigenspannungen, dargestellt werden. Unterschiede zu kompakten Hartstoffen ergeben sich z.B. aus der geringen Dicke der Schichten und aus Anisotropieeffekten in texturierten Schichten. Auch ist es nicht immer möglich eine Schichteigenschaft separat zu bestimmen; deshalb wer-

den auch die Eigenschaften des Verbundes Schicht-Substrat oder das Verhalten der Grenzfläche Schicht-Substrat diskutiert.

II.2.a Härte

In der Literatur finden sich Härteangaben von Hartstoffschichten, die im Vergleich zum kompakten Material deutlich geringer und auch deutlich höher ausfallen. Neben Abweichungen von der Stöchiometrie, wie dies bei kompakten Stoffen bekannt ist, können geringe Härten durch bevorzugte Kristallorientierung beim Schichtwachstum, durch ungünstige Schichtgefüge und Dichte, sowie bei Beeinflussung der Messung durch ein weiches Substrat gegeben sein.

Hartstoffschichten können starke Wachstumstexturen aufweisen, die stoffspezifisch [35] oder herstellungsbedingt [115,116,118] sind. Tab. 4 zeigt für TiC und TiB₂ die Härteanisotropie einiger Kristallebenen, gemessen an kompakten Einkristallen. Eine gezielte Optimierung der Schichthärte ist somit durch Änderung der Abscheideparameter möglich, wenn ein Aufwachsen parallel zu den Gleitebenen vermieden wird. Andererseits muß zur Beurteilung von Schichthärten die kristallographische Orientierung der Schichten bekannt sein.

Tab. 4: Härteanisotropie von TiB₂ und TiC.

	Ebene	Härte	Referenz
TiB ₂	0001	3230 HK 0,1	[66]
	10 $\bar{1}0$	2430 HK 0,1	[66]
	10 $\bar{1}2$	2590 HK 0,1	[66]
TiC	001	3100 HV 0,2	[65]
	110	2700 HV 0,2	[65]
	111	2850 HV 0,2	[65]

Ungünstige Schichtgefüge können sich bei röntgenographisch einphasigen TiN-Schichten in Mikrohärtungen von 625 HK 0,05 dokumentieren [68], während für dichtes, kompaktes TiN Härten bis 2100 HV angegeben werden [55]. Poren und Leerstellen zwischen einzelnen Kristalliten sind für geringe Schicht-

härten verantwortlich [63]. Im Gegensatz zum kompakten Material sind in Schichten unter ungünstigen Bedingungen freistehende Kristallite abscheidbar, die über die gesamte Schichtdicke keine Berührung zu anderen Kristalliten aufweisen [106].

Fehler bei der Messung der Schichthärte durch die Beeinflussung des im allgemeinen weicheren Substrats sind bei zu hohen Prüflasten möglich. Nach ISO-Norm 4516-1980 ist eine Beeinflussung ausgeschlossen, wenn die Eindringtiefe des Diamanten nur ein Zehntel der Schichtdicke ausmacht. In Abhängigkeit der Härten von Schicht und Substrat kann jedoch schon bei geringeren Verhältnissen (5 - 7) von Schichtdicke zu Eindringtiefe keine Beeinflussung der gemessenen Härte mehr festgestellt werden [69,70]. Nach eigenen Messungen (vgl. Abb. 5) ist bei diesen Verhältnissen von Schichtdicke zu Eindringtiefe noch eine leichte Beeinflussung gegeben. In [67] wird ein formelmäßiger Zusammenhang zwischen der wahren Schichthärte, der gemessenen Härte, der Substrathärte und dem Verhältnis aus Schichtdicke und Eindringtiefe angegeben.

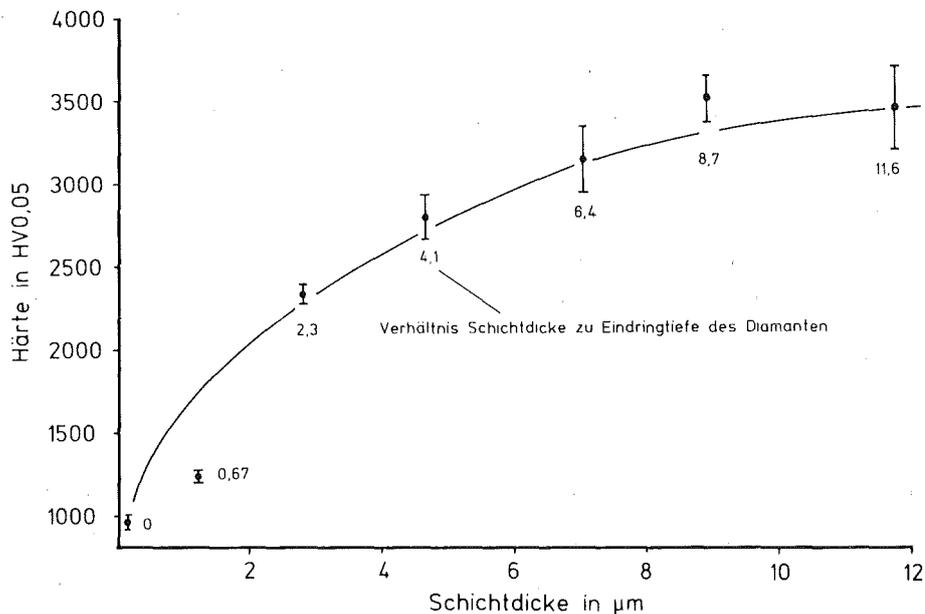


Abb. 5: Abhängigkeit der gemessenen Härte einer TiB_2 -Schicht von der Schichtdicke (Substrat Schnellstahl).

Härteangaben die deutlich über den Werten für kompaktes Material liegen finden sich in der Literatur für physikalische abgeschiedene Schichten. In Tab. 5 sind einige Literaturwerte von Schichten und kompakten Material verglichen. Nach Schulze [64] weisen solche überhöhten Werte auf Verspannungen und Störungen im Gitteraufbau hin, hervorgerufen z.B. durch einen

starken Ionenbeschuß der aufwachsenden Schicht. Auch ist zu berücksichtigen, daß bei den teilweise angewandten sehr niedrigen Prüflasten, die eine Auswertung unter hoher Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop notwendig machen [62], der elastische Anteil bei der Verformung durch den Prüfdiamanten größer ist als bei höheren Lasten.

Tab. 5: Vergleich von Schichthärten mit Härten des kompakten Materials

	kompaktes Material	Schicht
TiN	2100 HV [55] 1850 HV1 [149]	3500 HV 0,1 [61] 3600 HV 0,001 [62]
TiC	2800 HV [55]	4000 HV 0,05 [99]
HfN	1700 - 2000 HV [28]	4200 HV 0,001 [62]

11.2.b Zähigkeit

Der Begriff der Zähigkeit kann bei Hartstoffen nicht absolut gesehen werden, da Hartstoffe keine makroskopische Verformbarkeit zulassen und somit per Definition keine Zähigkeit aufweisen. Nur innerhalb kleinster Werkstoffbereiche kann die Möglichkeit bestehen, hohe Spannungen durch Versetzungsbeziehung abzubauen. Ansonsten werden Spannungen, die das Festigkeitsniveau des Hartstoffes übersteigen, durch Rißbildung abgebaut. Somit unterscheidet sich ein "zäher" Hartstoff von einem weniger zähen nicht durch die Verformbarkeit sondern durch den Widerstand, der der Rißbildung und Rißausbreitung entgegengesetzt wird.

Bei kompakten Stoffen dient der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} zur Beurteilung des Zähigkeitsverhaltens. Die Bestimmung erfolgt durch Biegeversuche an gekerbten Proben oder durch Auswertung der Rißbildung auf der Probenoberfläche um Härteeindrücke oder bei Hertz'scher Pressung.

Für Schichten bzw. beschichtete Werkstoffe findet sich in der Literatur, abgesehen von der technologischen Prüfung mittels Leistendrehtest, kein Beurteilungsmaßstab für das Zähigkeitsverhalten. Es finden sich nur einige qualitative Hinweise, daß z.B. die Sprödigkeit von TiN-Schichten geringer beurteilt wird als von TiC-Schichten [53], daß bei gleicher Gesamtschichtdicke mehrere dünne Lagen weniger spröde sind als eine homogene Schicht [17] und

daß Schichten bei Dicken kleiner 10 μm eine "Harstoffduktilität" aufweisen [71]. All diese Aussagen basieren jedoch nicht auf einer Messung der Schichtzähigkeit, sondern auf technologischen Erfahrungswerten.

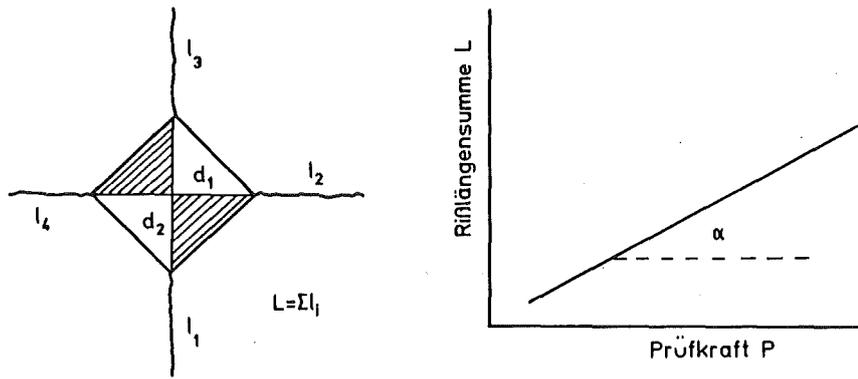
Die quantitative Bestimmung der Zähigkeit von Schichten ist mit allen für kompakte Stoffe genannten Verfahren möglich. Um den Besonderheiten des Werkstoffverbunds Schicht-Substrat gerecht zu werden, sind Änderungen der Meßmethodik und der Deutung der Ergebnisse notwendig. Versuche von Stjernberg [31] zeigen, daß die Dicke einer TiC-Schicht bei der Bruchzähigkeitsbestimmung von Hartmetallen mit der Länge eines fiktiven Anrisses gleichgesetzt werden kann. Andere Autoren [136] finden bei Messung der Bruchfestigkeit beschichteter Hartmetalle keine stofflichen Unterschiede zwischen TiC- und TiN-Schichten, sondern nur Abhängigkeiten von Schichtdicke und Gefüge. Bei Biegeversuchen beschichteter Stähle können Bruchvorgänge in der Schicht durch Aufnahme der akustischen Emission bestimmt werden. Peyre et al. [76] stellten mit dieser Methode fest, daß TiN und TiC-Schichten Dehnungen bis 1,4 % ohne Bruch ertragen können. TiC-Schichten mit 111-Orientierung parallel zum Substrat verhalten sich günstiger als bei 100-Orientierung. Dies könnte auf das Vorhandensein von Spaltflächen [30] senkrecht zur Substratoberfläche zurückzuführen sein.

Die Zähigkeitsbestimmung nach der Palmqvistmethode und Hertz'scher Pressung sind in Abb. 6a und b dargestellt. Bei der Palmqvistmethode [12], die eine einfache Zähigkeitsbestimmung unbeschichteter Hartmetalle und Hartstoffe ermöglicht, werden die an den Ecken eines Vickerseindrucks entstehenden sogenannten Palmqvistrisse aufsummiert und gegenüber den Prüfkräften aufgetragen. Im allgemeinen ergibt sich ein linearer Zusammenhang, dessen Ableitung umgekehrt proportional dem Reißwiderstand W ist. Mit empirisch ermittelten Konstanten kann bei kompaktem Material aus Reißwiderstand und Härte der K_{IC} -Wert berechnet werden. Gl. 2 ist für Hartmetalle, Gl. 3 für Hartstoffe anwendbar [138]. Spies [73] berichtet über die erfolgreiche Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens von Nitrierschichten auf Stahl mit der Palmqvistmethode. Da jedoch die Nitriertiefe groß ist im Vergleich zur Eindringtiefe des Diamanten, kann aus dieser Untersuchung kein Rückschluß auf die Anwendbarkeit bei dünnen Schichten gezogen werden. Knotek et al. [74] erhielten keine quantitativen Aussagen zur Zähigkeit von CrN- und Cr₂N-Schichten, da bei CrN keine Risse und bei Cr₂N eine Vielzahl von Rissen senkrecht zu den Eindruckkanten auftraten. Lawn et al. [131] bestimmten mit der Palmqvistme-

thode Druckeigenspannungen an der Oberfläche protonenbestrahlter Gläser, wobei die Dicke der eigenspannungsbehafteten Zone verhältnismäßig klein gegenüber der entstehenden Rißtiefe ist. Nach Chiang et al [137] ist die Bestimmung einer Grenzflächenzähigkeit möglich, wenn sich ein laterales Rißsystem in der Grenzfläche Schicht-Substrat bildet.

Bei Hertz'scher Pressung (siehe Abb. 6b) kann der K_{IC} -Wert aus der kritischen Prüfkraft P_c , also der Belastung bei der sich gerade noch kein vollständiger kreisförmiger Oberflächenriß gebildet hat, bestimmt werden [75]. Mit den kritischen Belastungen von Prüfkörpern unterschiedlicher Durchmesser, einer "Rißverlängerungsfunktion" und einer empirischen Konstanten, kann die Oberflächenenergie und der K_{IC} -Wert berechnet werden. Neueste Untersuchungen mit Hertz'scher Pressung an physikalisch und chemisch abgeschiedenen TiN-Schichten auf Hartmetall weisen auf ein günstigeres Zähigkeitsverhalten der CVD-Schichten hin [164].

Im weiteren sollen sowohl die Palmqvistmethode, als auch die Hertz'sche Pressung zur Beurteilung der Zähigkeit gesputterter Schichten dienen. Dabei wird zu prüfen sein, ob eine separate Beurteilung der Schicht möglich und ob bei Zusammenwirken von Schicht und Substrat die Bestimmung eines K_{IC} -Wertes sinnvoll ist, oder ob nur eine relative Beurteilung der Schichten gegeben werden kann.

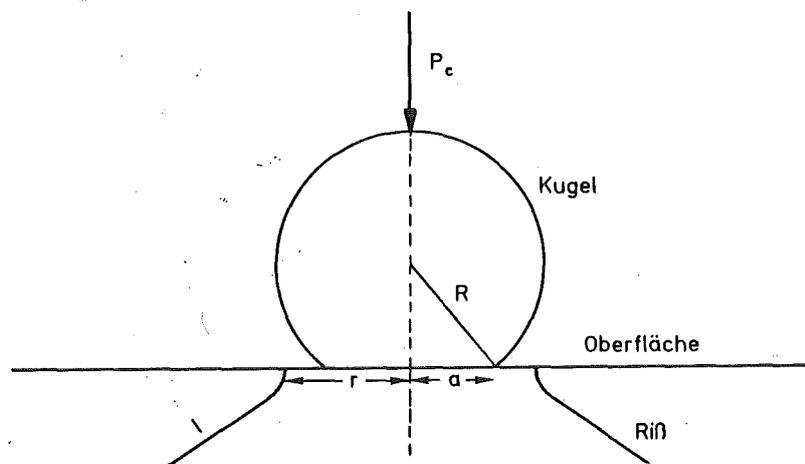


$$W = \frac{l}{\tan \alpha} \left| \frac{N}{mm} \right| \quad (1)$$

$$K_{IC} = 0,087 \sqrt{HV \cdot W} \left| \frac{MN}{m^{3/2}} \right| \quad (2)$$

$$K_{IC} = 0,092 \frac{P}{\frac{1}{4}L + \frac{1}{2}d} \left| \frac{MN}{m^{3/2}} \right| \quad (3)$$

a) Palmqvistmethode [138] (W = Rißwiderstand; K_{IC} = kritischer Spannungsintensitätsfaktor; HV = Vickershärte; L = Rißlängensumme; d = Diagonallänge des Vickersereindrucks).



$$\gamma = \frac{1,6 \cdot 10^{-4} P_c^2}{8E \cdot r^3} \quad (\text{nach [164]}) \quad (4a)$$

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{2\gamma \cdot E}{(1 - \nu^2)}} \left| \frac{MN}{m^{3/2}} \right| \quad (4b)$$

b) Hertz'sche Pressung [75] (γ = Oberflächenenergie; ν = Querkontraktion).

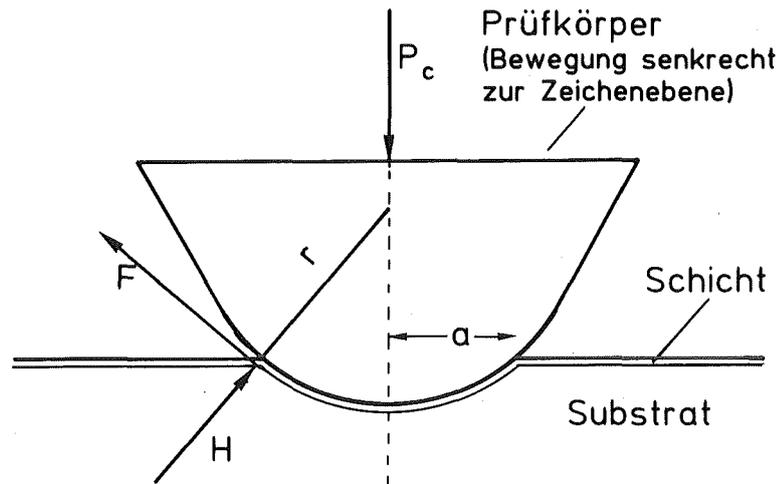
Abb. 6: Möglichkeiten der Zähigkeitsbestimmung kompakter Werkstoffe.

II.2.c Haftfestigkeit

Die Haftfestigkeit stellt eine grundlegende Eigenschaft für die Funktionsfähigkeit eines beschichteten Werkzeugs dar. Die Haftung muß ausreichen, um die Reibkräfte zwischen Werkstück und Werkzeug zu übertragen. Die höchsten Belastungen treten dabei auf der Freifläche auf, da auch nur dort Schichtabplatzungen aufgrund ungenügender Haftung beobachtet werden [17]. Auch können thermisch- oder wachstumsbedingte Eigenspannungen in der Schicht die Haftfestigkeit beeinflussen [139]. Für eine funktionsfähige Werkzeugbeschichtung sollte die Haftfestigkeit in der Größenordnung der Schichtfestigkeit liegen.

Eine Beurteilung der Haftung ist durch direkte und indirekte Meßmethoden möglich. Nach Perry et al. [77] eignen sich direkte Methoden für gut haftende Schichten nicht, da mit heute verfügbaren Klebstoffen eine maximale Zug- oder Scherbelastung von 70 Nmm^{-2} übertragen werden kann. Die gewünschte geringe Affinität der Schichtwerkstoffe zu Eisenbasiswerkstoffen ließen auch Versuche fehlschlagen, Stahlstempel zur Krafteinleitung an TiC-Schichten anzusetzen [78,79].

Bei den indirekten Methoden der Haftfestigkeitsbestimmung wird durch Verformung der beschichteten Oberfläche die zur Schichtablösung nötige Scherkraft in der Grenzfläche erzeugt. Die in der Literatur am häufigsten beschriebene Methode ist der sogenannte Scratch-Test [77]. Bei dem von Heavens [81] zur Prüfung von Metallfilmen auf Glas entwickelten Test wird diejenige Last bestimmt, bei der die Schicht durch einen über die Probenoberfläche gezogenen sphärischen Prüfkörper abgelöst wird. Das von Benjamin und Weaver [82] zur Berechnung der Haftfestigkeit F aus der Last P und der Substrathärte H vorgeschlagene analytische Modell (siehe Abb. 7, Gl. (5)) ist nicht allgemein gültig.



$$F = k \cdot \sqrt{\frac{P_c \cdot H}{\pi r^2}}, \text{ wenn } a \ll r \quad (5)$$

Abb. 7: Bestimmung der Haftfestigkeit F mit dem Scratch-Test nach [140].
 (P_c = kritische Prüfkraft; H = Substrathärte; r = Radius des Prüfkörpers; k = Korrekturfaktor).

Untersuchungen von Hintermann et al. [83] zeigen einen linearen Anstieg der kritischen Last P , also der zur Schichtablösung nötigen Belastung, mit steigender Substrathärte, während nach Gl. (5) unter Voraussetzung konstanter Haftfestigkeit die kritische Last hyperbolisch mit der Substrathärte abnehmen sollte. Auch nimmt die kritische Last für TiC- und TiN-Schichten mit steigender Schichtdicke zu, wobei die Abhängigkeit für weichere Substrate stärker ist. Nach Laugier [85] übt auch der Reibkoeffizient zwischen Schicht und Diamant einen Einfluß auf das Meßergebnis aus. Der Einfluß von Schichteigenschaften und Schichtgefüge ergibt sich aus der allgemeinen Beobachtung, daß TiN-Schichten höhere kritische Lasten aufweisen als TiC-Schichten [69,84], obwohl der höhere metallische Bindungsanteil des TiC einen günstigen Einfluß auf die Haftfestigkeit ausüben sollte [55]. Unterschiedliche Versagensarten bei Erreichen der kritischen Last, schuppiges Ausbrechen der Schicht (cohäsives Versagen), Schichtabplatzungen entlang der Grenzfläche (adhäsives Versagen) und Überschreiten der Belastungskapazität einer Schicht verlangen eine differenzierte Deutung des Meßergebnisses [141]. Nach Mukherjee et al. [142] ist die kritische Last nur ein Vergleichsmaßstab zwischen ähnlichen Schichten auf identischen Substraten. Insofern scheint die Darstellung und der Vergleich von Meßergebnissen aus der Literatur wenig sinnvoll.

Als weitere indirekte Methode der Haftfestigkeitsbestimmung wird in der Literatur der Eindrucktest genannt [80]. Bei diesem Test dient die Vergrößerung des bei zunehmender Last um einen Vickerseindruck abgelösten Schichtbereichs als Maß für die Haftfestigkeit. Wie beim Scratch-Test ergibt sich auch beim Eindrucktest nur ein Vergleichswert, der wiederum von den mechanischen Eigenschaften des Substrats und der Schicht abhängig ist. Aus der Literatur ist nicht ableitbar, ob mit dieser Methode die Festigkeit [80] oder die Zähigkeit [137] einer Grenzfläche bestimmt wird. Nach eigenen Untersuchungen reichen die von Sumomogi [80] angegebenen Prüfkraft von 20 - 100 N für gesputterte Al_2O_3 -Schichten auf Hartmetall bei gut haftenden metallischen Hartstoffschichten auf Hartmetall nicht für eine Schichtablösung aus.

11.2.d Eigenspannungen

Eigenspannungen in Schichten setzen sich aus einem thermischen und einem wachstumsbedingten Anteil zusammen. Die durch das Schichtwachstum entstehenden Spannungen sind von Herstellparametern und von stofflichen Parametern abhängig. In chemisch abgeschiedenen Schichten ergeben sich nur thermische Eigenspannungen, da die Schicht spannungsfrei aufwächst [87]. Die thermischen Eigenspannungen σ_{th} berechnen sich nach [88] zu:

$$\sigma_{th} = \frac{E_c}{1 - \nu_c} (\alpha_c - \alpha_s) (T_S - T_M) \quad (6)$$

E_c : E-Modul Schicht

ν_c : Querkontraktion Schicht

α_c, α_s : linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient Schicht, Substrat

T_S, T_M : Beschichtungs-, Meßtemperatur

In physikalisch abgeschiedenen Schichten setzt sich der Eigenspannungszustand aus einem thermischen und einem wachstumsbedingten Anteil zusammen. Beim Schichtwachstum können sowohl Druck- wie Zugeigenspannungen entstehen, die wertmäßig zwischen -7000 Nmm^{-2} [89] und der Zugfestigkeit des Schichtmaterials [87], also einigen 100 Nmm^{-2} liegen. Höhere Zugeigenspannungen werden durch Ribbildung in der Schicht abgebaut. Eine allgemein gültige Erklärung zur Ausbildung wachstumsbedingter Eigenspannungen findet sich in der Literatur nicht. Aus der Vielzahl möglicher Hypothesen [95] scheint für gesputterte Schichten die Entstehung von Druckeigenspannungen

durch den Beschuß der wachsenden Schicht mit energiereichen Partikeln, die wahrscheinlichste Erklärung [90,123]. Andere Autoren [115] sehen eher den Einbau von Argonatomen in das Gitter des Schichtmaterials als Ursache für Druckeigenspannungen. Zugeigenspannungen, die für aufgedampfte Schichten typisch sind, ergeben sich bei niedrigen Teilchenenergien [88]. Nach Hoffman [128] ist bei gesputterten Schichten weniger die Teilchenenergie als vielmehr der Winkel des Teilcheneinfalls für die Ausbildung von Zugeigenspannungen verantwortlich. Ein streifender Teilcheneinflall kann sich durch Teilchenstreuung im Plasma und auf Substratflächen, die nicht parallel zur Targetoberfläche liegen, ergeben. Nach Wu [127] besteht in zugspannungsbehafteten Schichten eine Proportionalität zwischen Eigenspannung und Anzahl der Korngrenzen, woraus der Schluß abgeleitet wird, daß das Korngrenzenvolumen maßgeblichen Einfluß auf die Ausbildung der Zugeigenspannungen hat.

Der Eigenspannungszustand einer Schicht kann das Verschleißverhalten sowie die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Nach Schulze [64] können hohe Druckeigenspannungen zu Schichtabplatzungen bei Zerspanungsoperationen führen. Hingegen sind Druckeigenspannungen wahrscheinlich für die in [25] dargestellte Erhöhung der Biegebruchfestigkeit von PVD-TiC-beschichteten Hartmetallen verantwortlich. Auch ist der positive Effekt von Druckeigenspannungen auf die Zähigkeit von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Schneidkeramik bekannt [21]. Es ist jedoch zu bedenken, daß bei üblichen Zerspanungstemperaturen eine Relaxation der Druckspannungen in gesputterten Schichten stattfinden kann. In der Literatur finden sich Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen Härte und Spannungszustand [126] sowie zwischen Spannungszustand und Haftfestigkeit [98], ohne daß direkte Korrelationen angegeben wurden. Für alle der beschriebenen Möglichkeiten der Zähigkeitsbeurteilung von Schichten muß der Eigenspannungszustand möglichst genau bekannt sein, um die stoffspezifischen Zähigkeitseigenschaften zu ermitteln. Aussagen, wie der Eigenspannungszustand bei der Reißzähigkeitsmessung zu berücksichtigen ist, finden sich in der Literatur nicht.

Die Bestimmung der Eigenspannungen kann durch mechanische oder röntgenographische Methode erfolgen [95]. Bei der röntgenographischen Spannungsermittlung mit dem $\sin^2\psi$ -Verfahren wird ein ebener Spannungszustand mit konstanten Hauptspannungen parallel zur Schicht angenommen [87]. Die Problematik der röntgenographischen Spannungsmessung liegt in der Bestim-

mung der röntgenographischen Elastizitätskonstanten der zur Spannungsmessung ausgewählten Gitterebenen [91] sowie möglicher Spannungsgradienten in der Schicht [89]. Die mechanische Spannungsermittlung erfolgt i.a. durch Beschichten von Metallfolien oder dünnen Glasscheiben, deren Durchbiegung mechanisch, interferometrisch oder kapazitiv gemessen werden kann. Eine Zusammenstellung aller für die mechanische Spannungsermittlung gebräuchlichen Formeln sowie Angaben zur Gültigkeit bezüglich Dimension der Substrate, unterschiedlicher E-Moduli von Schicht und Substrat sowie Dickenverhältnis von Schicht und Substrat finden sich bei Brenner et al. [143]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Eigenspannungen gesputterter Schichten mechanisch aus der Durchbiegung von Titanfolien bestimmt (siehe Kap. III.1.d).

II.3 Beschichtungsverfahren

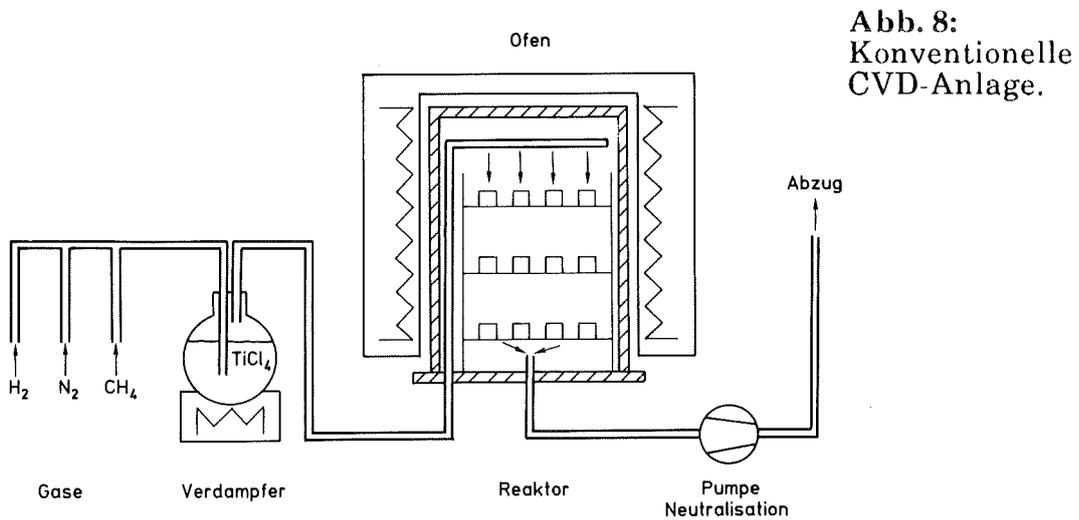
II.3.a Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Zu den chemischen Beschichtungsverfahren gehören alle Methoden der Schichtaufbringung, bei denen Gase im Rezipienten oder auf den Substraten zum Schichtwerkstoff reagieren. Anders als in der CVD-Übersicht von Yee [92] sollen Verfahren, bei denen Elemente des Schichtwerkstoffs atomar in die Gasphase überführt werden und dann spontan reagieren (z.B. reaktives Sputtern) nicht als CVD-Verfahren angesehen werden. Bei dem wichtigsten zur Herstellung von Hartstoffverbindungen aus der Gasphase angewandten Reaktionsmechanismus, der Chemosynthese, werden i.a. Halogenide mit Wasserstoff reduziert und mit der Nichtmetallkomponente zur Reaktion gebracht [144]. Tab. 6 zeigt die Reaktionsgleichungen einiger Hartstoffverbindungen. Phasenbildung und Abscheiderate sind neben der Temperatur auch vom Gasfluß und Konzentration abhängig. Typische Abscheideraten von $0,5 - 4 \mu\text{mh}^{-1}$ werden für TiC und TiN genannt [17]. Abb. 8 zeigt schematisch den Aufbau einer CVD-Anlage.

Eine Zwischenstellung bei physikalischer und chemischer Gasphasenabscheidung nimmt das Plasma-CVD ein. Durch die katalytische Wirkung des Plasmas einer Glimmentladung kann die Substrattemperatur im Vergleich zum konventionellen CVD gesenkt werden, bzw. bei gleichen Temperaturen höhere Ausbeuten erzielt werden. Rie et al. [107] berichten über die Abscheidung stöchiometrischer TiN-Schichten bei 600°C und Raten von $1 - 3 \mu\text{mh}^{-1}$.

Tab. 6: CVD-Reaktionen.

Hartstoff	Reaktion	Temperatur	Literatur
TiN	$\text{TiCl}_4 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{TiN} + 4\text{HCl}$	550 - 950 °C	93
TiC	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{TiC} + 4\text{HCl}$	800 - 1000 °C	93
Al ₂ O ₃	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + 6\text{HCl}$	> 800 °C	19
TiB ₂	$\text{TiCl}_4 + 2\text{BCl}_3 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{TiB}_2 + 10\text{HCl}$	800 - 1050 °C	41



II.3.b Physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD)

Eine Unterscheidung der PVD-Prozesse, wie Ionplating, aktivierte reaktive Verdampfung (ARE), Sputtern, Bias-Sputtern usw. ist durch eine Gliederung des Beschichtungsprozesses in drei Verfahrensschritte möglich [94]:

- Überführung der Elemente in die Gasphase
- Transport zum Substrat (Aktivierung)
- Aufwachsen der Schicht

Verdampfen und Sputtern sind die alternativen Möglichkeiten einen Feststoff in den gasförmigen Zustand zu überführen. Beim Sputtern werden Ionen gegen eine Kathode (Target) beschleunigt, wobei durch Energieübertrag und Rückstoß der Targetatome Stoßkaskaden ausgelöst werden, bei denen die Bindungen von Oberflächenatomen gelöst werden können [96]. Die Erzeugung der Ionen erfolgt i.a. in einer Glimmentladung. Die Unterschiede zwischen Sputtern und Verdampfen liegen in der Energie, mit der sich die Teilchen von der Quelle wegbewegen und in der Rate des in die Gasphase überführten Materials. Die Teilchenenergie beim Sputtern (einige eV) ist etwa um ein bis zwei Größenordnungen höher als bei Verdampfung [95]. Die Verdampfungsraten sind stark material- und temperaturabhängig, i.a. aber deutlich höher als Sputterraten. Die Sputterausbeute, also die Zahl der pro einfallendem Ion abgesputterten Targetatome, unterscheidet sich bei verschiedenen Elementen nur um ein Größenordnung (0,2 - 2) [97].

Struktur und chemische Zusammensetzung kann beim Aufwachsen einer Schicht durch einen Ionenbeschuß beeinflußt werden. Hierbei werden ungenügend gebundene Schichtatome und adsorbierte Verunreinigungen nach der Kondensation wieder abgestäubt. Abb. 9 zeigt die vier elementaren PVD-Prozesse, die sich aus den alternativen Möglichkeiten der Überführung von Elementen in die Gasphase und dem Aufwachsen der Schicht kombinieren lassen.

Alle PVD-Prozesse können in inerte oder reaktiver Atmosphäre ablaufen. Reaktionen laufen bevorzugt auf der Substratoberfläche und nicht in der Rezipientenatmosphäre ab, da die zur Ableitung der Reaktionswärme nötigen Dreierstöße unwahrscheinlich sind [95]. Ohne katalytische Wirkung, z.B. eines Plasmas, ist die Darstellung stöchiometrischer Verbindungen bei reakt-

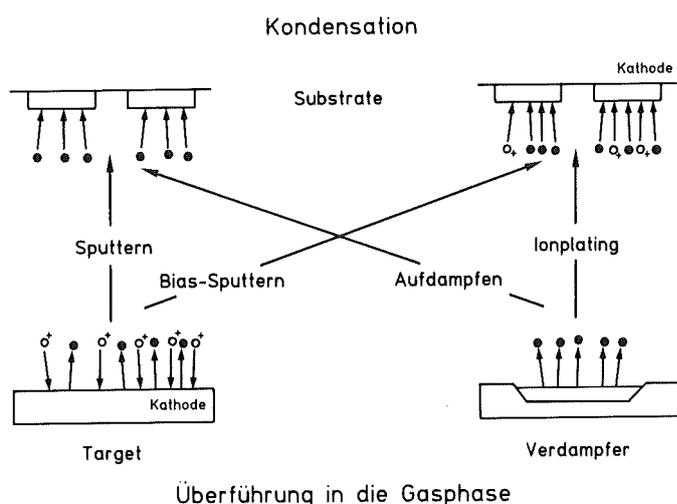


Abb. 9:
Schematische Darstellung der PVD-Prozesse.

tiver Abscheidung problematisch, da eine thermische Aktivierung bei physikalischer Abscheidung im allgemeinen nicht vorhanden ist. König et al. [20] stellten fest, daß bei Verdampfung von Titan in einer Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre nur etwa 20 At.% Stickstoff in die Schicht eingebaut werden. Beim Sputtern ist prozeßbedingt ein Plasma vorhanden und die Stöchiometrie der abzuscheidenden Verbindung ist nur vom Reaktivgasangebot abhängig [122]. Bei aktivierter reaktiver Verdampfung (ARE) wird zwischen Verdampfer und einer Hilfsanode ein Plasma gezündet [99], beim Ionplating zwischen Verdampfer und den Substraten.

Die direkte Abscheidung von Verbindungen, also in inerte Rezipientenatmosphäre, ist durch Verdampfen nur mit Verbindungen möglich, die unzerlegt verdampfen. Diese Begrenzung gilt für direktes Sputtern nicht. Verschiebungen in der chemischen Zusammensetzung zwischen Target und Schicht sind unter nicht stationären Bedingungen durch "preferential sputtering", also dem bevorzugten Absputtern einer Komponente möglich [95].

Im weiteren soll zur Herstellung von Schichten mit vielen Phasengrenzen das direkte Sputtern mit Magnetronkathoden angewandt werden. Im Gegensatz zum Diodensputtern, wo die Substrate als Anode geschaltet sind, findet beim Magnetronsputtern eine elektrische und thermische Trennung zwischen Sputterprozeß und Kondensation statt. Abb. 10 zeigt den Aufbau einer Magnetronkathode. Durch Wechselwirkung mit dem aufeinander senkrecht stehenden elektrischen und magnetischen Feld werden die Elektronen auf eine kreisförmige Bahn auf der Targetoberfläche gezwungen. Im Bereich des Erosions-

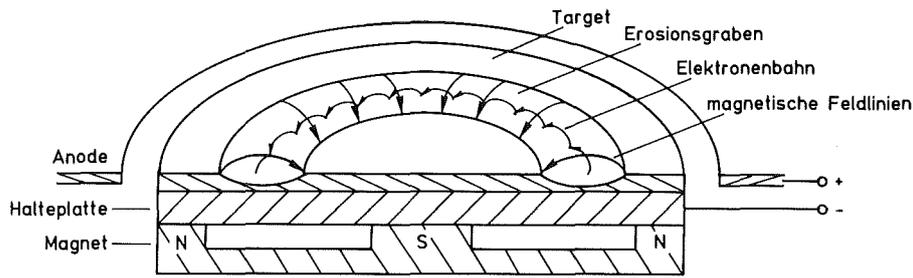


Abb. 10:
Magnetron-
kathode.

grabens (nur dort wird das Target abgetragen) herrscht eine hohe Plasmadichte, eine hohe Ionisation des Sputtergases und somit eine hohe Sputterrate. Mit $0,1 - 1 \mu\text{min}^{-1}$ sind die für Magnetronspultern typischen Beschichtungsraten deutlich höher als beim Diodensputtern. Auch ist die thermische Belastung der Substrate geringer, da Elektronen nicht wie beim Diodensputtern gegen die Substrate beschleunigt werden, sondern über das um die Kathode liegende Anodenblech abfließen. Energetisch betrachtet ist Sputtern jedoch ein ineffizienter Prozeß, da 95 % der Ionenenergie in Wärme umgewandelt wird [101].

Gesputterte Teilchen sind bei typischen Beschleunigungsspannungen der Ionen von 300 bis 600 V nach Maissel et al. [101] zu 95 % - 99 % atomar und ungeladen. Geladene Teilchen können nur als Anion die Targetoberfläche verlassen. Cluster, also Gitterfragmente aus mehreren Atomen werden beim Sputtern nur mit Ionenenergien von einigen keV beobachtet.

II.4 Einfluß der Herstellparameter auf die Eigenschaften gesputterter Schichten

Gesputterte Hartstoffschichten werden allgemein reaktiv, also durch Absputtern eines Metalltargets in einem Gemisch aus inertem und reaktivem Gas, abgeschieden. Die Darstellung von Schichten mit vielen Phasengrenzen soll durch direktes Sputtern erfolgen (siehe Kap. III). Die beim direkten Abscheiden von Hartstoffschichten benötigten Hartstofftargets sind gegenüber Metalltargets in der Herstellung aufwendiger und weisen für gewisse Anforderungen (Elektronik) oft nicht die gewünschte Reinheit auf. Auch begrenzt die Temperaturwechselbeständigkeit spröder Targetmaterialien die maximal an das Target angelegte Leistung ($10 - 20 \text{ Wcm}^{-2}$) und somit die Sputterrate. Günstiger verhalten sich Hartstofftargets hinsichtlich Änderungen der Stöchiometrie über die Ausdehnung der Kathode, die bei großen Targets im reaktiven Betrieb nur mit spezieller Gaszuführung auszuschließen sind.

Wegen der geringen Verbreitung der direkten Abscheidung von Hartstoffen finden sich in der Literatur nur einige Hinweise zum Diodensputtern von TiC [105]. Aussagen zu günstigen Prozeßparametern beim direkten Sputtern von TiC, TiN und TiB₂ bei Anwendung von Magnetronkathoden finden sich nicht. Der Einfluß der Prozeßparameter Reaktivgasanteil und Biaspotential auf Eigenschaften und Gefüge von reaktiv gesputterten TiC- und TiN-Schichten ist in [48] und [122] beschrieben. Im weiteren sollen unabhängig von den Beschichtungsverfahren die Wirkung der Prozeßparameter Substrattemperatur, Sputterleistung und Argondruck auf Schichteigenschaften und Gefüge beschrieben werden.

Die Struktur und somit die Eigenschaften von Sputterschichten sind durch Rezipientendruck und Substrattemperatur beschreibbar. Die beim Magnetron-sputtern von Metallen von Thornton [102] gefundenen Zusammenhänge sind in Abb. 11 wiedergegeben. Die kontrollierenden Phänomene der Zonenbildung

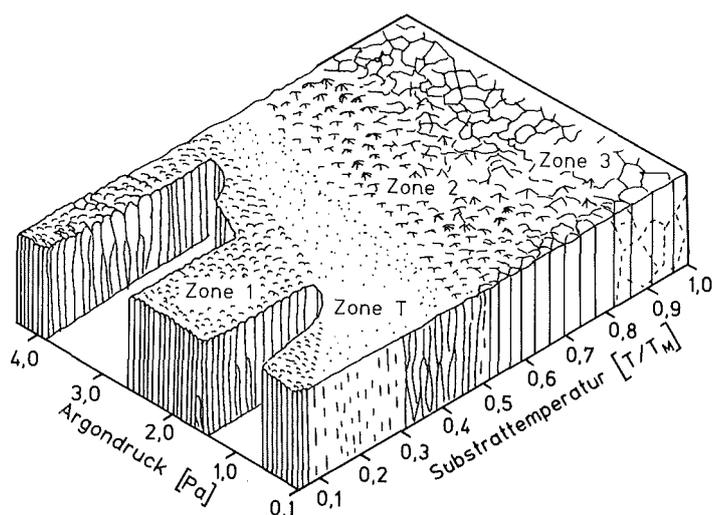


Abb. 11:
"Thorntondiagramm"
(nach [102]).

sind Abschattungseffekte bei Zone 1, Oberflächendiffusion bei Zone 2 und Volumendiffusion bei Zone 3. Schichtgefüge der Zone 1, bestehend aus Stengelkristallen mit zum Teil offenen Korngrenzen, ergeben sich bei hohem Argondruck, schrägem Teilcheneinfall und rauher Substratoberfläche. Wird die Substrattemperatur so weit erhöht, daß die Abschattungseffekte durch Oberflächendiffusion der adsorbierten Atome kompensiert werden, entsteht ein Schichtgefüge der Zone 2. Homologe Substrattemperaturen (bzgl. Schichtmaterial) größer 0,8 bewirken bei zunehmender Volumendiffusion eine Rekristallisation der Schicht (Zone 3). Zwischen Zone 1 und Zone 2 entsteht bei niedrigem Argondruck bzw. einer homologen Substrattemperatur von 0,3 bis 0,5 ein dichtes Schichtgefüge mit geringer Kristallitgröße (Zone T). Günstige me

mechanische Eigenschaften sind von Schichten mit einem Gefüge der Zone T zu erwarten [102]. Nach Jehn et al. [103] sind beim reaktiven Sputtern von TiN schon bei einer homologen Temperatur von 0,2 dichte Schichten möglich und es ist zu fragen, ob für die Bestimmung der homologen Temperatur der Schmelzpunkt des TiN (3223 K) oder des Titans (1941 K) herangezogen werden muß.

Zwischen Substrattemperatur und Schichthärte finden Münz et al. [104] bei TiN einen Zusammenhang der Form $HV = - 880 + 665 \ln T_s$ (T_s in °C). Bosch [48] kann hingegen im Temperaturbereich 450 - 630 °C keinen signifikanten Einfluß der Substrattemperatur auf die Schichthärte feststellen. Jehn [62] beobachtet einen Härteanstieg bei reaktivem Sputtern von TiN und HfN bei Verringerung des Totaldrucks und führt dies auf Änderungen der Schichtstruktur zurück.

Niedriger Argondruck und hohe Substrattemperaturen haben auch auf die Haftfestigkeit einen positiven Einfluß. Pan et al. [105] stellen beim direkten Diodensputtern von Titancarbid eine Verdopplung der kritischen Last bei Reduzierung des Argondrucks von 4 auf 2 Pa fest. Nach Jehn et al. [103] bewirkt eine Änderung der Substrattemperatur 25 auf 500 °C beim reaktiven Magnetronsputtern von TiN eine deutliche Verbesserung der Haftfestigkeit. Bei niedrigen Totaldrücken (0,68 Pa) ist der Effekt der Substrattemperatur größer als bei hohen Drücken (1,7 Pa).

Die Eigenspannungen in physikalisch abgeschiedenen Schichten werden nach Bosch [48] besonders stark von der Leistung bzw. Sputterratenrate beeinflusst. Druckspannungen von - 365 N/mm² beim reaktiven Bias-Sputtern von TiN werden durch Erhöhung der Leistung zu Null reduziert, da die Zahl der auf die Schichtoberfläche auftreffenden Argonionen im Verhältnis zu den Schichtatomen abnimmt. Demarne et al. [106] finden eine starke Abhängigkeit zwischen Druckeigenspannungen und Bias-Potential. Untersuchungen von Hoffman et al. [90] über magnetrongesputterte Metallschichten (Al, V, Zr, Nb, W) zeigen, daß bei niedrigem Argondruck (0,1 Pa) Druckspannungen, bei hohem Argondruck (1 Pa) Zugspannungen in den Schichten vorliegen.

Aussagen zur Abhängigkeit zwischen dem Zähigkeitsverhalten von Schichten und den Herstellparametern finden sich in der Literatur nicht.

III. Herstellung und Untersuchung von neuartigen speziellen Sputterschichten

III.1 Experimentelles

III.1.a Schichtherstellung

- Schichten mit vielen Phasengrenzen

Die Darstellung von Schichten mit vielen Phasengrenzen kann durch simultanes und sequentielles Sputtern erfolgen. In Abb. 12 sind die beiden Methoden am Beispiel der Phasen TiC und TiB₂ dargestellt. Schichten mit vielen Phasengrenzen, die eine Phasenverteilung im Nanometerbereich aufweisen, sollen als nanodisperse Schichten bezeichnet werden. Beim sequentiellen Sputtern

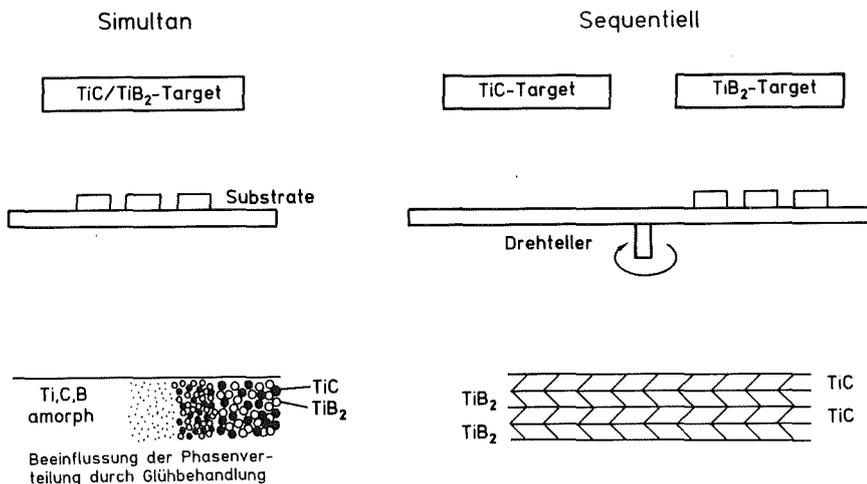


Abb. 12: Herstellung nanodisperser Schichten.

wird mit mindestens zwei Targets gesputtert, unter denen die Substrate auf einem Drehteller bewegt werden. Über die Haltezeiten der Substrate unter den Kathoden kann die Dicke der homogenen Schichtbereiche und die Anzahl der Phasenübergänge eingestellt werden. Neben der dargestellten Kombination TiC-TiB₂ wurden sequentielle TiB₂-TiN- und TiC-TiN-Schichten mit 10, 100, 250, 500 und 1000 Einzellagen hergestellt. Beim simultanen Sputtern, bei dem ein mehrphasiges Target abgesputtert wird, entsteht eine amorphe Hartstoffschicht. Bei der Kristallisation einer simultan gesputterten Schicht bildet sich ein mehrphasiges Schichtgefüge mit einer hohen Zahl von Phasengrenzen. Der Einfluß von Glühbehandlungen auf den Aufbau, die Eigenschaften und das Verschleißverhalten von simultanen Schichten wurde in der vorliegenden

Arbeit nicht untersucht. Untersucht wurden bislang nur simultane TiC/TiB₂-Schichten im amorphen Zustand.

- **Targets**

In Tab. 7 sind die sputtertechnisch relevanten Eigenschaften der für die Herstellung einlagiger und nanodisperser Schichten angewandeten Targets aufgeführt. Für einlagige und sequentielle Schichten standen Targets mit 150 mm Ø zur Verfügung, während das für die simultanen Schichten benötigte, selbst hergestellte zweiphasige TiC/TiB₂-Target nur mit einem Durchmesser von 75 mm gefertigt werden konnte.

Tab. 7: Eigenschaften der Hartstofftargets

	TiC	TiN	TiB ₂	TiC/TiB ₂
Herstellung	heißgepreßt	heißgepreßt	heißgepreßt	heißgepreßt
Dichte	79 %	70 - 73 %	> 95 %	> 99,5 %
Durchmesser	150 mm	150 mm	150 mm	75 mm
Reinheit	> 99,5 ¹⁾	> 99,5 ¹⁾	> 99,7 ²⁾	> 98 %
molare Zusammensetzung (ohne Verunreinigungen)	51,7 % Ti 48,3 % C	50,6 % Ti 49,4 % N	33,9 % Ti 66,1 % B	50 % TiC 50 % TiB ₂

¹⁾ Herstellerangabe Leybold-Heraus

²⁾ Herstellerangabe Elektroschmelzwerk Kempten

- **Abscheideparameter**

Die Prozeßparameter Argondruck und die an das Target angelegte elektrische Leistung wurden bei einlagigen und simultanen Schichten variiert (siehe Tab. 8). Die untere Grenze für den Argondruck ergibt sich aus Plasmainstabilitäten, die bei dem 75 mm großen Target aufgrund des schwächeren Magnet-systems schon bei 0,2 Pa auftraten. Nach oben sind Argondruck und Leistung durch einsetzende Spannungsüberschläge begrenzt. Auch sind 10 Wcm⁻² spezifische Leistung für spröde Targetmaterialien als Obergrenze anzusehen, die

bei TiN schon mit $8,5 \text{ Wcm}^{-2}$ überschritten ist. Das Target wies nach Versuchen mit einer Sputterleistung von 1500 W Risse auf. Tab. 9 zeigt die im

Tab. 8: Variation der Prozeßparameter bei einlagigen und simultanen Schichten.

Einlagenschichten TiC, TiN, TiB₂	
Argondruck	0,08; 0,2; 0,4; 0,8; 2,0 Pa
Leistung	500; 1000; 1500 W DC
spez. Leistung	2,8; 5,6; 8,5 Wcm^{-2}
simultane TiC/TiB₂-Schichten	
Argondruck	0,2; 0,4; 0,8; 2,0 Pa
Leistung	270; 500; 750 W DC
spez. Leistung	6,1; 11; 16,9 Wcm^{-2}

Tab. 9: Sputterraten einphasiger Materialien.

Targetmaterial	Sputterrate bei spez. Leistung von $5,6 \text{ Wcm}^{-2}$ DC
TiN	$7,2 \mu\text{mh}^{-1}$
TiC	$6,6 \mu\text{mh}^{-1}$
TiB ₂	$5,8 \mu\text{mh}^{-1}$

Zentrum der Kathoden gemessenen Abscheideraten einphasiger Materialien bei einer Leistung von 1000 W. Die angegebenen Daten gelten für neue Targets und fallen über die Lebensdauer des Targets um bis zu 30 % ab. Die Raten sind proportional der angelegten Leistung und nur geringfügig abhängig vom Argondruck. Zur Erzielung vergleichbarer Sputterraten bei simultanen Schichten mußte die spezifische Leistung für das 75 mm große Target etwa verdoppelt werden. Aus der hohen Flächenleistung ergaben sich aufgrund der günstigen mechanischen Eigenschaften dieses Targetmaterials [4] keine Schwierigkeiten. Durch Versuche mit einem 75 mm großen TiC-Target konnte gezeigt werden, daß die geringe Sputterrate im Vergleich zu einphasigen, größeren Targets keine spezielle Eigenschaft des zweiphasigen

Materials ist, sondern nur von der Geometrie des Targets und des Magneten abhängt.

Sequentielle Schichten wurden in den Kombinationen TiC-TiB₂, TiB₂-TiN und TiC-TiN abgeschieden. Die erstgenannte Phase bildet jeweils die erste Lage auf dem Substrat. In Tab. 10 sind für sequentielle Schichten mit einer Gesamtschichtdicke von 5 µm die rechnerische Dicke der Einzellagen in nm und in der Anzahl der aufgewachsenen Elementarzellen (a₀ ~ 500 pm) angegeben. Als Prozeßparameter für die Abscheidung sequentieller Schichten wurden nach den Erfahrungen mit Einlagenschichten und um die Vergleichbarkeit zu simultanen Schichten zu gewährleisten 0,2 Pa Argondruck und eine Leistung von 1000 W DC gewählt. Alle Schichten wurden mit einer Dicke von 5 µm ± 0,5 µm hergestellt.

Tab. 10: Sequentielle Schichten aus dem System TiC-TiB₂-TiN.

Systeme	Anzahl Lagen	Dicke einer Lage in nm	Dicke einer Lage in Elementarzellen
TiC-TiB ₂	10	500	1000
	100	50	100
TiB ₂ -TiN	250	20	40
TiC-TiN	500	10	20
	1000	5	10

● Sputteranlage

Zur Schichtherstellung stand ein modifiziertes Laborsystem (Z 550, Leybold-Heraeus) zur Verfügung. Abb. 13 zeigt den schematischen Aufbau. Das Pumpsystem aus Drehschieber- und Turbomolekularpumpe (Saugvermögen 450 ls⁻¹) ermöglichte ein Endvakuum besser 0,2·10⁻⁴ Pa. Bei Erreichen dieses Druckes wurde mit den Versuchen begonnen. Während der Beschichtung war das Pumpsystem auf ca. 10 % seiner maximalen Leistung gedrosselt. Das Sputterätzen vor der eigentlichen Beschichtung wurde mit Hochfrequenz ausgeführt, das Absputtern der Hartstofftargets erfolgte mit Gleichspannung. Die Substrate waren während der Beschichtung geerdet. Die apparative Möglichkeit des Hochfrequenzzerstäubens (siehe Abb. 13) ist für metallische Hartstoffe nicht notwendig und bringt nach eigenen Erfahrungen hinsichtlich Sputterrate und Schichtqualität bei den eingesetzten Targets eher Nachteile. Der Abstand

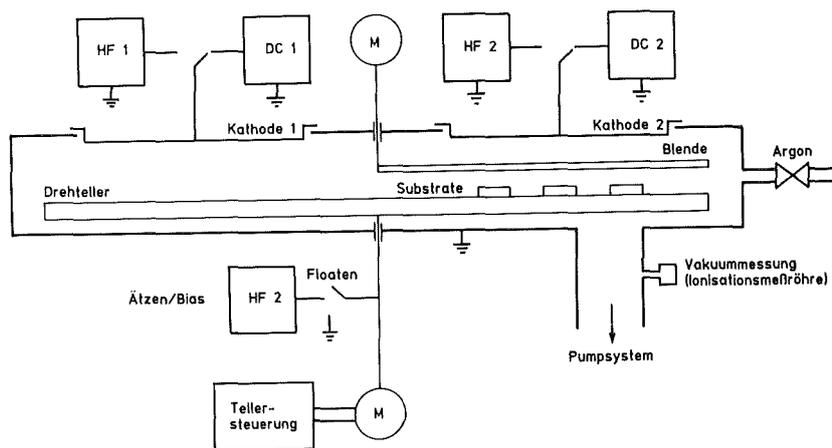


Abb. 13:
Schematischer Aufbau der Sputteranlage.

Target-Substrat betrug 55 mm. Eine spezielle Tellersteuerung ermöglichte Haltezeiten des Drehtellers von 1 bis 600 Sekunden unter den Kathoden.

III.1.b Substrate und Substratvorbereitung

Als Substratmaterial wurde Hartmetall ausgewählt, um Vergleiche zu kommerziellen, nach dem CVD-Verfahren beschichteten Hartmetallen, zu ermöglichen. Entsprechend dem Untersuchungsziel wurden vier unterschiedliche Hartmetallqualitäten beschichtet. Die chemische Zusammensetzung der Substrate ist in Tab. 11 wiedergegeben. Das reine WC/Co-Hartmetall H1 diente als Substrat für röntgenographische Untersuchungen um Koinzidenzen zwischen Linien des TiC der Schicht mit denen des (Ti,Ta)C-Mischkarbids auszuschließen. Zur Messung der Eigenschaften Härte, Haftfestigkeit und Reißwiderstand wurden Schichten auf H2-Substrate abgeschieden. Wichtig für die Anwendung des Palmqvistverfahrens ist, daß auch das unbeschichtete Substrat bei entsprechender Belastung Risse aufweist. Für die Drehversuche wurde ein Hartmetall (H3) der Zerspanungsgruppe M15, für den Leistendrehtest der Zerspanungsgruppe P20 - P30 (H4) ausgewählt. Alle Schneidplättchen hatten die Geometrie SNUN 120408.

Die Substrate H1 und H2 wurden vor dem Beschichten folgendermaßen metallographisch poliert:

- Vorschleifen auf 20 µm Diamantscheibe
- Läppen auf "Petrodisc"-Scheiben mit 7 µm und 1 µm Diamantpaste
- Polieren auf hartem Tuch mit 1 µm Diamantpaste

Tab. 11: Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften der Substrate.

a) Chemische Zusammensetzung nach Brooks [32].

Substrat	Gew.% WC	Gew.% Co	Gew.% (Ti,Ta,Nb)C
H1	94	6	0
H2	85,5	6	8,5
H3	81	7	12
H4	70	10	20

b) Eigenschaften nach Preikschat [135].

Substrat	Härte HV10	Rißwider- stand Nmm ⁻²	K _{IC} (3-Punkt- Biegeversuch) MNm ^{2/3}
H1	1650	714	13,9 ± 1,2
H2	1800	432	10,0 ± 0,4
H3	1650	806	13,1 ± 0,7
H4	1450	1123	14,5 ± 0,4

Dieses Verfahren wurde auch bei allen metallographischen Schliffen von Schichten angewandt, da nur dieses Verfahren eine randscharfe Politur ermöglicht. Für die Zerspanungsversuche wurden die Substrate H3 und H4 kurz auf ein Poliertuch (1 µm Diamantpaste) gehalten, um oberflächliche nicht-metallische Kontamination zu entfernen. Desweiteren wurden die Substrate in Wasser abgewaschen und einer 15-minütigen Ultraschallbehandlung in Aceton unterworfen.

Direkt vor dem Beschichten schloß sich als letzter Reinigungsschritt in der Sputteranlage ein 20-minütiges Ionenätzen bei einer Leistungsdichte von 0,5 Wcm⁻² an. Nach Erfahrungen von Bosch [48] ist unter diesen Bedingungen ein partielles Überätzen von Gefügebestandteilen im Hartmetall ausgeschlossen. Der Argondruck beim Ätzen wurde mit 0,4 Pa so eingestellt, daß der Abstand Probe-Rezipientenwand in der Größenordnung der mittleren freien Wellenlänge der abgestäubten Teilchen und der Argonionen liegt. Andernfalls kann

nach Moesta [108] ein erheblicher Teil der abgetragenen Materie auf die zu reinigende Oberfläche zurückdiffundieren. Zwischen dem Ionenätzen und dem Beschichtungsprozeß wurde ca. eine Minute auf eine Blende gesputtert, um die Targetoberfläche von Kontamination zu reinigen.

III.1.c Untersuchungen zum Schichtaufbau

● Röntgenographische Untersuchungen

Die Bestimmung der abgeschiedenen Phasen, der Aufwachstexturen und der Gitterkonstanten erfolgte in einem Diffraktometer (Seiffert PAD II) mit Cu-Strahlung und nachgeschaltetem Monochromator. Die Eichung des Diffraktometers wurde mit Si-Pulver vorgenommen.

Die Quantifizierung der Wachstumstexturen in TiC- und TiN-Schichten erfolgte nach der von Skelton et al. [111] vorgeschlagenen Formel:

$$f = \frac{R_m - R_c}{1 + R_m} \quad (7)$$

f = Texturparameter

R_m = Intensitätsverhältnis zwischen (111)- und (200)-Peak in der Schicht

R_c = entsprechendes Verhältnis bei statistischer Orientierung der Kristallite

Bei statistischer Verteilung der (111)- und (200)-Ebenen nimmt der Texturparameter den Wert 0 an, bei (111)-Orientierung + 1 und bei (200)-Orientierung - 1. Der R_c -Wert wurde für TiC zu 0,53 und für TiN zu 0,57 an einer Pulverprobe bestimmt. Auf eine Korrektur der Peakintensitäten wurde wegen des geringen Winkelabstandes der Reflexe verzichtet.

● Oberflächenanalytische Untersuchungen

Die Bestimmung der Stöchiometrie und des Sauerstoffgehalts einlagiger Schichten erfolgte mit Augerelektronenspektroskopie (PHI 5545). Durch Vergleich der Schichtspektren mit Spektren heißgepreßter Standards ist eine halbquantitative chemische Analyse von Schichten möglich. Zur Kontrolle

dieser Ergebnisse wurden Schichten ausgewählter Parameterkombinationen auf Kupferfolien (Dicke 0,1 mm) abgeschieden und naßchemisch analysiert.

Die Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung der Phasengrenzen sequentieller Schichten erfolgte in einem hochauflösenden Auger-System (PHI 600) durch Aufnahme von Tiefenprofilen. Abgesputtert wurde mit einem 1 keV Argonionenstrahl unter einem Winkel von 45° zur Oberfläche.

- **Elektronenmikroskopische Untersuchungen**

Die Schichtgefüge wurden an rastermikroskopischen Aufnahmen (JSM-840) von Bruchflächen analysiert. Beschichtete Hartmetalle (H1) wurden von der Unterseite angesägt und von der Schichtseite gebrochen. Aufgrund des großen Unterschiedes der Atommassen von Wolfram und Titan wurden die Bruchflächen zur Kontrastabschwächung mit Gold besputtert.

PVD-Schichten, auf 20 nm dicke Kohlenstoff-Filme (Polaron) abgeschieden, konnten direkt durchstrahlungsmikroskopisch untersucht werden (Hitachi 700H). Aus CVD-beschichteten Hartmetallen wurden Scheiben von 3 mm Durchmesser und ca. 200 µm Dicke herausgearbeitet. Diese wurden mechanisch auf ca. 60 µm geschliffen und durch Ionenätzen (6 kV, 11° Strahlwinkel zur Oberfläche) auf eine durchstrahlbare Dicke gebracht.

III.1.d Bestimmung der Schichteigenschaften

- **Härte**

Die angegebenen Härtewerte stellen Mittelwerte aus fünf Eindrücken bei einer Belastung von 0,49 N (HV 0,05) dar. Das Ausmessen der Eindrücke erfolgte unter 1200x Vergrößerung, wobei die Auswertbarkeit durch Differentialinterferenzkontrast verbessert wurde (Zeiss Mikrohärteprüfer MHP). Die im Okular eingblendeten Meßstriche wurden an zwei Eindrückkanten innen angelegt und mit den beiden anderen Kanten zur Deckung gebracht. Diese Einstellung wurde an einem Eichstandard überprüft.

- Rißwiderstand, Hertz'sche Pressung

Zur Bestimmung des Rißwiderstandes nach dem Palmqvistkonzept wurden in beschichtete H2-Substrate Vickersseindrücke mit 30, 50 und 100 N Belastung eingebracht (Zwick Härteprüfer). Die Palmqvistrisse wurden lichtmikroskopisch unter 500facher Vergrößerung ausgemessen (Leitz Metalloplan). Eine detaillierte Beschreibung der Meßmethodik findet sich in [58]. Bei allen Proben mit auswertbaren Rissen ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen Prüfkraft und Rißlängensumme. Der Rißwiderstand W in Nmm^{-1} errechnet sich als Kehrwert der Steigung der Prüfkraft-Rißlängen-Geraden.

Zur Bestimmung des Zähigkeitsverhaltens bei Hertz'scher Pressung wurden beschichtete H2-Hartmetalle mit einem Rockwelldiamanten belastet. Die Forderung eines sphärischen Prüfkörpers ist erfüllt, wenn die Eindrücke kleiner als der Radius des Diamanten sind ($200 \mu\text{m}$). Die Belastung wurde von Eindruck zu Eindruck um 5 N erhöht, wobei diejenige Last mikroskopisch bestimmt wurde, bei der sich gerade noch kein vollständiger kreisförmiger Oberflächenriß gebildet hat.

- Haftfestigkeitsbeurteilung

Zur Haftfestigkeitsbeurteilung stand ein automatischer Scratch-Tester (Revetest des LSRH) zur Verfügung. Eine Normung der Meßparameter zu diesem Test existiert nicht. Als Prüfkörper diente ein Rockwelldiamant ($0,2 \text{ mm}$ Spitzenradius, 120° Kegelwinkel) der mit 10 mmmin^{-1} über die Probe gezogen wurde. Die Last wurde dabei kontinuierlich mit 150 Nmin^{-1} bis zum Schichtversagen erhöht. Das Schichtversagen wurde durch Aufnahme der akustischen Emission bestimmt. Die Scratch-Spuren wurden sowohl von der Oberfläche als auch an Schlifflinien senkrecht zur Scratch-Richtung untersucht.

- Eigenspannungen

Die Eigenspannungen gespütteter Schichten wurden aus der Durchbiegung beschichteter Titanfolien bestimmt. Es gilt der Zusammenhang [88]:

$$\sigma = \frac{\delta \cdot E_s \cdot D^2}{3(1 - \nu_s) \cdot (l/2)^2 \cdot d} \quad (8)$$

- δ = Auslenkung in der Folienmitte
- E_s = E-Modul Substrat ($E_{Ti} = 110000 \text{ Nmm}^{-2}$)
- D = Dicke der Folie
- ν_s = Querkontraktion Substrat ($\nu_{Ti} = 0,33$)
- l = Länge der Folie
- d = Schichtdicke

Das Vorzeichen der Spannung ergibt sich bei konkaver Biegung zu -, bei konvexer zu +. Nach Wilcock et al. [109] ist Gl. 8 anwendbar wenn gilt:

- $\delta \gg D$
- $D \gg d$
- $E_s \approx E$ -Modul Schicht
- Substratbreite $< l/2$

Weist die Schicht einen höheren E-Modul auf als das Substrat, muß die nach Gl. (8) errechnete Spannung folgendermaßen korrigiert werden [110]:

$$\sigma' = \sigma \left| 1 + \frac{E_c}{E_s} \cdot \frac{d}{D} \right| \quad (9)$$

E_c = E-Modul Schicht

Die Dimension der Titansubstrate betrug 50 mm x 10 mm x 0,1 mm (Länge x Breite x Dicke). Bei Schichtdicken von 0,5 - 0,7 μm ergaben sich mit einer Tiefenmeßschraube meßbare Durchbiegungen. Die in [109] gestellten Forderungen hinsichtlich Probendicke, Schichtdicke und Auslenkung der beschichteten Probe sind somit erfüllt. Auf eine Korrektur der berechneten Spannungen nach Gl. (9) wurde aus Unkenntnis des genauen E-Moduls der Schichten verzichtet. Auch beträgt der Fehler bei einem d/D -Verhältnis von 0,007 und eine E_c/E_s -Verhältnis von 3 nur 6 %. Vor dem Beschichten wurden die Titansubstrate 2 Stunden bei 700 °C im Vakuum spannungsfrei gegläht.

Zur Kontrolle der mechanisch ermittelten Eigenspannungswerte werden an ausgewählten Schichten (H1-Substrat) eine röntgenographische Spannungsermittlung nach der $\sin^2\psi$ -Methode durchgeführt [145]. Die Bestimmung der röntgenographischen Elastizitätskonstanten der vermessenen Gitterebenen

erfolgte durch Lastspannungsmessungen an beschichteten Aluminium-Proben. Für Details sei auf [145] verwiesen.

III.1.e Verschleißverhalten

Schneidhaltigkeitsuntersuchungen wurden an einem weichgeglühten Stahl Ck45N im glatten und unterbrochenen Schnitt durchgeführt. Tab. 12 zeigt die chemische Zusammensetzung des zerspannten Stahls. Die Schnittbedingungen

Tab. 12: Chemische Zusammensetzung des zerspannten Stahles (in Gew.%), Herstellerangaben Klöckner Werke AG.

C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	Ni
0,44	0,24	0,58	0,014	0,028	0,033	0,13	0,03	0,05

sind in Tab. 13 aufgeführt. Für die Versuche mit unterbrochenem Schnitt wurde der von Fabry [46] vorgeschlagene Leistendrehtest angewandt. Abb. 14 zeigt einen Querschnitt des Werkstücks. Das Leistenmaterial stammte aus der gleichen Charge wie das Rundmaterial für die Drehversuche.

Tab. 13: Zerspanbedingungen

	glatter Schnitt	unterbrochener Schnitt
Schnittgeschwindigkeit v_c	250 mmmin^{-1}	125 mmmin^{-1}
Vorschub f	2 mm U ⁻¹	2 mm U ⁻¹
Schnitttiefe a	2 mm	2 mm
Plattengeometrie Plattenhalter	SNUN120408 CSBNR 3232P 12-C	SNUN120408 CSBNR 3232P 12-C

Die Kolkentiefe wurde mit einem Oberflächenmeßgerät bestimmt (Perthometer SP6). Der angegebene Wert bezieht sich auf die tiefste Stelle im Kolk. Die Verschleißmarkenbreite wurde lichtmikroskopisch ausgewertet. Bei stark schartiger Verschleißmarke wird ein minimaler und ein maximaler Wert angegeben, ansonsten ein gemittelter Wert.

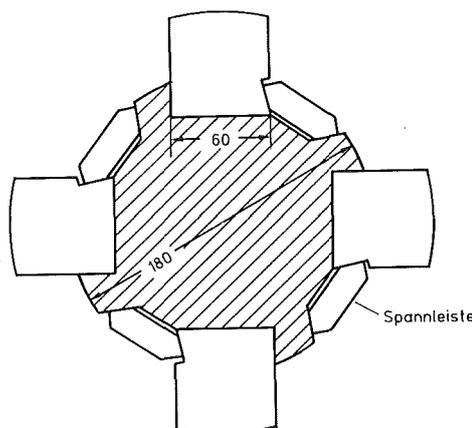


Abb. 14:
Leistendrehtest nach
Fabry [46].

III.2 Aufbau gesputterter Schichten

III.2.a Chemische Zusammensetzung und Phasenanalyse

- Einlagige Schichten

Eine quantitative chemische Analyse von Titanhartstoffschichten ist mit AES nach Schneider et al. [146] und Sundgren [122] durch Vergleich der Peakhöhenverhältnisse möglich. Tab. 14 zeigt die Ergebnisse der Auger-Untersuchungen an einlagigen TiC, TiN und TiB₂-Schichten. Zur Beurteilung des Nichtmetall/Titanverhältnisses sind die Peakhöhenverhältnisse der C-, N- und B-Peaks zum negativen Teil der Ti-Peaks bei 418 eV aufgeführt. Nach Schneider et al. [146] ist im System Ti-N-O nur die negative Flanke dieses Peaks unabhängig von der Konzentration der Nichtmetallkomponenten. Zur Abschätzung des Sauerstoffgehalts der Schichten ist die relative Höhe des Sauerstoffpeaks bei 510 eV in mm angegeben.

Die gesputterten Schichten weisen mit Ausnahme der bei 0,08 Pa abgeschiedenen TiC-Schicht, im Vergleich zu den heißgepreßten TiC- und TiN-Standards bei niedrigem Argondruck ein geringfügig höheres Nichtmetall/Titanverhältnis und bei hohem Argondruck ein etwas geringeres Nichtmetall/Titanverhältnis auf (vgl. Tab. 14). Der Sauerstoffgehalt der TiC- und TiN-Schichten nimmt mit steigendem Abscheidedruck zu. Aufgrund der vollständigen Mischbarkeit im System TiC-TiN-TiO ist der Einbau des Sauerstoffs in das TiC- bzw. TiN-Gitter wahrscheinlich. Dies kann eine Veränderung der Auger-Peaks bewirken, wodurch ein direkter Vergleich mit den heißgepreßten Standards

Tab. 14: Ergebnisse der Auger-Untersuchungen zur Beurteilung des Nichtmetall/Titantverhältnisses und des Sauerstoffgehaltes einlagiger Schichten (Sputterleistung 500 W).

Argon- druck	TiC		TiN		TiB ₂	
	$\frac{272\text{eV C}}{418\text{eV Ti neg}}$	510eV O in mm	$\frac{381\text{eV N}}{418\text{eV Ti neg}}$	510eV O in mm	$\frac{179\text{eV B}}{418\text{eV Ti neg}}$	510eV O in mm
0,08 Pa	1,29	4	2,37	3	1,13	2
0,2 Pa	1,87	5	2,37	3	1,07	3
0,4 Pa	1,84	8	2,23	6	1,05	4
0,8 Pa	1,75	12	2,17	11	1,03	5
2,0 Pa	1,66	24	2,20	12	0,90	19
Standard	1,83	12	2,29	7	0,90	3
Standard naß- chemisch Atom%	Ti C O	50,0 49,2 0,7	Ti N O	50,5 47,4 1,8	Ti B O	33,3 66,2 0,5

erschwert wird. Es kann jedoch gesagt werden, daß die Zusammensetzung der direkt gesputterten TiC- und TiN-Schichten der Targetzusammensetzung entspricht, somit also stöchiometrische TiC- und TiN-Schichten vorliegen.

Dieses Ergebnis wird in der Literatur bestätigt, wonach beim Sputtern von TiC von Sundgren [122] und von Wehner [98] keine Veränderungen zwischen Target- und Schichtzusammensetzung festgestellt werden kann, obwohl das Verhältnis der Sputterausbeuten C/Ti 0,24 beträgt. Nach Wehner [98] wird schon nach wenigen abgesputterten Atomlagen ein Gleichgewichtszustand erreicht, der der tatsächlichen chemischen Zusammensetzung des Targets entspricht. Für TiN wird eine minimale Erhöhung des Stickstoffgehalts der Schicht im Vergleich zum Target beobachtet [122].

Zur Untermauerung der Auger-Ergebnisse wurden auf Cu-Folie aufgesputterte TiC-, TiN- und TiB₂-Schichten naßchemisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 zusammengestellt. Die stöchiometrisch Zusammensetzung der TiN-Schichten wird durch die naßchemische Analyse bestätigt. Die Analyse

der TiC-Schichten, die mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, deutet auf eine Kohlenstoff-Überstöchiometrie hin. Untersuchungen mit der Mikrosonde an TiC-Schichten stützen jedoch die Auger-Ergebnisse.

Tab. 15: Atomares Nichtmetall/Titanverhältnis einlagiger Schichten (Sputterleistung 500 W) nach naßchemischer Analyse.

Argondruck	TiC	TiN	TiB ₂
0,08 Pa	1,14 ± 0,03	0,98 ± 0,03	2,93 ± 0,01
0,2 Pa	1,27 ± 0,02	0,98 ± 0,03	2,95 ± 0,02
0,4 Pa	1,17	1,01 ± 0,04	2,74 ± 0,01
0,8 Pa	-	0,98 ± 0,05	-

Entsprechend der chemischen Zusammensetzung werden direkt gesputterte TiC- und TiN-Schichten einphasig abgeschieden. Eine Beurteilung der Stöchiometrie und des Sauerstoffgehalts anhand der Gitterparameter [49] ist bei eigenspannungsbehafteten Schichten problematisch. Die Darstellung der Gitterparameter einlagiger Schichten erfolgt deshalb in Kap. III.3.a.

Beim Absputtern eines TiB₂-Targets bei niedrigem Argondruck ergeben sich nach Auger-Untersuchungen und der naßchemischen Analyse Schichten mit erhöhter Borkonzentration (vgl. Tab. 14, 15). Ein bevorzugtes Sputtern von Ti und B scheint unwahrscheinlich, da über die gesamte Targetlebensdauer ein erhöhter Borpegel in den Schichten festgestellt wird. Transportphänomene sollten nach den Erfahrungen mit TiN und TiC ausgeschlossen sein, so daß sich die Überstöchiometrie nur während des Aufwuchsprozesses ausbilden kann. Die Menge des auf einer Oberfläche kondensierten Materials ergibt sich als Gleichgewicht aus einem Adsorptions- und Desorptionsprozeß. Bei hoher Teilchenenergie kann der Haftkoeffizient [167], also das Verhältnis der adsorbierten Teilchen zur Menge aller einfallenden Teilchen, < 1 sein [95]. Eine Erhöhung der Borkonzentration der Schicht im Vergleich zum Target ergibt sich, wenn der Kondensationskoeffizient von Bor größer ist als der von Titan. Bei hohem Argondruck und entsprechend geringerer Teilchenenergie streben die Haftkoeffizienten gegen 1 und die Rückdiffusion der desorbierten Atome auf das Substrat wird zusätzlich durch Stöße im Plasma verstärkt. Dies erklärt die abnehmende Borüberstöchiometrie mit zunehmendem Argondruck.

Trotz des erhöhten Borgehaltes, der bis zu einem atomaren Bor/Titan-Verhältnis von 3 ansteigt, werden Titanboridschichten röntgenographisch als TiB_2 abgeschieden. Eine Bor-reichere Phase wird wie freies Bor nicht gefunden. Nach Schwetz et al. [45] existieren neben TiB_2 nur Phasen mit geringerem Borgehalt.

- Simultane Schichten

An simultan abgeschiedenen TiC/TiB_2 -Schichten sollte mit Augerspektroskopie die Größe homogener Bereiche mit erhöhter Bor- bzw. Kohlenstoffkonzentration bestimmt werden. Trotz einer Auflösung besser $0,1 \mu\text{m}$ sind auf Elementverteilungsbildern von Bor und Kohlenstoff keine lateralen Inhomogenitäten zu erkennen.

Röntgenographisch sind simultane TiC/TiB_2 -Schichten unabhängig von den Abscheidebedingungen amorph. Durchstrahlungsmikroskopische Untersuchungen zeigen auch innerhalb sehr kleiner Probenbereiche (durchstrahlter Bereich $\varnothing 300 \text{ nm}$) keine ferngeordnete Struktur. Abb. 15 a-c zeigt einen Vergleich der Beugungsbilder von TiC -, TiB_2 - und simultanen TiC/TiB_2 -Schichten. Bei einer Glühung simultaner Schichten ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h) findet eine Entmischung zu einer zweiphasigen $\text{TiC}-\text{TiB}_2$ -Schicht statt (vgl. Abb. 16).

Die bisherigen Untersuchungen an ungeglühten, simultanen TiC/TiB_2 -Schichten lassen keine Aussage über die Mikrostruktur zu, die z.B. aus einer amorphen Ti, C, B-Phase oder aus clusterartigen Ansammlungen weniger TiC - und TiB_2 -Moleküle bestehen könnte.

- Sequentielle Schichten

In sequentiellen Schichten interessierte vor allem die Konstitution der gesputterten Phasenübergänge. Zur Aufnahme aussagefähiger Tiefenprofile eignen sich nur die 1000-lagigen Schichten, da in diesen Schichten noch keine vollständige Durchmischung der Phasen vorliegt, die Sputterzeit bis zum ersten Phasenübergang jedoch kurz ist. Beim Schichtwachstum werden Substratrauigkeiten fast atomar nachgebildet [95]. Beim Absputtern durch den Ionenstrahl bei Aufnahme der Tiefenprofile werden erhabene Stellen bevorzugt abgetragen, was zu einer scheinbaren Vergrößerung der Durchmischungsbereich an den Phasenübergängen führt (vgl. Abb. 17).

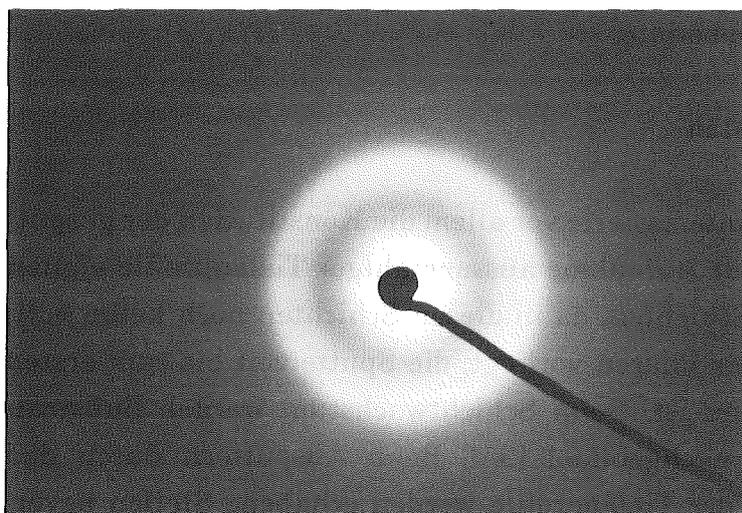
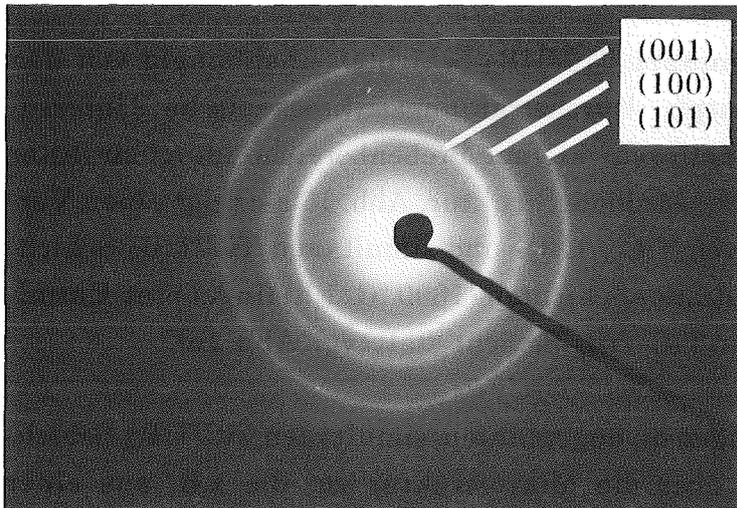
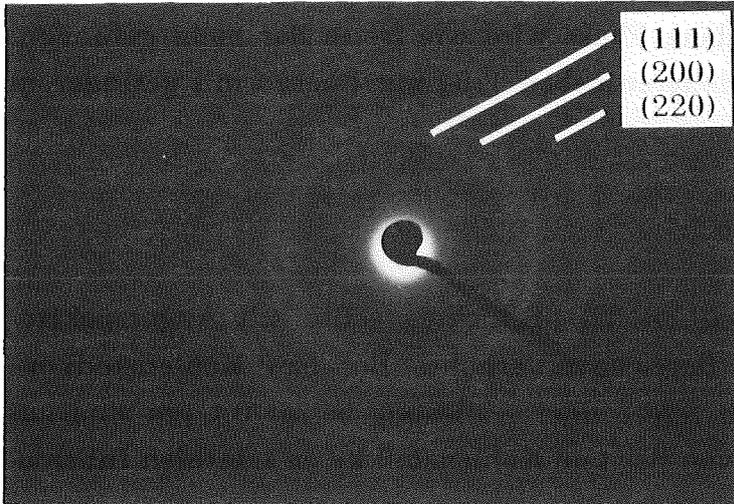


Abb. 15: Beugungsbilder einlagiger und simultaner Schichten.

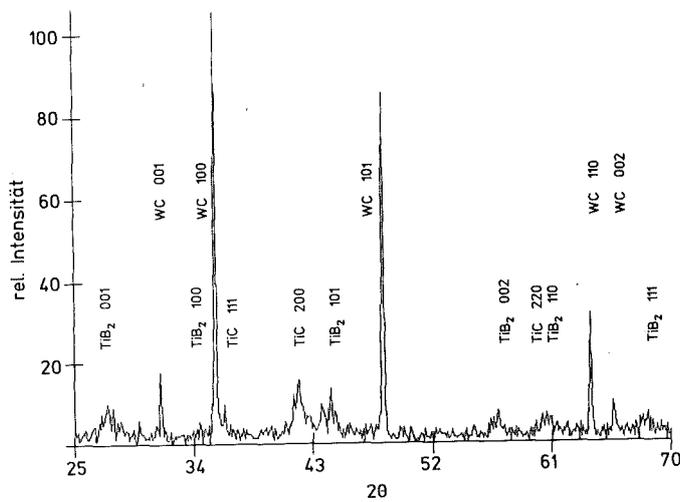


Abb. 16:
Diffraktogramm simultaner
TiC/TiB₂-Schicht nach Glühung
(1 h, 1000 °C, Vakuum).

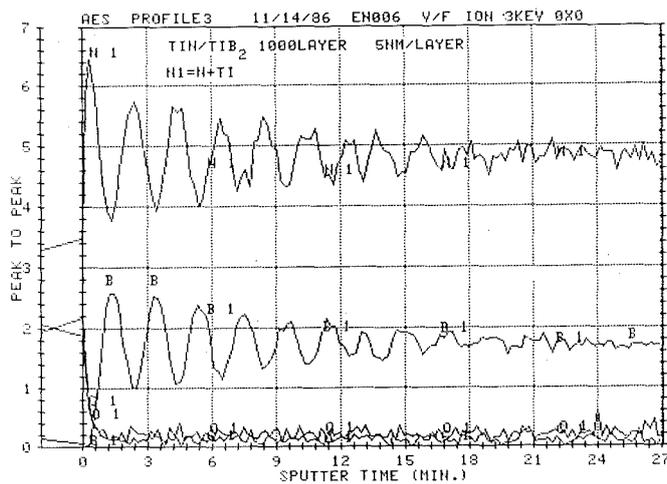


Abb. 17:
AES-Tiefenprofil über die
ersten Lagen einer 1000-
lagigen TiB₂-TiN-Schicht.

In Tab. 16 sind die aus den Tiefenprofilen bestimmte Breite der Durchmischung der Nichtmetallkomponenten an den Phasenübergängen sequentieller Schichten angegeben. Die Bestimmung erfolgte an dem Phasenübergang zwischen der 1000. und der 999. Einzelschicht. Die Breite der Durchmischung wurde auf das Intensitätsintervall von 16 % bis 84 % des Anstiegs bzw. Abfalls der Signale der Nichtmetallkomponenten festgelegt [147]. Trotz einer gewissen Unsicherheit bei den angegebenen Durchmischungsbreiten, aufgrund der beginnenden Aufräuhung beim Absputtern sowie einer Austrittstiefe der Augerelektronen von ca. 3 Atomlagen, kann für die Nichtmetallkomponente der zuletzt aufgetragenen Phase eine stärkere Durchmischung als für die Nichtmetallkomponente der beschichteten Phase festgestellt werden. Die

Tab. 16: Breite der Durchmischungsphasen sequentieller Schichten.

Schicht	Signal	Breite der Durchmischung (unkorrigiert)	Tatsächliche Breite der Durchmischungsphase (korrigiert um Tiefenauflösung)
TiB ₂ -TiN	B	~ 2 nm	~ 1 nm
	N	~ 2,6 nm	
TiC-TiB ₂	C	~ 3 nm	~ 2 nm
	B	~ 4 - 5 nm	
TiC-TiN	C	~ 3,8 nm	~ 3 - 4 nm
	N	nur geringe Intensitätsveränderung	

Augerintensität ist abhängig von der absoluten Zahl der Atome einer Komponente im angeregten Werkstoffvolumen. Die größere Durchmischung für die Nichtmetallkomponente der zuletzt aufgetragenen Phase ist durch ein Hineinschießen von Atomen in die andere Phase, ohne vollständigen Austausch der Nichtmetallkomponenten der beteiligten Phasen, erklärbar. Die Titankonzentration an gesputterten Phasenübergängen wurde nicht untersucht. Zur Abschätzung der tatsächlichen Breite der Durchmischungsphase an gesputterten Phasenübergängen muß berücksichtigt werden, daß auch bei einer atomar scharfen Grenzfläche die Tiefenauflösung im günstigsten Fall 2 nm beträgt [147]. Innerhalb der Absputterzeit für die Aufnahme der Tiefenprofile (~ 10 Minuten) verändert sich die angegebene Tiefenauflösung nur geringfügig [147]. Die tatsächliche Breite der Durchmischungsphase wurde aus der um die Tiefenauflösung von 2 nm korrigierten Breite der Durchmischung der Nichtmetallkomponente der zuletzt aufgetragenen Phase abgeschätzt (siehe Tab. 16 letzte Spalte).

Die unterschiedlichen Breiten der Durchmischungsphasen sind ein Hinweis, daß der Aufbau gesputterter Phasenübergänge nicht nur durch das sputtertechnisch bedingte Hineinschießen von Atomen in ein Kristallgitter sondern auch von stofflichen Parametern abhängt. In fehlgeordneten Kristallgittern aufwachsender Schichten kann auch bei tieferen Temperaturen eine Diffusion über wenige Atomlagen ablaufen, die maßgeblich durch Unterschiede im Bin-

dungscharakter und in der Kristallstruktur der beteiligten Phasen bestimmt wird. An gesputterten Phasenübergängen mischbarer Phasen sollte die Atombeweglichkeit am größten. Bei koexistenten Phasen wirkt sich der Unterschied im Bindungscharakter auf die Ausbildung der Durchmischungsphase aus. TiC und TiB₂ sind sich im Bindungscharakter ähnlicher als TiB₂ und TiN, was sich in den unterschiedlichen Breiten der Durchmischungsphasen widerspiegelt. Literaturangaben, nach denen eine Durchmischung an einem gesputterten Phasenübergang TiN-Stahl von bis zu 50 nm vorliegt [61], scheinen nach den dargestellten Ergebnissen an gesputterten Hartstoff-Hartstoff-Phasenübergängen unwahrscheinlich.

Zur Erklärung der Kristallstrukturen der Durchmischungsphasen in sequentiellen Schichten sind Kenntnisse der Phasenbeziehungen der kompakten Stoffe hilfreich. Abb. 18a zeigt das quasibinäre TiC-TiB₂-Phasendiagramm nach Rudy [14]. TiN und TiB₂ bilden ebenfalls ein eutektisches System. Die Liquiduslinien des in Abb. 18b dargestellten quasibinären TiB₂-TiN-Phasendiagrammes wurden nach Gl. (10a und b) berechnet:

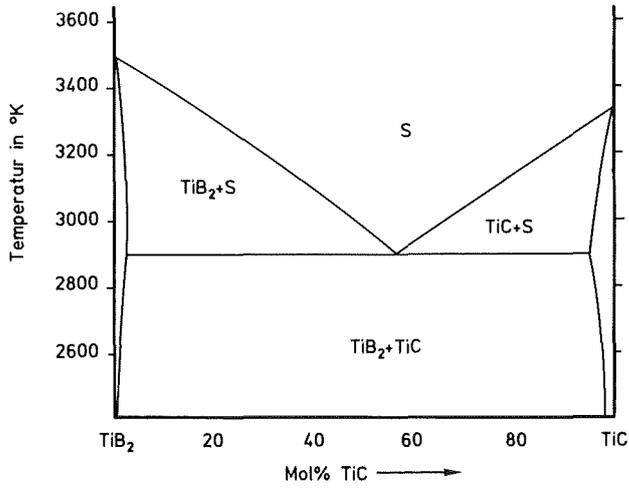
$$T_{L_{TiB_2}} = \frac{T_{S_{TiB_2}} \cdot \Delta H_{S_{TiB_2}}}{\Delta H_{S_{TiB_2}} - R \cdot T_{S_{TiB_2}} \cdot \ln x_{TiB_2}} \quad (10a)$$

$$T_{L_{TiN}} = \frac{T_{S_{TiN}} \cdot \Delta H_{S_{TiN}}}{\Delta H_{S_{TiN}} - R \cdot T_{S_{TiN}} \cdot \ln x_{TiN}} \quad (10b)$$

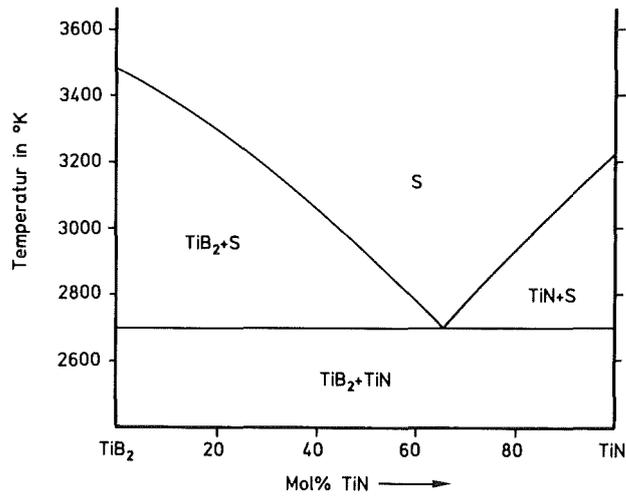
- $T_{L_{TiB_2}}, T_{L_{TiN}}$ = Liquidustemperatur TiB₂ (TiN), TiN (TiB₂)
 $T_{S_{TiB_2}}, T_{S_{TiN}}$ = Schmelztemperatur TiB₂ (3498 K), TiN (3220 K)
 $\Delta H_{S_{TiB_2}}, \Delta H_{S_{TiN}}$ = Schmelzenthalpie TiB₂ (103,4 kJmol⁻¹), TiN (64,5 kJmol⁻¹)
 x_{TiB_2}, x_{TiN} = Konzentration TiB₂, TiN

Die kubisch kristallisierenden Verbindungen TiC und TiN bilden eine vollständige Mischkristallreihe [157]. Abb. 18c zeigt ein schematisches Phasendiagramm.

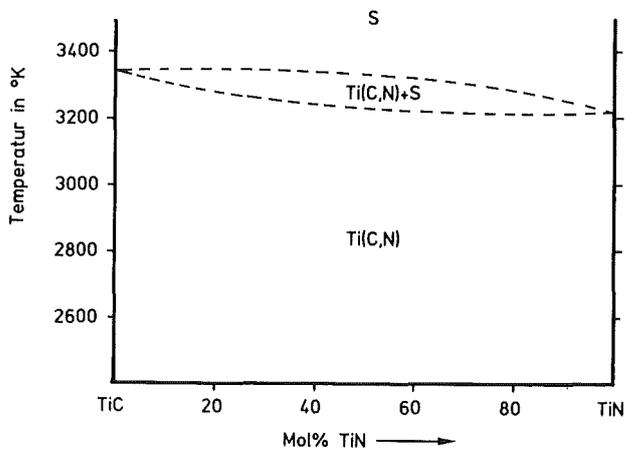
Die Kristallstruktur der Durchmischungsphase in sequentiellen TiC-TiN-Schichten kann aus dem Diffraktogramm der 1000-lagigen Schicht bestimmt



a)
TiC-TiB₂
nach Rudy [14]



b)
TiB₂-TiN
berechnet nach Gl. (10a, b)



c)
TiC-TiN
schematisch

Abb. 18: Quasibinäre Phasendiagramme aus dem System TiC-TiB₂-TiN

werden (vgl. Abb. 19a). Bei einer Einzelschichtdicke von 5 nm beträgt der Volumenanteil der ca. 3 - 4 nm breiten Durchmischungsphase in einer 1000-lagigen Schicht ca. 60 - 75 %. Entsprechend der vollständigen Mischbarkeit im festen Zustand (vgl. Abb. 18c), zeigt das Diffraktogramm der 1000-lagigen Schicht starke Reflexe des Titancarbonitrid-Mischkristalls und nur schwache Reflexe von TiC und TiN. Die schwachen TiC- und TiN-Reflexe im Diffraktogramm 1000-lagiger Schichten sind im Vergleich zu den anderen sequentiellen TiC-TiN-Schichten zu kleineren und größeren Winkeln verschoben. TiC und TiN wachsen epitaktisch auf der Ti(C,N)-Durchmischungsphase auf, wobei die Fehlpassung zu einer Verspannung des Gitters führt. TiC ($a_{0\text{ASTM}} \sim 432$ pm) unterliegt dabei einer Druckspannung, TiN ($a_{0\text{ASTM}} \sim 424$ pm) einer Zugspannung. Dies führt wegen der Querkontraktion für TiC zu einer negativen, für TiN zu einer positiven Winkelverschiebung der senkrecht zum Substrat gemessenen Netzebenenabstände.

Eine eindeutige Bestimmung der Kristallstruktur der Durchmischungsphase in sequentiellen Schichten mit koexistenten Phasen, also TiC-TiB₂- und TiB₂-TiN-Schichten, ist aus den in Abb. 19b und c dargestellten Diffraktogrammen nicht möglich. Auch muß bei der Erklärung der Kristallstruktur der Durchmischungsphasen zwischen den Phasenübergängen von TiB₂ auf TiC bzw. TiN und von TiC bzw. TiN auf TiB₂ unterschieden werden.

Die beim Hineinschießen von Stickstoff- oder Kohlenstoffatomen in hexagonales TiB₂ entstehende Ti-B-C bzw. Ti-B-N-Durchmischungsphase weist die gleichen Atompositionen für Titan wie auf der (001)-Ebene von TiB₂ auf. Dies kann aus dem epitaktischen Aufwachsen von TiC und TiN auf der Durchmischungsphase in der zur (001)-Ebene von TiB₂ kohärenten (111)-Ebene geschlossen werden. Nach Abb. 27 und 28 weisen bei den Abscheidebedingungen sequentieller Schichten ($P = 1000$ W, $p = 0,2$ Pa), einlagige TiC-Schichten eine starke, einlagige TiN-Schichten eine leichte (200)-Textur auf. Die Diffraktogramme 10-, 100- und 250-lagiger TiC-TiB₂-Schichten zeigen für TiC eine Abnahme der Intensität des (200)-Reflexes bei gleichzeitiger Zunahme der Intensität des (111)-Reflexes (siehe Abb. 19b). In 250-lagigen Schichten und bei einer Einzelschichtdicke von 20 nm wächst TiC vollständig epitaktisch auf der Ti, B, C-Durchmischungsphase auf. Nach den in Abb. 19c dargestellten Diffraktogrammen weist TiN in sequentiellen TiB₂-TiN-Schichten im Gegensatz zu einlagigen TiN-Schichten eine leichte (111)-Textur auf. Unabhängig von der Zahl der Phasenübergänge bleibt das Intensitätsverhältnis zwischen

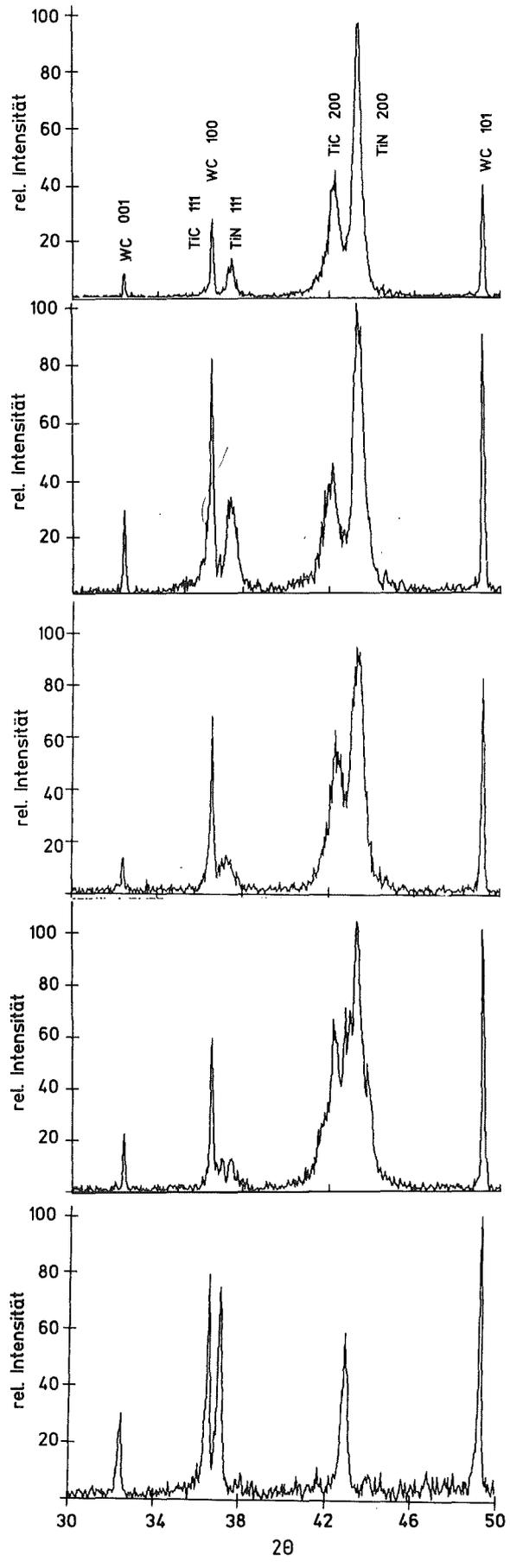


Abb. 19a:
Diffraktogramme
sequentieller TiC-
TiN-Schichten.

10 Lagen

100 Lagen

250 Lagen

500 Lagen

1000 Lagen

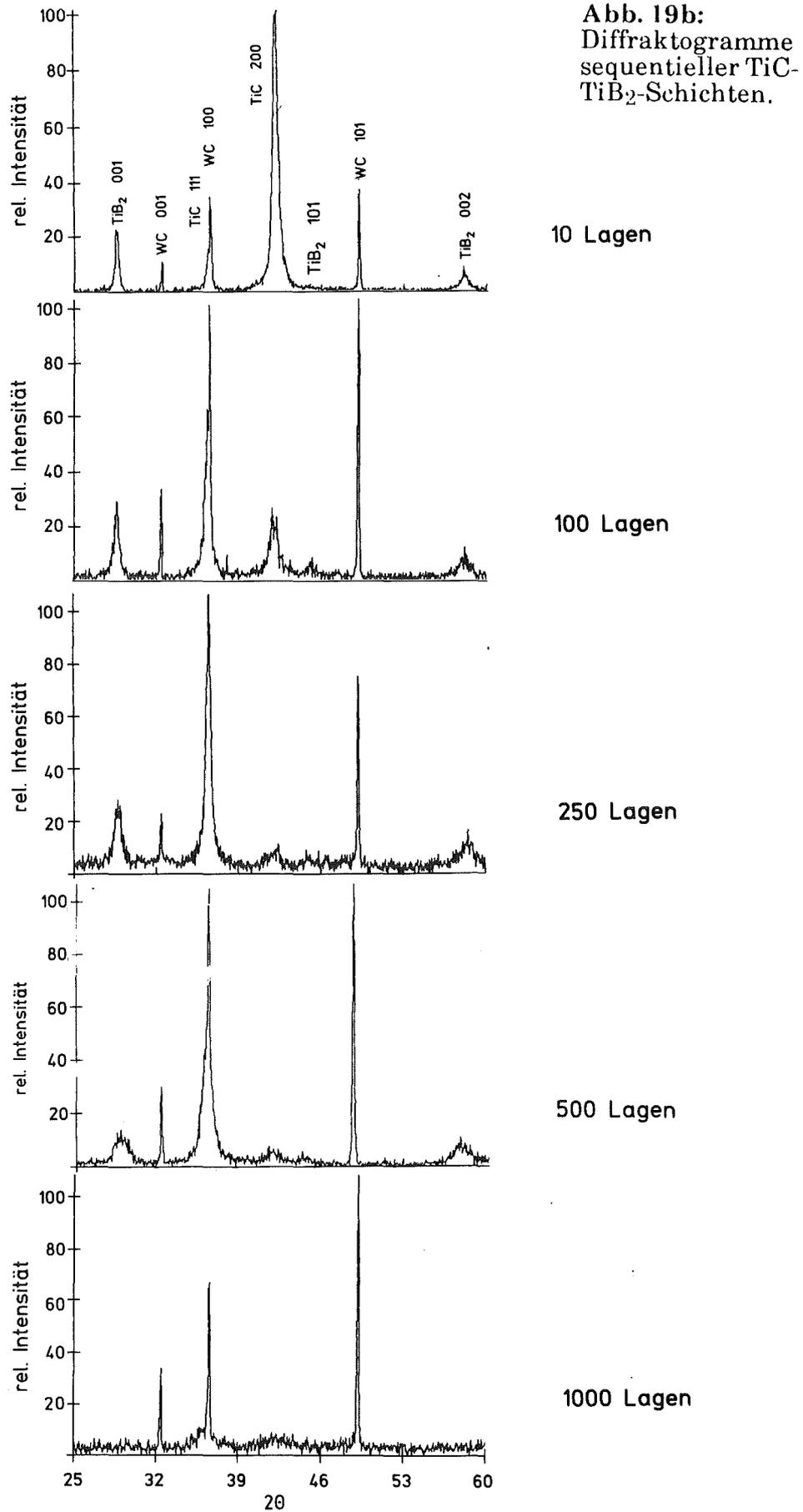
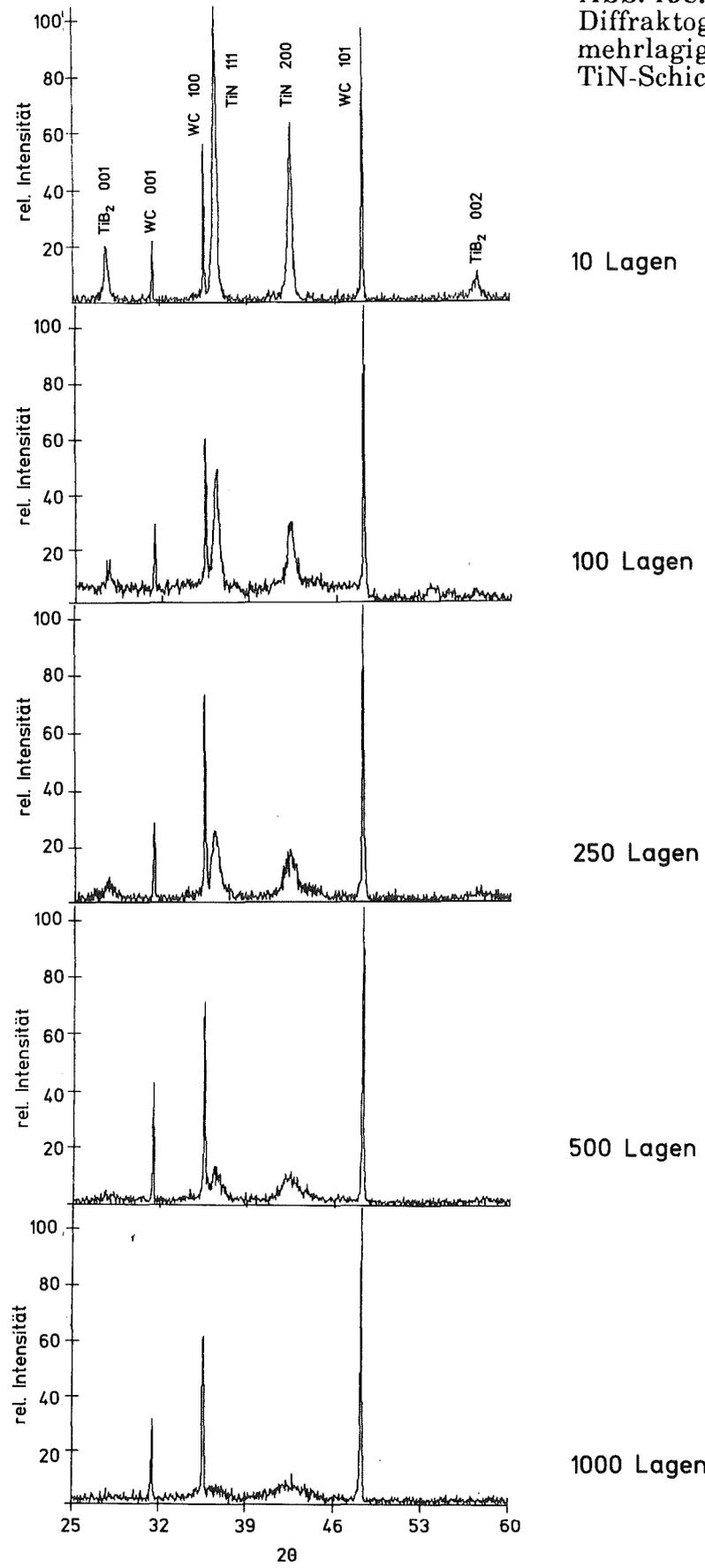


Abb. 19c:
Diffraktogramme
mehrlagiger TiB₂-
TiN-Schichten.



dem (111)- und dem (200)-Reflex von TiN konstant. Somit wird nur die Orientierung einiger Keime der Stengelkristallite von TiN durch die Ti, C, B-Durchmischungsphase beeinflusst. Detaillierte Aussagen zu den Wachstumstexturen und zum epitaktischen Aufwachsen in sequentiellen Schichten finden sich in Kapitel III.2.c.

Im Gegensatz zum epitaktischen Aufwachsen von TiC und TiN auf der Ti, B, C- bzw. Ti, B, N-Durchmischungsphase wächst TiB₂ auf der Ti, C, B- bzw. Ti, N, B-Durchmischungsphase amorph auf. Dies kann als Hinweis auf eine stark gestörte Kristallstruktur der beim Phasenübergang von TiC bzw. TiN auf TiB₂ entstehende Durchmischungsphase verstanden werden. Das Diffraktogramm der 1000-lagigen TiC-TiB₂-Schichten zeigt keine Reflexe für TiB₂ (vgl. Abb. 19b). In 500- und 1000-lagigen TiB₂-TiN-Schichten läßt sich anhand der in Abb. 19c dargestellten Diffraktogramme ebenfalls kein kristallines TiB₂ nachweisen. Entsprechend der Einzelschichtdicke von 5 bzw. 10 nm bei 1000- bzw. 500-lagigen Schichten, kann die Breite der amorphen TiB₂-Phase an den Phasenübergängen in sequentiellen TiC-TiB₂- bzw. TiB₂-TiN-Schichten auf 5 bzw. 10 nm abgeschätzt werden. Der Einfluß der Linienverbreiterung und Intensitätsabschwächung mit abnehmender Kristallitgröße ist auch in sequentiellen Schichten zu beobachten. Nach Jenkins et al. [40] ist jedoch bei einer Kristallitgröße von 5 nm und einer Lineinbreite von etwa 3° ein kristallines Material röntgenographisch noch zu identifizieren.

Ein weiterer Hinweis für das amorphe Aufwachsen von TiB₂ auf der Ti, C, B-Durchmischungsphase kann aus dem Abb. 20b dargestellten Diffraktogramm entnommen werden. Abb. 20a zeigt das Diffraktogramm einer 250-lagigen TiC-TiB₂-Schicht mit 20 nm breiten TiC- und TiB₂-Lagen. TiB₂ wächst parallel zur (001)-Ebene und TiC in der dazu kohärenten (111)-Ebene auf. Die Intensität des (200)-Reflexes von TiC ist gering. Das Diffraktogramm einer 400-lagigen Schicht mit 5 nm dicken TiB₂- und 20 nm dicken TiC-Lagen weist keine Reflexe von TiB₂ auf. Die TiC-Lagen wachsen wie in einlagigen Schichten parallel zur (100)-Ebene auf. Erklären läßt sich dies mit den 5 nm breiten, amorphen TiB₂-Lagen, die die Aufwachsrichtung von TiC nicht beeinflussen.

Zusammenfassend ist in Abb. 21a-c schematisch der Aufbau der gesputterten Phasenübergänge der untersuchten sequentiellen Schichten dargestellt. Der Phasenübergang von TiC nach TiN bzw. von TiN nach TiC besteht aus einer 3 - 4 nm breiten kubischen Ti(C,N)-Durchmischungsphase.

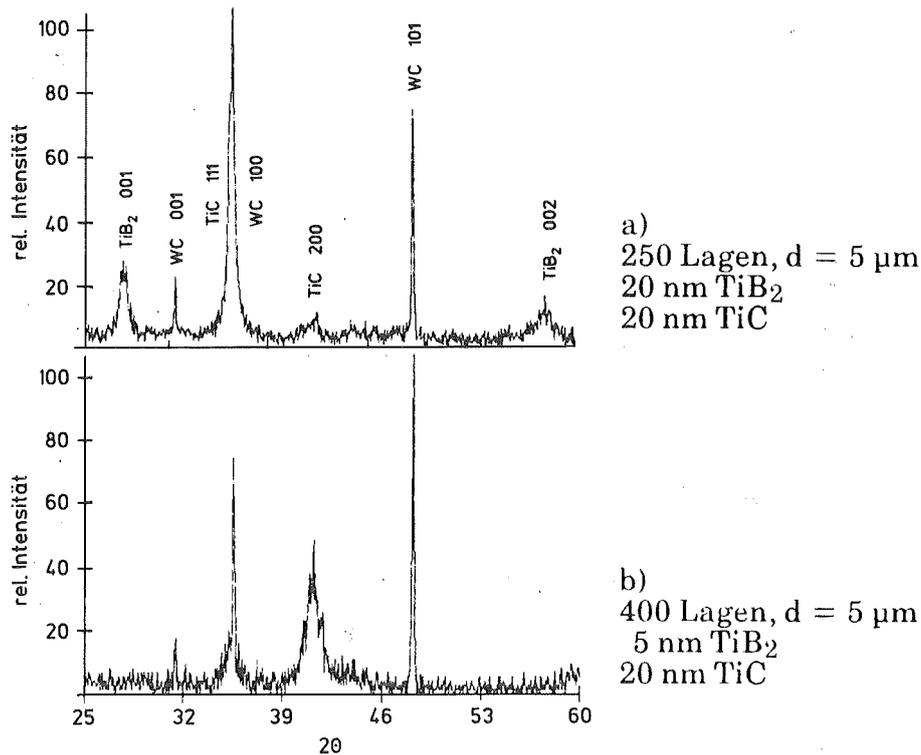


Abb. 20: Diffraktogramme sequentieller TiC-TiB₂-Schichten.

Die Ti, B, C- bzw. Ti, B, N-Durchmischungsphase, die beim Phasenübergang von TiB₂ auf TiC bzw. TiN entsteht, weist die gleichen Atompositionen für Ti wie bei hexagonalem TiB₂ auf. Auf der hexagonalen Durchmischungsphase wachsen TiC und TiN epitaktisch auf. Bei TiN wird durch die Durchmischungsphase die Orientierung einiger Kristallisationskeime beeinflusst. TiC wächst etwa 20 nm epitaktisch parallel zur (111)-Ebene auf der Durchmischungsphase auf und klappt dann in die sputtertechnisch bedingte (100)-Aufwachsebene um. Die Breite der Ti, B, C-Durchmischungsphase wurde zu ca. 2 nm, die der Ti, B, N-Durchmischungsphase zu ca. 1 nm bestimmt. Entsprechend der Unlöslichkeit zwischen TiB₂ und TiC bzw. TiN im festen Zustand (vgl. Phasendiagramme Abb. 18a und b) sind diese Durchmischungsphasen Ungleichgewichtsphasen.

Die beim Phasenübergang von TiC bzw. TiN auf TiB₂ entstehende Ti, C, B- bzw. Ti, N, B-Durchmischungsphase weist vermutlich eine stark gestörte Struktur auf. TiB₂ wächst auf der Ti, C, B-Durchmischungsphase ca. 5 nm und auf der Ti, N, B-Durchmischungsphase ca. 10 nm amorph auf.

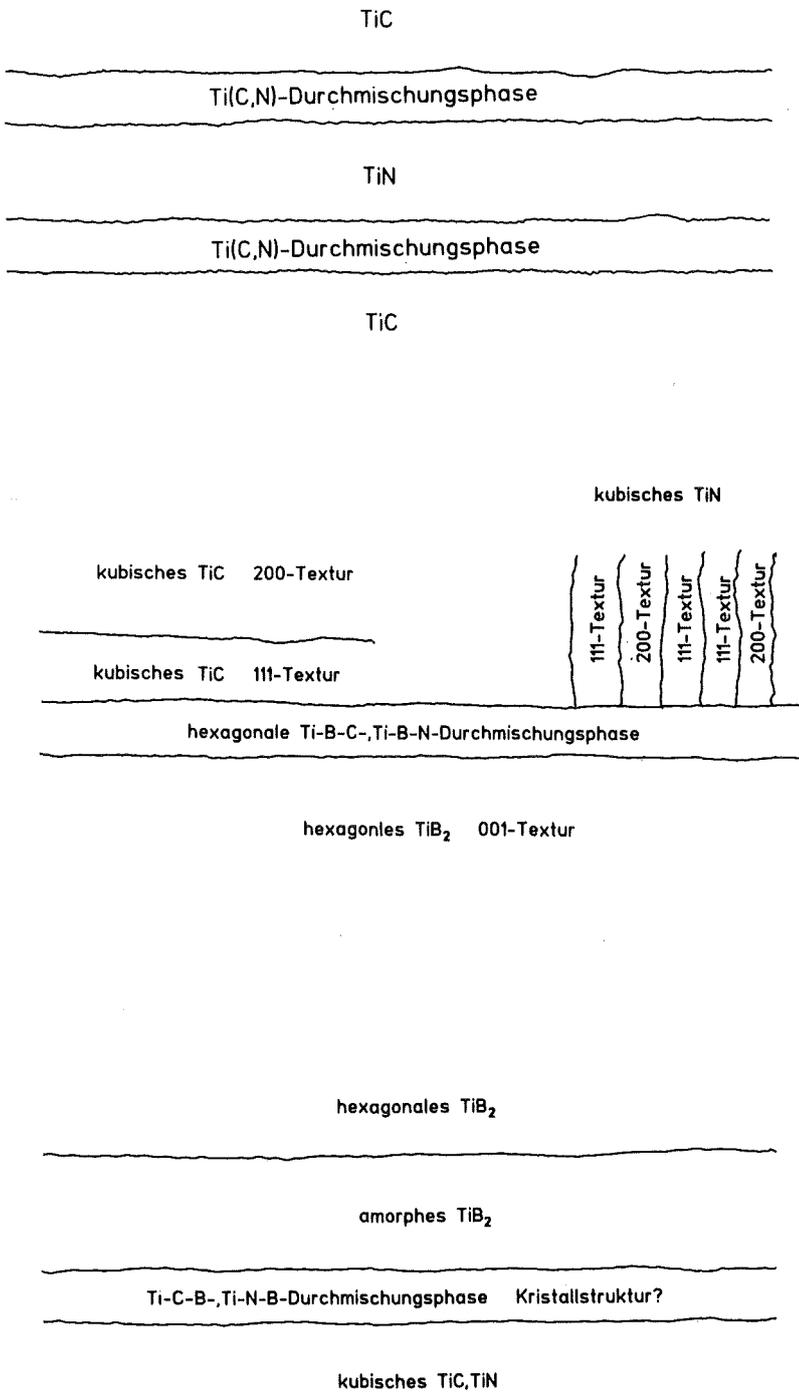


Abb. 21: Aufbau gesputterter Phasengrenzen im System TiC-TiB₂-TiN

III.2.b Schichtgefüge

● Einlagige Schichten

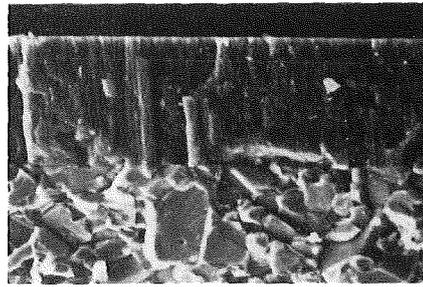
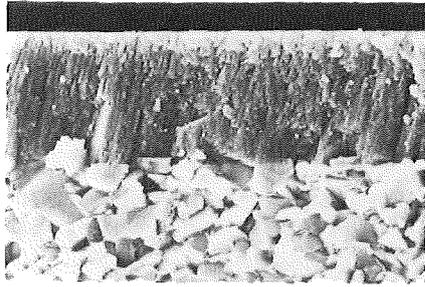
Die in Abb. 22 - 24 dargestellten Schichtgefüge einlagiger TiC-, TiN- und TiB₂-Schichten zeigen werkstoffspezifische und prozeßspezifische Abhängigkeiten. Die Variation des Prozeßparameters Argondruck bewirkt durch Veränderung der mittleren freien Weglänge eine Änderung der Energieverteilung und des Einfallswinkels der auf die Substratoberfläche auftreffenden Teilchen. Die Sputter- bzw. Beschichtungsrate ist proportional der dem Target zugeführten elektrischen Leistung. Bei Erhöhung der Beschichtungsrate wird die Zeit zum Aufspütern einer Atomlage verkürzt (untersuchter Bereich 0,23 - 0,7 sec/Atomlage) und die Substrattemperatur erhöht.

Die Substrattemperatur ergibt sich ohne Probenheizung als Gleichgewicht aus der Wärmemenge, die durch den Teilchenbeschuß und der Reaktionswärme zugeführt wird, sowie der durch den Substratteller und die Rezipientenatmosphäre abgeführten Wärme. In Tab. 17 sind die nach 30-minütigem Beschichten erhaltenen Gleichgewichtstemperaturen aufgeführt. Bei Verwendung kleiner Targets (zweiphasiges TiC/TiB₂ Ø 75 mm) ist die entstehende Temperatur bei vergleichbarer Beschichtungsrate etwa um den Faktor 2 geringer, da die Gesamtzahl der gesputterten Teilchen geringer ist. Die geringe Abhängigkeit der Schichtgefüge von der Sputterleistung im Vergleich zur Druckabhängigkeit ergibt sich aus der nur geringfügigen Änderung der homologen Temperatur bei Verdreifachung der Sputterleistung. Nach Thornton [102] ist eine Beeinflussung des Schichtgefüges durch die Substrattemperatur erst ab einer homologen Temperatur von 0,3 bis 0,5 zu erwarten.

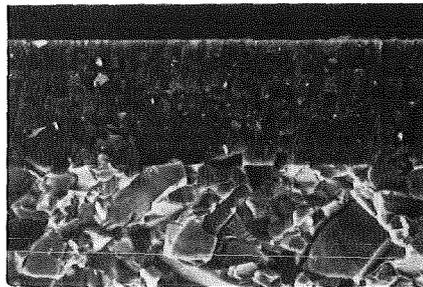
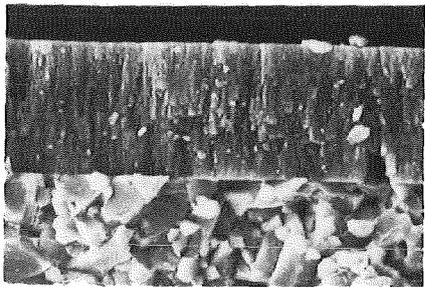
Alle einlagigen Schichten zeigen mit steigendem Argondruck eine Zunahme der Kristallitgröße. In TiN-Schichten, die im gesamten untersuchten Druckbereich stengelartig aufwachsen, ändern sich die Durchmesser und die Länge der Kristallite. Die Bruchgefüge der TiC-Schichten zeigen einen Wechsel von einer feinkörnigen zu einer stengelartigen Struktur. Bei niedrigem Druck wachsen TiB₂-Schichten mit einem faserartigen Gefüge auf. Ein hoher Argondruck (2 Pa) führt in allen einlagigen Schichten zu einem stengelartigen Aufbau. Ein derartiges Gefüge kann nach Thornton [102] auf schrägen Einfall gestreuter Teilchen, auf geringe Atombeweglichkeit auf der wachsenden Schicht und auf Adsorption von Restgas zurückgeführt werden. Diese Faktoren bewirken, daß

500W

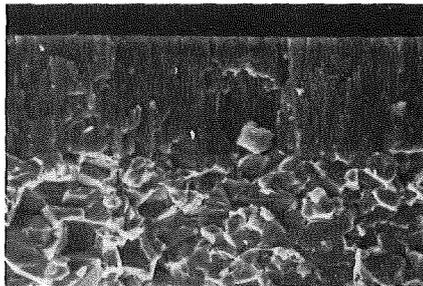
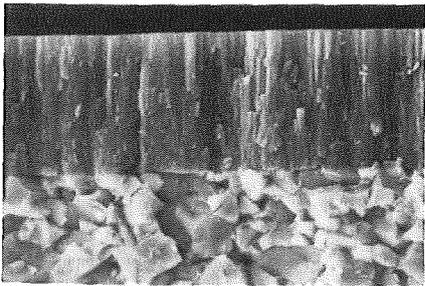
1500W



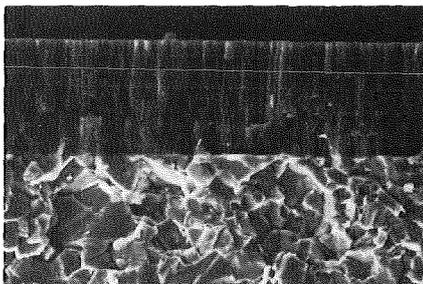
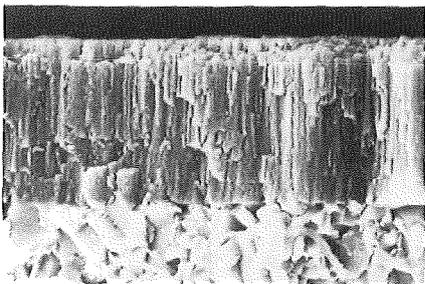
0,08Pa



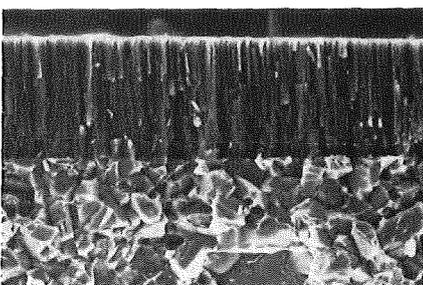
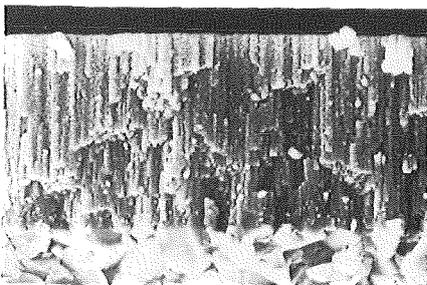
0,2Pa



0,4Pa



0,8Pa



2,0Pa

1μm

Abb. 22: Bruchgefüge einlagiger TiN-Schichten in Abhängigkeit von Sputterleistung und Argondruck.

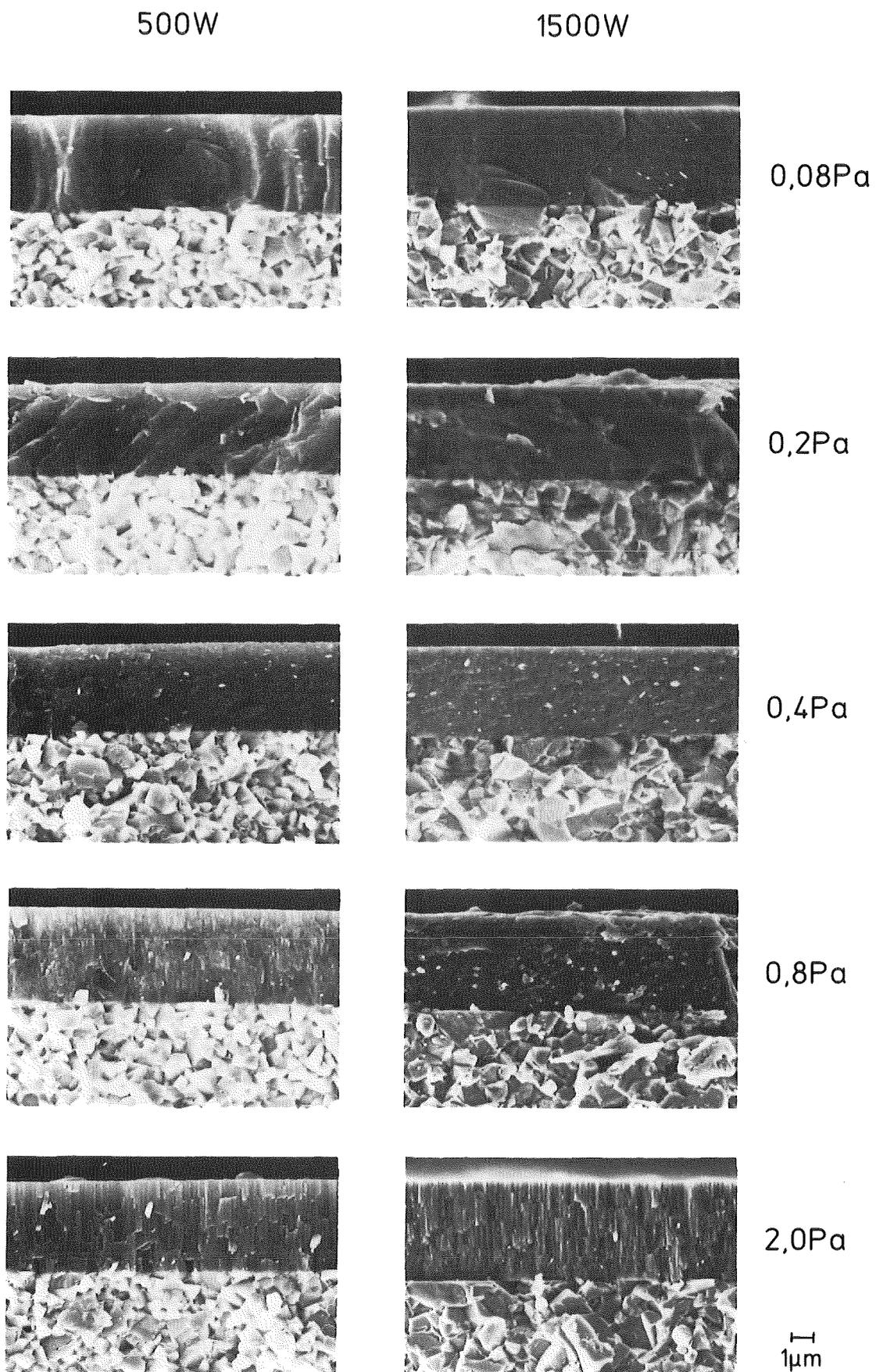
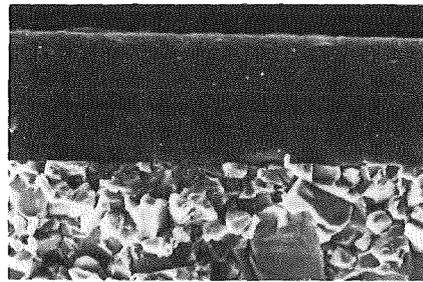
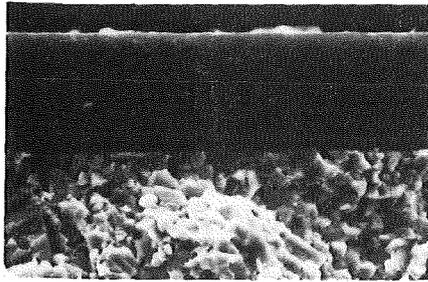


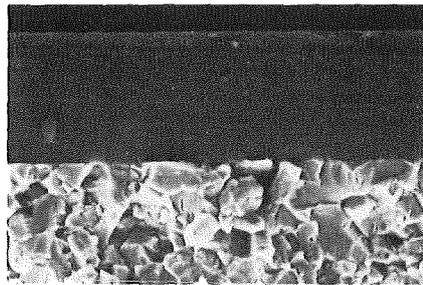
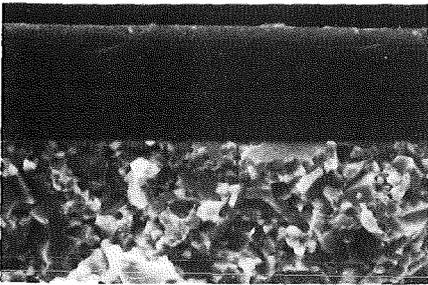
Abb. 23: Bruchgefüge einlagiger TiC-Schichten in Abhängigkeit von Sputterleistung und Argondruck.

500W

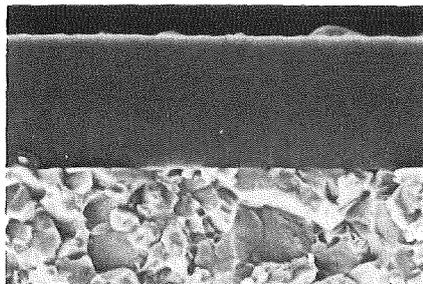
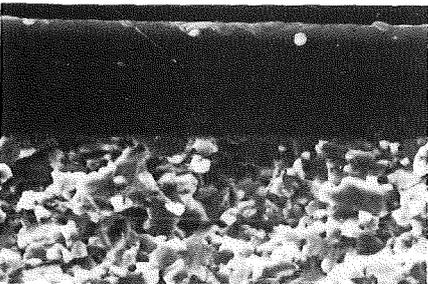
1500W



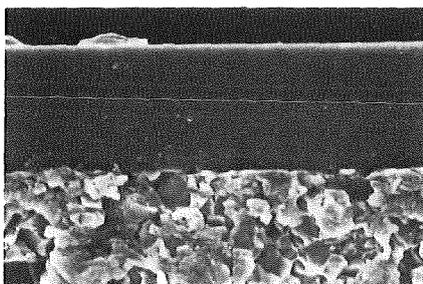
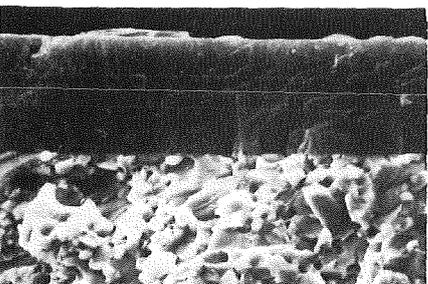
0,08Pa



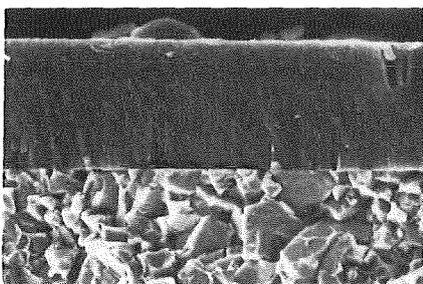
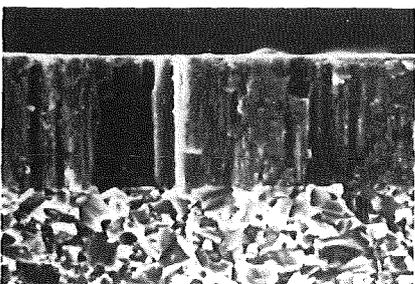
0,2Pa



0,4Pa



0,8Pa



2,0Pa

1μm

Abb. 24: Bruchgefüge einlagiger TiB_2 -Schichten in Abhängigkeit von Sputterleistung und Argondruck.

Tab. 17: Substrattemperaturen nach 30-minütiger Beschichtung bei 0,2 Pa Argondruck (T/T_s = homologe Temperatur).

Sputterleistung	TiN		TiC		TiB ₂	
	T in °C	T/T _s	T in °C	T/T _s	T in °C	T/T _s
500 W	193	0,15	185	0,14	198	0,13
1000 W	294	0,18	300	0,17	306	0,17
1500 W	375	0,2	375	0,19	388	0,19

die Substratoberfläche ungleichmäßig beschichtet wird und offene Korngrenzen entstehen, die ungünstige mechanische Eigenschaften der Schichten bewirken. Die Adsorption von Restgas scheint jedoch eher Wirkung als Ursache eines stengelartigen Aufbaus zu sein. In TiB₂-Schichten wird beim Übergang von 0,8 Pa auf 2 Pa eine deutliche Sauerstoffzunahme und ein Wechsel von einem faserartigen, fast strukturlosen Aufbau zu einem stengelartigen Wachstum beobachtet. Bei TiC- und TiN-Schichten erfolgen Gefügeänderungen und Sauerstoffeinbau kontinuierlich mit steigendem Argondruck.

Die Abhängigkeit des Schichtgefüges vom Argondruck kann für TiC und TiN durch eine periodische Neubildung von Kristallisationskeimen während des Schichtwachstums beschrieben werden. Die Keimbildung findet somit nicht nur im ersten Wachstumsstadium auf dem Substrat statt, sondern als fortlaufender Prozeß, wobei die Länge der wachsenden Kristallite durch den Beschuß energetischer Teilchen kontrolliert wird. Für TiC-Schichten ist bei Drücken kleiner 0,2 Pa diese kritische Länge unterhalb der Auflösungsgrenze, bei 2 Pa Argondruck erreicht sie die Größenordnung der Schichtdicke. In TiN-Schichten ist die Periodizität der Keimneubildung zu tieferen Drücken hin verschoben, so daß schon bei 0,08 Pa definierte Kristallite sichtbar sind und bei 0,8 Pa die Kristallitlänge fast der Schichtdicke entspricht. Bei Titanboridschichten findet bis 0,4 Pa (500 W) bzw. 0,8 Pa (1500 W) keine fortlaufende Keimbildung statt, vielmehr wachsen die Schichten aus einer Vielzahl von Keimen faserartig auf. Oberhalb der genannten Argondrücke erfolgt eine Keimbildung und erzeugt einen grobkörnigen und stengelartigen Aufbau.

● Simultane Schichten

In simultan abgeschiedenen TiC/TiB₂-Schichten läßt sich über den gesamten untersuchten Parameterbereich kein Schichtgefüge auflösen (siehe Abb. 25).

Die Bruchstrukturen sind mit denen amorpher Al_2O_3 -Sputterschichten [47] vergleichbar. Bei gleichzeitiger Kondensation von Bor, Kohlenstoff und Titan findet, wie auch die Phasenanalyse zeigt, keine Kristallisation über größere Schichtbereiche statt. Auch bei Durchstrahlung unter 100.000-facher Vergrößerung im TEM ist in simultan abgeschiedenen TiC/TiB₂-Schichten keine Gefügestruktur zu erkennen.

- Sequentielle Schichten

In Schichten mit bis zu 100 Lagen sind die Einzellagen auflösbar. In den Einzellagen kann mit den angewandten Methoden kein Gefüge mehr aufgelöst werden. Die in Abb. 26 dargestellten Bruchgefüge 1000-lagiger Schichten sind strukturlos bei koexistenten Phasen und strukturbehaftet bei mischbaren Phasen. Entsprechend der Phasenanalyse sind die Bruchgefüge der 1000-lagigen TiB₂-TiN- und TiC-TiB₂-Schicht der simultanen TiC/TiB₂-Schicht ähnlich. Die stengelartige Struktur der 1000-lagigen TiC-TiN-Schicht entspricht einer unter gleichen Prozeßparametern abgeschiedenen einlagigen TiN-Schicht. Eine vergleichbare Gefügebildung von reaktiv gesputterten TiN- und Ti(C,N)-Schichten wird auch von Bosch [48] festgestellt.

III.2.c Aufwachstexturen

- Einlagige Schichten

Phasen mit kfz-, krz- und hexagonal dicht gepackter Kristallstruktur wachsen bei niedriger homologer Temperatur i.a. parallel zu den dichtest belegten Gitterebenen auf [102]. Nach Chopra [95] muß für ein Aufwachsen in der dicht belegtesten Ebene eine hohe Beweglichkeit der adsorbierten Atome auf der Schichtoberfläche gegeben sein. Ansonsten bildet sich eine möglichst dichte Packung mit statistischer Orientierung der Kristallite aus. Nach van der Drift [113] ergibt sich nach dem Prinzip der "evolutionären Selektion" eine Textur in der Ebene, die die höchste Wachstumsgeschwindigkeit aufweist.

Nach Abb. 27 wird bei TiC-Schichten nur bei hohem Argondruck eine starke Textur in der dichtest belegten (111)-Ebene beobachtet, also ein wechselweises Aufwachsen von Lagen aus Titan- und Kohlenstoffatomen. Im Bereich niedriger Argondrücke ($p \leq 0,4 \text{ Pa}$) bildet sich eine (200)-Textur aus, also ein gleichzeitiger Einbau von Kohlenstoff und Titan in die wachsende Gitterebene. Die

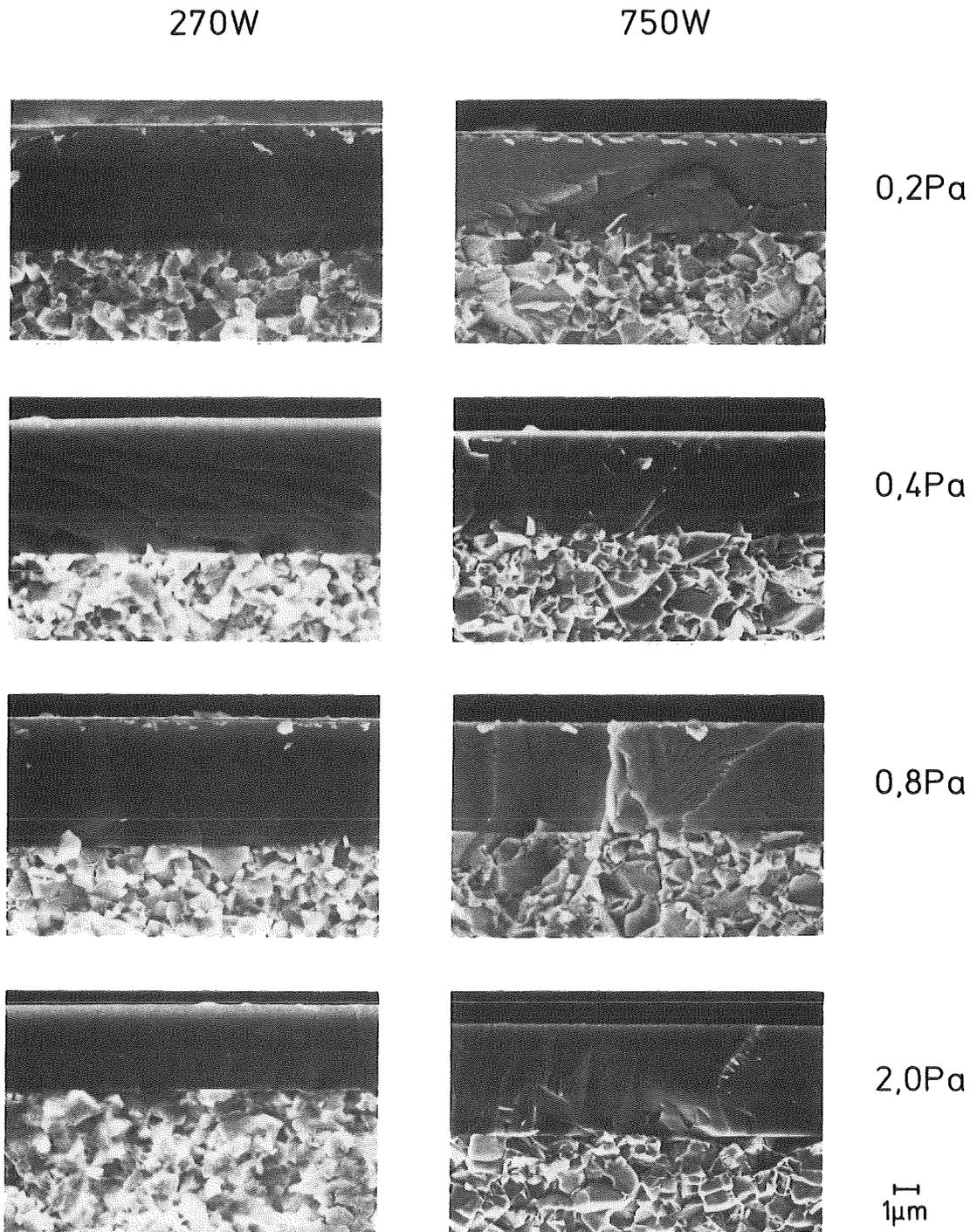
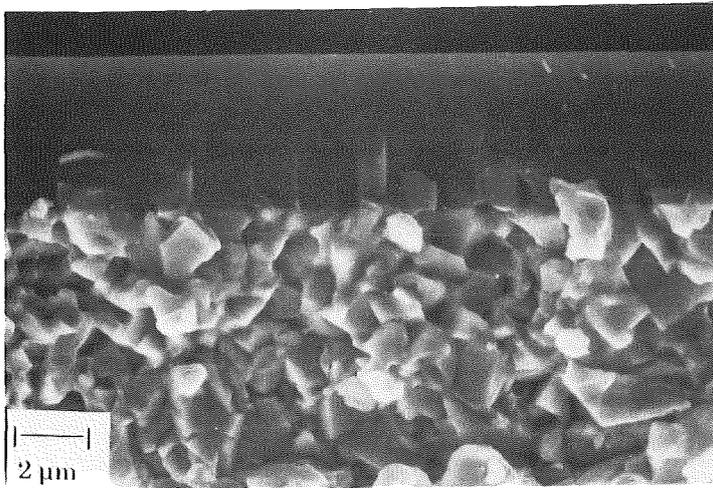
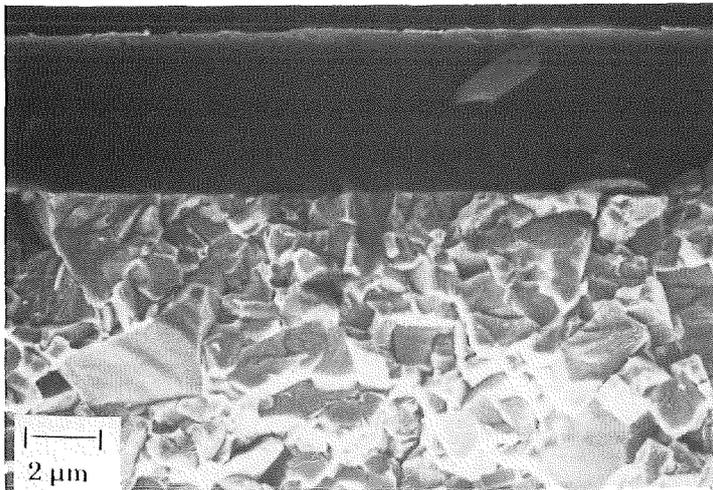


Abb. 25: Bruchgefüge simultaner TiC/TiB₂-Schichten in Abhängigkeit von Sputterleistung und Argondruck.

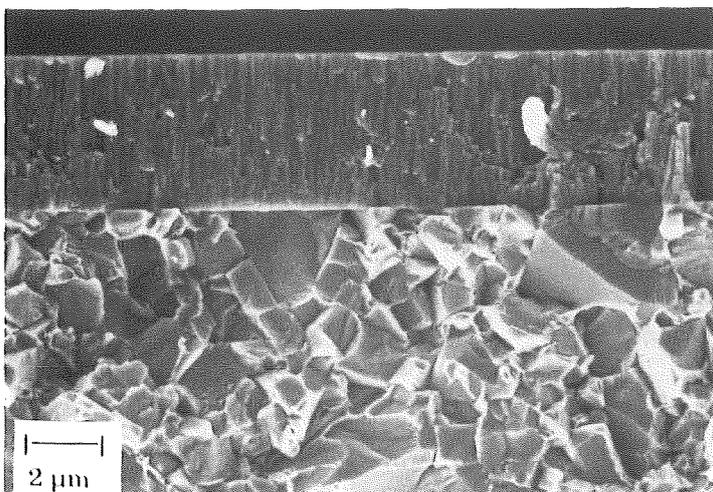
bei hohem Argondruck auftretenden Stengelkristalle in TiC-Schichten weisen demnach eine (111)-Textur auf, bei der periodischen Neubildung von Kristallisationskeimen ist die Mehrzahl der Kristallite parallel zur (200)-Ebene ausgerichtet (vgl. Abb. 23).



a)
TiB₂-TiN



b)
TiC-TiB₂



c)
TiC-TiN

Abb. 26: Bruchgefüge sequentieller Schichten mit 1000 Lagen.

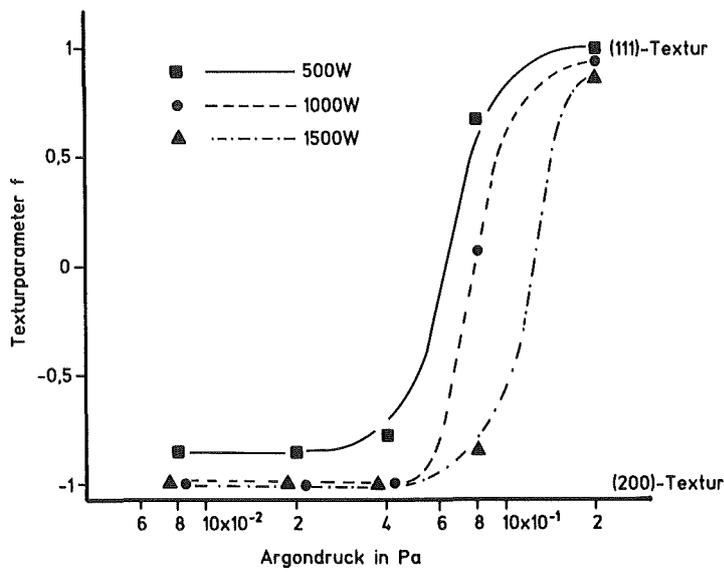


Abb. 27:
Wachstumstexturen
in TiC-Schichten
(Definition Textur-
parameter s. S. 39).

Analog der Ausbildung eines Stengelgefüges in TiN-Schichten schon bei niedrigem Argondruck (vgl. Abb. 22) ist auch das Aufwachsen parallel zur (111)-Ebene im Vergleich zu TiC zu niedrigem Druck hin verschoben (vgl. Abb. 28) Eine vollständige (200)-Textur wird in Gegensatz zu TiC-Schichten in TiN-Schichten nicht beobachtet. Vielmehr liegt bei 0,08 Pa Argondruck eine statistische Verteilung der (111)- und (200)-Ebenen vor. Die Reflexe der weniger dichtbelegten (220)- und (311)-Ebenen sind nur schwach ausgeprägt.

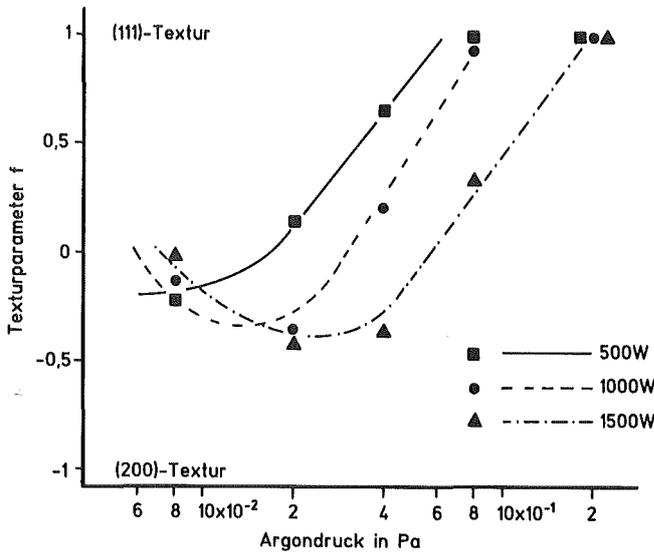


Abb. 28:
Wachstumstexturen in TiN-
Schichten (Definition Textur-
parameter s. S. 39).

Das Aufwachsen von TiC und TiN parallel zur dichtbelegtesten (111)-Ebene bei hohem Argondruck weist auf eine hohe Beweglichkeit der adsorbierten Atome hin [95]. Mit abnehmendem Argondruck und abnehmender Zahl von Teilchenstößen erhöht sich die Teilchenenergie. Bei 0,1 Pa Argondruck entspricht die mittlere freie Weglänge mit 64 nm [114] etwa dem Abstand Target-Substrat. Eine hohe Teilchenenergie sollte die Beweglichkeit adsorbierter Atome auf der Schichtoberfläche erhöhen, weshalb eine (111)-Textur auch bei geringem Argondruck möglich wäre. Mit zunehmender Teilchenenergie wird jedoch das regelmäßige Aufwachsen von Lagen aus Ti-Atomen und C- bzw. N-Atom gestört. Durch das Hineinschießen von energetischen Teilchen in die wachsende Schicht ist ein Aufwachsen in der (111)-Ebene, die bei Materialien mit kfz-Kristallstruktur die geringsten Oberflächenenergie aufweist [112], nicht mehr möglich. Daß mit zunehmender Teilchenenergie TiC- und TiN-Schichten in einem energetisch ungünstigen Zustand aufwachsen, ergibt sich aus der Abhängigkeit des Texturparameters von der Sputterleistung (vgl. Abb. 27 und 28). Mit steigender Sputterleistung wird die Ausbildung einer vollständigen (111)-Textur zu höherem Argondruck verschoben, da mit zunehmender Beschichtungsrate die Wahrscheinlichkeit ansteigt, einen energetisch ungünstigen Zustand zu "begraben".

Ergebnisse aus der Literatur bestätigen für TiC- und TiN-Schichten die Ausbildung einer (111)-Textur bei hohem Argondruck ($p > 0,5$ Pa) [115,118]. Auch die statistische Verteilung der (100)- und (111)-Ebenen in TiN-Schichten bei 0,5 Pa und einer Leistungsdichte von $5,6 \text{ Wcm}^{-2}$ wird bestätigt [117]. Untersuchungen an gesputterten Schichten, die bei niedrigem Argondruck abgeschieden wurden, liegen in der Literatur nicht vor, da beim Diodensputtern nur bei hohem Druck eine Glimmentladung möglich ist [100] und beim reaktiven Magnetronputtern schon die Partialdrücke der Reaktivgase 0,05 - 0,2 Pa betragen [117].

Titanboridschichten wachsen unabhängig von Argondruck und Sputterleistung immer parallel zur (001)-Ebene auf, was nach Thornton [102] bei hexagonal dichtester Packung auch zu erwarten ist. Untersuchungen über die physikalische Abscheidung von Titanboridschichten finden sich in der Literatur nicht. Bei der chemischen Abscheidung wird auch ein Aufwachsen parallel zur (001)-Ebene gefunden [41,43]. In Niob- und Tantalboridschichten, hergestellt durch Diodensputtern von Ta- bzw. Nb-Metall und Borpulver, wird von Oda et al. [119,120] bei einer Borkonzentration von 66 Atom% eine starke (001)-

Textur parallel zum Substrat festgestellt. Höhere Borkonzentrationen (77 Atom%) führen jedoch zu teils amorphen, teils statistisch orientierten Tantalborid- bzw. Niobborid-Schichten. Das Aufwachsen von Titanboridschichten in der (001)-Ebene trotz eines Borgehalts größer 66 Atom% (vgl. Tab. 14 und 15) kann materialspezifisch oder durch Unterschiede zwischen Diodensputtern und Magnetronsputtern begründet sein.

- Sequentielle Schichten

In sequentiellen TiC-TiB₂-Schichten wachsen die TiB₂-Lagen wie in einlagigen Schichten parallel zur (001)-Ebene auf. Die TiC-Phase zeigt in Abhängigkeit von der Zahl der Phasenübergänge eine abnehmende Intensität des (200)-Reflexes bei gleichzeitigem Intensitätsanstieg des (111)-Reflexes. Zwar koinzidieren auf den Diffraktogrammen in Abb. 19b der (111)-Reflex von TiC mit dem (101)-Reflex von WC, jedoch kann aus der Intensität und der Halbwertsbreite im Vergleich zu den anderen Reflexen von WC auf die Intensität des (111)-Reflexes von TiC geschlossen werden. Die Verschiebung der Reflexe des Schichtmaterials zu kleineren Winkeln, verglichen mit den Reflexen des Hartmetalls, ergibt sich aus den Druckeigenstressungen der Schichten. Die Änderung der Intensitätsverhältnisse der TiC-Linien beruht auf dem kohärenten Aufwachsen der TiC-Lagen auf den TiB₂-Lagen. In der 250-lagigen Schicht wachsen die TiC-Lagen vollständig epitaktisch in [111]-Richtung auf. In Einzellagen von mehr als 20 nm Dicke häufen sich in TiC die Stapelfehler, wobei das wechselweise Aufwachsen von Atomlagen aus Titan und Kohlenstoff in ein Aufwachsen parallel zu den Würfebenen umklappt. In 10- und 100-lagigem TiC-TiB₂ müssen somit nicht nur die Phasenübergänge sondern auch der Übergang von der (111)- zur (200)-Textur in den TiC-Lagen zur Deutung der Schichteigenschaften herangezogen werden.

Nach Leiste [148] sind zu der (001)-Ebene von TiB₂ außer der (111)-Ebene von TiC noch die (211)- und die (311)-Ebene von TiC kohärent. Von den genannten Kohärenzmöglichkeiten findet sich in Sputterschichten nur die erste. Wie in Abb. 29 dargestellt, wachsen TiC und TiB₂ nur in diesen Richtungen wechselweise mit Lagen aus Titan und Kohlenstoff bzw. Titan und Bor auf. Auch ist die 001/111-Kohärenz energetisch günstig, da beide Phasen parallel zu den dichtest belegten Ebenen aufwachsen. Ebenso ist die Fehlpassung etwas geringer als bei der 001/211- und 001/311-Kohärenz.

Zur Würfelebene von TiC sind die (101)- und (102)-Ebenen von TiB₂ kohärent. Das Diffraktogramm der 100-lagigen TiC-TiB₂-Schicht zeigt einen schwachen (101)-Reflex von TiB₂. Die Beeinflussung der Kristallorientierung von TiB₂ durch TiC ist deutlich geringer als die Beeinflussung von TiB₂ auf TiC. Die Stabilität der (001)-Keimbildung von TiB₂ ist somit größer als die (100)-Keimbildung von TiC.

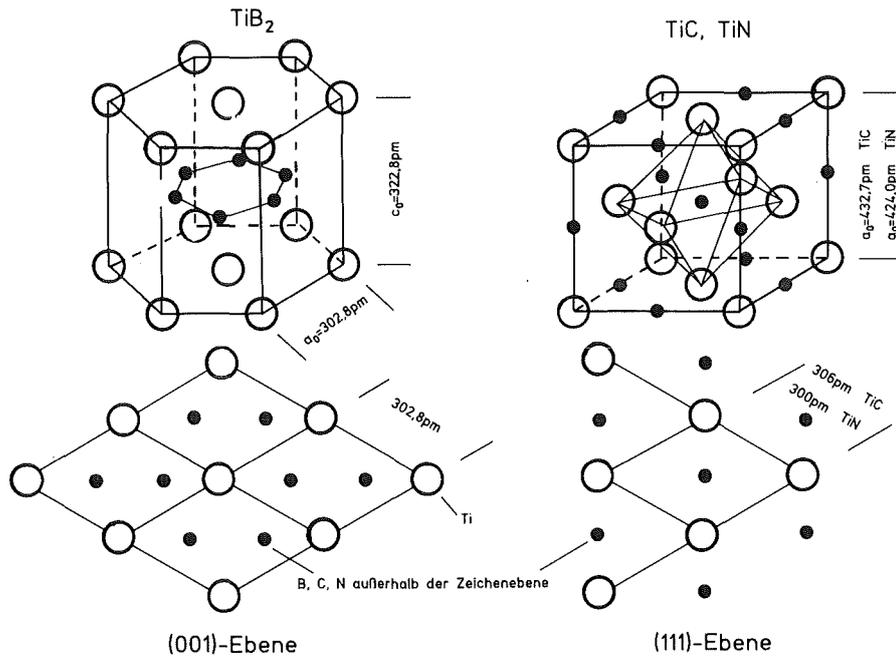


Abb. 29: Kohärenzmöglichkeiten zwischen TiB₂ und TiC bzw. TiN.

Nach Abb. 29 ist auch die (111)-Ebene von TiN zur (001)-Ebene von TiB₂ kohärent. Die Fehlpassung der Metallatomabstände beträgt bei Annahme der Gitterkonstanten aus der ASTM-Kartei wie bei TiC etwa 1 %. Die TiN-Lagen in einer 10-lagigen TiB₂-TiN-Schicht weisen im Gegensatz zu einer unter gleichen Bedingungen abgeschiedenen einlagigen TiN-Schicht eine leichte (111)-Textur auf (vgl. Abb. 28). Mit zunehmender Zahl der Phasenübergänge ändert sich das Intensitätsverhältnis zwischen dem (111)- und dem (200)-Reflex von TiN nicht. Das TiN wächst stengelartig aus verschiedenen orientierten Keimen auf. Im Vergleich zum TiC, das bei niedrigem Argondruck feinkörnig ist und vollständig epitaktisch auf TiB₂ aufwächst, sind beim Aufwachsen von TiN auf TiB₂ einige Keime anders orientiert als bei einlagigem TiN. Dies weist auf die geringe Stabilität der (100)-Keime bei TiN hin. Eine vollständige Umorientierung aller Keime wird nicht beobachtet. Auch ist der Unterschied im Bindungscharakter zwischen TiB₂ und TiN größer als für TiB₂ und TiC [55], weshalb die Beeinflussung der Kristallisation geringer sein sollte.

Sequentielle Schichten der mischbaren Phasen TiC und TiN unterscheiden sich von Schichten mit koexistenten Phasen durch eine kristalline Durchmischungsphase. Durch den hohen Volumenanteil der Durchmischungsphase liegen in 1000-lagigen TiC-TiN-Schichten starke Ti(C,N)-Reflexe und nur schwache TiC- und TiN-Reflexe vor (siehe Abb. 19a). In Schichten mit bis zu 500 Lagen weisen die Phasen eine deutliche (200)-Textur auf, die auch in Einlagenschichten bei gleichen Herstellparametern gefunden wird. Die Durchmischungsphase zeigt in der 1000-lagigen Schicht eine leichte (111)-Textur. Das Vorhandensein von Kristalliten mit (111)- und (200)-Orientierung ist bei hohem Volumenanteil der Durchmischungsphase mit dem durch eine kontinuierliche Keimbildung unterbrochenen Stengelgefüge erklärbar (vgl. Abb. 26c).

III.3 Eigenschaften gesputterter Schichten

III.3.a Eigenspannungen

- Einlagige Schichten

Die Eigenspannung einlagiger Schichten sind von den Prozeßparametern Argondruck und Sputterleistung sowie von stofflichen Parametern abhängig. In Abb. 29 ist der wachstumsbedingte Anteil der Eigenspannungen einlagiger Schichten dargestellt. Bei der mechanischen Bestimmung von Eigenspannungen mit Titansubstraten entspricht die gemessene Spannung dem wachstumsbedingten Anteil, da die Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat nur geringfügig differieren ($\alpha_{Ti} = 8,7 \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{TiC} = 8 - 8,6 \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{TiB_2} = 7,8 \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{TiN} = 9,4 \text{ K}^{-1}$ nach [55]). Hohe Druckeigenspannungen ergeben sich in allen Schichten bei Abscheidung unter niedrigem Argondruck. Bei 2 Pa Argondruck abgeschiedene TiC-Schichten sind annähernd spannungsfrei. Bei gleichem Druck sind TiN- und TiB₂-Schichten zugspannungsbehaftet. Eine Erhöhung der Sputterleistung bewirkt eine Verschiebung des Eigenspannungsverlaufs in Richtung Druckspannungen.

Vergleichbare Untersuchungen zum Einfluß der Abscheideparameter Argondruck und Sputterleistung auf den Eigenspannungszustand gesputterter Schichten liegen in der Literatur nur über metallische Schichten vor [90,123, 125,127]. Im Unterschied zur linearen Abhängigkeit der Eigenspannung vom Argondruck bei Hartstoffschichten wird bei Metallen mit Erreichen der Fließ-

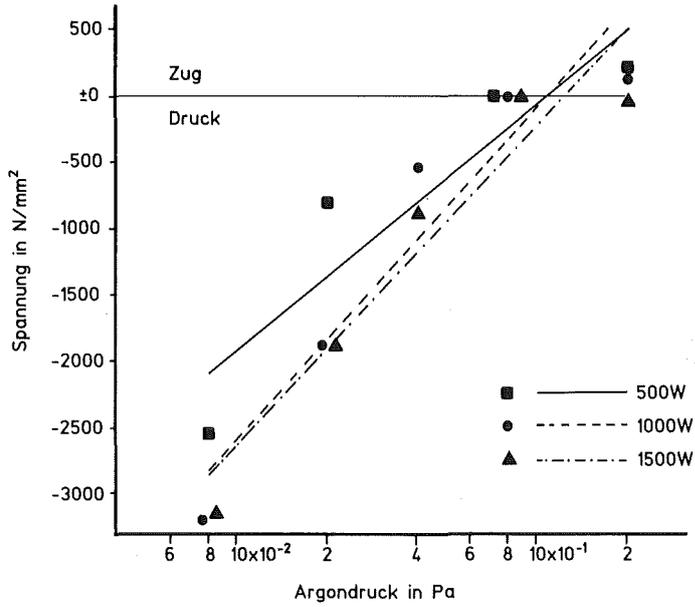
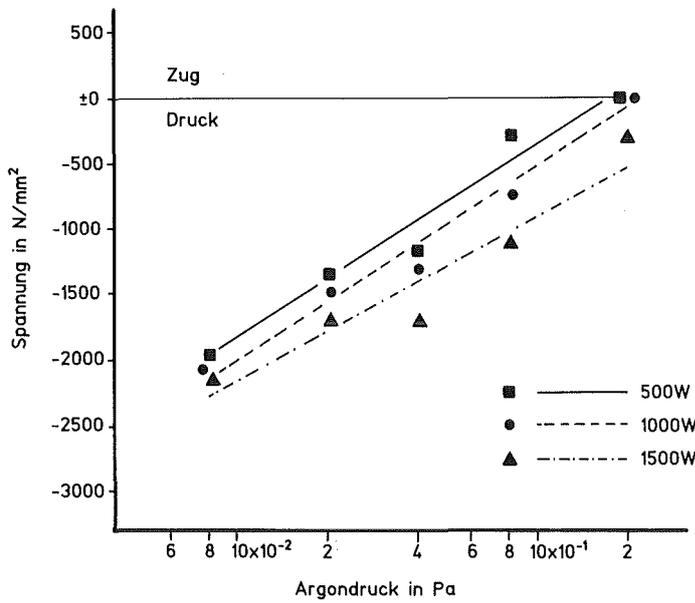
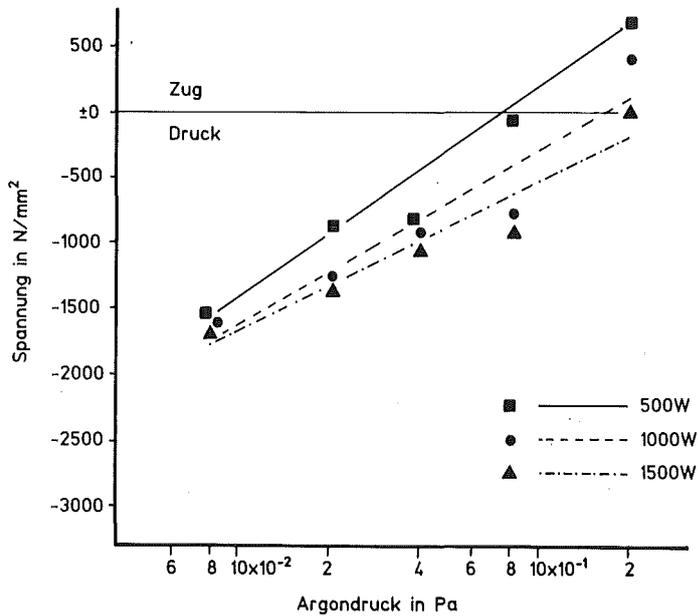


Abb. 29:
Wachstumsbedingte
Eigenspannungen
einlagiger Schichten.

a)
TiN



b)
TiC



c)
TiB₂

spannung keine Erhöhung der Druckeigenspannung festgestellt. Nach Thornton et al. [90] werden Druckeigenspannungen durch den Beschuß der wachsenden Schicht mit energiereichen Partikeln hervorgerufen ("atomic peening mechanism"). Solche Teilchen sind Argonionen, die am Target rekombinieren und reflektieren, sowie Atome des Beschichtungsmaterials. Die Energie reflektierter Argonatome kann nach Wu [127] bei einer typischen Targetspannung von 400 V mit ~ 65 eV abgeschätzt werden. Die vom Target abgesputterten Atome weisen eine Maxwell-Energieverteilung mit einem Maximum bei 1 - 2 eV auf [96]. Ein nicht unbeträchtlicher Teil der abgesputterten Atome besitzt demnach einige 10 eV Energie. Hohe Druckeigenspannungen entstehen jedoch nur bei nahezu senkrechtem Beschuß der wachsenden Schicht. Nach Hoffman [128] sind Mo-Schichten, die bei senkrechtem Teilcheneinfall und einem Sputterdruck von 0,13 Pa Argon Druckeigenspannungen von etwa 2000 Nmm⁻² aufweisen, bei Einfallswinkeln größer 45° bezogen auf die Oberflächennormale annähernd spannungsfrei. Der Einfallswinkel wird neben den geometrischen Verhältnissen bei der Beschichtung auch durch die Teilchenstreuung, also durch den Argondruck, beeinflusst. Bei 0,1 Pa Argondruck und einer mittleren freien Weglänge von 64 mm kann eine Streuung der Teilchen im Plasma vernachlässigt werden (Abstand Target-Substrat bei der verwendeten Sputteranlage 55 mm).

Eine detaillierte atomistische Deutung der Wechselwirkung zwischen wachsender Schicht und energetischen Teilchen wird in der Literatur nicht gegeben. Einige Autoren [115,127] beobachten eine Proportionalität zwischen Argongehalt und Druckeigenspannungen in der Schicht. Die beobachtete Erhöhung der Druckeigenspannungen bei Zunahme der Sputterleistung kann jedoch nicht mit einem ansteigenden Argoneinbau in die Schicht erklärt werden, da sich das Verhältnis aus reflektierten Argonionen und Atomen des Beschichtungsmaterials bei einer Leistungserhöhung nicht ändert. Vielmehr verringert sich durch eine erhöhte Abscheiderate die zur Bildung einer Atomlage notwendige Zeit (untersuchter Bereich 0,23 - 0,7 Sekunden), wodurch die zum Abbau von Gitterdefekten notwendige Atombeweglichkeit im Bereich der wachsenden Schicht eingeschränkt wird. Gitterbaufehler können Nichtmetallatome sein, die durch ihre Energie einige Elementarzellen tief in die Schicht hineingeschossen werden und zu einer Verspannung des Gitters führen. Titan- und Argonatome sollten weniger zur Ausbildung von Druckeigenspannungen beitragen, da durch die größere Masse eher ein Sputtereffekt zu vermuten ist, als ein Eindringen in die wachsende Schicht. Nach [125] besteht für verschie-

dene gesputterte Metallschichten keine eindeutige Beziehung zwischen Argongehalt und Spannungszustand. Die geringe Aktivierungsenergie zum Abbau von Druckeigenspannungen (Glühtemperatur ≥ 500 °C) stellt einen weiteren Hinweis dar, daß vor allem Nichtmetallatome auf Zwischengitterplätzen die Druckeigenspannungen in einlagigen Hartstoffschichten bewirken.

Die unterschiedlichen Druckeigenspannungsniveaus in TiN-, TiC- und TiB₂-Schichten können mit der Atommasse der Nichtmetallkomponente sowie der Korngröße der Schichten erklärt werden. Entsprechend der Zunahme der Atommasse von Bor über Kohlenstoff zum Stickstoff nehmen auch die Druckeigenspannungen bei niedrigem Abscheidedruck zu. Auch in gesputterten Metallschichten wird mit zunehmender Atommasse eine Erhöhung der Druckeigenspannungen sowie ein zu höheren Abscheidedrücken verschobener Übergang von Druck- zu Zugeigenspannungen beobachtet [90]. Für eine genauere Analyse muß die Verteilung der Teilchenenergie für die einzelnen Komponenten beim Absputtern der Titanhartstoffe bekannt sein. Bei der Ausbildung von Eigenspannungen in einem Vielkristall ist die mechanische Kopplung der Kristallite zu beachten. Ein hoher Volumenanteil an Korngrenzen schwächt die Übertragung der in einem Kristallit vorliegenden Druckeigenspannungen auf die angrenzenden Werkstoffbereiche ab. Bei einem Abscheidedruck von 0,08 Pa Argon liegen die höchsten Druckeigenspannungen in TiN-Schichten, die geringsten in TiB₂-Schichten vor. Entsprechend nimmt die Kristallitgröße von TiN-Schichten über TiC- zu TiB₂-Schichten ab (vgl. Abb. 22 - 24) und das Korngrenzenvolumen zu.

Abnehmende Druckeigenspannungen ergeben sich in einlagigen Schichten bei zunehmendem Argondruck aus der erhöhten Anzahl der Teilchenstöße im Plasma. Hierbei wird weniger die Energie, als die Richtungsverteilung der Teilchen verändert [125]. Energiereiche Teilchen, die bei senkrechtem Einfall einige Elementarzellen tief in das Gitter der wachsenden Schicht eindringen können, bewirken nach Thornton et al. [125] bei streifendem Einfall Zugeigenspannungen. Zugeigenspannungen entstehen in einlagigen TiN- und TiB₂-Schichten bei einem Argondruck von 2 Pa. Nach Klokholm et al. [129] bewirkt die Kontraktion von fehlgeordnetem Material hinter der wachsenden Schicht Zugspannungen, wenn die Kristallordnungsrate kleiner ist als die Beschichtungsrate. Hohe Sputterraten sollten demnach bei hohem Argondruck die Zugspannungen verstärken. Dies kann hier experimentell nicht bestätigt werden. Nach Hashimoto [130] besteht in aufgedampften Ni-Schichten eine Propor-

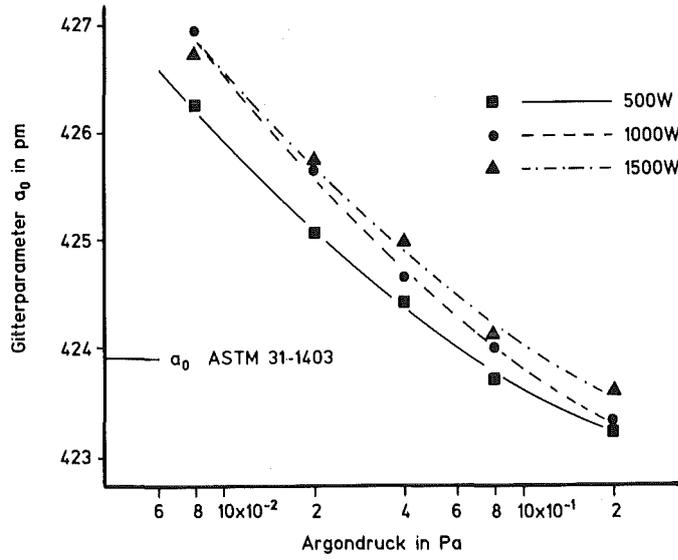
tionalität zwischen der Zahl der Korngrenzen und den Zugeigenspannungen. Für TiB_2 - und TiN -Schicht wird hingegen beim Übergang von spannungsfreien zu zugspannungsbehafteten Schichten eine Zunahme der Kristallitgröße, also eine abnehmende Zahl von Korngrenzen beobachtet.

Die Gitterparameter gesputterter Schichten werden nicht nur durch Änderungen der Stöchiometrie und der Fehlstellenkonzentration sondern durch die Eigenspannungen beeinflusst. Abb. 30 zeigt die Abhängigkeit der Gitterparameter einlagiger Schichten von Argondruck und Sputterleistung. Für alle Schichten wird eine Abnahme der Netzebenenabstände mit zunehmendem Argondruck und abnehmender Leistung festgestellt. Druckeigenspannungen in TiC - und TiN -Schichten sind mit einem größeren, Zugeigenspannungen mit einem kleineren Netzebenenabstand, verglichen mit kompaktem Material, erklärbar. Der Spannungszustand in dünnen Schichten wird als zweidimensional angenommen, wobei die Normalspannungen in der Schichtebene liegen [89]. Die Normalspannung senkrecht zur Schichtebene wird vernachlässigt. Druckeigenspannungen in der Schichtebene bewirken senkrecht zur Schichtebene aufgrund der Querkontraktion eine Erhöhung der Netzebenenabstände.

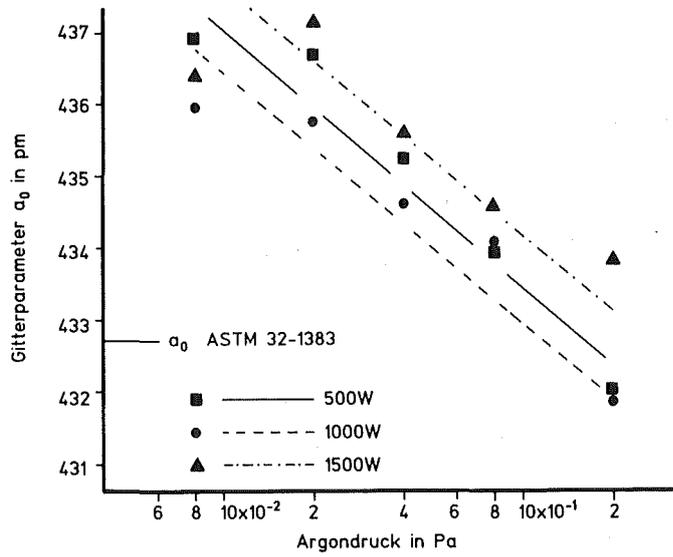
In Abb. 30c ist für das hexagonale TiB_2 der Gitterparameter c_0 angegeben, der aus den Reflexen der (001)- und (002)-Ebene berechnet wurde. Die Bestimmung des Gitterparameters a_0 ist wegen der starken (001)-Textur in TiB_2 -Schichten nicht möglich. Die Netzebenenabstände der TiB_2 -Schichten liegen alle unter dem ASTM-Wert für kompaktes TiB_2 . Auch beim Vergleich mit dem ASTM-Wert für den Netzebenenabstand der (001)-Ebene ergibt sich für einen Teil der druckspannungsbehafteten Schichten ein geringerer Netzebenenabstand.

● Simultane Schichten

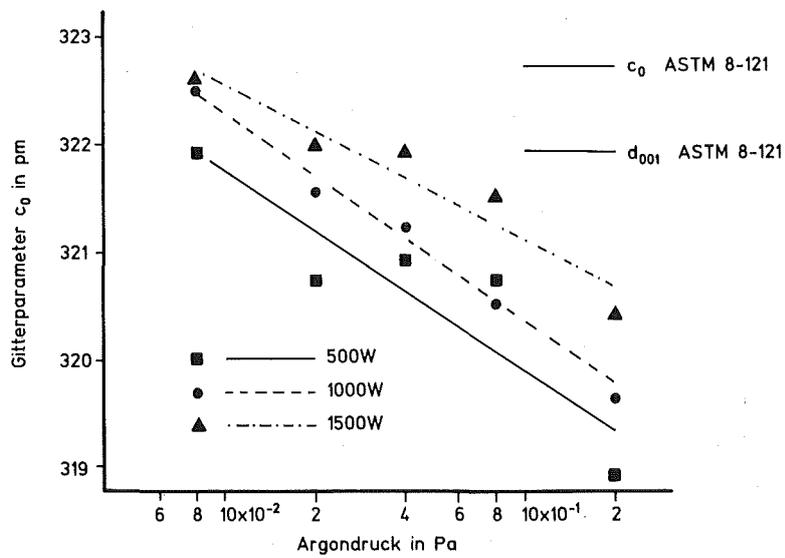
Die Abhängigkeit der wachstumsbedingten Eigenspannungen simultan abgeschiedener TiC/TiB_2 -Schichten von den Sputterparametern Argondruck und Leistung ist stärker als bei einlagigen Schichten (siehe Abb. 31). Das im Vergleich zu kristallinen TiB_2 - und TiC -Schichten fast doppelt so hohe Druckeigenspannungsniveau der bei 0,2 Pa abgeschiedenen Schichten könnte sich aus dem amorphen Zustand der Schichten ergeben. Bei gleichzeitiger Kondensation von Titan, Bor und Kohlenstoff findet keine Kristallisation in der Schicht statt. Eine Atombeweglichkeit in der wachsenden Schicht kann zu



a)
TiN



b)
TiC



c)
TiB₂

Abb. 30: Abhängigkeit der Gitterparameter einlagiger Schichten von Argondruck und Sputterleistung.

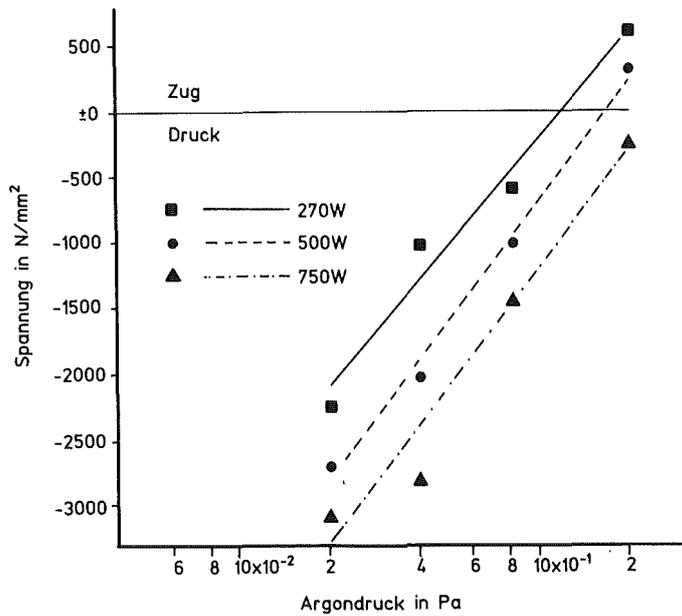


Abb. 31:
Wachstumsbedingte Eigen-
spannungen simultaner
TiC/TiB₂-Schichten.

einem Abbau von Druckeigenstressungen führen, wenn z.B. ein in das Gitter der Schicht hineingeschossenes Nichtmetallatom von einem Zwischengitterplatz auf einen freien Gitterplatz oder an die Schichtoberfläche diffundiert. Im amorphen Zustand ist jedoch die Atombeweglichkeit größer als im kristallinen, was gegen die genannte Erklärung der hohen Druckeigenstressungen simultaner TiC/TiB₂-Schichten spricht. Auch könnte die unterschiedliche Targetgeometrie (Durchmesser TiC/TiB₂-Target 75 mm, TiC- und TiB₂-Target 150 mm) einen Einfluß auf die Ausbildung der Druckeigenstressungen haben.

Mit streifendem Teilcheneinfall bei zunehmenden Argondruck nimmt die Konzentration von Zwischenplatzatomen in simultanen Schichten und somit auch die Druckeigenstressungen ab. Die Teilchenstreuung bei 2 Pa Argondruck führt in simultanen Schichten bei niedriger und mittlerer Sputterleistung zu zugspannungsbehafteten Schichten. Die Ausbildung von Zugeigenstressungen ist in Hartstoffschichten somit unabhängig von einer Kristall- und Gefügestruktur. Die Ausbildung von Zugeigenstressungen kann durch Umlagerungsvorgänge in fehlgeordneten Schichten erklärt werden. In aufgedampften Metallschichten steigen die Zugeigenstressungen mit zunehmender Beschichtungsrate an, da bei höherer Beschichtungsrate die zur Bildung eines Kristallgitters notwendigen Umlagerungsvorgänge vermehrt im Bereich hinter der wachsenden Schicht ablaufen [129]. Bei Hartstoffschichten wird eine Zunahme der Zugeigenstressungen mit abnehmender Beschichtungsrate beobachtet (vgl. Abb. 30, 31). Diffusionsvorgänge außerhalb des Bereichs der wachsenden Schicht sind wegen der geringen homologen Abscheidetemperatur ($< 0,2$) in

Hartstoffschichten unwahrscheinlich. Da nur eine Oberflächendiffusion möglich ist, nimmt mit zunehmender Beschichtungsrate die Zahl der Umlagerungsvorgänge der fehlgeordneten Schicht ab, weshalb sich bei zunehmender Beschichtungsrate geringere Zugspannungen ausbilden können.

Zusammenfassend läßt sich die prinzipielle Abhängigkeit der wachstumsbedingten Eigenspannungen gesputterter Harstoffschichten von Beschichtungsrate und Teilchenstreuung darstellen (vgl. Abb. 32). Druckeigenspannungen entstehen mit geringer Teilchenstreuung und hoher Teilchenenergie bei Verspannung der wachsenden Schicht durch Zwischenplatzatome. Zugspannungen ergeben sich bei Umlagerungsvorgängen im Bereich der aufwachsenden, fehlgeordneten Schicht. Eine Erhöhung der Beschichtungsrate bewirkt eine Verschiebung der Eigenspannungen in Richtung Druckspannungen.

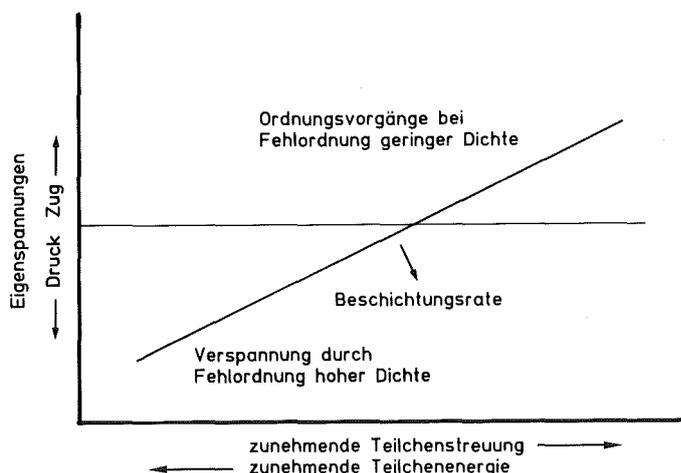


Abb. 32: Prinzipielle Abhängigkeit der wachstumsbedingten Eigenspannungen gesputterter Schichten von Schichtrate, Teilchenstreuung und Teilchenenergie.

● Sequentielle Schichten

In sequentiellen Schichten besteht eine Abhängigkeit der Eigenspannungen von der Zahl der Phasenübergänge (vgl. Abb. 33). Schichten mit koexistenten Phasen zeigen im Bereich von 100 bis 1000 Phasenübergängen eine lineare Abnahme der Druckeigenspannungen. Sequentielle Schichten der mischbaren Phasen TiC und TiN weisen mit 500 Phasenübergängen ein Maximum der Druckeigenspannungen auf. Die Eigenspannungen 10-lagiger Schichten wurden als Mittelwerte aus den Eigenspannungen einlagiger Schichten abgeschätzt. Die mechanische Bestimmung der Eigenspannungen ist bei 10-lagigen Schichten mit der beschriebenen Meßtechnik nicht sinnvoll, da die Dicke einer Lage schon der Gesamtschichtdicke bei der Spannungsmessung

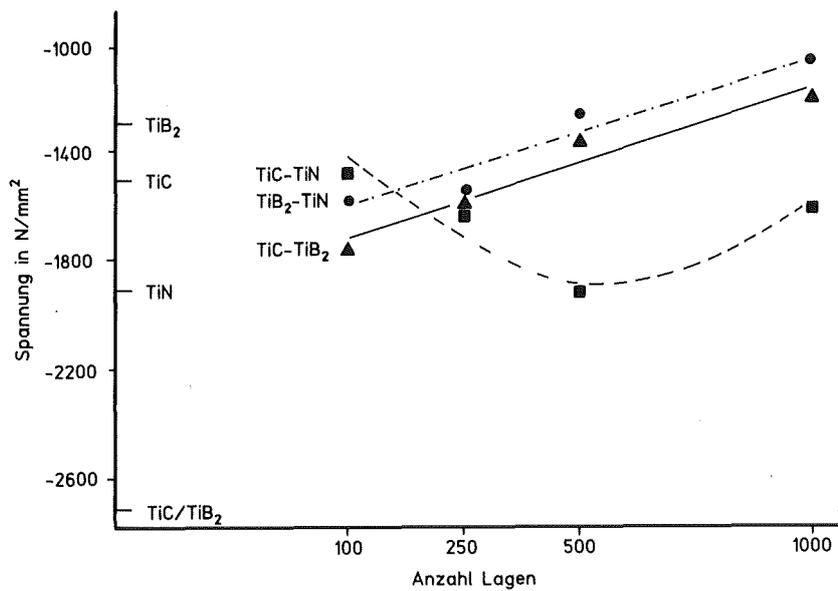


Abb. 33: Abhängigkeit der Eigenspannungen sequentieller Schichten von der Zahl der Phasenübergänge.

entspricht (vgl. Kap. III.2.e). Abb. 33 dargestellten Ergebnisse wurden an Schichten gleicher Beschichtungsrate ($5 \mu\text{m h}^{-1}$) und Argondruck ($0,2 \text{ Pa}$) gemessen.

Mit zunehmender Zahl der Phasenübergänge nehmen die Druckeigenspannungen in sequentiellen TiC-TiB₂- und TiB₂-TiN-Schichten gleichförmig um 500 Nmm^{-2} ab. Bei der Bewegung der Substrate zwischen den Kathoden können in den jeweils zuletzt aufgewachsenen Monolagen Umlagerungsvorgänge ablaufen, die bei dauerndem Teilchenbeschuss erschwert sind. Mit zunehmender Zahl von Einzellagen erhöht sich der ungestört aufwachsende Anteil an Schichtvolumen. In diesen Schichtbereichen können die Druckeigenspannungen geringer sein als in Bereichen, in denen durch das kontinuierliche Schichtwachstum energetisch ungünstige Zustände eingefroren werden. Abnehmende Druckeigenspannungen in sequentiellen Schichten mit hoher Zahl von Phasenübergängen können auch durch die geringe Dicke der Einzelschichten hervorgerufen werden. Nach Kloholm et al. [129] weisen aufgedampfte Schichten einiger Metalle (Fe, Cr, Co, Mo, Zr) bei geringer Schichtdicke ($< 300 \text{ nm}$) höhere Zugspannungen auf als in dickeren Schichten. Zugspannungskomponenten in dünnen Schichten (Schichtdicke $\sim 10 \text{ nm}$) können durch Oberflächenspannung und beim Zusammenwachsen von Kristalliten entstehen [95].

Das Maximum der Druckeigenspannungen in sequentiellen TiC-TiN-Schichten bei 500 Lagen kann mit der kristallinen Durchmischungsphase und dem

epitaktischen Aufwachsen von TiC und TiN auf der kristallinen Durchmischungsphase erklärt werden. Die Entstehung von Eigenspannungen beim epitaktischen Aufwachsen ist u.a. bei Hoffman [88] und Chopra [96] beschrieben. Beim epitaktischen Aufwachsen von TiC auf der Ti(C,N)-Durchmischungsphase ergibt sich wegen des größeren Gitterparameters von TiC eine Druckspannungskomponente. Umgekehrt bewirkt die Aufweitung des TiN-Gitters beim Aufwachsen auf der Durchmischungsphase eine Zugspannungskomponente. Eine zusätzliche Druckspannungskomponente zu den wachstumsbedingten Druckeigenspannungen kann sich in TiC-TiN-Schichten durch das epitaktische Aufwachsen ergeben, wenn der Absolutbetrag der Druckspannungskomponenten größer ist als der der Zugspannungskomponenten. Durch epitaktisches Aufwachsen hervorgerufene Eigenspannungen nehmen mit Abstand von der Phasengrenze ab [95], weshalb mit steigender Zahl der Phasenübergänge die durch epitaktisches Aufwachsen bedingten Druckeigenspannungen zunehmen können. Einer Erhöhung der Druckeigenspannungen wirken die für sequentielle TiC-TiB₂- und TiB₂-TiN-Schichten geschilderten Effekte entgegen, weshalb für 1000-lagige TiC-TiN-Schichten abnehmende Druckeigenspannungen beobachtet werden.

III.3.b Härte

- Einlagige Schichten

Einlagige TiC-, TiN- und TiB₂-Schichten weisen mit steigendem Argondruck eine Abnahme der Härte und bei zunehmender Beschichtungsrate eine Erhöhung der Härte auf (siehe Abb. 34). Erklären lassen sich diese Abhängigkeiten mit dem Gefüge der Schichten und der Fehlstellenkonzentration. Auch sind Änderung der chemischen Zusammensetzung und der Wachstumstexturen für die Deutung der Abhängigkeit der Schichthärte von den Herstellparametern zu beachten.

Hohe Schichthärten sind beim direkten Sputtern ohne Anlegen einer Bias-Spannung an die Substrate bei niedrigem Argondruck erzielbar. Absolut gesehen liegen die maximalen Schichthärten geringfügig über den Literaturwerten für die kompakten Stoffe. Nach Schulze [64] weisen überhöhte Schichthärten auf Verspannungen und Störungen im Gitteraufbau hin. Nach einer Vakuumglühung (1 h, 1000 °C) fallen die Härten der TiN- und TiB₂-Schichten auf die Härten der kompakten Stoffe ab (vgl. Tab. 18). Die Härte der TiC-Schicht

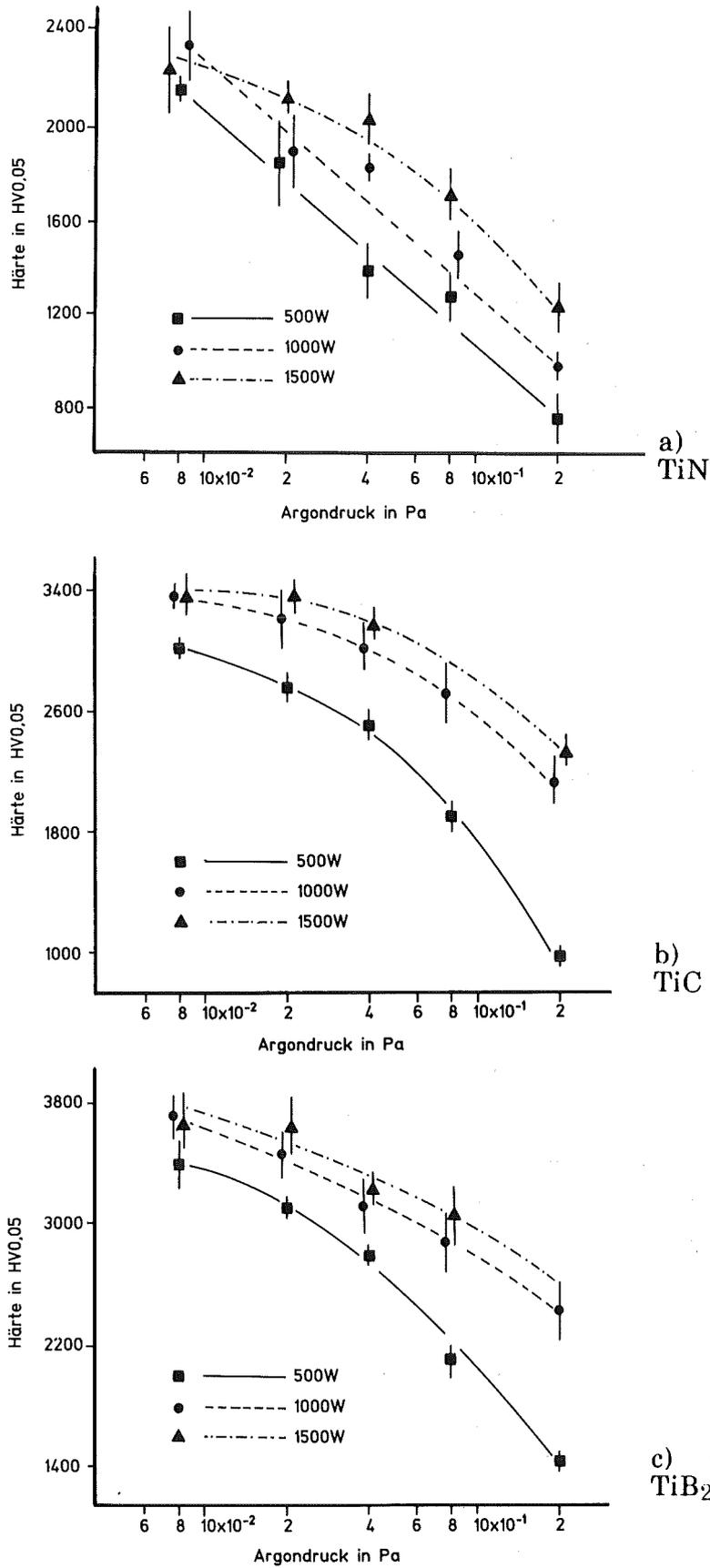


Abb. 34: Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit einlagiger Schichten von Argondruck und Sputterleistung.

liegt nach der Glühung unter der Härte des kompakten TiC. Auch Milić [126] beobachtet an TiN-Schichten nach einer Vakuumglühung bei 500 °C (2 h) einen leichten Härteabfall und bei 850 °C (2 h) eine maximale Härteabnahme von 12 %, was auf den Abbau von Kristallfehlern zurückgeführt wird. Eigene Versuche zeigen für TiN bei einer 1000 °C Glühung einen Härteabfall von 16 %.

Tab. 18: Vergleich der Härte ungeglühter und geglühter Schichten mit der Härte kompakter Stoffe.

Schichten (Argondruck 0,2 Pa; Leistung 1000 W)			kompaktes Material
	HV 0,05 vor Glühung	HV 0,05 nach Glühung (1 h, 1000 °C)	HV 1
TiN	2150 ± 100	1810 ± 100	1850 [149]
TiC	3100 ± 200	2400 ± 100	2800 [55]
TiB ₂	3490 ± 150	3005 ± 150	3000 [55]

Die Abnahme der Schichthärten mit steigendem Argondruck kann durch die Bildung offener Korngrenzen erklärt werden [112]. Abschattungseffekte bei streifendem Einfall der im Plasma gestreuten Teilchen, bewirken durch ungleichmäßiges Beschichten erhabener und tiefliegender Stellen offene Korngrenzen mit geringer mechanischer Festigkeit [102]. Die lineare Abhängigkeit der Härte der TiN-Schichten vom Argondruck ist mit dem über den gesamten untersuchten Druckbereich vorherrschenden Stengelgefüge erklärbar. Die Korngrenzenfestigkeit von TiN-Schichten verschlechtert sich proportional dem Abscheidedruck. Die parabelförmige Abhängigkeit der Härte vom Argondruck ist für TiC-Schichten mit dem Übergang von einem feinkörnigen zu einem stengelartigen Gefüge und für TiB₂-Schichten mit dem Wechsel von einem faserartigen zu einem stengeligen Aufwachsen erklärbar.

Teilchenstöße im Plasma verändern die Richtungsverteilung der Atome des Beschichtungsmaterials, wodurch nach Hoffman et al. [125] die für das Schichtwachstum wirksame Teilchenenergie einem $\cos^2\theta$ -Gesetz folgt (θ = Winkel zwischen Targetnormale und Substratoberflächennormale). Mit zunehmend streifendem Teilcheneinfall verändert sich bei gesputterten Metallschichten der Spannungszustand, das Reflexionsvermögen und der elektrische

Widerstand [125]. Die Winkelabhängigkeit der Härte direkt gesputterter Hartstoffschichten ist in Tab. 19 dargestellt. Die Härte der unter einem

Tab. 19: Einfluß des Winkel zwischen Targetnormale und Substratoberflächennormale (θ) und des Argondruckes (p) auf die Schichthärte; Sputterleistung 1000 W.

	$\theta = 45^\circ$ $p = 0,08 \text{ Pa}$	$\theta = 0^\circ$ $p = 0,8 \text{ Pa}$	$\theta = 0^\circ$ $p = 2 \text{ Pa}$
TiN	1630 ± 150	1425 ± 100	982 ± 50
TiC	2340 ± 100	2723 ± 200	2140 ± 150
TiB ₂	2475 ± 100	2900 ± 200	2360 ± 200

Winkel von 45° zur Targetnormalen bei einem Argondruck von 0,08 Pa abgeschiedenen TiC- und TiB₂-Schichten liegt zwischen der Härte von Schichten, die bei 0,8 Pa und 2 Pa unter einem Winkel von 0° zwischen Target- und Substratoberflächennormalen abgeschieden wurden. Für TiN-Schichten liegt das Druckintervall vergleichbarer Härten zwischen 0,4 und 0,8 Pa. Der Einfluß der Streuprozesse im Plasma auf die tatsächliche und die wirksame Teilchenenergie kann nicht separat beurteilt werden. Nach Hoffman et al. [125] verändern Teilchenstöße im Plasma vor allem die wirksame Teilchenenergie.

Die höchsten an TiN-Schichten gemessenen Härten von 2200 - 2300 HV_{0,05} sind mit den von Johansson et al. [124] an gesputterten TiN-Einkristallschichten bestimmten Härten von 2300 ± 200 HV_{0,005} vergleichbar. Dies weist auf eine hohe Korngrenzenfestigkeit von Hartstoffschichten hin, die bei niedrigem Argondruck direkt abgeschieden werden. Nach oben genannten Autoren sind geringe Härten polykristalliner Schichten vor allem durch Fehler an den Korngrenzen erklärbar, da in metallischen Hartstoffen bei geringer Temperatur keine Versetzungsbewegung möglich ist.

Eine gute Korrelation zwischen den gefügebedingten Härteverläufen, der Farbe und dem Reflexionsvermögen ist für TiN-Schichten gegeben. Wie Abb. 35 zeigt, verändert sich die Farbe der Schichten mit steigendem Druck von goldgelb zu dunkelbraun. Der Farbumschlag findet in Abhängigkeit der Sputterleistung zwischen 0,8 Pa (1500 W), 0,4 Pa (1000 W) und 0,2 Pa (500 W) statt. Nach Abb. 34a sind dies auch Parameterkombinationen konstanter Härte. Dem Hinweis aus der Literatur, daß die Braunfärbung von TiN-

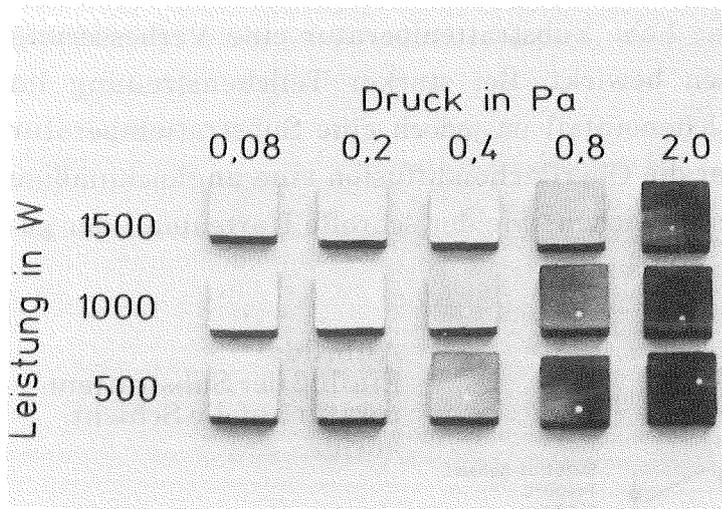


Abb. 35:
Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von TiN-Schichten vom Argondruck und Sputterleistung.

Schichten einen Rückschluß auf die Stöchiometrie zuläßt [118], muß beim Vergleich von Abb. 35 und Tab. 14 bzw. 15 widersprochen werden.

Der Einfluß der Aufwachstexturen auf die Schichthärte wird speziell bei TiC deutlich. Ein Wechsel der Aufwachsrichtung von der (100)-Ebene zur (111)-Ebene im Druckbereich von 0,4 - 0,8 Pa (vgl. Abb. 27) bedingt einen überproportionale Verringerung der Härte in diesem Druckbereich. Nach Tab. 4 beträgt der Härteunterschied in einem TiC-Kristall zwischen der (100)- und der (111)-Ebene etwa 250 HV (vgl. [65]). TiB₂-Schichten, die im untersuchten Druckbereich keinen Wechsel der Aufwachstextur aufweisen, zeigen diesen überproportionalen Härteabfall nicht.

Die Abhängigkeit der Härten einlagiger Schichten von der Sputterleistung bzw. der Beschichtungsrate ergibt sich teilweise aus der Erhöhung der Substrattemperatur mit zunehmender Leistung (vgl. Tab. 17). Abb. 36 zeigt den Einfluß der Substrattemperatur auf die Schichthärte bei konstanter Sputterleistung. Der Härteverlauf der bei 500 W und einer Substrattemperatur von 400 °C abgeschiedenen TiC-Schicht ist von 0,08 - 0,8 Pa identisch mit Schichten, die bei einer Leistung von 1000 W ohne Substratheizung abgeschieden wurden. Bei einer Sputterleistung von 1000 W stellt sich aufgrund des Teilchenbeschusses ohne Heizung eine Substrattemperatur von etwa 300 °C ein (vgl. Tab. 17). Die Härten, der mit einer Sputterleistung von 1500 W abgeschiedenen Schichten ($T_s \sim 375$ °C), werden in Schichten, die mit einer Substrattemperatur von 400 °C und einer Sputterleistung von 500 W abgeschieden wurden, nicht erreicht (vgl. Abb. 34b, 36). Die Wirkung einer hohen

Beschichtungsrate auf die Schichthärte beruht auf dem Einfrieren von Kristallbaufehlern, während eine hohe Substrattemperatur eine Verbesserung der Korngrenzeigenschaften bewirkt. Bei starker Teilchenstreuung im Plasma und streifendem Teilcheneinfall ist jedoch eine Substrattemperatur von 400 °C zu gering, um über die Oberflächendiffusion eine ungleichmäßige Beschichtung vollständig auszugleichen, wie der schroffe Härteabfall der geheizten Probe zwischen 0,8 und 2 Pa zeigt.

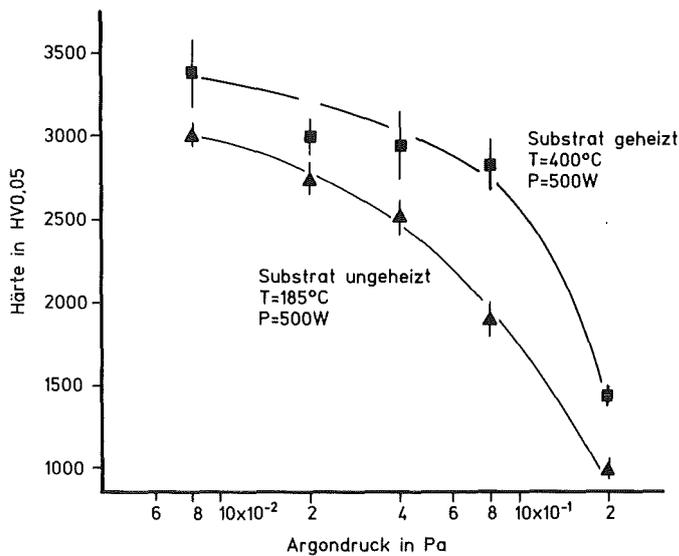


Abb. 36:
Einfluß der Substrattemperatur auf die Schichthärte.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Härten einlagiger, kristalliner Schichten mit abnehmendem Argondruck und zunehmender Beschichtungsrate ansteigen. Der Einfluß des Argondrucks auf die Schichthärte ist stärker als der der Beschichtungsrate. Aufgrund von Gitterverspannungen können Schichten höhere Härten aufweisen als die kompakten Werkstoffe. Nach einer Glühbehandlung weisen Schichten mit überhöhten Härtewerten ähnliche Härten wie kompakte Materialien auf. Mit zunehmendem Winkel zwischen Teilchenstrom und Substratoberflächennormale nimmt die Schichthärte ab.

● Simultane Schichten

Simultane TiC/TiB₂-Schichten zeigen eine geringere Abhängigkeit der Schichthärte vom Abscheidendruck als einlagige Schichten. Nach Abb. 37 ist die Härte simultaner Schichten bei niedriger und mittlerer Sputterleistung zwischen 0,2 Pa und 0,8 Pa Argondruck fast unabhängig vom Argondruck. Dies ist mit den strukturlosen Bruchgefügen und dem Fehlen von Korngrenzen in den amorph abgeschiedenen simultanen TiC/TiB₂-Schichten korrelierbar (vgl. Abb. 25). Die im Vergleich zu einlagigen Schichten nur geringfügig

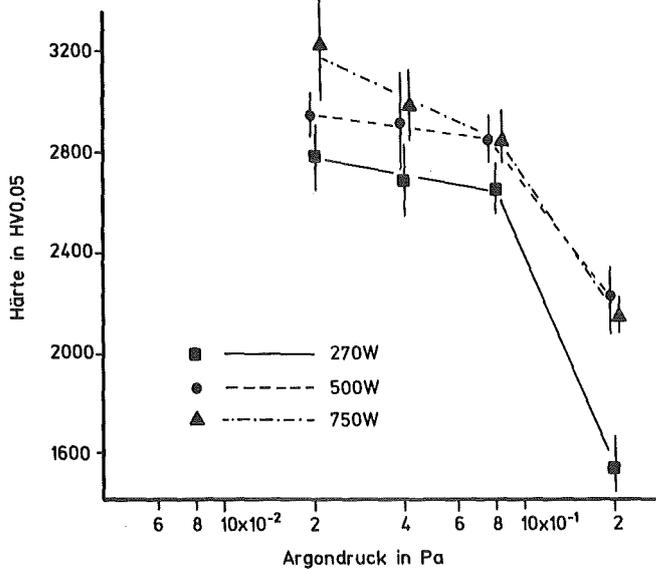


Abb. 37:
Abhängigkeit der Härte simultaner TiC/TiB₂-Schichten von Argondruck und Sputterleistung.

niedrigeren Härten (vgl. Abb. 38) deuten auf starke, gerichtete Bindungen innerhalb kleinster Stoffbereiche in simultanen TiC/TiB₂-Schichten hin. Starke, gerichtete Bindungen sind die Voraussetzung für eine hohe Härte [1]. Wegen der fehlenden Fernordnung in simultanen Schichten werden die maximalen Härten kristalliner TiC- und TiB₂-Schichten jedoch nicht erreicht.

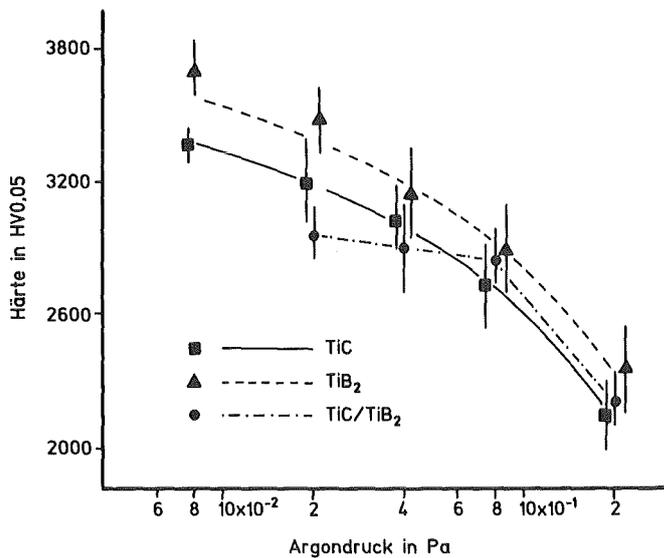


Abb. 38:
Vergleich der Härte simultaner TiC/TiB₂-Schichten mit einlagigen TiC- und TiB₂-Schichten (Schicht-rate ~ 5 μm h⁻¹).

Wie die lineare Abhängigkeit der Eigenspannungen vom Argondruck (vgl. Abb. 31) andeuteten, besteht in simultanen TiC/TiB₂-Schichten wie bei einlagigen Schichten, eine mit dem Abscheidedruck proportionale Verspannung

der Schicht durch Zwischenplatzatome. Die im Gegensatz zu einlagigen Schichten fast konstante Härte simultaner Schichten bei einem Abscheide-
druck $< 0,8 \text{ Pa}$ weist auf eine gewisse Atombeweglichkeit unter Belastung
(z.B. bei einem Härteeindruck) hin, die dem durch Zwischenplatzatome hervor-
gerufenen Härteanstieg entgegenwirkt. Nach Kaloyros et al. [30] ist eine
Atombeweglichkeit innerhalb atomarer Abstände bei amorph hergestellten
Monocarbiden der Übergangsmetalle wegen der geringeren mittleren Bin-
dungsenergie möglich. Der Härteabfall in simultanen TiC/TiB₂-Schichten zwi-
schen 0,8 und 2 Pa Argondruck deutet darauf hin, daß auch bei amorphen
Hartstoffschichten bei streifendem Teilcheneinfall Fehlstellen entstehen
können.

Der geringe Einfluß der Verspannungen in amorphen TiC/TiB₂-Schichten auf
die Härte spiegelt sich auch in einem geringeren Abfall der Härte nach einer
Glühung sowie einer geringeren Winkelabhängigkeit der Härte wider. Durch
eine einstündige Vakuumglühung bei 1000 °C verringert sich nach Tab. 20 die
Härte der simultanen TiC/TiB₂-Schichten nur um 300 HV, während für TiC-
und TiB₂-Schichten ein Härteabfall von 700 HV und 500 HV festgestellt wird.
Nach der Glühung liegt die Härte der simultanen Schicht zwischen der Härte
der TiC- und TiB₂-Schicht. Wegen der Kristallisation in der simultanen
Schicht durch die Glühbehandlung (vgl. Abb. 17), kann die geringere Härteab-
nahme im Vergleich zu den kristallinen Schichten jedoch auch durch die Aus-
bildung einer Fernordnung bedingt sein.

Tab. 20: Einfluß einer Glühbehandlung auf die Härte einlagiger und simul-
taner Schichten (Argondruck = 0,2 Pa, Beschichtungsrate $\sim 5 \text{ } \mu\text{mh}^{-1}$).

	HV 0,05 vor Glühung	HV 0,05 nach Glühung (1 h, 1000 °C, Vakuum)
TiC	3100 ± 200	2400 ± 100
TiB ₂	3490 ± 150	3005 ± 150
TiC/TiB ₂	2960 ± 100	2650 ± 100

In kristallinen TiC- und TiB₂-Schichten nimmt mit zunehmend streifendem
Teilcheneinfall und entsprechend abnehmender Konzentration von Zwischen-
platzatomen die auf einer Verspannung des Gitters beruhende Überhöhung
der Härte ab. In simultanen TiC/TiB₂-Schichten kompensiert die geringfügige

Beweglichkeit der Atome bei Belastung eine Überhöhung der Härte. Entsprechend geringer ist auch die Winkelabhängigkeit der Härte simultaner TiC- und TiB₂-Schichten (vgl. Tab. 21).

Tab. 21: Abhängigkeit der Härte einlagiger und simultaner Schichten vom Winkel zwischen Target- und Substratoberflächennormale (θ); Beschichtungsrate $\sim 5 \mu\text{m h}^{-1}$.

	HV 0,05 bei $\theta = 0^\circ$	HV 0,05 bei $\theta = 45^\circ$
TiC ($p = 0,08 \text{ Pa}$)	3370 ± 700	2340 ± 70
TiB ₂ ($p = 0,08 \text{ Pa}$)	3700 ± 100	2850 ± 100
TiC/TiB ₂ ($p = 0,2 \text{ Pa}$)	2960 ± 100	2430 ± 100

● Sequentielle Schichten

Die Härte sequentieller Schichten weist eine leichte Abhängigkeit von der Zahl der Einzellagen und somit von der Zahl der Phasenübergänge auf (vgl. Abb. 39). In Schichten mit 100 bis 250 Phasenübergängen werden die höchsten

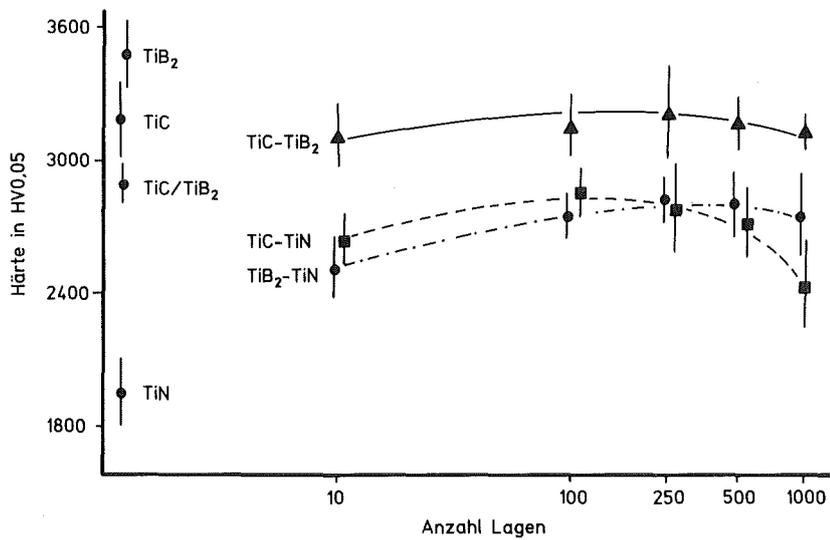


Abb. 39: Abhängigkeit der Härte sequentieller Schichten von der Zahl der Phasenübergänge (Argondruck 0,2 Pa, Beschichtungsrate $\sim 5 \mu\text{m h}^{-1}$).

Härten beobachtet. Für die Kombination TiC-TiB₂ ergibt sich die geringste Abhängigkeit der Härte von der Zahl der Phasenübergänge, was auf den geringen Härteunterschied einlagiger TiC- und TiB₂-Schichten verglichen mit TiN-Schichten zurückzuführen ist. Entsprechend ist die Zunahme der Härte von

10- auf 100-lagige TiB_2 -TiN- und TiC-TiN-Schichten deutlicher. Mit abnehmender Einzelschichtdicke verringert sich der Einfluß der obersten TiN-Lage auf die gemessene Härte. Die Härten aller sequentiellen TiC- TiB_2 -Schichten sind um 100 bis 200 HV niedriger als der Mittelwert aus der Härte der einlagigen TiC- und TiB_2 -Schichten. Dies könnte zum Teil durch den Wechsel der Aufwachsrichtung in den TiC-Lagen von der (100)-Ebene zur (111)-Ebene bedingt sein (vgl. Tab. 4).

Die geringfügige Abnahme der Härte in sequentiellen TiC- TiB_2 - und TiB_2 -TiN-Schichten bei hoher Zahl an Phasengrenzen kann mit dem zunehmenden Anteil nicht kristalliner Schichtbereiche erklärt werden. Die höhere Härte der 1000-lagigen TiC- TiB_2 -Schicht verglichen mit der simultanen TiC/ TiB_2 -Schicht deutet auf die Ausbildung einer Fernordnung in den nur 5 nm breiten Einzellagen hin.

Der stärkste Härteabfall sequentieller Schichten mit hoher Zahl an Phasenübergängen wird für TiC-TiN-Schichten beobachtet. Die Ti(C,N)-Grenzflächenphase, die in einer 1000-lagigen TiC-TiN-Schicht einen hohen Volumenanteil aufweist, kann eine geringere Härte besitzen als die Verbundhärte aus diskreten TiC- und TiN-Lagen. Auch kann das Gefüge der 1000-lagigen TiC-TiN-Schicht (vgl. Abb. 26c) ein Hinweis auf die abnehmende Härte sein, wenn die Korngrenzen eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen.

III.3.c Rißzähigkeit

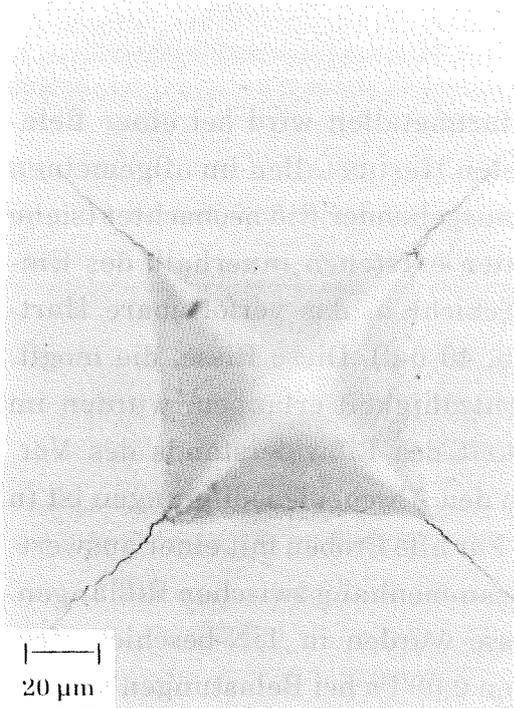
Nach Warren et al. [138] ist eine Beurteilung der Rißzähigkeit von Hartmetallen und Hartstoffen aus der Rißbildung an Vickersindrücken (Palmqvistmethode) und Hertz'scher Pressung möglich (vgl. Kap. II.2.b). Für Hartmetall [138] und Schnellstahl [72] kann aus der Länge der an den Ecken eines Vickersindrucks entstehenden "Palmqvistrisse" der Rißwiderstand sowie mit einer empirischen Konstanten der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} bestimmt werden (vgl. Abb. 5). Die Hertz'sche Pressung wird als komplementäre Meßmethode zur Zähigkeitsbeurteilung von spröden Werkstoffen gesehen [138]. Im weiteren soll über Ergebnisse bei Anwendung der Palmqvistmethode und Hertz'scher Pressung an beschichteten Hartmetallen berichtet werden.

● Einlagige Schichten

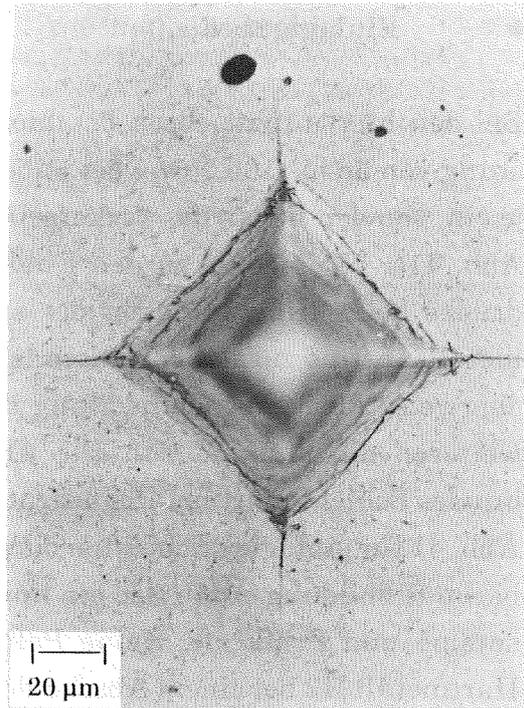
Bei den hier untersuchten beschichteten Hartmetallen wird bei einer Belastung von 30 bis 100 N wie bei unbeschichteten Hartmetallen im allgemeinen je ein, von den Ecken des Vickerseindrucks ausgehender Riß beobachtet (siehe Abb. 41a, b). Parallel zu den Eindruckkanten entstehen innerhalb des Eindrucks beim Hineindrücken der spröden Schicht in das verformbare Hartmetallsubstrat zusätzliche Risse (siehe Abb. 40 b-d). Diese Risse, die möglicherweise auch eine Beurteilung der Schichtzähigkeit erlauben, wurden im weiteren nicht untersucht. Die Abhängigkeit des Rißwiderstands des Verbundes Schicht-Hartmetallsubstrats H2 von den Abscheidebedingungen ist in Abb. 41 für einlagige Schichten dargestellt. Für alle Proben mit einer auswertbaren Rißbildung ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen Rißlängensumme und Prüfkraft. Keine Palmqvistrisse wurden in TiN-beschichtetem Hartmetall H2 bei einem Abscheidedruck von 0,08 Pa bei Belastungen kleiner 50 N festgestellt (siehe Abb. 40c). Für diese Proben kann somit kein Rißwiderstand angegeben werden. Bei 2 Pa Argondruck abgeschiedene TiB₂-Schichten wurden nicht mit in die Untersuchung einbezogen. Diese Schichten sind wegen starker Zugeigenspannungen risbehaftet, weshalb ein Ausmessen der Palmqvistrisse nicht durchgeführt werden konnte. Außerdem sind in diesen Schichten an den Ecken und an den Kanten der Vickerseindrcke eine Vielzahl von Rissen vorhanden (siehe Abb. 40d). Schließlich waren wegen der geringen Reflexion die bei 2 Pa Argondruck abgeschiedenen TiN-Schichten (vgl. Abb. 35) ebenfalls nicht auswertbar.

Die Erhöhung des Rißwiderstandes beschichteter Hartmetalle durch die spröden Hartstoffschichten beruht auf den Druckeigenspannungen der Schichten. Nach Zum Gahr [72] besteht im Werkstoffvolumen um einen Vickerseindruck der in Abb. 42 schematisch dargestellte Spannungszustand. In den Zugspannungsfeldern wird die durch den Eindruck eingebrachte Energie durch Rißbildung abgebaut, wenn die Spannungsintensität größer als die Bruchzähigkeit des Gefüges ist. Druckeigenspannungen in der Schicht verringern die Spannungsintensität, Zugeigenspannungen erhöhen sie.

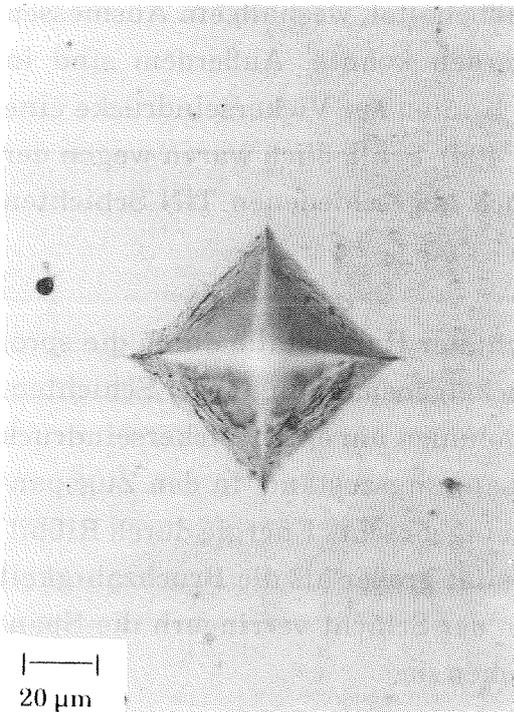
Die Tiefe der Palmqvistrisse ist nach Preikschat [135] bei unbeschichteten WC-Basis-Hartmetallen um den Faktor 2 - 3 größer als die Eindringtiefe des Vickersdiamanten. Abb. 43 zeigt die Relation zwischen der Schichtdicke und der Eindringtiefe des Vickersdiamanten bei Prüflasten von 30, 50 und 100 N.



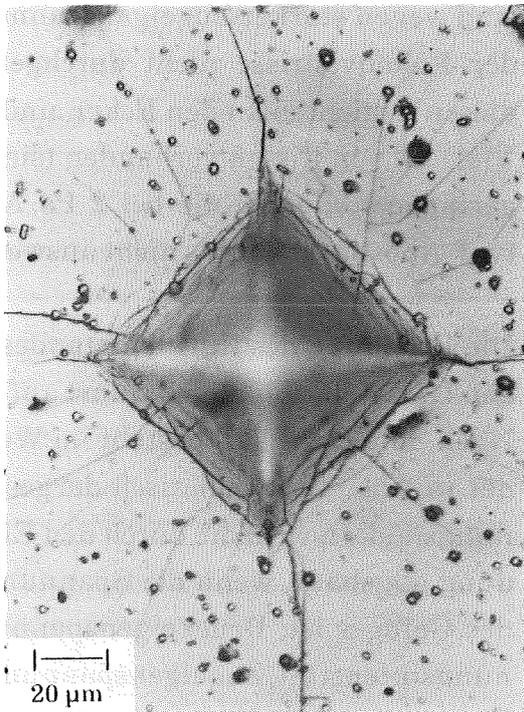
a) Hartmetall H2, Belastung 100 N



b) TiC-Schicht, $p = 0,08 \text{ Pa}$, $P = 1000 \text{ W}$,
Belastung 100 N

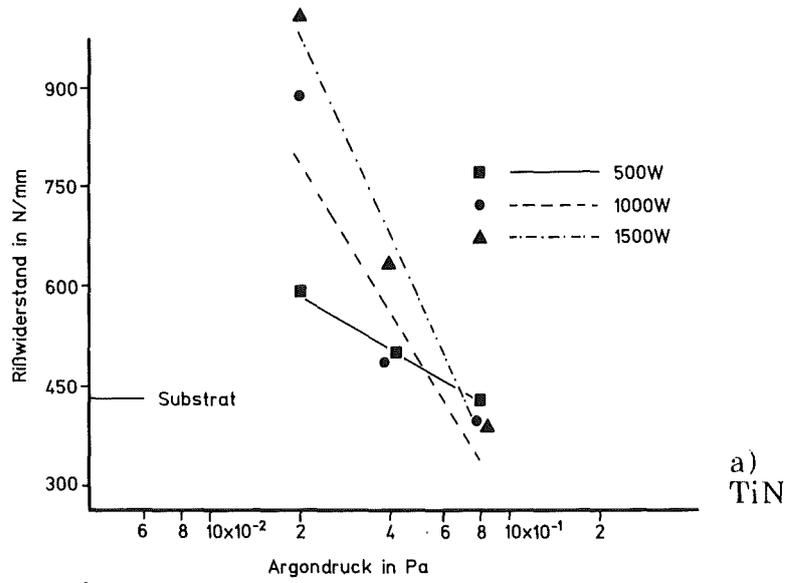


c) TiN-Schicht, $p = 0,08 \text{ Pa}$;
 $P = 1000 \text{ W}$, Belastung 50 N

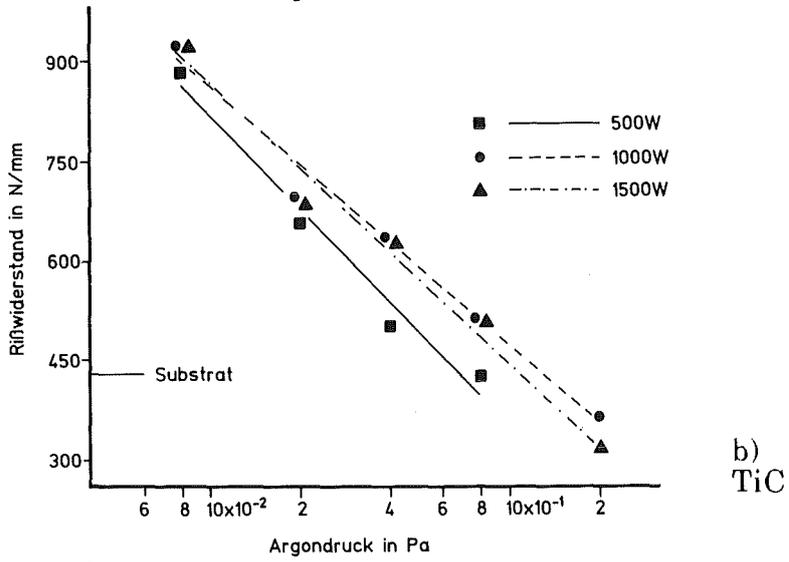


d) TiB_2 -Schicht, $p = 2,0 \text{ Pa}$;
 $P = 1000 \text{ W}$, Belastung 100 N

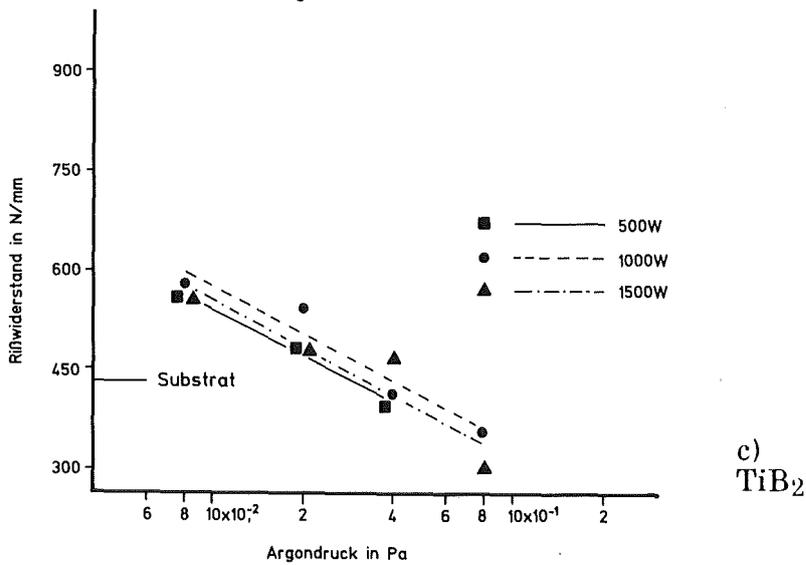
Abb. 40: Rißbildung an Vickerseindrücken in gesputterten Schichten auf Hartmetall H2.



a) TiN



b) TiC



c) TiB₂

Abb. 41: Abhängigkeit des Rißwiderstandes des Verbundes Schicht-Hartmetallsubstrat H2 von den Abscheidebedingungen für einlagige TiN-, TiC- und TiB₂-Schichten.

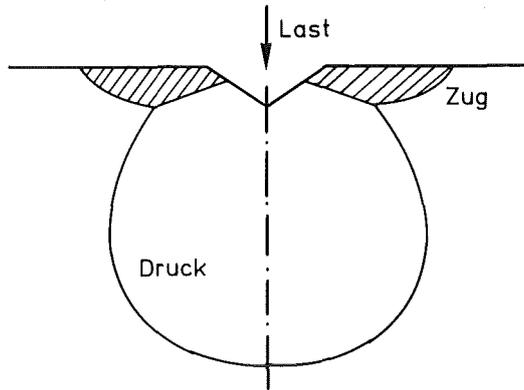


Abb. 42:
Schematische Darstellung
der Spannungsfelder um
einen Vickersseindruck
nach [72].

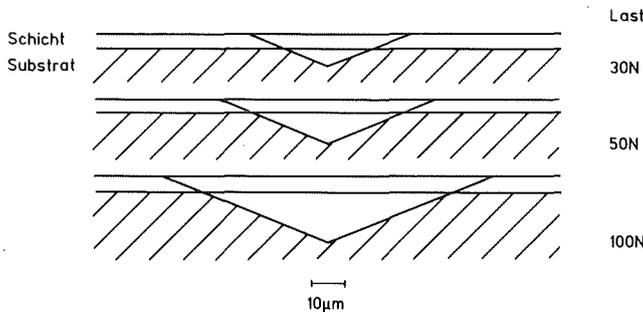


Abb. 43:
Relation zwischen Schicht-
dicke und Eindringtiefe des
Vickersdiamanten.

Die Eindringtiefe wurde aus der Verbundhärte berechnet, die sich durch die Schicht bei 30 N Belastung um maximal 200 HV gegenüber der Substrathärte erhöht. Für alle Prüfkräfte ist die Eindringtiefe des Diamanten größer als die Schichtdicke. Die von den Ecken des Vickersseindruckes ausgehenden Risse bilden sich in der Schicht und im Hartmetallsubstrat. An der Grenzfläche Schicht-Substrat wird keine Unstetigkeit in der Rißlänge beobachtet, wie durch Abpolieren der Schicht festgestellt wurde. Für druckeigenspannungsbehaftete Schichten ist eine Zunahme der Rißlänge im Substrat nur bei gleichzeitiger Schichtabplatzung oder Schichtaufwölbung möglich, da dies eine Relativbewegung in der Grenzfläche Schicht-Substrat bewirkt. Dieses Phänomen wurde an den untersuchten Schichten nicht beobachtet. In zugspannungsbehafteten Schichten können beim Einbringen von Verformungsenergie in das Hartmetallsubstrat durch den Vickersdiamanten Eigenspannungen in der Schicht durch Rißbildung abgebaut werden. Diese Risse bilden sich unabhängig von den Rissen im Substrat. Insofern kann mit der Palmqvistmethode bei druckspannungsbehafteten Schichten unter den angegebenen Prüfbedingungen nicht die Rißzähigkeit der Schicht separat beurteilt werden, sondern die Rißzähigkeit eines oberflächennahen Probenbereiches. Eine bruchmechanische Beschreibung des Zusammenwirkens von spröder, eigenspannungsbehafteter

teter Schicht mit dem in Grenzen verformbaren Hartmetallsubstrat bei Anwendung des Palmqvistverfahrens findet sich in der Literatur nicht. Ein Vergleich der Reißfähigkeit unterschiedlicher Schichten ist bei gleichem Substrat, gleicher Schichtdicke und bei Kenntnis der Eigenspannung möglich.

Nach Abb. 44 besteht kein allgemein gültiger Zusammenhang zwischen Eigenspannung und Reißwiderstand. In Abb. 44 ist der Reißwiderstand gegenüber den wachstumsbedingten Spannungen aufgetragen. Eine Korrektur der wachstumsbedingten Spannungen um den thermischen Spannungsanteil nach Gl. (6) wurde nicht durchgeführt. Die Berechnung des thermischen Eigenspannungsanteils mit dem E-Modul und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom kompakten, polykristallinen Material ist für feinkörnige, texturierte Schichten problematisch. Auch sind die in Tab. 17 angegebenen Substrattemperaturen Gleichgewichtstemperaturen, die sich erst während der Beschichtung einstellen. Für TiC- und TiN-Schichten besteht ein parabolischer Zusammenhang zwischen Reißwiderstand und Eigenspannungen. Der hyperbolische Verlauf der Abhängigkeit Reißwiderstand-Eigenspannungen für TiB₂-Schichten kann mit einer Relaxation der Druckeigenspannungen an der Reißspitze gedeutet werden.

Zum Vergleich der schichtspezifischen Zähigkeit sind in Abb. 45 die Reißwiderstands-Eigenspannungskurven von TiC-, TiN- und TiB₂-Schichten dargestellt. Die Zähigkeit nimmt unabhängig von den Eigenspannungen von TiN über TiC zu TiB₂ ab, da die Reißwiderstands-Eigenspannungskurven der Schichten keine Schnittpunkte aufweisen (vgl. Abb. 45). Dieser Befund ist insofern überraschend, da für kompakte, metallische Hartstoffe als Rangfolge abnehmender Zähigkeit Boride, Carbide und Nitride genannt wird [55]. Dieses vom stoffspezifischen abweichende Schichtverhalten kann durch die unterschiedlichen Gefügebildungen hervorgerufen werden. Die Stengelgefüge der TiN-Schichten sind mit einem hohen Reißwiderstand zu korrelieren. Die TiC-Schichten zeigen einen Übergang von einem feinkörnigen zu einem stengelartigen Gefüge und weisen einen geringeren Reißwiderstand auf. TiB₂-Schichten mit dem geringsten Reißwiderstand werden im Druckbereich 0,08 - 0,4 Pa fast strukturlos, mit einem schwach ausgeprägten, faserartigen Gefüge abgeschieden.

Einen wichtigen Einfluß auf das Zähigkeitsverhalten von Schichten übt auch die Orientierung der Kristallite aus. TiC wächst bei niedrigem und mittlerem Argondruck parallel zu den Würfelflächen auf (vgl. Abb. 27). Palmqvistrisse

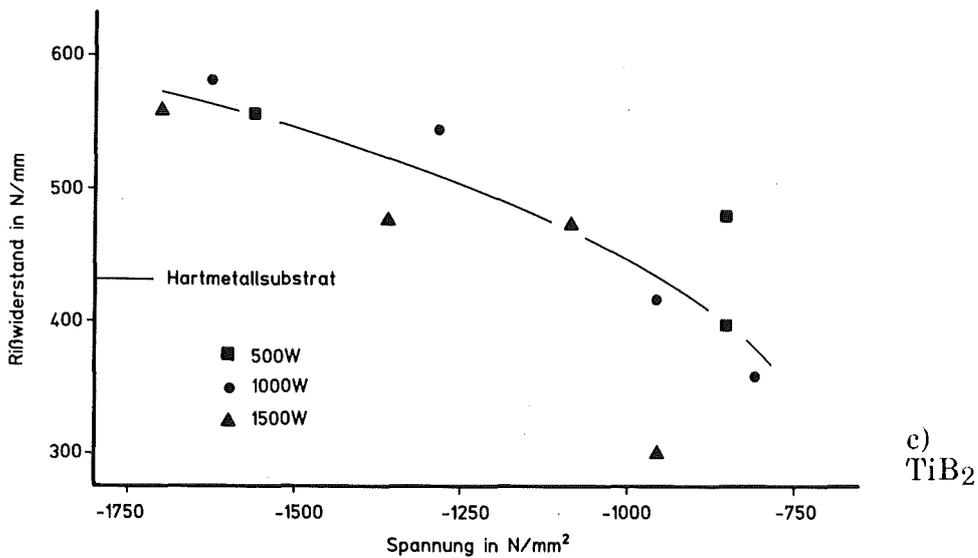
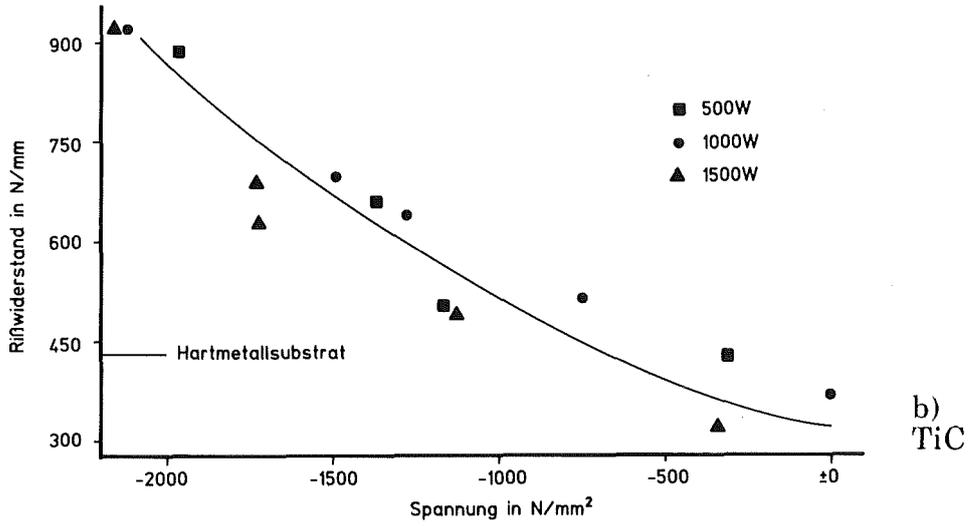
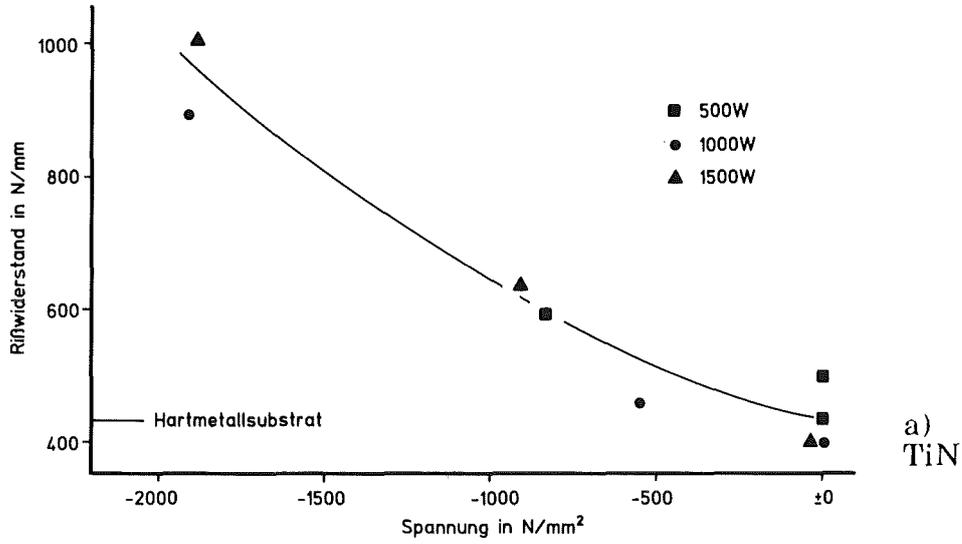


Abb. 44: Abhängigkeit des Rißwiderstandes vom Eigenspannungszustand einlagiger Schichten.

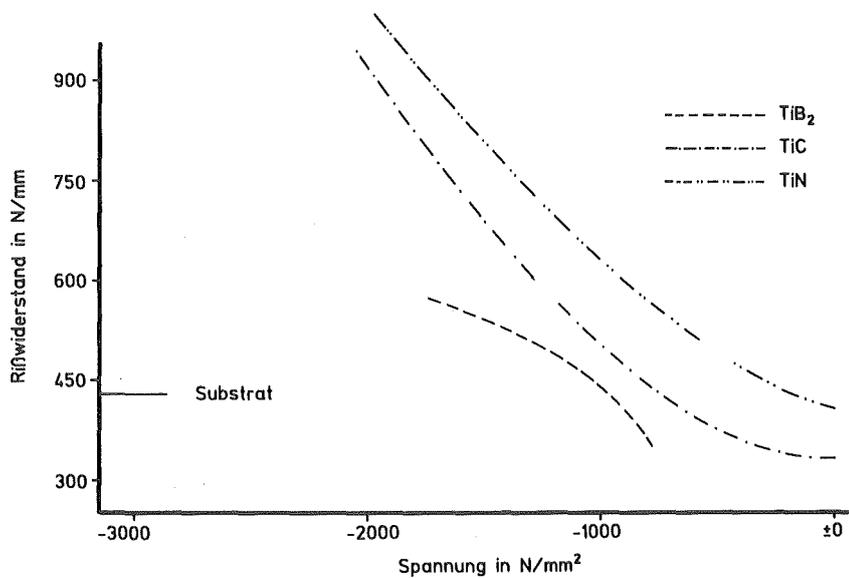


Abb. 45: Abhängigkeit des Rißwiderstands von den wachstumsbedingten Eigenspannungen für TiN-, TiC- und TiB₂-Schichten.

und Spaltflächen [30] liegen somit in einer Ebene. TiN weist bis zum mittleren Abscheidedruck in Abhängigkeit der Sputterleistung nur eine schwache (100)-Textur bzw. eine statistische Orientierung der Kristallite auf (vgl. Abb. 28). In TiN-Schichten ist demnach der Anteil leicht spaltbarer Kristallflächen senkrecht zur Schichtoberfläche geringer als in TiC-Schichten. Angaben zu den Spaltflächen in TiB₂-Kristallen finden sich in der Literatur nicht. Das niedrige Zähigkeitsniveau der TiB₂-Schichten, die unabhängig von den Abscheidebedingungen immer parallel zur (001)-Ebene aufwachsen, ist verständlich, wenn die zur (001)-Ebene senkrechten Ebenen Spaltflächen sind.

Weitere Versuche zur Charakterisierung der Schichtzähigkeit wurden mit Hertz'scher Pressung durchgeführt. Der prinzipielle Unterschied zwischen Palmqvistverfahren und Hertz'scher Pressung für die Zähigkeitsbeurteilung von Hartstoffschichten auf Hartmetallen besteht im Einfluß des Substrates auf die Rißbildung. Unter den genannten Randbedingungen (Substrateigenschaften, Prüfbedingungen) entstehen an einem Vickersseindruck Risse in der Schicht und im Substrat. Die Rißbildung wird dabei von den Zähigkeitseigenschaften und dem Eigenspannungszustand der Schicht beeinflusst. Bei Hertz'scher Pressung hingegen wird das Substrat nur plastisch verformt und die Rißbildung bleibt auf die Schicht begrenzt (siehe Abb. 46). Die Werkstoffanstrengung bei Hertz'scher Pressung ist in Abb. 56 dargestellt. Sie entspricht der Werkstoffanstrengung beim Scratch-Test, wenn der Reibkoeffizient zwischen Schicht und Prüfkörper null ist. Zugspannungen außerhalb des Ein-

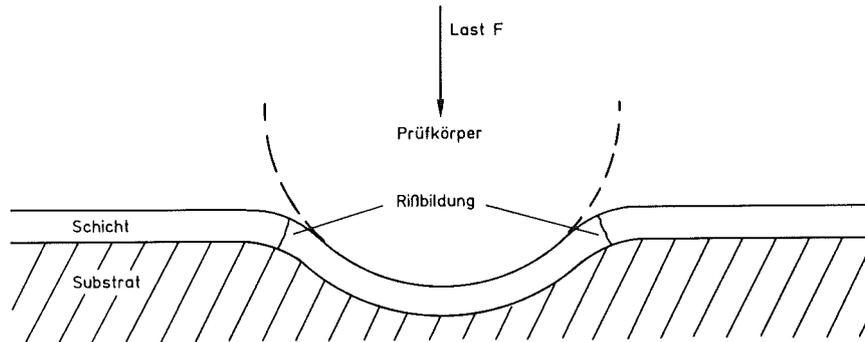


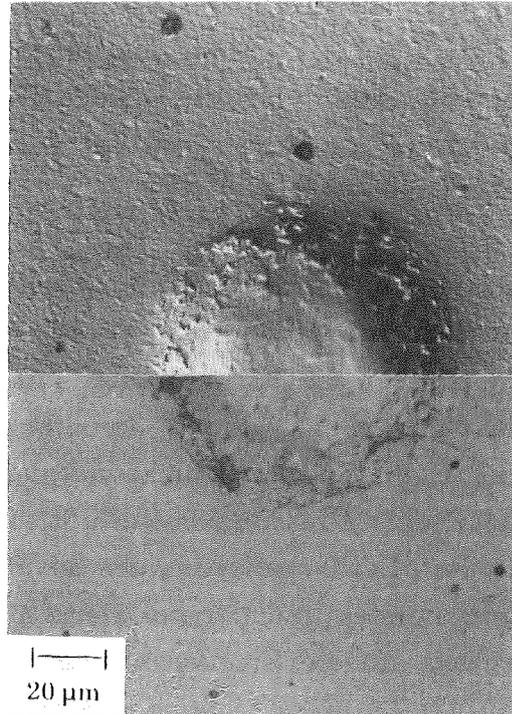
Abb. 46: Schematische Darstellung der Rißbildung bei Hertz'scher Pressung an beschichtetem Hartmetall.

druckes bewirken die Rißbildung in der Schicht. Der charakteristische Meßwert ist die kritische Belastung F_c , die der Belastung entspricht, bei der sich um den Eindruck gerade noch kein vollständiger, kreisförmiger Oberflächenriß gebildet hat. Die kritische Belastung ist neben der Rißzähigkeit der Schicht stark von der Härte des Substrats abhängig. Da im weiteren keine unterschiedlichen Substrate benutzt wurden, ist eine Beurteilung der Rißzähigkeit unterschiedlicher Schichten durch Vergleich der kritischen Belastung möglich.

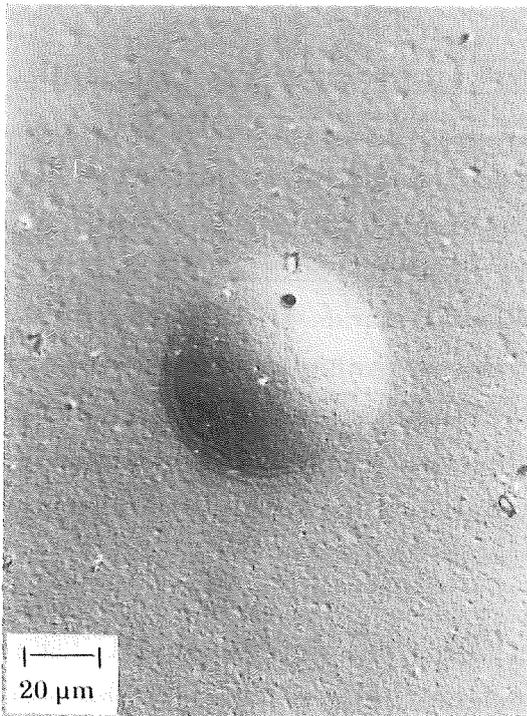
Die mit der Palmqvistmethode ermittelte Rangfolge des Zähigkeitsverhaltens einlagiger Schichten, TiN-TiC-TiB_2 , kann durch die Ergebnisse der Hertz'schen Pressung bestätigt werden. Abb. 47 zeigt die Morphologie eines Eindrucks bei einer Last von 80 N in einem unbeschichteten Hartmetall und in einer TiN-Schicht. Für TiC- und TiB_2 -Schichten sind Eindrücke bei der kritischen Belastung abgebildet. Im unbeschichteten Hartmetall bilden sich bei einer Belastung von 80 N keine Risse. Die Verformung bewirkt eine starke Gefügezerrüttung im Eindruck. In der TiN-Schicht wird bei gleicher Belastung nur eine abschnittsweise Rißbildung beobachtet. Die Schichtoberfläche ist ähnlich zerrüttet wie bei dem unbeschichteten Hartmetall. Um die Rißbildung und die Oberflächenzerrüttung darstellen zu können, ist die obere Hälfte des Eindrucks im Interferenzkontrast dargestellt. Kreisförmige Risse bilden sich in TiC- und TiB_2 -Schichten, wobei die kritische Belastung für TiB_2 geringer ist als für TiC. Das Verhalten der TiN-Schicht kann mit einem Abgleiten einzelner Stengelkristalle gedeutet werden, was sowohl die abschnittsweise Rißbildung als auch die im Vergleich zu TiC- und TiB_2 -Schichten starke Aufrauung der Eindruckoberfläche erklärt.



a) Hartmetallssubstrat H2
Belastung 80 N



b) TiN beschichtet (obere Bildhälfte
Interferenzkontrast), Belastung 80 N



c) TiC beschichtet
Belastung 45 N



d) TiB₂ beschichtet
Belastung 30 N

Abb. 47: Hertz'sche Pressung an einem unbeschichteten und beschichteten Hartmetallen ($p = 0,4 \text{ Pa}$, $P = 1000 \text{ W}$).

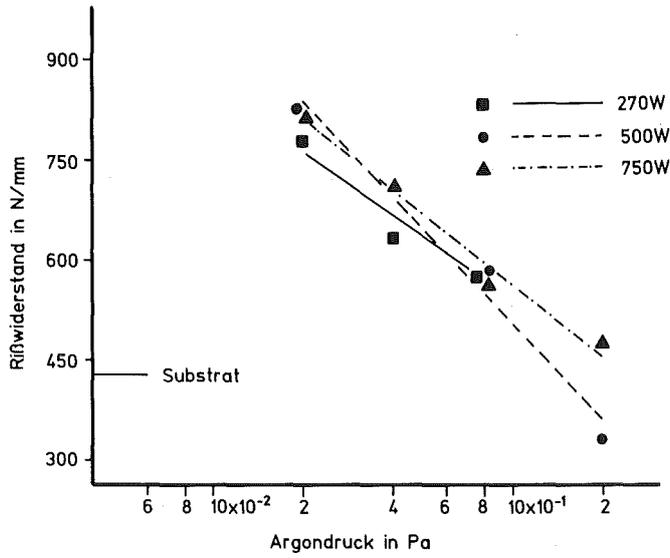
Der Eigenspannungszustand beeinflusst wie bei der Palmqvistmethode auch bei Hertz'scher Pressung das Meßergebnis. Die Darstellung der Abhängigkeit der kritischen Belastung von den Eigenspannungen für TiC- und TiB₂-Schichten erfolgt zusammen mit der Zähigkeitsbeurteilung simultaner TiC/TiB₂-Schichten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit dem Palmqvistverfahren und der Hertz'schen Pressung eine Beurteilung der Zähigkeit von Hartstoffschichten möglich ist. Ein absoluter Zähigkeitskennwert für die Schichten kann nicht angegeben werden, da beim Palmqvistverfahren Rißbildung und Rißausbreitung in der Schicht von der Zähigkeit des Substrats abhängen. Bei Hertz'scher Pressung beeinflusst die Härte des Substrats die kritische Belastung. Bei Normierung des mit dem Palmqvistverfahren bestimmten Rißwiderstandes und der bei Hertz'scher Pressung ermittelten kritischen Belastung auf die Eigenspannungen in der Schicht, ist eine Beurteilung der Zähigkeit unterschiedlicher Schichten möglich. Bei den untersuchten einlagigen Schichten nimmt die Zähigkeit von TiN über TiC zu TiB₂ ab.

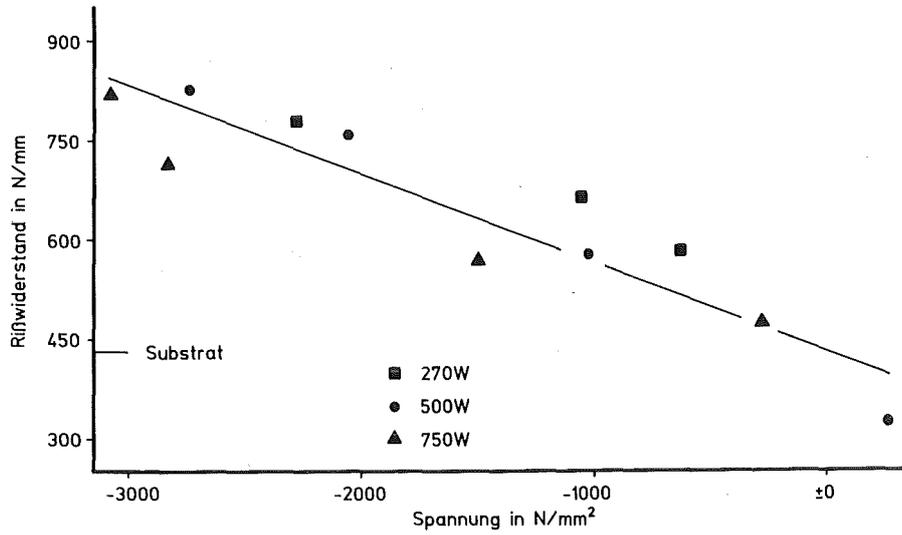
- Simultane TiC/TiB₂-Schichten

Die Ergebnisse der Zähigkeitsprüfung simultaner TiC/TiB₂-Schichten sind in Abb. 48a-c zusammengefaßt. Abb. 48a zeigt die Abhängigkeit des Rißwiderstandes von Sputterleistung und Argondruck. Aufgetragen gegenüber den Eigenspannungen ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Rißwiderstand und Eigenspannung (s. Abb. 48b). Im Gegensatz zu den parabolischen und hyperbolischen Abhängigkeiten des Rißwiderstands kristalliner Schichten von den Eigenspannungen beruht die lineare Abhängigkeit simultaner Schichten auf der amorphen Struktur. Keine Änderung in der Mikrostruktur und des Gefüges wird in simultanen Schichten bei Variation der Abscheidparameter beobachtet, was die lineare Abhängigkeit des Rißwiderstandes von den Eigenspannungen erklärt.

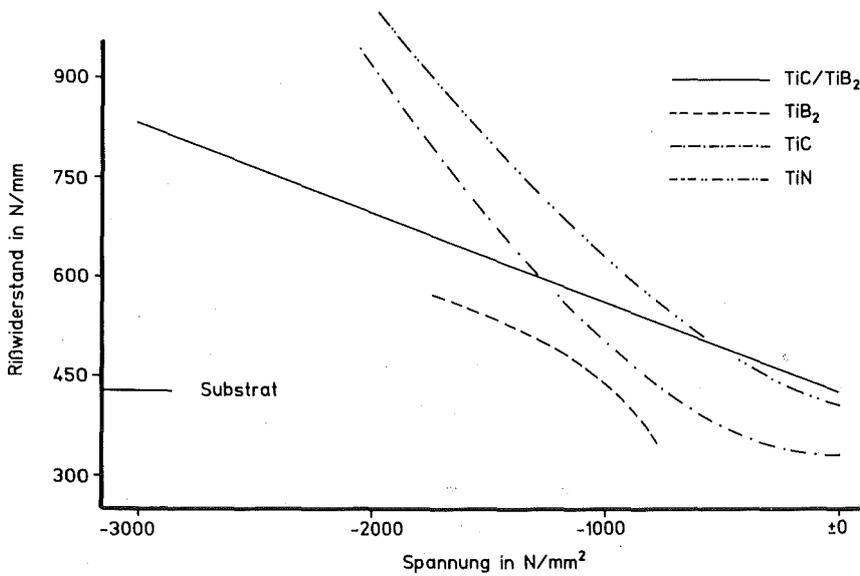
Eine einfache Aussage zum Zähigkeitsverhalten der simultanen TiC/TiB₂-Schichten verglichen mit kristallinen Einlagenschichten ist nach Abb. 48c nicht möglich. TiB₂-Schichten weisen unabhängig vom Gefüge und dem Eigenspannungszustand immer einen geringeren Rißwiderstand als die amorphen TiC/TiB₂-Schichten auf. TiC- und TiN-Schichten mit geringen Druckeigenspannungen, also Schichten, die bei hohem Argondruck und entsprechend



a) Abhängigkeit des Rißwiderstands von den Abscheidungsparametern.



b) Abhängigkeit des Rißwiderstands von den wachstumsbedingten Eigenstressungen.



c) Vergleich der Rißwiderstände einlagiger und simultaner Schichten.

Abb. 48: Zähigkeitsbeurteilung simultaner TiC/TiB₂-Schichten.

geringerer Korngrenzenfestigkeit abgeschieden werden (vgl. Kap. III.3.a), zeigen ein ungünstigeres Zähigkeitsverhalten als die korngrenzenfreien, simultanen TiC/TiB₂-Schichten. In Abb. 48c sind die Reißwiderstände aus oben genannten Gründen gegenüber den wachstumsbedingten Eigenspannungen aufgetragen. Unter Berücksichtigung des nur ungenau zu bestimmenden, thermisch bedingten Zugspannungsanteiles verschieben sich die Kurven, wobei das schichtspezifische Zähigkeitsverhalten der simultanen Schichten aufgrund der geringeren Substrattemperatur (vgl. Kap. III.2.b) etwas ungünstiger beurteilt werden muß.

Kristalline TiC- und TiN-Schichten mit hoher Korngrenzenfestigkeit, also Schichten, die bei niedrigem Argondruck abgeschieden werden und entsprechend hohe Druckeigenspannungen aufweisen, zeigen höhere Reißwiderstände als die amorphen TiC/TiB₂-Schichten. Das von Kaloyeros et al. [30] vermutete günstige Zähigkeitsverhalten amorpher Hartstoffe kann für simultane TiC/TiB₂-Schichten nicht bestätigt werden. Fehlende Spaltflächen und eine geringere mittlere Bindungsenergie amorpher Hartstoffe sollen das Zähigkeitsverhalten verbessern. Trotz der für das Zähigkeitsverhalten ungünstigen Lage der Spaltflächen in der Ebene der Palmqvistrisse verhalten sich die kristallinen TiC-Schichten günstiger als die amorphen TiC/TiB₂-Schichten. Die unterschiedlichen Einflüsse der Kristallstruktur und des Gefüges auf das Zähigkeitsverhalten von Schichten lassen sich mit den untersuchten Schichten nicht separieren. Untersuchungen zu den inter- und transkristallinen Bruchanteilen in Schichten können zur Klärung dieser Fragestellung beitragen.

Die in Abb. 49 dargestellte Abhängigkeit der mit Hertz'scher Pressung ermittelten kritischen Belastung von den wachstumsbedingten Eigenspannungen bestätigen die bisherigen Aussagen zum Zähigkeitsverhalten der Schichten. Bei Hertz'scher Pressung kompensieren wie beim Palmqvist-Verfahren Druckeigenspannungen in der Schicht die durch den Eindruck aufgebrachten Zuglastspannungen. Nicht dargestellt sind TiN-Schichten, aufgrund der nur abschnittsweisen Reißbildung bei Hertz'scher Pressung (vgl. Abb. 47b). Der Anstieg der kritischen Belastung in TiC-Schichten bei niedrigen Druckeigenspannungen ist gefügebedingt. Nach Abb. 23 entspricht in dieser Schicht, die bei einem Abscheidedruck von 2 Pa hergestellt wurde, die Länge der Stengelkristalle etwa der Schichtdicke. Die gegenseitige Verschiebung der Kristalle, die wegen der geringen Korngrenzenfestigkeit dieser Schicht möglich ist, erhöht die für eine kreisförmige Reißbildung notwendige Belastung.

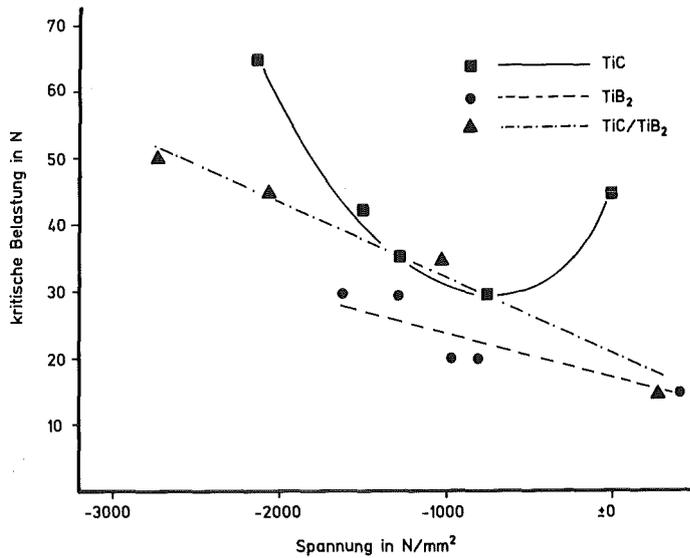


Abb. 49: Abhängigkeit der kritischen Belastung bei Hertz'scher Pressung von den Eigenspannungen (Beschichtungsrate $\sim 5 \mu\text{m h}^{-1}$).

● Sequentielle Schichten

Sequentielle Schichten weisen eine deutliche Abhängigkeit des Rißwiderstandes von der Zahl der Phasenübergänge auf (siehe Abb. 50). Die Rißwiderstände 10-lagiger Schichten entsprechen den Mittelwerten einlagiger Schichten, welche unter gleichen Abscheidebedingungen hergestellt wurden. Sequentielle TiC-TiB₂- und TiB₂-TiN-Schichten, also Schichten aus koexistenten Phasen, zeichnen sich durch ein deutliches Maximum des Rißwiderstandes bei 100 Einzellagen in einer 5 μm dicken Schicht aus. Ein nur leichter Anstieg des Rißwiderstandes in sequentiellen Schichten der mischbaren Phasen TiC und TiN wird zwischen 10 und 250 Einzellagen beobachtet. Allen sequentiellen Schichten gemeinsam ist der deutliche Abfall des Rißwiderstandes für 500- und 1000-lagige Schichten.

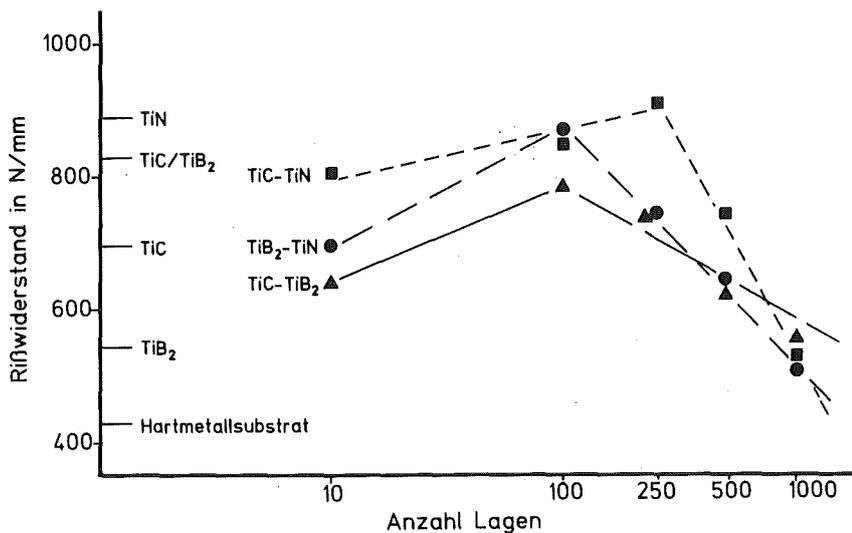


Abb. 50: Abhängigkeit des Rißwiderstandes sequentieller Schichten von der Anzahl der Phasenübergänge.

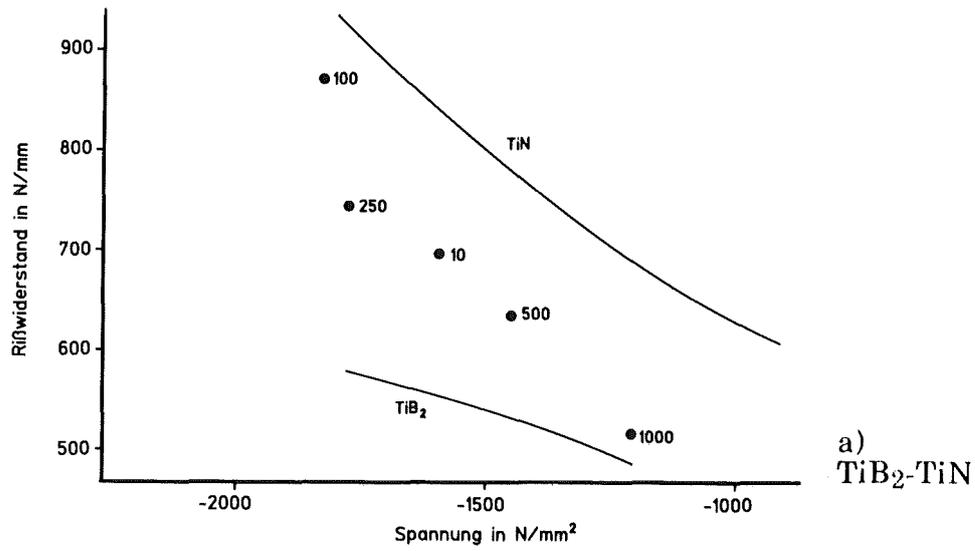
Das günstige Zähigkeitsverhalten 100-lagiger Schichten mit koexistenten Phasen im Vergleich zu Schichten mit geringerer oder höherer Zahl von Phasengrenzen kann mit zwei gegenläufigen Effekten erklärt werden. Mehrphasige, bindemetallfreie Hartstoffe weisen allgemein eine höhere Reißzähigkeit, als einphasige Hartstoffe auf [4,58]. Der positive Effekt vieler Phasengrenzen auf das Zähigkeitsverhalten kompakter Hartstoffe ist bei inter- und transkristallinem Rißverlauf gegeben. Die Rißflanken der um einen Vickers-eindruck entstehenden Radialrisse breiten sich in sequentiellen Schichten senkrecht zu den Phasenübergängen, also transkristallin, aus. Läuft ein Riß über eine Phasengrenze, muß ein zusätzlicher Betrag an Bruchenergie aufgebracht werden. In sequentiellen TiC-TiB₂-Schichten mit 10 und 100 Lagen kann auch die senkrecht zu den Palmqvistrissen liegende Korngrenze zwischen dem in der (111)-Ebene aufwachsenden, von TiB₂ beeinflussten, und dem unbeeinflusst parallel zur (100)-Ebene aufwachsenden TiC, eine rißenergieverzehrende Wirkung aufweisen. Andererseits sollte die energieverzehrende Wirkung der gesputterten TiC-TiB₂-Phasenübergänge wegen des epitaktischen Aufwachsens geringer sein als die der TiB₂-TiN-Phasenübergänge. Gegenläufig zum positiven Einfluß der Phasenübergänge auf das Zähigkeitsverhalten sequentieller Schichten wirkt der mit zunehmender Zahl von Phasenübergängen ansteigende Volumenanteil amorpher Phasen. Wie die Untersuchungen an simultan abgeschiedenen, amorphen TiC/TiB₂-Schichten gezeigt haben, ist das Zähigkeitsverhalten amorpher Hartstoffe eher ungünstig.

Die Bildung einer TiC-TiN-Phasengrenze, bzw. einer Phasengrenze zwischen einem Ti(C,N)-Mischkristall und TiN bzw. TiC, ist in kompakten Werkstoffen wegen der vollständigen Mischbarkeit von TiC und TiN nicht möglich. Die nur geringfügige Zunahme des Rißwiderstandes mit Erhöhung der Zahl der Phasenübergänge von 10 auf 250 deutet auf eine geringe Energiedissipation an den TiC-TiN-Phasenübergängen hin. Ungünstig wirkt sich hierbei das epitaktische Aufwachsen (vgl. Abb. 19a) mit Spaltflächen senkrecht zu den Phasenübergängen aus. Der starke Abfall des Rißwiderstandes der 500- und 1000-lagigen, vollständig kristallinen Schichten kann durch das Stengelgefüge dieser Schichten bedingt sein (vgl. Abb. 26c). Wie schon der Härteabfall der 500- und 1000-lagigen Schicht andeutete (vgl. Abb. 39), ist die Festigkeit der Korngrenzen geringer als bei einlagigen Schichten, die unter gleichen Abscheidebedingungen hergestellt wurden. Bei geringer Korngrenzenfestigkeit nimmt auch der Widerstand gegenüber der Rißausbreitung ab.

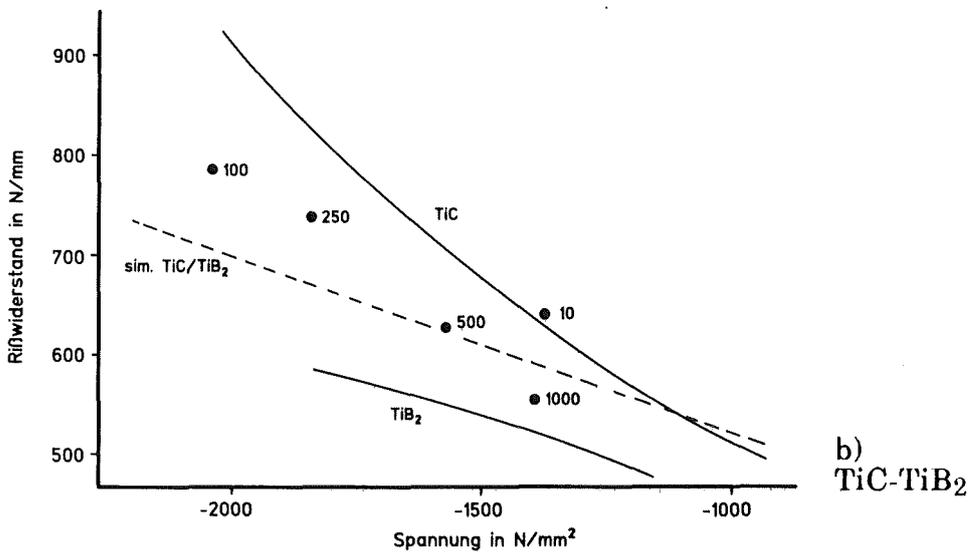
Ein Vergleich der Zähigkeitseigenschaften sequentieller und einlagiger Schichten ist bei Auftragung der Reißwiderstände gegenüber den Eigenspannungen möglich (vgl. Abb. 51). Allgemein liegen die Reißwiderstände sequentieller Schichten zwischen den Reißwiderständen der einphasigen Schichten. Mit keiner der untersuchten sequentiellen Schichten wird eine Überhöhung des Reißwiderstandes gegenüber den Reißwiderständen der einlagigen Schichten aus beiden beteiligten Phasen erreicht. Bei vollständig transkristallinem Bruchverlauf kann für sequentielle Schichten, ohne Berücksichtigung des Einflusses der Phasenübergänge, der Reißwiderstand beim Palmqvistverfahren entsprechend den Volumenanteilen der Phasen abgeschätzt werden. Eine über diesen Wert hinausgehende Erhöhung des Reißwiderstandes sequentieller Schichten ergibt sich durch die Bruchenergie verzehrende Wirkung der Phasengrenzen. Eine Verringerung kann durch den hohen Volumenanteil amorpher Phasen und Änderungen im Schichtgefüge bedingt sein.

Der Reißwiderstand 10-lagiger TiB_2 - TiN -Schichten entspricht dem Mittelwert der Reißwiderstände der einlagigen Schichten bei gleichen Eigenspannungen (siehe Abb. 51a). Die 100-lagige TiB_2 - TiN -Schicht weist bei höherer Härte (vgl. Abb. 39) einen nur geringfügig niedrigeren Reißwiderstand als die einlagige TiN -Schicht auf. Durch die Energiedissipation an den Phasenübergängen wird das ungünstige Zähigkeitsverhalten der TiB_2 -Lagen fast vollständig kompensiert. Der zunehmende Anteil der amorphen Phasen bewirkt bei weiterer Erhöhung der Zahl der Phasenübergänge eine Abnahme des Reißwiderstandes auf das Niveau der einphasigen TiB_2 -Schicht.

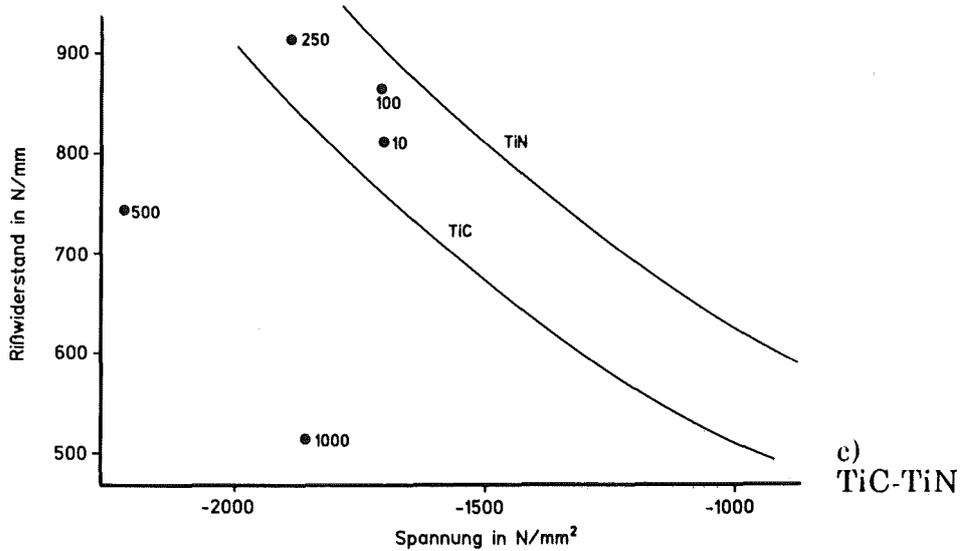
Der Unterschied des schichtspezifischen Zähigkeitsverhaltens, beurteilt aus der Abhängigkeit von Reißwiderstand und Eigenspannung, ist für einlagige TiC - und TiB_2 -Schichten geringer als für TiB_2 - und TiN -Schichten. Entsprechend stärker beeinflussen Meßfehler die Zähigkeitsbeurteilung sequentieller TiC - TiB_2 -Schichten. Der günstige Reißwiderstand der 10-lagigen TiC - TiB_2 -Schicht sollte daher nicht überbewertet werden (siehe Abb. 51b). Der Reißwiderstand der 100-lagigen Schicht liegt deutlich über dem Reißwiderstandsniveau der TiB_2 -Schicht, erreicht aber das Reißwiderstandsniveau der einlagigen TiC -Schicht nicht. Trotz des hohen Volumenanteils in den TiC -Lagen ($\sim 40\%$), der epitaktisch auf TiB_2 in $[111]$ -Richtung aufwächst, also keine Spaltflächen senkrecht zu den Phasenübergängen aufweist, wird das Reißwiderstandsniveau der einphasigen TiC -Schicht nicht erreicht. Die einphasigen TiC -Schichten, die mit gleichen Abscheidebedingungen wie die sequentiel-



a) TiB₂-TiN



b) TiC-TiB₂



c) TiC-TiN

Abb. 51: Abhängigkeit der Rißwiderstände sequentieller und einlagiger Schichten von den wachstumsbedingten Eigenspannungen.

len Schichten hergestellt wurden, wachsen parallel zu den Würfelflächen, also mit Spaltfläche in der Ebene der Palmqvistrisse, auf.

Der Einfluß der Orientierung der Spaltflächen auf den Reißwiderstand sequentieller TiC-TiB₂-Schichten wird jedoch bei Vergleich der 100- und 250-lagigen Schicht deutlich. Der Reißwiderstand nimmt von der 100- zur 250-lagigen Schicht, trotz Erhöhung des Volumenanteiles der amorphen Phasen, nur geringfügig ab. Dies kann mit dem ansteigenden Volumenanteil von in [111]-Richtung aufwachsenden TiC in den TiC-Lagen erklärt werden. In 250-lagigen TiC-TiB₂-Schichten sind die TiC-Lagen vollständig in [111]-Richtung orientiert (vgl. Abb. 19b). Somit liegen die (100)-Spaltflächen von TiC unter 45° zur Spaltebene der Palmqvistrisse. Bei weiterer Erhöhung der Zahl der Phasenübergänge ergibt sich wie bei TiB₂-TiN-Schichten eine Abnahme des Reißwiderstandes auf das Niveau der einlagigen TiB₂-Schicht. Der Reißwiderstand der 1000-lagigen TiC-TiB₂-Schicht liegt etwas unter dem Reißwiderstandsniveau der simultanen TiC/TiB₂-Schicht (siehe Abb. 51b). In Abb. 51 sind nur die wachstumsbedingten Eigenspannungen berücksichtigt. Der durch die Erwärmung der Substrate bei der Beschichtung bedingte thermische Zugspannungsanteil ist für einlagige und sequentielle Schichten aufgrund der stärkeren Temperaturbelastung größer als für simultane Schichten (vgl. S. 59). Bei Berücksichtigung des thermischen Eigenspannungsanteils verschiebt sich das Reißwiderstandsniveau der simultanen TiC/TiB₂-Schicht weniger stark in Richtung Zugspannungen, wodurch der Reißwiderstand der 1000-lagigen TiC-TiB₂-Schicht dem Niveau der simultanen Schicht näher kommt.

Die 100- und 250-lagigen TiC-TiB₂-Schichten weisen im Vergleich zu den anderen TiC-TiB₂-Schichten nicht nur die höchsten Reißwiderstände sondern auch die höchsten Druckeigenspannungen auf. Daß der günstigste Reißwiderstand nicht spannungsbedingt ist, ergibt sich daraus, daß die Reißwiderstände der 100- und 250-lagigen Schichten näher am Reißwiderstandsniveau von einlagigen TiC-Schichten als am Reißwiderstandsniveau einlagiger TiB₂-Schichten liegen.

Im Gegensatz zu den sequentiellen Schichten mit koexistenten Phasen, bei denen die Reißwiderstände aller Kombinationen zwischen den Reißwiderstandsniveaus der einlagigen Schichten liegen, werden für 500- und 1000-lagigen TiC-TiN-Schichten deutlich geringere Reißwiderstände als für die einlagigen TiC- und TiN-Schichten gemessen. Unter Berücksichtigung der Eigenspan-

nungen nimmt der Reißwiderstand von der 10- zu 100-lagigen Schicht geringfügig zu und bleibt bis 250 Lagen nahezu konstant. Mit zunehmendem Volumenanteil der Ti(C,N)-Durchmischungsphase entsteht ein Stengelgefüge mit geringer Korngrenzenfestigkeit, wodurch der Reißwiderstand deutlich unter das Niveau der einlagigen TiC-Schicht abfällt.

Eine weitere Optimierung des Zähigkeitsverhaltens sequentieller Schichten ist durch Variation der Volumenanteile der Phasen möglich. Bei konstanter Zahl der Phasenübergänge kann der Reißwiderstand zunehmen, wenn der Volumenanteil der Phase mit dem geringeren Reißwiderstand zugunsten der Phase mit dem höheren Reißwiderstand reduziert wird. Abb. 52 zeigt für 250-lagige TiC-TiB₂-Schichten die Abhängigkeit des Reißwiderstandes vom Volumenanteil der Phasen.

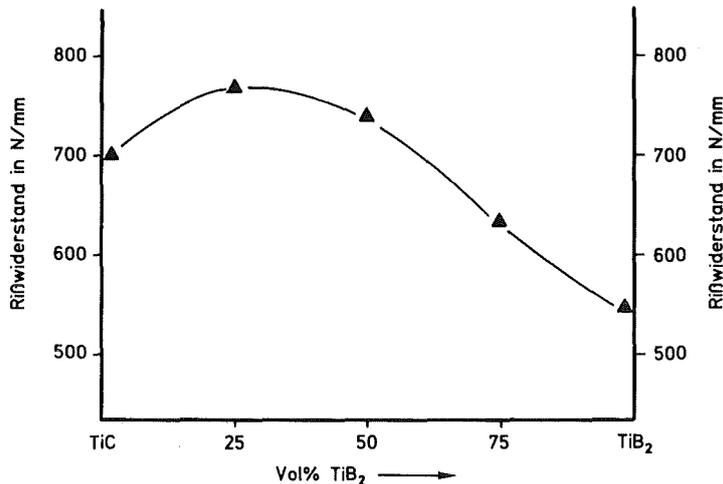


Abb. 52:
Abhängigkeit des Reißwiderstandes 250-lagiger TiC-TiB₂-Schichten vom Volumenanteil der Phasen (Argondruck 0,2 Pa, Beschichtungsrate ~ 5 µm/h).

Den höchsten Reißwiderstand weist die Schicht mit 25 Vol.% TiB₂ auf, also eine Schicht mit 30 nm dicken TiC- und 10 nm dicken TiB₂-Lagen. Für einen Vergleich mit den Reißwiderständen einphasiger Schichten, müssen die Eigenspannungen berücksichtigt werden (vgl. Abb. 51); jedoch zeigt dieser orientierende Versuch das große Potential sequentieller Schichten.

Die für einlagige und simultane Schichten festgestellte Gleichwertigkeit zwischen Palmqvist-Verfahren und Hertz'scher Pressung für die Zähigkeitsbeurteilung von Hartstoffschichten gilt auch bei sequentiellen Schichten (vgl. Abb. 50 und 53). Im Unterschied zum Palmqvist-Verfahren wird bei TiC-TiN-Schichten mit 100 Lagen ein ausgeprägtes Maximum der kritischen Belastung beobachtet. In der 1000-lagigen TiC-TiN-Schicht werden ab 30 N Belastung abschnittsweise Risse sichtbar. Ein kreisförmiger Riß, der für die Bestimmung

der kritischen Belastung notwendig ist, wird jedoch auch bei höherer Belastung aufgrund des Stengelgefüges nicht festgestellt.

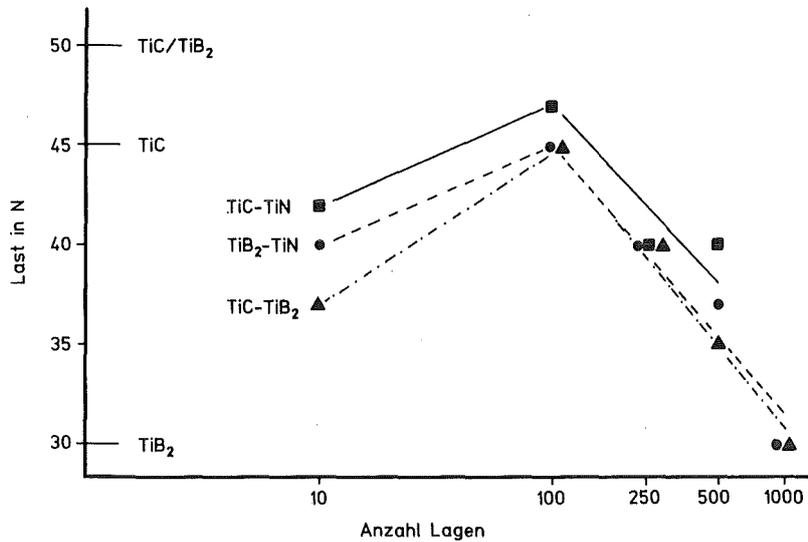


Abb. 53:
Abhängigkeit der kritischen Belastung bei Hertz'scher Pressung von der Zahl der Lagen bei sequentiellen Schichten.

Das günstige Verhalten 100-lagiger Schichten kann analog zum Palmqvistverfahren durch die Bruchenergie verzehrende Wirkung der Phasenübergänge interpretiert werden. Die Ausbildung eines katastrophalen Risses, also durch die gesamte Schicht hindurch, wird in Schichten mit vielen Phasenübergängen zu höheren Belastungen hin verschoben. Risse in den ersten Schichtlagen bewirken eine Verringerung der Spannungsintensität in der Schicht, führen aber nicht zu einer sichtbaren Schädigung in der Schicht. Die Abnahme der kritischen Belastung für Schichten mit mehr als 100 Lagen wird durch den zunehmenden Volumenanteil der amorphen Phasen hervorgerufen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß eine starke Abhängigkeit des Zähigkeitsverhaltens sequentieller Schichten von der Zahl der Phasenübergänge besteht. Schichten mit 100 bis 250 Phasenübergängen weisen die höchsten Reißwiderstände bzw. die höchsten kritischen Belastungen auf. Durch die Energiedissipation an den Phasenübergängen wird die geringe Zähigkeit der spröderen Schichtkomponente fast vollständig kompensiert und annähernd der Reißwiderstand der zäheren Schichtkomponente erreicht.

III.3.d Haftfestigkeitsbeurteilung

- Einlagige Schichten

Der charakteristische Meßwert für die Haftfestigkeitsbeurteilung von Schichten mit dem Scratch-Test ist die kritische Last (L_c). Zur Bestimmung der kritischen Last findet sich in der Literatur keine einheitliche Meßvorschrift [132,150,151,152]. Im weiteren soll diejenige Last als kritische Last angesehen werden, bei der Ausbrüche der Schicht entlang der Spur des Prüfdiamanten auftreten. In allen untersuchten Schichten wurde bei Überschreiten der kritischen Last eine plötzliche Zunahme der akustischen Emission festgestellt (vgl. Abb. 57). Die Messung der akustischen Emission erfolgte durch einen piezoelektrischen Aufnehmer an der Einspannung des Prüfdiamanten. Ein akustisches Signal beim Scratch-Test ergibt sich nach Laeng et al. [132] durch Energiefreisetzung bei Rißbildung in der Grenzfläche Schicht-Substrat. Nach eigenen Erfahrungen entsteht ein akustisches Signal bei Ausbrüchen in der Schicht selbst und entlang der Grenzfläche Schicht-Substrat. Eine Rißbildung senkrecht zur Grenzfläche Schicht-Substrat, die bei einigen Schichten beobachtet wird (vgl. Abb. 58), führt nur zu einer geringen akustischen Emission und soll im weiteren auch nicht als Versagenskriterium angesehen werden.

Abb. 54 zeigt für TiC- und TiB₂-Schichten die Abhängigkeit der kritischen Last von den Beschichtungsparametern Argondruck und Sputterleistung. Bei 2 Pa Argondruck abgeschiedene TiB₂-Schichten weisen bei 100 N Belastung (maximale Belastung der verwendeten Scratch-Apparatur) keine akustische Emission und keine Ausbrüche in der Schicht auf. Für allen einlagigen TiN-Schichten wird bis 100 N Belastung kein Versagen der Schicht festgestellt.

Die Berechnung der Haftfestigkeit aus der kritischen Last ist nach der in Kap. II.2.c dargestellten Literaturübersicht nicht möglich. Auch kann aus der Zunahme der kritischen Last bei steigendem Argondruck nicht auf ein verbessertes Haftvermögen von TiC- und TiB₂-Schichten geschlossen werden. Der Einfluß der Beschichtungsparameter auf das Haftvermögen kann aus der Morphologie der Schichtabplatzungen bei Überschreiten der kritischen Last beurteilt werden. TiC- und TiB₂-Schichten, die bei Argondrücken $\leq 0,4$ Pa abgeschieden werden, versagen durch muschelartige Abplatzungen (siehe Abb. 55a). Der Riß verläuft dabei ausgehend von der Grenzfläche Schicht-Substrat nur durch die Schicht. Die mechanischen Eigenschaften der Grenzfläche Schicht-Substrat

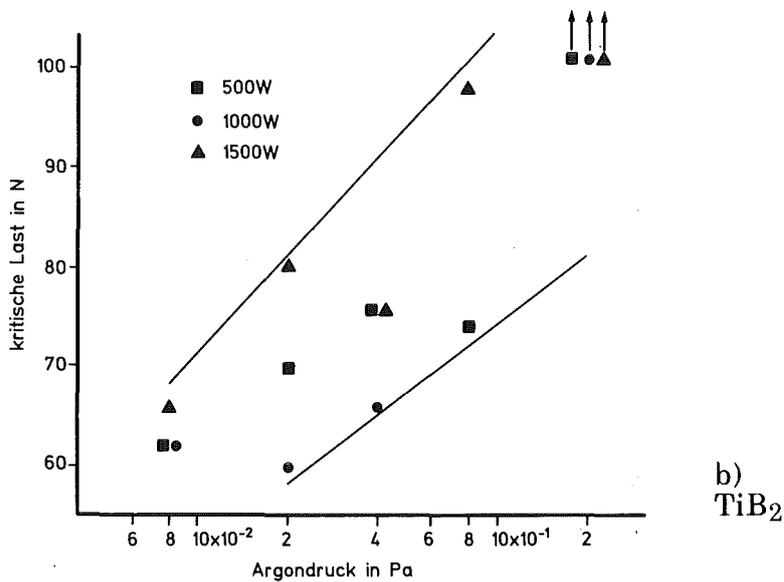
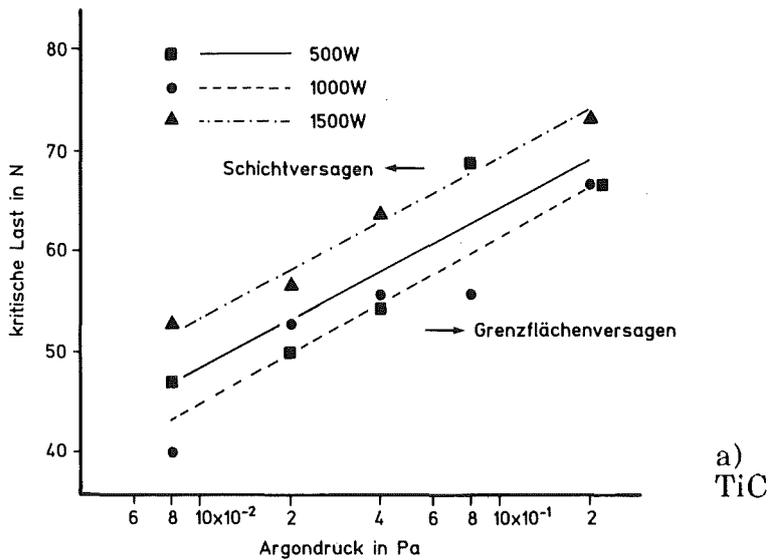
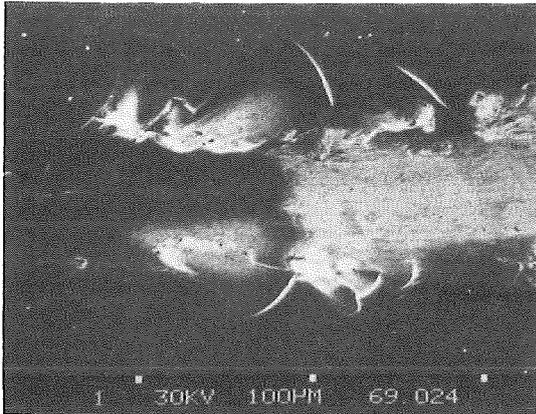


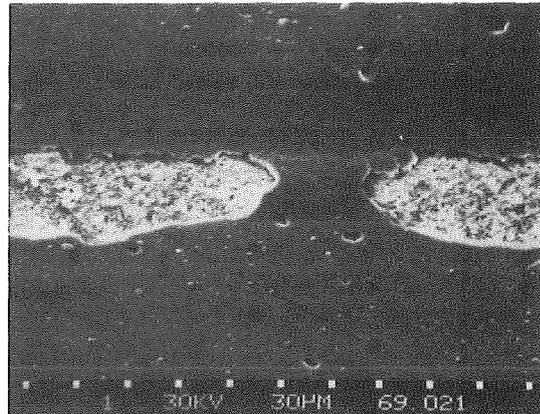
Abb. 54: Abhängigkeit der kritischen Last vom Argondruck und der Sputterleistung (Argondruck $\leq 0,4$ Pa Schichtversagen, Abscheidedruck $> 0,4$ Pa Grenzflächenversagen).

sind bei diesem Versagensmechanismus günstiger als die der Schicht. Für diese Versagensart sind die Begriffe cohäsives Versagen [83] und Schichtversagen [154] geprägt worden.

Ein großflächiges Abplatzen von Schichtbereichen entlang der Diamantspur wird bei Schichten beobachtet, die bei einem Argondruck $\geq 0,8$ Pa abgeschieden wurden (siehe Abb. 55b). Dieses Versagensmuster wird als adhäsives Versagen [83] oder Grenzflächenversagen [154] bezeichnet. Die durch die Substratverformung beim Scratch-Test in der Grenzfläche Schicht-Substrat hervorgerufenen Scherkräfte (vgl. Abb. 7), sind bei Grenzflächenversagen größer



a) Schichtversagen



b) Grenzflächenversagen

Abb. 55: Zur Haftfestigkeitsbeurteilung an TiB_2 -Schichten.

a) $p = 0,08 \text{ Pa}$, $P = 500 \text{ W}$, $L_c = 62 \text{ N}$

b) $p = 0,8 \text{ Pa}$, $P = 500 \text{ W}$, $L_c = 74 \text{ N}$

als die Haftfestigkeit. Grenzflächenversagen ist für schlecht haftende Schichten charakteristisch.

Die Haftfestigkeit von direkt gesputterten Hartstoffschichten wird durch niedrige Abscheidedrücke ($p \leq 0,4 \text{ Pa}$) positiv beeinflusst. Die Beschichtungsrate hat im untersuchten Parameterbereich keinen Einfluß auf die Abhängigkeit zwischen Versagensmechanismus und Abscheidedruck. Eine hohe Keimdichte und eine hohe wirksame Teilchenenergie bei niedrigem Abscheidedruck begünstigen das Haftvermögen. Mit abnehmendem Argondruck nimmt die mittlere freie Weglänge zu und die Teilchenstreuung durch Stöße im Plasma ab. Der zur Substratoberfläche senkrechte Energiebetrag der Atome des Beschichtungsmaterials, also die wirksame Teilchenenergie [125], nimmt mit abnehmender Teilchenstreuung zu. Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoffatome können bei ausreichender Energie wegen des geringen Atomdurchmessers einige Elementarzellen tief in den Substratwerkstoff eindringen [61]. Energiereiche Titanatome bewirken wegen der größeren Atommasse eher durch Sputtereffekte eine Durchmischung von Schicht- und Substratwerkstoff. Nach Etzkorn et al. [61] wird die Haftung einer Schicht stark von der Durchmischung an der Grenzfläche Schicht-Substrat beeinflusst. Nach Hintermann [93] ist die Haftung der Schicht umso besser, je dichter die Bekeimung und je geringer die Größe der einzelnen Körner ist. Bosch [48] findet eine Zunahme der Haftfestigkeit mit abnehmender Korngröße in reaktiv gesputterten TiN-Schichten und erklärt dies mit einer verbesserten Schichtfestigkeit sowie einer besseren Anpassung der Schicht an das Substrat, wodurch eine Wechselwirkung zwischen Schicht und Substrat erleichtert wird. Auch in direkt gesputterten TiC-, TiN-

und TiB_2 -Schichten ist eine Zunahme des Haftvermögens mit abnehmender Korngröße bei abnehmendem Argondruck erklärbar (vgl. Abb. 22 - 24).

Eine über die phänomenologische Beurteilung des Haftvermögens entsprechend den Versagensmechanismen hinausgehende Interpretation der Haftfestigkeit setzt eine genaue Kenntnis der Werkstoffanstrengung beim Scratch-Test voraus. Die Zunahme der kritischen Last von TiC- über TiB_2 - zu TiN-Schichten unabhängig vom Versagensmechanismus kann nicht mit einer in gleicher Reihenfolge ansteigenden Haftfestigkeit gedeutet werden. Höhere kritische Lasten für TiN-Schichten, verglichen mit TiC-Schichten, werden für Hartmetall- und Stahlsubstrate bestätigt [69,84]. Die Haftung metallischer Hartstoffe auf Substraten mit hohem metallischen Bindungsanteil nimmt in der Reihenfolge Boride, Carbide und Nitride ab [55]. Nach Hammer et al. [69] können die hohen kritischen Lasten von TiN-Schichten mit dem geringeren E-Modul von TiN ($256 \cdot 10^3 \text{ Nmm}^{-2}$) gegenüber TiC ($460 \cdot 10^3 \text{ Nmm}^{-2}$) erklärt werden. Bei gleicher Dehnung der Schichten bei der Verformung des Substrates beim Scratch-Test ist die Spannung in der Grenzfläche Schicht-Substrat für TiN geringer. Da in der Literatur unterschiedliche E-Moduli für kompaktes TiN angegeben werden (z.B. $590 \cdot 10^3 \text{ Nmm}^{-2}$ [55]) und darüber hinaus der E-Modul von Hartstoffschichten vom E-Modul des kompakten Materials abweichen kann [155], scheint eine Argumentation mit dem E-Modul problematisch.

Nach Laugier [85] kann die durch die Substratverformung in der Grenzfläche Schicht-Substrat herrschende Scherspannung τ aus der von dem Prüfkörper aufbrachten Druckspannung σ (Bestimmung siehe Gl. 12) zu:

$$\tau = \sigma \cdot a/R \quad (11)$$

berechnet werden (a = Kontaktradius Prüfkörper-Schicht, R = Radius Prüfkörper). Die aus der kritischen Last mit Gl. (11) und Gl. (12) bestimmten Scherspannungen sind jedoch um ein bis zwei Größenordnungen geringer als die aus den Bindungskräften zu erwartende Haftfestigkeit, so daß eine Berechnung der Haftfestigkeit aus der mit dem Scratch-Test ermittelten kritischen Last problematisch scheint [85].

Beim Schichtversagen übersteigen die durch den Prüfkörper aufbrachten Druckspannungen die Druckfestigkeit der Schicht. Die Zunahme der kritischen Last mit steigendem Argondruck (siehe Abb. 54) beruht auf der Abnah-

me der Druckeigenspannungen in den Schichten. Chollet et al. [87] stellen an TiC-beschichteten Stählen (CVD) auch eine Zunahme der kritischen Last mit abnehmenden Druckeigenspannungen fest. Nach Demarne et al. [106] zeigen bei hohen Biaspotentialen abgeschiedene TiN-Schichten auf Stahlsubstraten Schichtversagen, was durch Druckeigenspannungen ($\sim -1500 \text{ Nmm}^{-2}$) in der Schicht verursacht wird.

Die Spannungsverteilung um einen kugelförmigen Prüfkörper kann nach Hamilton et al. [133], wie in Abb. 56 dargestellt, angegeben werden. Die Spannung an der Kontaktstelle Prüfkörper-Schichtoberfläche ($x = a$, siehe Abb. 56) kann in Abhängigkeit des Reibkoeffizienten f zwischen dem Prüfkörper und der Schicht bestimmt werden [85]:

$$\sigma = \frac{F_N}{2\pi a^2} \left[(1 - 2\nu) - (4 + \nu) \frac{3\pi f}{8} \right] \quad (12)$$

F_N - Normalkraft
 ν - Querkontraktion Schicht

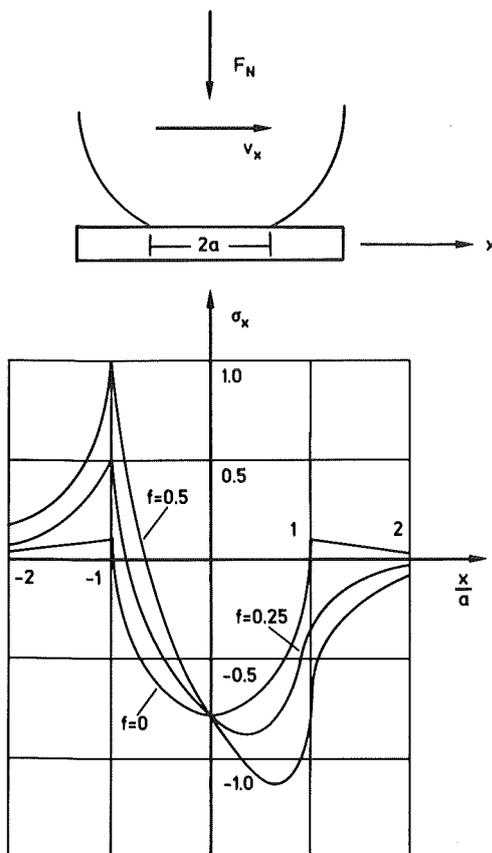


Abb. 56:
 Spannungsverteilung um einen kugelförmigen Prüfkörper in Abhängigkeit des Reibkoeffizienten f nach Hamilton et al. [133].

Daten über den Reibkoeffizienten zwischen Diamant und TiC, TiN oder TiB₂ finden sich in der Literatur nicht. Auch beeinflusst der Zustand des Diamanten, der sich speziell bei der Prüfung von TiB₂-Schichten rasch verschlechtern kann

(siehe Abb. 57), den Reibkoeffizienten. Der Versagensmechanismus und damit

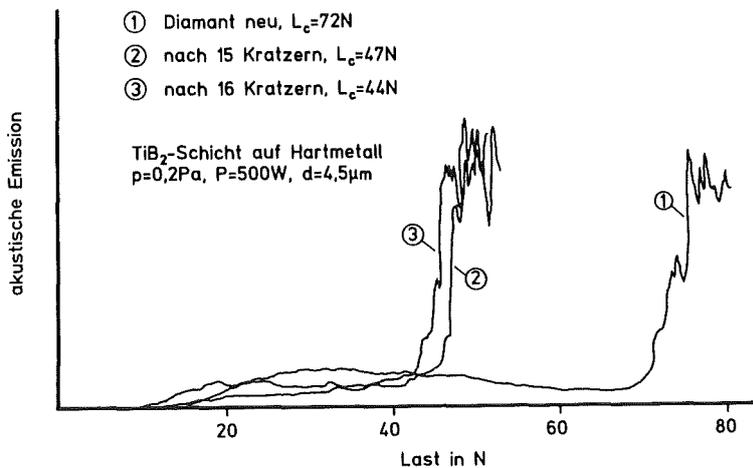
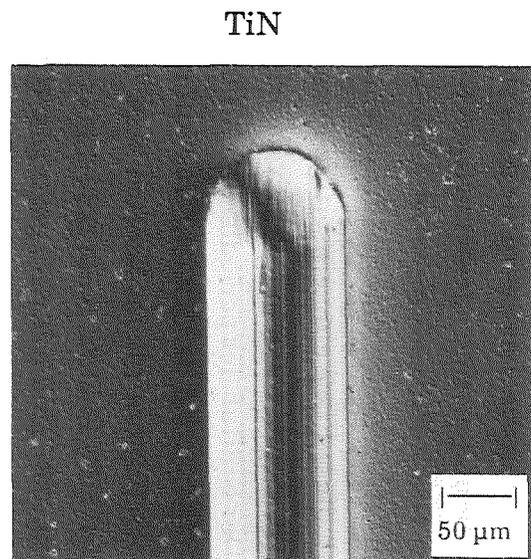


Abb. 57:
Abhängigkeit der kritischen Last (L_c) vom Zustand des Prüfdiamanten (durchschnittliche Kratzerlänge 8 mm).

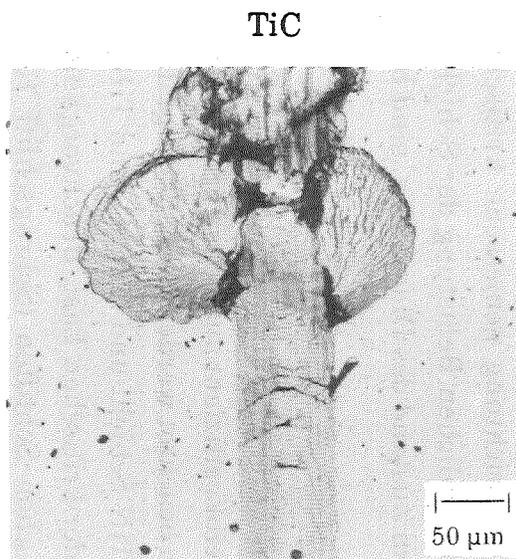
die prinzipielle Aussage zum Haftvermögen ändert sich durch den Zustand des Diamanten nicht; die normal zur Bewegungsrichtung gemessene kritische Last fällt jedoch stark ab. Aussagen zur tatsächlichen Belastung der Schicht, unabhängig vom Reibkoeffizienten und dem Zustand des Diamanten, sind bei Messung der Vorschubkraft möglich.

Für einen Vergleich der kritischen Lasten unterschiedlicher Schichten (auf identischen Substraten), muß neben dem Reibkoeffizient auch das unterschiedliche mechanische Verhalten der Schichten beachtet werden. Abb. 58 zeigt das Ende der Diamantspur bei 100 N in einer TiN-Schicht und für TiC- und TiB₂-Schichten die Diamantspur bei Erreichen der kritischen Last. Bruchvorgänge in der Schicht können an metallographischen Schliffen (Schrägschliff 10°) senkrecht zur Spur des Diamanten beurteilt werden (siehe Abb. 58).

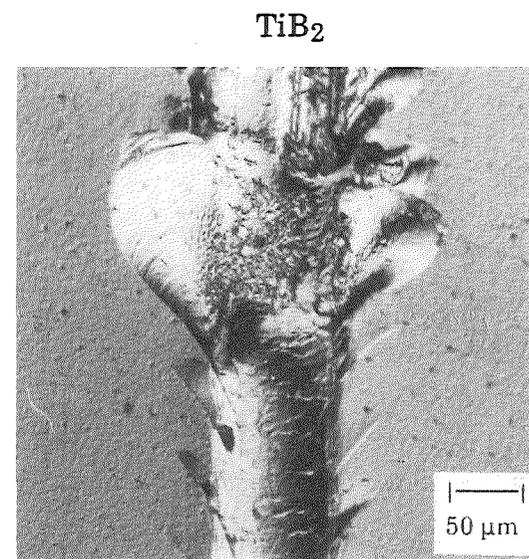
Die stärkste Rißbildung vor Erreichen der kritischen Last wird in der TiB₂-Schicht festgestellt, welche entlang der Diamantspur eine "grätenartige" Rißbildung in der Schichtoberfläche aufweist. Diese Rißbildung wird auch von Zum Gahr et al. [42] bei der Ritzprüfung an Hartchromschichten beobachtet. Bei Überschreiten der kritischen Last bilden diese Risse eine einseitige Berandung der muschelartigen Ausbrüche. Die TiC-Schicht versagt ohne vorherige Rißbildung bei geringerer kritischer Last. Der Einfluß der periodischen Rißbildung in TiB₂-Schichten auf die tatsächliche Belastung der Schicht und auf die kritische Last kann durch Messung der Vorschubkraft beim Scratch-Test bestimmt werden. Die glatten Bruchflächen der TiB₂-Schicht beim Schichtversagen, verglichen mit der TiC-Schicht (vgl. Abb. 58), sind mit dem geringen Rißwiderstand der TiB₂-Schichten erklärbar.



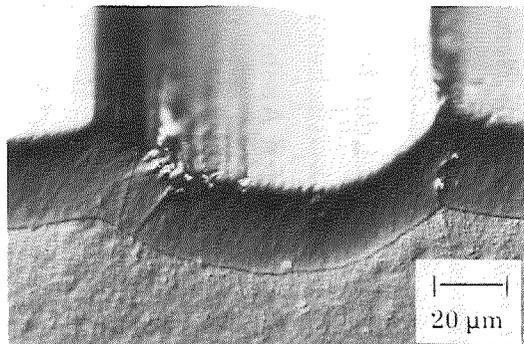
$L_c > 100 \text{ N}$



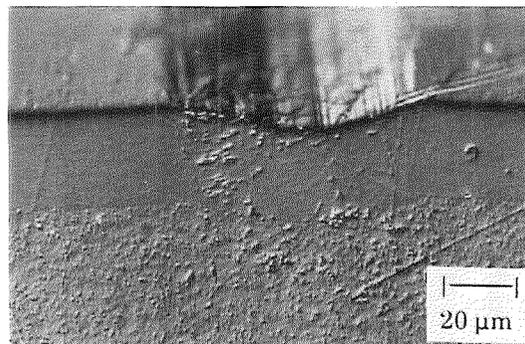
$L_c = 50 \text{ N}$



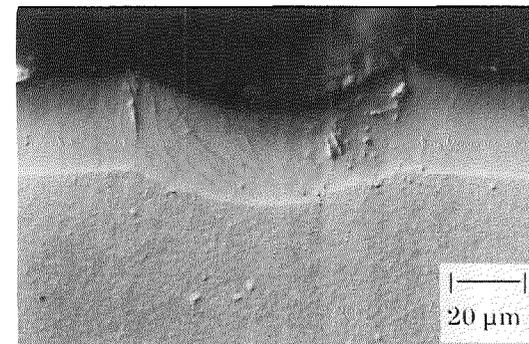
$L_c = 70 \text{ N}$



$L = 100 \text{ N}$



$L = 40 \text{ N}$



$L = 60 \text{ N}$

Abb. 58: Verhalten einlagiger Schichten beim Scratch-Test (Schichtoberfläche und 10° Schrägschliff \perp zum Scratch, $p = 0,2 \text{ Pa}$, $P = 500 \text{ W}$).

Die Schliffe senkrecht zur Spur des Diamanten bei Lasten unterhalb der kritischen Last zeigen eine Verformung im Hartmetallsubstrat, die von der Schicht bei konstanter Dicke nachgebildet wird (vgl. Abb. 58). In der TiB₂-Schicht bilden sich dabei senkrecht und parallel zur Schichtoberfläche Risse. Die TiC-Schicht weist eine punktförmige Rißbildung auf, die auf eine teilweise Zerrüttung des Schichtgefüges hindeutet. Keine Rißbildung ist im Schliff oder an der Oberfläche der TiN-Schicht zu beobachten. Möglich ist dieses "quasiplastische" Verhalten bei spröden Schichten durch mikrostrukturelle Vorgänge, z.B. durch Abgleiten von Stengelkristallen ohne den Werkstoffzusammenhalt über größere Bereich aufzugeben.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit den Scratch-Test die Haftfestigkeit von Schichten nur beurteilt, nicht aber eindeutig gemessen werden kann. Gut haftende Schichten zeigen bei Erreichen der kritischen Last Schichtversagen, schlecht haftende Grenzflächenversagen. Das Haftvermögen einlagiger, direkt gesputterter Hartstoffschichten wird durch niedrige Abscheidedrücke und hohe wirksame Teilchenenergien günstig beeinflusst. Eine vergleichende Untersuchung der kritischen Lasten unterschiedlicher Schichten ist unter Berücksichtigung des Gefüges und des mechanischen Verhaltens der Schichten möglich. Voraussetzung ist die Kenntnis der tatsächlichen Schichtbelastung, die bei Messung der Vorschubkraft bestimmt werden kann.

● **Simultane Schichten**

Die geringsten mit dem Scratch-Test an simultanen TiC/TiB₂-Schichten ermittelten kritischen Lasten betragen 94 N. Bis zur gerätebedingten maximalen Last von 100 N wurde nicht in allen Schichten ein Versagen beobachtet (siehe Tab. 22). Tritt ein Versagen auf, wird wie bei einlagigen Schichten bis

Tab. 22: Abhängigkeit der kritischen Last simultaner TiC/TiB₂-Schichten vom Argondruck und der Sputterleistung.

	0,2 Pa	0,4 Pa	0,8 Pa	2,0 Pa
270 W	> 100 N	> 100 N	98 N	94 N
500 W	94 N	98 N	> 100 N	98 N
750 W	> 100 N	98 N	98 N	> 100 N

0,4 Pa Argondruck Schichtversagen und oberhalb 0,8 Pa Argondruck Grenz-

flächenversagen festgestellt. Der mit abnehmenden Druckeigenstressungen gedeutete Anstieg der kritischen Last in TiC- und TiB₂-Schichten wird in simultanen TiC/TiB₂-Schichten nicht beobachtet. Dies kann mit der vom Abscheidedruck unabhängigen Gefügeausbildung in simultanen Schichten erklärt werden, während in TiC- und TiB₂-Schichten die bei hohem Abscheidedruck auftretenden Stengelgefüge (vgl. Abb. 23, 24) bei einer Interpretation der kritischen Lasten berücksichtigt werden müssen.

Der Vergleich zwischen den kritischen Lasten simultaner und einlagiger Schichten setzt die Kenntnis der tatsächlichen Schichtbelastung voraus, die z.B. vom Reibkoeffizient Schicht-Diamant und vom mechanischen Verhalten der Schicht abhängig ist. Das mechanische Verhalten der simultanen TiC/TiB₂-Schicht beim Scratch-Test ist mit der TiB₂-Schicht vergleichbar (vgl. Abb. 58, 59). Die simultane Schicht kann jedoch mehr Risse je Längeneinheit ertragen, ohne daß Abplatzungen in der Schicht oder in der Grenzfläche auftreten. Die Risse entstehen durch Zugspannung, hervorgerufen durch Reibkräfte zwischen Diamant und Schicht (vgl. Abb. 56). Die Rißbildung wird durch das Zähigkeitsverhalten und den Eigenspannungszustand der Schicht beeinflusst. Eine Korrelation zwischen Eigenspannungszustand, Rißbildung und kritischer Last kann nicht angegeben werden.

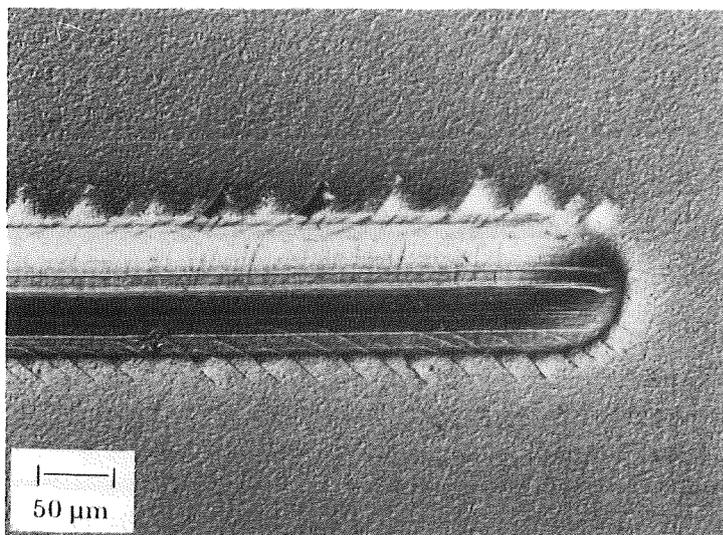


Abb. 59:
Scratchende bei 100 N Belastung in einer simultanen TiC/TiB₂-Schicht ($p = 0,2 \text{ Pa}$, $P = 270 \text{ W}$).

Einen günstigen Einfluß auf das Haftvermögen simultaner Schichten übt die extrem feine Phasenverteilung und das daraus resultierende Gefüge aus. Die hohe Zahl von Kristallisationskeimen bewirkt eine fast vollständige Bedeckung des im atomaren Maßstab rauhen Substrates durch die Schicht. Dies

erhöht die an der Grenzfläche Schicht-Substrat übertragbaren Kräfte, was eine Erhöhung der kritischen Lasten beim Grenzflächenversagen bewirkt. Auch die im Vergleich zu einlagigen TiC- und TiB₂-Schichten hohen kritischen Lasten bei Schichtversagen können mit der hohen Keimdichte simultaner Schicht erklärt werden. Die Schicht versagt bei hoher Haftfestigkeit, wenn die Spannungsintensität an der Grenzfläche die Bruchzähigkeit der Schicht übersteigt. Poren an der Grenzfläche bewirken eine Erhöhung der lokalen Spannung und führen zu einem vorzeitigen Schichtversagen. Bei geringerer Reißzähigkeit der simultanen TiC/TiB₂-Schichten, verglichen mit TiC-Schichten, weisen simultane Schichten wegen der hohen Keimdichte höhere kritische Lasten auf. Tritt in simultanen TiC/TiB₂-Schichten Schichtversagen auf, sind die Bruchflächen ähnlich glatt wie in TiB₂-Schichten (vgl. Abb. 58, 60).

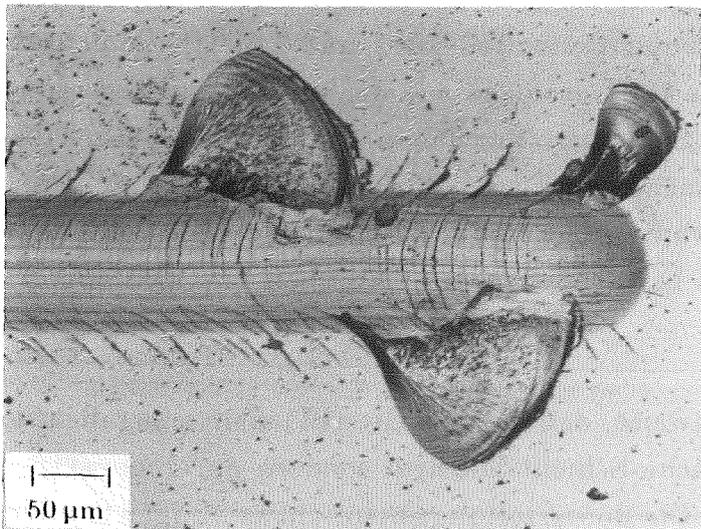


Abb. 60:
Schichtversagen in einer simultanen TiC/TiB₂-Schicht
($p = 0,2 \text{ Pa}$, $P = 500 \text{ W}$).

● Sequentielle Schichten

Die Abhängigkeit der kritischen Lasten sequentieller Schichten von der Zahl der Phasenübergänge ist in Abb. 61 dargestellt. Schichten mit amorphen Bestandteilen, also TiC-TiB₂- und TiB₂-TiN-Schichten, weisen eine leichte Abnahme der kritischen Last mit steigender Zahl der Phasenübergänge auf. TiC-TiN-Schichten, also Schichten mit kristalliner Durchmischungsphase, zeigen bis 500 Lagen annähernd konstante kritische Lasten. Die 1000-lagige Schicht versagt bei 100 N noch nicht, was auf das Stengelgefüge dieser Schicht zurückzuführen ist (vgl. Abb. 26). Die kritischen Lasten TiN-haltiger Schichten liegen allgemein über den kritischen Lasten der TiC-TiB₂-Schichten.

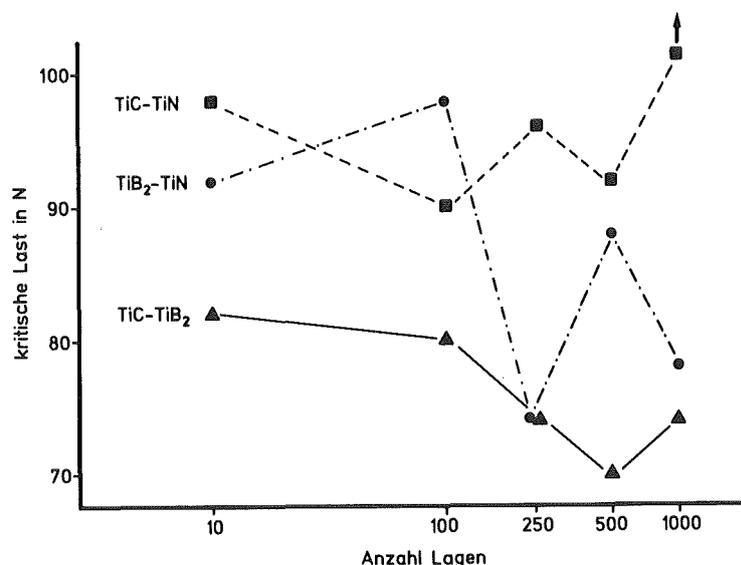
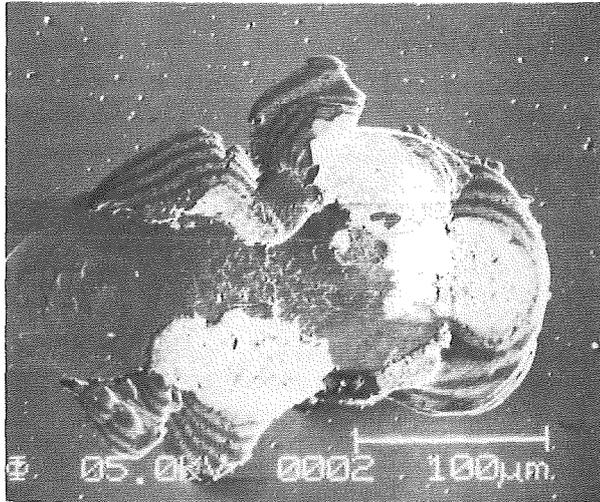


Abb. 61:
Abhängigkeit der kritischen Last sequentieller Schichten von der Zahl der Lagen.

Als Versagensmechanismen werden in sequentiellen TiC-TiB₂- und TiC-TiN-Schichten Schichtversagen und in TiB₂-TiN-Schichten Grenzflächen- und Schichtversagen beobachtet. Sequentielle TiC-TiB₂- und TiC-TiN-Schichten zeigen somit ein ähnlich gutes Haftvermögen wie die bei niedrigem Argondruck gesputterten einlagigen Schichten. Für das in sequentiellen TiB₂-TiN-Schichten beobachtete Grenzflächenversagen (siehe Abb. 62) sollte nicht die Grenzfläche Substrat-TiB₂ verantwortlich sein, da einlagige TiB₂-Schichten bei Abscheidedrücke $\leq 0,4$ Pa bei Erreichen der kritischen Last Schichtversagen zeigen.

Aus Abb. 62 ergeben sich Hinweise, daß der das Grenzflächenversagen auslösende Riß nicht an Grenzfläche Schicht-Substrat sondern an einem TiB₂-TiN-Phasenübergang beginnt. Die Rißverteilung entspricht an einigen Stellen der Bruchfläche des Grenzflächenversagens der Rißverteilung in den Schichtlagen (siehe Abb. 62b). Auch finden sich am Übergang vom Grenzflächenversagen zum Schichtversagen große TiB₂-Bereiche. Hintermann [83] beobachtet an einer mit Hochfrequenz gesputterten 5-lagigen TiN-Schicht, die durch Bewegung der Substrate außerhalb der Kathode hergestellt wurde, ebenfalls ein Grenzflächenversagen in der Schicht. Als wahrscheinliche Ursache für das ungünstige Verhalten der TiN-TiN-Grenzflächen wird eine partielle Oxidation der Schichtoberfläche bei der Bewegung außerhalb der Kathode angegeben. Eigene Versuche an 10-, 100- und 500-lagigen TiN-Schichten, die alle wie einlagige TiN-Schichten bis 100 N Belastung noch nicht versagen, können dies nicht bestätigen. Auch wird an den Phasenübergängen sequentieller Schichten bei Auger-Tiefenprofilen keine Erhöhung des Sauerstoffpegels festgestellt

(vgl. Abb. 17), die das Grenzflächenversagen in $\text{TiB}_2\text{-TiN}$ -Schichten erklären könnten.



a) SED-Bild

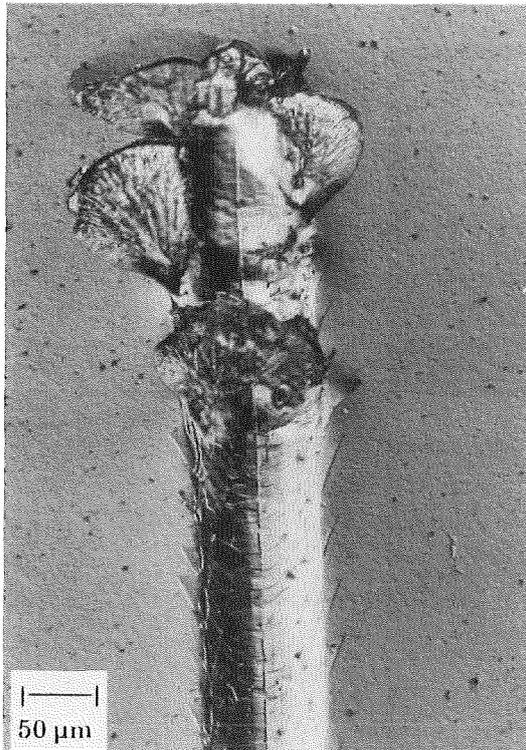


b) Bor-Verteilung

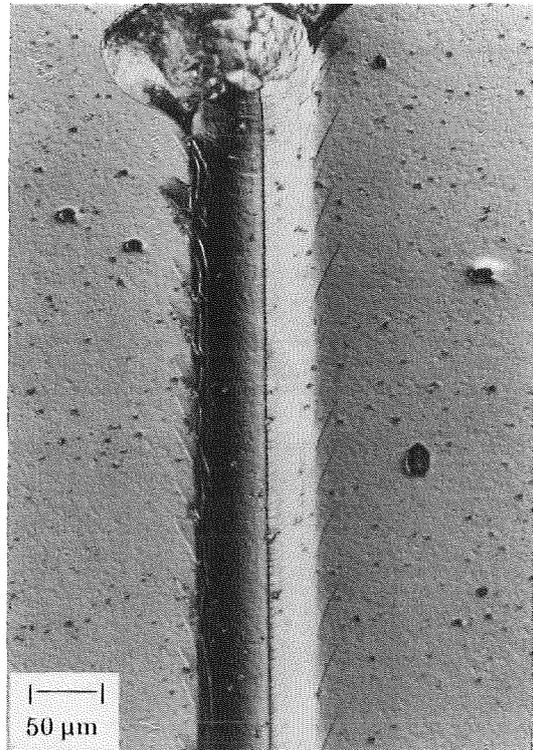
Abb. 62: Schicht- und Grenzflächenversagen in einer 10-lagigen $\text{TiB}_2\text{-TiN}$ -Schicht.

Die etwas höheren kritischen Lasten sequentieller TiC-TiB_2 -Schichten im Vergleich zu unter gleichen Herstellbedingungen ($p = 0,2 \text{ Pa}$, $P = 1000 \text{ W}$) abgeschiedenen einlagigen TiC - und TiB_2 -Schichten, beruhen nicht auf einer höheren Haftfestigkeit. Die Unterschiede beruhen vielmehr auf dem mechanischen Verhalten der Schichten. Bei einem Vergleich der kritischen Lasten sind nicht nur die Unterschiede zwischen einlagigen und sequentiellen Schichten zu beachten, sondern auch die zwischen Schichten mit geringer und hoher Lagenzahl (siehe Abb. 63). Die 10-lagige Schicht weist eine starke Schichtzerrüttung in der Spur des Diamanten auf. Die 1000-lagige Schicht zeigt hingegen einen glatten Ritzgrund. Die 1000-lagige Schicht weist somit das Verhalten einer

homogenen Schicht auf, während sich in der 10-lagigen Schicht die einzelnen Lagen unter Belastung unterschiedlich verhalten. Dies kann eine Rißbildung an den Phasenübergängen bewirken, was sich in dem stark zerrütteten Ritzgrund der 10-lagigen Schicht dokumentiert.



a) 10 Lagen



b) 1000 Lagen

Abb. 63: Verhalten sequentieller TiC-TiB₂-Schichten beim Scratch-Test.

III.4 Verschleißverhalten gesputterter Schichten

III.4.a Kontinuierlicher Schnitt

● Einlagige Schichten

Die Kolkfestigkeit einlagiger TiN-, TiC- und TiB₂-Schichten wird nur geringfügig durch die Sputterparameter beeinflusst. Ein günstiges Verschleißverhalten auf der Freifläche zeigen nur bei niedrigem Argondruck abgeschiedene Schichten. Exemplarisch sind die Abhängigkeiten des Kolk- und Freiflächenverschleißes vom Sputterdruck in Abb. 64 für TiN-Schichten (Sputterleistung 1000 W) dargestellt. Die Kolkfestigkeit von TiN-Schichten wird bei abnehmen-

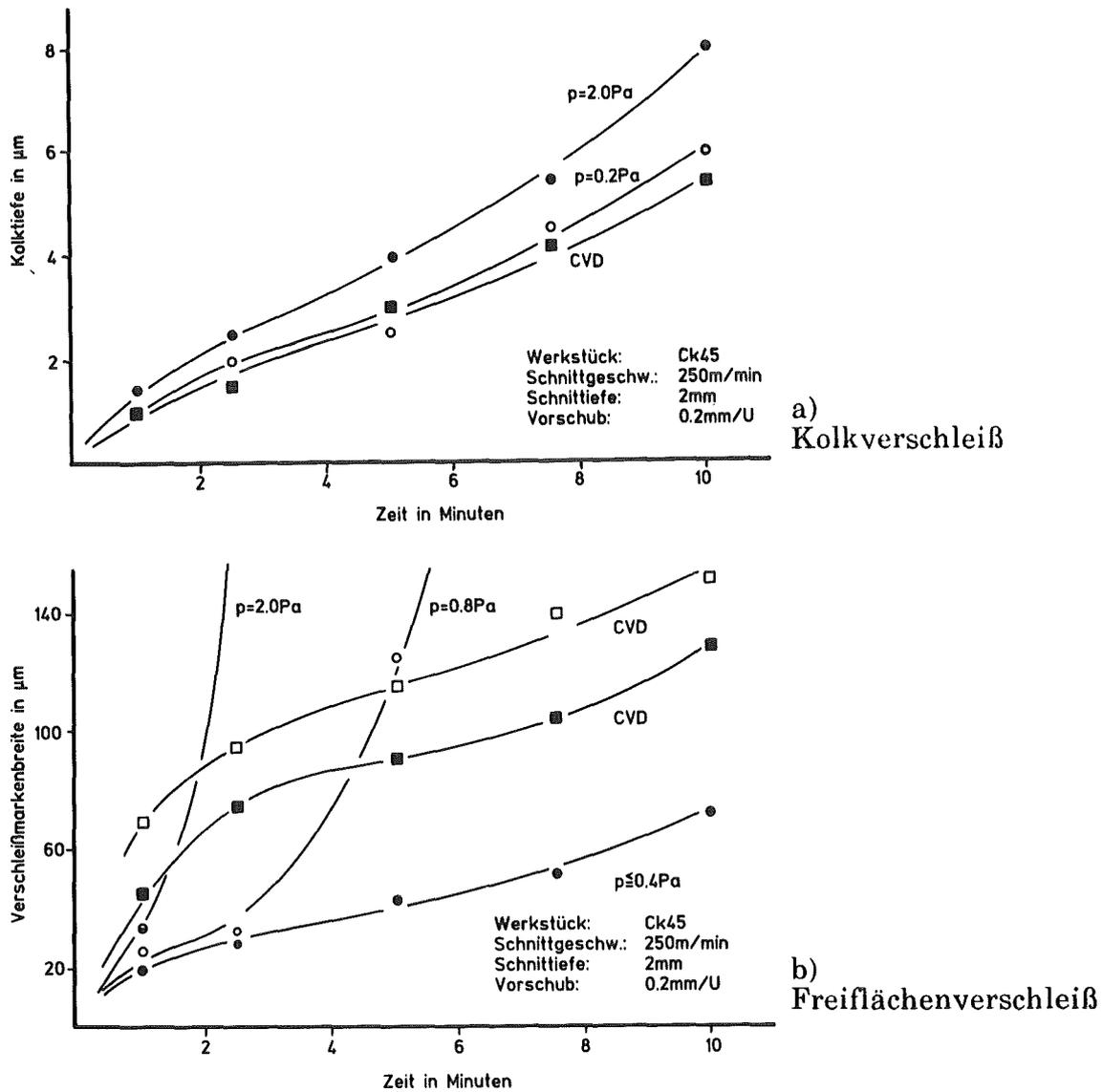


Abb. 64: Abhängigkeit des Verschleißverhaltens einlagiger TiN-Schichten vom Abscheidedruck (Sputterleistung = 1000 W).

dem Argondruck geringfügig verbessert und entspricht bei einem Abscheidedruck von 0,2 Pa der Kolkfestigkeit einer CVD-TiN-Schicht (Probe N2, siehe Kap. IV). Der Verschleißwiderstand auf der Freifläche wird deutlich erhöht, wenn der Abscheidedruck von 2,0 auf 0,4 Pa reduziert wird. Eine weitere Verringerung des Argondrucks bewirkt keine zusätzliche Verringerung des Freiflächenverschleißes. Das günstige Verschleißverhalten im Vergleich zu CVD-TiN-Schichten ergibt sich aus einem deutlich geringeren Einlaufverschleiß innerhalb der ersten Schnittminuten.

Die in Kap. III.2 und III.3 dargestellten Abhängigkeiten des Schichtaufbaus und der Schichteigenschaften vom Argondruck haben nur einen unbedeutenden Einfluß auf die Kolkfestigkeit. Die mechanische Belastung der Schicht auf der Spanfläche ist somit gering und das Verschleißverhalten nur von der chemischen Wechselwirkung zwischen Span und Schicht abhängig (vgl. Abb. 65). Auf der Freifläche ist die Schicht einer starken mechanischen Belastung ausgesetzt und eine hohe Haftfestigkeit ist Voraussetzung für ein günstiges Verschleißverhalten. Die bei 2,0 Pa und 0,8 Pa abgeschiedenen TiN-Schichten platzen vor der Verschleißmarke in der Grenzfläche Schicht-Substrat ab, während die bei niedrigem Argondruck ($\leq 0,4$ Pa) abgeschiedenen Schichten einen gleichmäßigen Verschleißfortschritt auf der Freifläche zeigen. Dies ist mit dem für TiC- und TiB₂-Schichten bei der Haftfestigkeitsprüfung mit dem Scratch-Test festgestellten Übergang von Schicht- zu Grenzflächenversagen zwischen 0,4 und 0,8 Pa Abscheidedruck erklärbar. Keinen Einfluß auf den Freiflächenverschleiß übt die Raumtemperaturhärte der Schichten aus, da bei ausreichender Haftfestigkeit keine Verbesserung des Verschleißverhaltens mit ansteigender Schichthärte festgestellt wird. Der Eigenspannungszustand der Schichten sollte sich nicht auf das Verschleißverhalten auswirken. Bei typischen Werkzeugtemperaturen werden wachstumsbedingte Gitterbaufehler in der Schicht in kurzer Zeit abgebaut [156] und die wachstumsbedingten Druckeigenspannungen eliminiert.

Verglichen mit einlagigen TiC- und TiB₂-Schichten weisen TiN-Schichten den geringsten Kolk- und Freiflächenverschleiß auf (siehe Abb. 65). Die Zunahme der Kolkfestigkeit von TiB₂ über TiC zu TiN ist mit den in Tab. 3 angegebenen Löslichkeiten in Eisen erklärbar. Die TiB₂-Schicht wird bei einer Schnittgeschwindigkeit von 250 mm^{min}⁻¹ innerhalb der ersten Schnittminute durchgerieben und bietet keinen Schutz gegen Diffusionsverschleiß. Die Unterschiede im Verschleißverhalten auf der Spanfläche werden für TiN- und TiC-Schichten

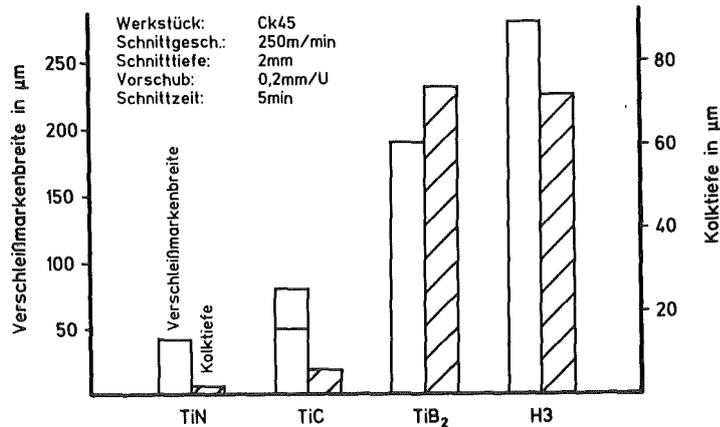


Abb. 65:
 Verschleißverhalten beschichteter ($p = 0,2 \text{ Pa}$, $P = 1000 \text{ W}$) und unbeschichteter Hartmetalle.

in der Literatur bestätigt [20,39], während für TiB_2 -Schichten in der Literatur keine Angaben zur Kolkfestigkeit vorliegen. Nach König [20] ist jedoch bei höherer Beanspruchungstemperatur die Neigung des Bors in Eisenwerkstoffe zu diffundieren sowie die Ausbildung niedrigschmelzender Eisen- und Cobalt-eutektika bei Schneidwerkzeugen mit Boridschichten zu beachten.

Der Freiflächenverschleiß einlagiger Schichten wird durch das schichtspezifische Zähigkeitsverhalten bestimmt. Bei ausreichender Haftfestigkeit weisen speziell TiB_2 -Schichten auf der Freifläche Ausbrüche in der Schicht vor der eigentlichen Verschleißzone auf (vgl. Abb. 67). Diese Ausbrüche, die in ihrer Morphologie dem Schichtversagen beim Scratch-Test gleichen, deuten auf ein nicht ausreichendes Zähigkeitsverhalten der TiB_2 -Schicht für Zerspanoperationen hin. In der Literatur [43] wird hingegen von einer Verringerung des Freiflächenverschleißes durch chemisch abgeschiedene zweilagige TiB_2 -TiC-Schichten im Vergleich zu TiC-Schichten beim Bearbeiten von Grauguß berichtet (Schnittgeschwindigkeit 120 mmin^{-1}).

Charakteristisch für das Verschleißverhalten einlagiger TiC-Schichten ist eine Schartenbildung auf der Freifläche (siehe Abb. 66). Die Unterteilung bei der Angabe der Verschleißmarkenbreite in Abb. 65 bezieht sich auf den "normalen" Verschleiß, die Gesamtangabe auf die tiefste Scharte. Einfluß auf die Schartenbildung hat neben der Schichtzähigkeit auch das Beschichtungsverfahren. Die Span- und Freiflächen wurden jeweils separat mit einem Winkel von 90° zwischen Targetoberfläche und Substratoberflächennormalen beschichtet, um die Vergleichbarkeit zu den Schichten für die Eigenschafts-

messung zu gewährleisten. Die Schneidkante wird somit nicht von einer kontinuierlich aufwachsenden Schicht überzogen, was als Schwachstelle der hier untersuchten Schichten angesehen werden muß. Auch bei Zugrundelegung des minimalen Werts der Verschleißmarkenbreite, der bei entsprechender Produktionstechnologie auf der gesamten Verschleißmarke erzielbar sein sollte, weisen direkt gesputterte TiC-Schichten einen höheren Freiflächenverschleiß auf als direkt gesputterte TiN-Schichten. Andere Untersuchungen [47] zeigen auch, daß mit reaktiv gesputterten TiC-Schichten nicht das günstige Verschleißverhalten erreicht wird, welches mit CVD-TiC-Schicht auf der Freifläche möglich ist [34] (vgl. Kap. II.1.b).

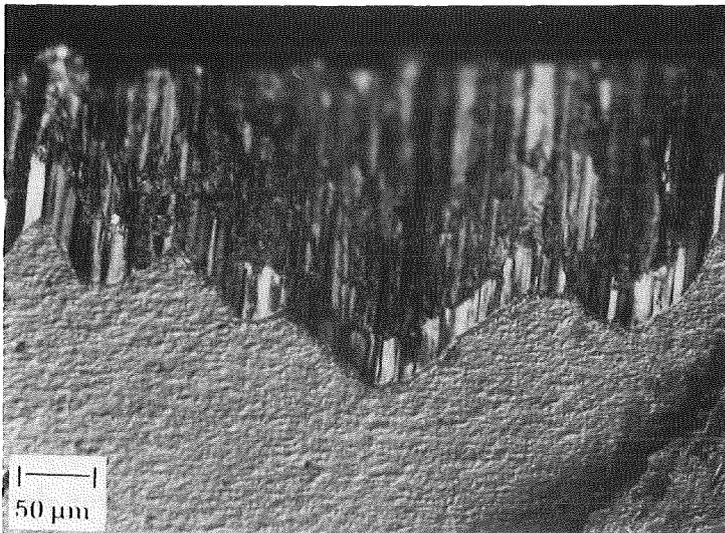


Abb. 66:
Schartenbildung in TiC-Schichten auf der Freifläche (Stahl CK45, Schnittgeschwindigkeit 250 m/min, Schnitttiefe 2 mm, Vorschub 0,2 mmU⁻¹, Schnittzeit 10 min).

● Simultane Schichten

Simultane TiC/TiB₂-Schichten weisen bei kontinuierlichem Schnitt unter den angegebenen Prüfbedingungen weder auf der Spanfläche noch auf der Freifläche eine verschleißmindernde Wirkung auf. Ungünstigen Einfluß auf den Kolkverschleiß hat der amorphe Zustand der simultanen Schicht, da bei verringertem mittlerer Bindungsenergie verglichen mit dem kristallinen Zustand [30] die Diffusion von Schichtatomen in den Span erleichtert ist. Der Freiflächenverschleiß wird bei ausreichender Haftung wie bei TiB₂-Schichten durch Abplatzungen in der Schicht bestimmt (siehe Abb. 67). Möglichkeiten das eher ungünstige Verschleißverhalten amorpher TiC/TiB₂-Schichten zu verbessern, können Glühbehandlungen sein.

Durch Kristallisation simultaner TiC/TiB₂-Schichten entsteht ein feinkörniges, zweiphasiges Schichtgefüge mit einer hohen Zahl von Phasengrenzen

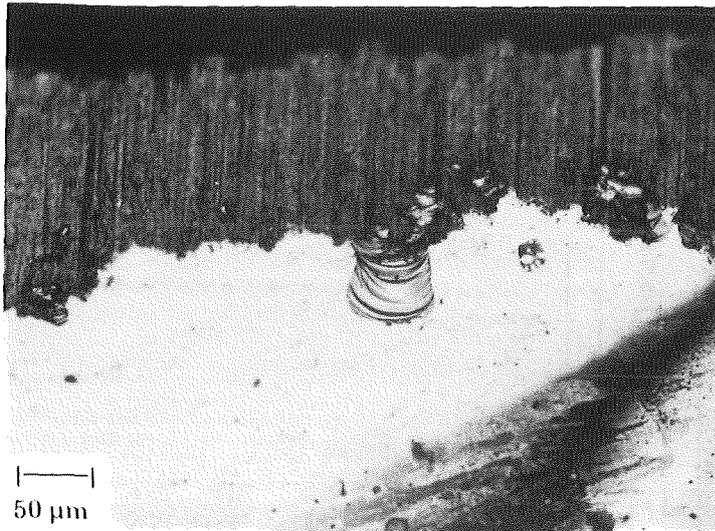


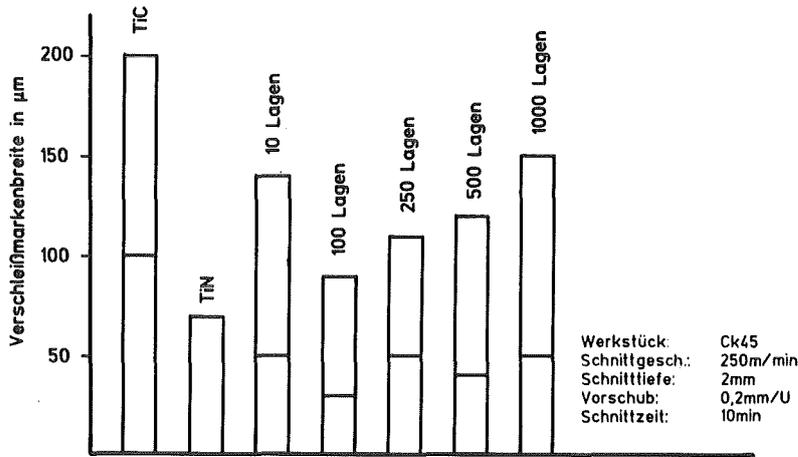
Abb. 67:
Schichtversagen an der Verschleißmarke in simultaner TiC/TiB₂-Schicht ($p = 0,2 \text{ Pa}$, $P = 500 \text{ W}$, Schnittzeit 1min).

(siehe Diffraktogramm Abb. 16). Im Gegensatz zu sequentiellen Schichten weist eine geglättete simultane Schicht Kristallite in allen Orientierungen und Phasengrenzen in allen Richtungen auf. Aufwendig ist die Bestimmung der Kristallitgröße in Abhängigkeit der Glühbedingungen, die für die Deutung des Verschleißverhaltens wichtig ist. Aus diesem Grund wurde innerhalb der vorliegenden Untersuchung dieser Punkt nicht weiter untersucht.

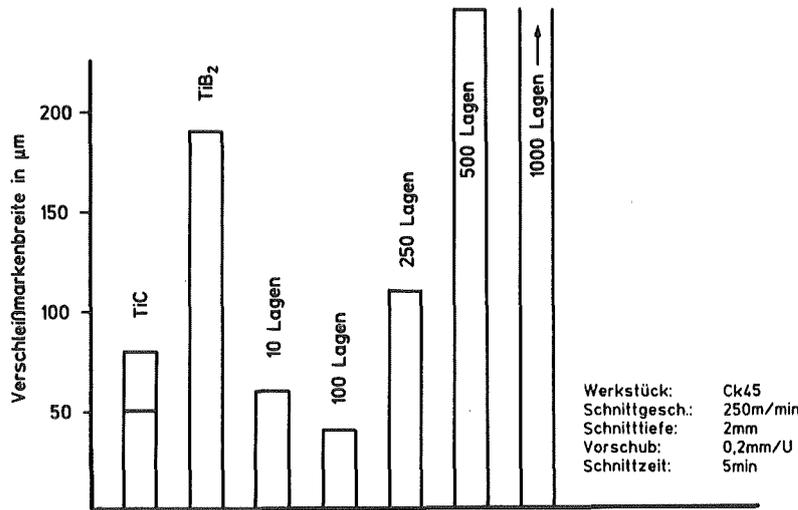
● Sequentielle Schichten

Die Abhängigkeit des Freiflächenverschleißes sequentieller Schichten von der Zahl der Phasenübergänge ist in Abb. 68a-c dargestellt. Eine hohe Kolkfestigkeit weisen nur TiC-TiN-Schichten auf. Mit Kolk-tiefen von 6 bis 9 μm nach 10minütigem Schnitt ist die Kolkfestigkeit ähnlich wie bei einlagigen TiN-Schichten (6 bis 8 μm in Abhängigkeit des Abschleifdrucks). In sequentiellen TiB₂-TiN- und TiC-TiB₂-Schichten nimmt die Kolkfestigkeit mit steigender Zahl der Einzellagen ab, was mit dem zunehmenden Volumenanteil amorpher Schichtbereiche erklärbar ist.

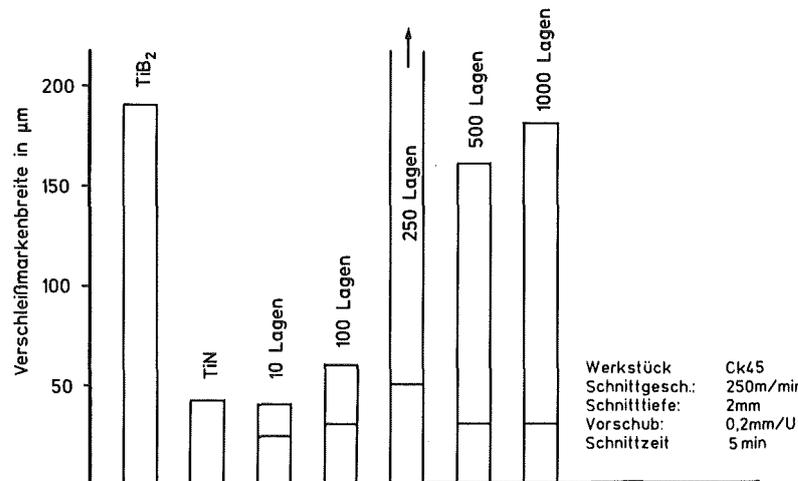
Der Freiflächenverschleiß sequentieller TiC-TiN-Schichten ist bei leichtem Vorteil für die 100-lagige Schicht nur geringfügig von der Zahl der Phasenübergänge abhängig (siehe Abb. 68a). Innerhalb der ersten Schnittminute bilden sich in TiC-TiN-Schichten etwa 50 μm tiefe Scharten auf der Freifläche. Das weitere Verschleißverhalten ist durch ein fast gleichmäßiges Anwachsen der Verschleißmarkenbreite innerhalb und außerhalb der Scharten gegeben, wodurch eine ungleichmäßige Verschleißmarke entsteht (siehe Abb. 69). Speziell in sequentiellen Schichten wirkt sich die separate Beschichtung von



a)
TiC-TiN



b)
TiC-TiB₂



c)
TiB₂-TiN

Abb. 68: Freiflächenverschleiß sequentieller Schichten (Unterteilung der Balken $\hat{=}$ geringste Breite der Verschleißmarke).

Span- und Freifläche ungünstig aus, da die Krafteinleitung in Richtung der Phasenübergänge erfolgt. Bei einem kontinuierlichen Schichtwachstum der einzelnen Lagen über die Schneidkante hinweg wird die Belastung der Schicht beim Anfahren des Werkzeugs verringert und die Schartenbildung möglicherweise vermieden.

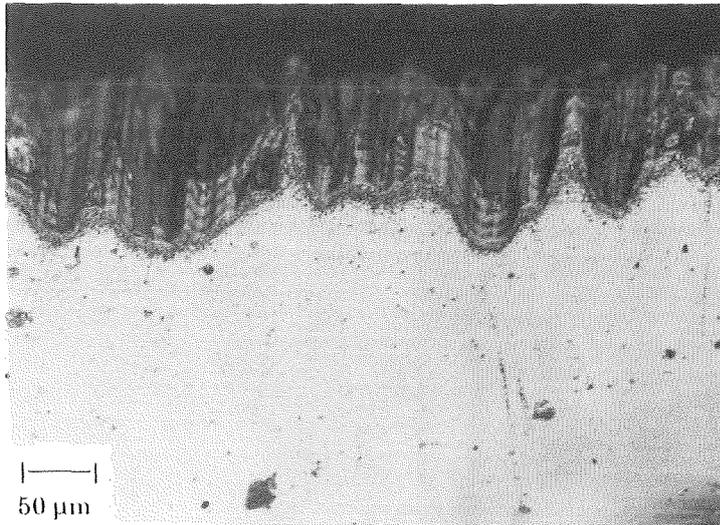


Abb. 69:
Ungleichmäßige Verschleißmarkenbreite an einer 10-lagigen TiC-TiN-Schicht (Schnittzeit 10 min).

Für sequentielle TiC-TiB₂-Schichten ist eine deutliche Abhängigkeit des Freiflächenverschleißes von der Zahl der Phasenübergänge festzustellen. Schichten mit 100 Einzellagen weisen den höchsten Verschleißwiderstand auf und sind einlagigen TiC- und TiB₂-Schichten deutlich überlegen (siehe Abb. 68b).

Eine Schartenbildung wird trotz ungünstigem Beschichtungsprozeß wegen der günstigen Konstitution der Phasenübergänge in TiC-TiB₂-Schichten nicht beobachtet. Der ähnliche, metallische Bindungscharakter und das kohärente Aufwachsen von TiC auf TiB₂ bewirken eine hohe Grenzflächenfestigkeit. Das günstige Verschleißverhalten 100-lagiger Schichten ist mit dem hohen Reißwiderstand 100-lagiger Schichten erklärbar. Der Hauptverschleißmechanismus auf der Freifläche ist Abrasion [17,24,57], die bei Hartstoffen auf einem Herausreißen von Gefügebestandteilen beruht [59]. Der Verschleiß in Hartstoffschichten auf der Freifläche kann somit durch die Bildung und Ausbreitung von Mikrorissen erklärt werden, weshalb Schichten mit einem optimierten Zähigkeitsverhalten einen hohen Verschleißwiderstand aufweisen.

Zur Deutung des Verschleißverhaltens sequentieller TiB₂-TiN-Schichten muß die ungünstige Grenzflächenfestigkeit zwischen TiB₂ und TiN berücksichtigt werden. Wie der zunehmende Unterschied im Bindungscharakter von der Kombination TiC-TiB₂ über TiC-TiN zu TiB₂-TiN erwarten läßt und die

Untersuchungen mit dem Scratch-Test gezeigt haben, wird der Freiflächenverschleiß durch Abplatzungen entlang der Phasenübergänge in der TiB_2 - TiN -Schicht bestimmt (siehe Abb. 70). 10-lagige Schichten weisen die geringste Schartenbildung und das günstigste Verschleißverhalten auf der Freifläche auf. Das in Abb. 70 dargestellte treppenartige Grenzflächenversagen wird während der gesamten Versuchsdauer beobachtet und scheint nicht nur durch den ungünstigen Beschichtungsprozeß hervorgerufen zu sein.

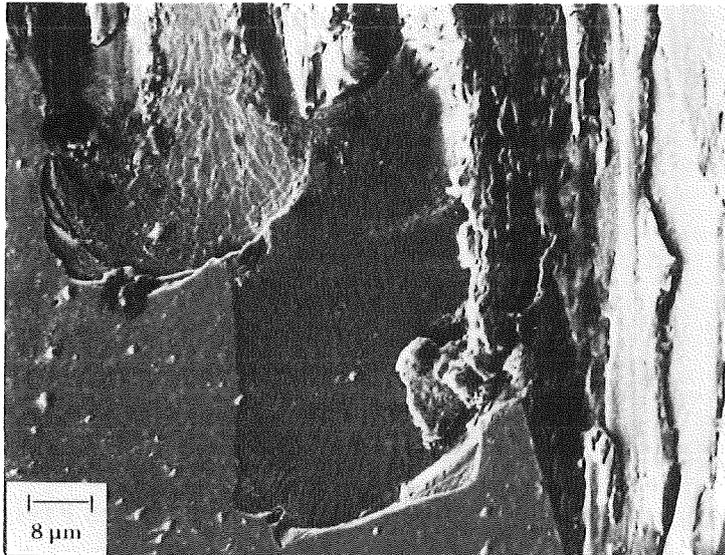


Abb. 70:
Abplatzungen in sequentiel-
ler TiB_2 - TiN -Schicht auf der
Freifläche.

III.4.b Unterbrochener Schnitt

- Einlagige und simultane Schichten

Das Verschleißverhalten im unterbrochenem Schnitt wurde mit dem Leisten-
drehtest [46] simuliert. Tab. 23 zeigt die für das unbeschichtete Hartmetall-
substrat H4 ermittelten Ergebnisse, sowie die Veränderung durch einlagigen
 TiN -, TiC -, TiB_2 - und simultane TiC/TiB_2 -Schichten. Bei unterbrochenem
Schnitt wird der kontinuierlichen Belastung während des Schnittweges eine
thermische und mechanische Wechselbeanspruchung beim Ein- und Austritt
des Werkzeugs überlagert. Ein Werkzeug für den unterbrochenen Schnitt muß
demnach ausreichende Zähigkeit mit hoher Verschleißfestigkeit vereinen. Bei
starkem Verschleiß wird die Schneide geschwächt und kann trotz ausreichen-
der Zähigkeit brechen. Die unbeschichteten Hartmetalle konnten wegen
Bruch der Schneidecke nie über die gesamte Versuchsdauer von 5 min gefah-
ren werden. Der Verschleiß bis zur durchschnittlichen Lebensdauer von 2500
Schlägen kann mit etwa 3 µm Kolktiefe und 150 µm Verschleißmarkenbreite
angegeben werden. Stark verspröde wirkend wirken TiB_2 - und simultane TiC/TiB_2 -
Schichten auf das Zähigkeitsverhalten des Verbundes Hartmetall-Schicht.

Tab. 23: Verschleißverhalten beim Leistendrehtest.

	Kolkverschleiß	Freiflächenverschleiß	Anzahl Schläge
Hartmetallsubstrat H4	Schneidenbruch		- 2500
TiN-Schicht	1 µm	30-60 µm	- 3500
TiC-Schicht	4 µm	38-115 µm	- 3500
TiB ₂ -Schicht	Schneidenbruch		- 200
simultane TiC-TiB ₂ -Schicht	Schneidenbruch		- 700

(Abscheidedruck 0,2 Pa Argon, Beschichtungsrate 5 µmh⁻¹, v_c = 125 mmmin⁻¹, α = 2 mm, f = 0,2 mmU⁻¹, t = 5 min ≙ 3500 Schläge)

Günstig hingegen verhalten sich TiN- und TiC-Schichten. Wie bei glattem Schnitt hat die TiN-Schicht Vorteile gegenüber der TiC-Schicht beim Kolk- und beim Freiflächenverschleiß. Ähnlich verhalten sich reaktiv gesputterte TiC- und TiN-Schichten beim Leistendrehtest an vergütetem Nitrierstahl 42CrMo4V [48].

Die Zähigkeit einer Hartstoffschicht muß im eigenspannungsfreien Zustand geringer eingeschätzt werden als die Zähigkeit des bindemetallhaltigen Hartmetalls. Insofern ist die verspröde Wirkung der TiB₂- und simultanen TiC/TiB₂-Schicht verständlich, wobei sich die höhere Schlagzahl des simultan beschichteten Hartmetalls bis zum Bruch der Schneidecke mit einem höheren Rißwiderstand erklären läßt. Die über TiC zu TiN ansteigende schichtspezifische Zähigkeit gibt einen Hinweis auf das günstige Verhalten dieser Schichten beim Leistendrehtest. Eine direkte Korrelation zwischen Rißwiderstand und Verschleißverhalten beim Leistendrehtest scheint für den Vergleich beschichteter und unbeschichteter Hartmetalle schwierig. Die rißverkürzende Wirkung der Druckeigenspannungen sollte wie im glatten Schnitt auch bei unterbrochenem Schnitt keinen signifikanten Einfluß auf das Verschleißverhalten ausüben. Ansonsten wäre von simultanen Schichten mit den höchsten Druckeigenspannungen ein besseres Verhalten zu erwarten. Daß die TiN- und TiC-

beschichteten Hartmetalle trotzdem ein günstigeres Zähigkeitsverhalten als das unbeschichtete Hartmetall aufweisen, kann mit geringeren Schnittkräften [3,53] und mit einem geringeren Verschleiß gedeutet werden. Geringe Schnittkräfte bedeuten eine geringere mechanische Belastung der Schneide. Ein starker Verschleiß bewirkt neben einer Schwächung der Schneide einen Anstieg der Schnittkräfte [34] und somit ein Ansteigen der mechanischen Belastung.

- Sequentielle Schichten

Die Abhängigkeit des Freiflächenverschleißes sequentieller TiC-TiB₂- und TiC-TiN-Schichten von der Zahl der Phasenübergänge bei unterbrochenem Schnitt ist in Abb. 71 dargestellt. Alle Proben mit sequentiellen TiB₂-TiN-Schichten brachen vor Versuchsende, meist schon nach einigen Sekunden. Der Kolkverschleiß beträgt nach 5 min Versuchsdauer (Schnittzeit $\approx 1,5$ min) bei TiC-TiN-Schichten etwa 1 μm , bei TiC-TiB₂-Schichten etwa 6 μm .

Eine deutliche Abhängigkeit des Freiflächenverschleißes von der Zahl der Phasenübergänge besteht für sequentielle TiC-TiB₂-Schichten und im Gegensatz zum kontinuierlichen Schnitt auch für TiC-TiN-Schichten. Schichten mit 100 Einzellagen weisen den geringsten Verschleiß auf und sind auch den einlagigen Schichten klar überlegen. Ungeeignet für unterbrochenen Schnitt sind 1000-lagige TiC-TiN- sowie 10- und 1000-lagige TiC-TiB₂-Schichten, also Schichten mit einem geringen Reißwiderstand. In 10-lagigen TiC-TiB₂-Schichten wirken die 0,5 μm dicken TiB₂-Lagen versprödet, in 1000-lagigen Schichten ist dies der hohe Volumenanteil amorpher Schichtbereiche. Das ungünstige Verhalten 1000-lagiger TiC-TiN-Schichten kann mit der geringen Korngrenzenfestigkeit der Stengelkristalle erklärt werden.

Der Freiflächenverschleiß sequentieller Schichten bei unterbrochenem Schnitt ist mit der Abhängigkeit des Reißwiderstands von der Zahl der Phasengrenzen erklärbar. Nur die 250-lagige TiC-TiN-Schicht weicht von diesem Zusammenhang ab. Bei der Überlagerung einer abrasiven und einer schlagenden Beanspruchung sind besondere Zähigkeitseigenschaft der Schicht und des Werkstoffverbunds Schicht-Substrat gefordert. Die Zähigkeit des Verbunds Schicht-Substrat, die für diskontinuierliche Verschleißvorgänge wie Bruch der Schneidecke bestimmend sind, ist bei physikalisch beschichteten Hartmetallen günstiger als bei chemisch beschichteten [153]. Sequentielle Schichten mit

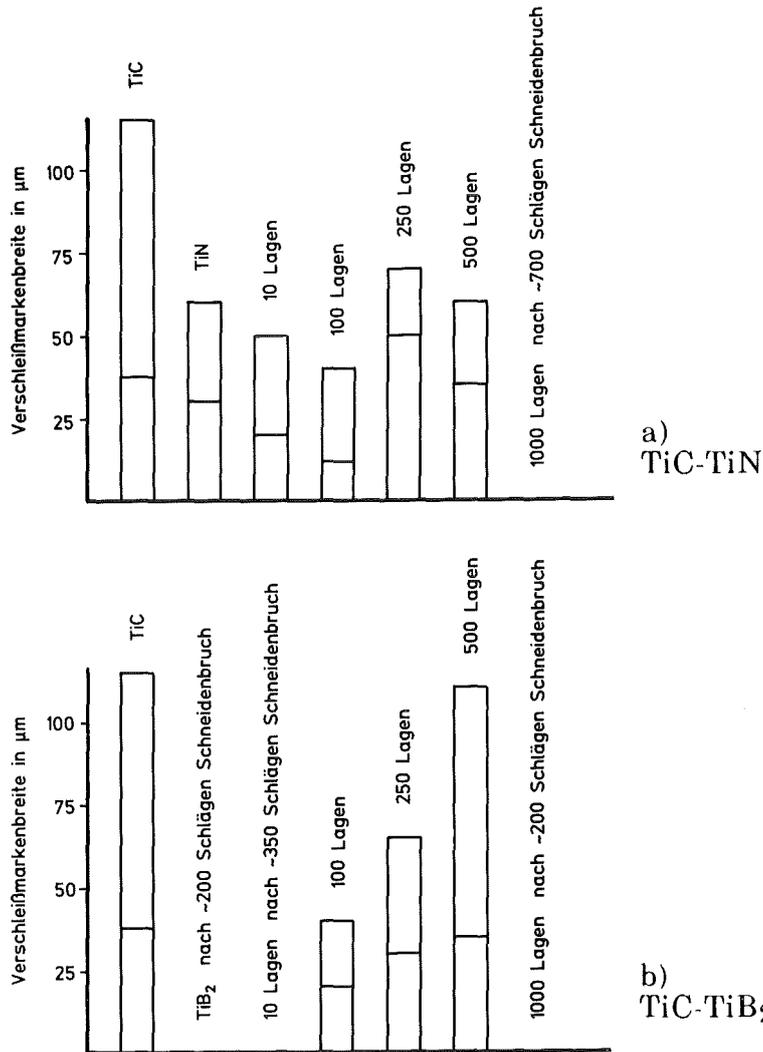


Abb. 71: Freiflächenverschleiß sequentieller Schichten beim Leistendreh-test, Unterteilung der Balken $\hat{=}$ geringste Breite der Verschleißmarke (Werkstück Ck45, $v_c = 125 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, $a = 2 \text{ mm}$, $f = 0,2 \text{ mm} \cdot \text{U}^{-1}$, $t = 5 \text{ min} \hat{=} 3500 \text{ Schlägen}$).

denbrüchen sondern verringern auch den kontinuierlichen Verschleiß auf der Freifläche. Die ungünstige, separate Beschichtung von Span- und Freifläche und die schlagende Beanspruchung fördern die Ausbildung einer ungleichmäßigen Verschleißmarke (siehe Unterteilung der Balken in Abb. 71). Bei einer Beschichtung, die die Problematik der Schneidkante z.B. durch Rotation der Substrate berücksichtigt, sollten die Ungleichmäßigkeiten in der Verschleißmarke abnehmen.

IV. Vergleichende Untersuchungen an chemisch abgeschiedenen Schichten

IV.1 Charakterisierung der Versuchsmaterialien

- Schichten

Für diese Untersuchung wurde aus der Vielzahl kommerziell angebotener, chemisch beschichteter Hartmetalle ein repräsentativer Querschnitt ausgewählt. Tab. 24 zeigt die aus röntgenographischen und metallographischen Untersuchungen bestimmte Zusammensetzung und Dicke der Schichten sowie die im weiteren benutzte Probenbezeichnung (C = TiC, N = TiN, CN = TiC-TiN mit/ohne Ti(C,N)-Zwischenschicht, CA = TiC-Al₂O₃, CAN = TiC-Al₂O₃-TiN, V = Viellagenschicht).

Der Schichtaufbau mehrlagiger Schichten beginnt allgemein mit einer TiC-Schicht. TiC zeichnet sich von den genannten Schichtmaterialien durch den höchsten metallischen Bindungsanteil und durch den geringsten Unterschied im Ausdehnungskoeffizient zu Hartmetall aus, was einen günstigen Einfluß auf die Haftfestigkeit ausübt [17]. Verstärkt wird die Haftung durch die Kohlenstoffdiffusion aus dem Substrat in die aufwachsende TiC-Schicht [24]. Dabei entsteht an der Grenzfläche Schicht-Substrat eine Zone mit geringerem Kohlenstoffpotential (η -Phase) und Kirkendaltporen im Hartmetallsubstrat (siehe Abb. 72). Röntgenographisch konnte die η -Phase zu W₆Co₆C bestimmt werden. Nach dem bei Holleck [139] wiedergegebenen Phasendiagramm stehen bei 1150 °C (typische CVD-Temperatur 1000 °C) WC, Co und W₆Co₆C im Gleichgewicht.

Die Al₂O₃-Schicht der Proben CAN3 besteht aus einphasigem α -Al₂O₃. Alle anderen Al₂O₃-Schichten weisen neben der α -Modifikation noch weitere Modifikationen auf. Eine genaue Bestimmung der Modifikationen und der Volumenanteile war wegen der geringen Intensität der Reflexe nicht möglich. Nach Angaben aus der Literatur [3,20] besteht die keramische Schichtkomponente der Viellagenschichten V1, V2 und V3 aus einer ternären Al-O-N-Verbindung. Aussagen zur Konstitution dieses Schichtwerkstoffes werden nicht gemacht. Röntgenographisch entspricht die Al-O-N-Schicht von Probe V3 dem α -Al₂O₃. Die Diffraktogramme der Proben V1 und V2 zeigen neben den Reflexen des TiC und TiN nur schwache Reflexe, die keine eindeutige Aussage zur Konsti-

Tab. 24: Schichtaufbau der CVD-Vergleichsproben (Schichtdicke in Klammern).

C1	TiC {4,0}
C2	TiC {4,5}
C3	TiC {5,0}
C4	TiC {5,5}
N1	TiN {10}
N2	TiN {6}
CN1	TiC {4} - TiN {5}
CN2	TiC {3} - TiN {1,5}
CN3	TiC {3} - Ti(C,N) {2} - TiN {4}
CN4	TiC {3} - Ti(C,N) {2,5} - TiN {6}
CA1	TiC {6} - Al ₂ O ₃ {1,5}
CA2	TiC {2,5} - Al ₂ O ₃ {2}
CA3	TiC {4} - Al ₂ O ₃ {2,5}
CA4	TiC {2} - Al ₂ O ₃ {0,5}
CA5	TiC {6} - Ti (C,O) {0,7} - Al ₂ O ₃ {1,5}
CAN1	TiC {5,5} - Al ₂ O ₃ {2} - TiN {0,5}
CAN2	TiC {5,5} - Al ₂ O ₃ {2} - TiN {0,5}
CAN3	TiC {5} - α-Al ₂ O ₃ {3} - TiN {0,5}
V1	TiC {1,5} - Ti(C,N) {1,5} - 4x (TiN-Al _x O _y N _z) {2} - TiN {1}
V2	TiC {1,5} - Ti(C,N) {1,5} - 4x (TiN-Al _x O _y N _z) {2} - TiN {1}
V3	TiC {2} - Ti(C,N) {2,5} - 4x (TiN-α-Al ₂ O ₃) {3}

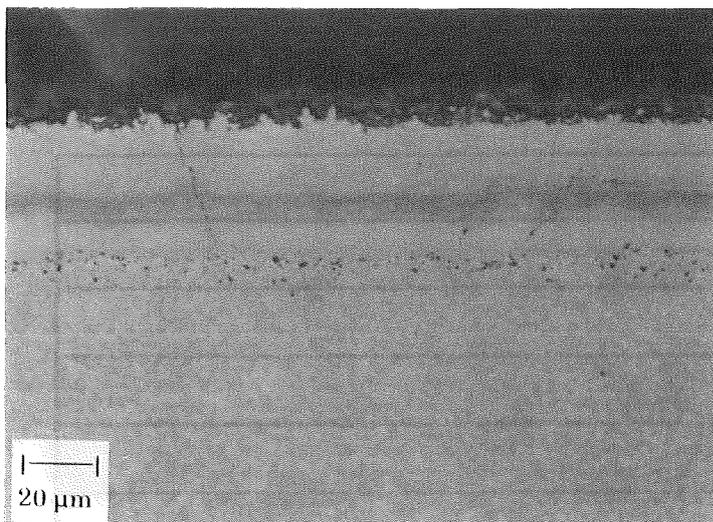


Abb. 72:
Kirkendaltporen in Probe
CN4, Schrägschliff 10°.

tution der Al-O-N-Phase zulassen. Nach einer Literaturübersicht von Leyendecker [49] zum System AlN- Al₂O₃ sind chemisch abgeschiedene Al_xO_yN_z-Schichten zwischen 13 und 35 At.% Stickstoff amorph. Eine mikroanalytische Untersuchung zum Stickstoffgehalt der Viellagenschichten wurde nicht durchgeführt.

Mikroanalytische Untersuchungen der TiN-Schichten von Probe N1 und N2 mit Augerspektroskopie ergaben Stickstoffgehalte, die einem heißgepreßtem TiN_{0,95}-Standard entsprechen. Sauerstoff und Kohlenstoff konnten in der Schicht nicht nachgewiesen werden. Eine entkohlte Zone an der Grenzfläche Schicht-Substrat liegt in beiden Proben nicht vor. In den TiC-Schichten der Proben CA1 und CAN3 beträgt der Sauerstoff- und Stickstoffanteil jeweils ca. 1 Atom%. Das C/Ti-Verhältnis entspricht einem heißgepreßtem TiC_{0,98}-Standard. Mikrosondenuntersuchungen der Proben C1, C2 und C4 ergaben ebenfalls stöchiometrische TiC-Schichten. Eine quantitative Analyse von Al₂O₃-Schichten nicht durchgeführt.

Im Unterschied zu den gesputterten Schichten, die zur Messung der Schichteigenschaften auf polierte Substrate abgeschieden wurden, werden Hartmetallwendeschnidplatten bei chemischer Abscheidung allgemein nur geschliffen oder geläppt. Die mittlere Rauhtiefe der untersuchten CVD-Proben liegt bei 2 - 6 µm, während die Rauhtiefe der polierten Substrate etwa 0,7 µm beträgt und durch die aufgesputterten Schichten nur unwesentlich erhöht wird.

Die Rauigkeit der CVD-Schichten läßt das Auswerten von Mikrohärteeindrücken und der Ribbildung an Härteeindrücken nicht zu. Zur Verbesserung des Reflexionsvermögens wurden die für die Eigenschaftsmessungen benötigten CVD-Schichten mit Diamantpaste (1 μm) kurz poliert, ohne dabei die Schichtdicke meßbar zu verringern.

- Substrate

Die chemische Zusammensetzung der Substrate ist in Tab. 25 angegeben. Die Substrate der Proben CN1, CA5 und V2 sind reine WC, Co-Hartmetalle, alle anderen Substrate sind WC, (Ti,Ta,Nb)C,Co-Hartmetalle. Tab. 26 zeigt die Härte (HV10) der Substrate, den nach der Palmqvistmethode [12] bestimmten Ribwiderstand und den nach Gl. (2) bestimmten K_{IC} -Wert. Bei Lasten von 30, 50 und 100 N bildeten sich nicht in allen Substraten Risse, so daß die Bestimmung des Ribwiderstands und des kritischen Spannungsintensitätsfaktors nicht für alle Proben möglich war. Die in Tab. 26 angegebenen Zerspanungsgruppen gestatten eine Beurteilung der Anwendungsgebiete der beschichteten Hartmetalle. Nach Fabry [46] ist jedoch die Klassifizierung besonders bei beschichteten Hartmetallen nach DIN 4990 für das anwendungsspezifische Zähigkeitsverhalten nur bedingt aussagefähig. Typische Anwendungsgebiete der untersuchten beschichteten Hartmetalle sind nach Herstellerangaben Operation mit kontinuierlichem Schnitt. Speziell für Fräsoperationen entwickelte beschichtete Hartmetalle [24,26,27] wurden nicht untersucht. Entsprechend den Substraten der Sputterschichten wurde als Plattengeometrie aller CVD-Proben SNUN120408 gewählt.

IV.2 Schichtaufbau

IV.2.a Schichtgefüge

In Abb. 73 und 74 sind die Bruchgefüge der Schichten der Proben C2, N1, CN3, CAN3 und V1 dargestellt, die typische Gefüge chemisch abgeschiedener Schichten zeigen. TiC-Schichten wachsen körnig auf, wobei die Korngröße mit Abstand vom Substrat zunimmt. Nach Vourinen et al. [158] kann das Aufwachsen von TiC auf Hartmetall in zwei Stufen unterteilt werden. Direkt auf dem Substrat wächst TiC mit hoher Beschichtungsrate und einem feinkörnigen Gefüge auf. Der Kohlenstoff zur TiC-Bildung wird dabei maßgeblich aus

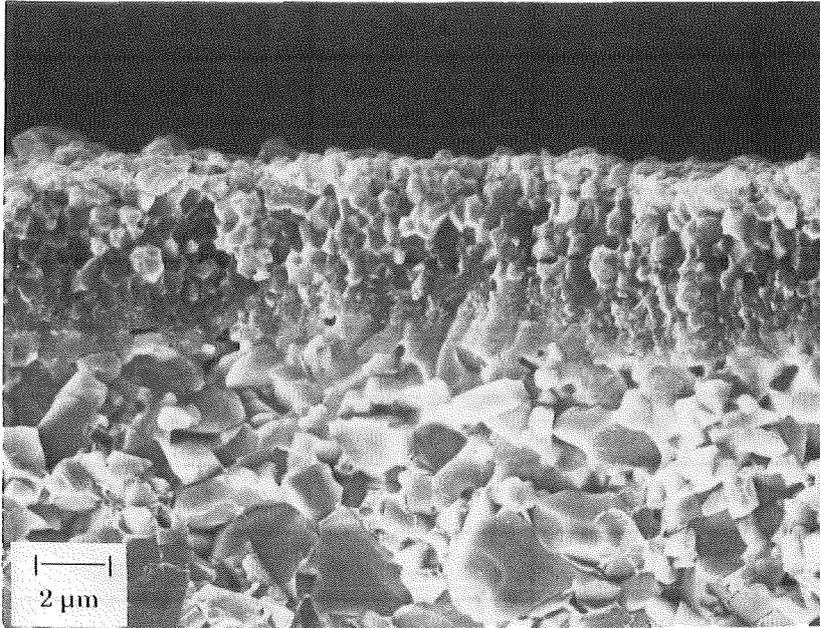
Tab. 25: Chemische Zusammensetzung der Substrate der CVD-Proben (in Gew.%, ¹⁾ nach [135], ²⁾ Herstellerangaben nach [32], ansonsten eigene Messungen.

	WC	Co	(Ta,Ti,Nb)C
C1	74,6	12,6	11,3
C2	92,4	5,6	1,4
C3	84,2	6,1	9,7
C4	86,6	5,0	8,2
N1	78,4	10,8	9,9
N2	86,3	5,3	8,4
CN1	92,9	6,2	0,9
CN2	85,2	6,0	7,7
CN3	87,1	4,6	8,3
CN4	78,5	8,0	11,3
CA1	85,2	6,1	8,7
CA2	85,5	5,8	8,7
CA3	87,4	4,6	7,4
CA4	80,3	7,0	11,0
CA5 ¹⁾	94,3	5,7	0
CAN1	83,2	6,5	10,3
CAN2	86,7	4,9	6,5
CAN3	84,8	9,4	5,1
V1 ²⁾	81	7	12
V2 ²⁾	94	6	0
V3	87,5	5,3	6,3

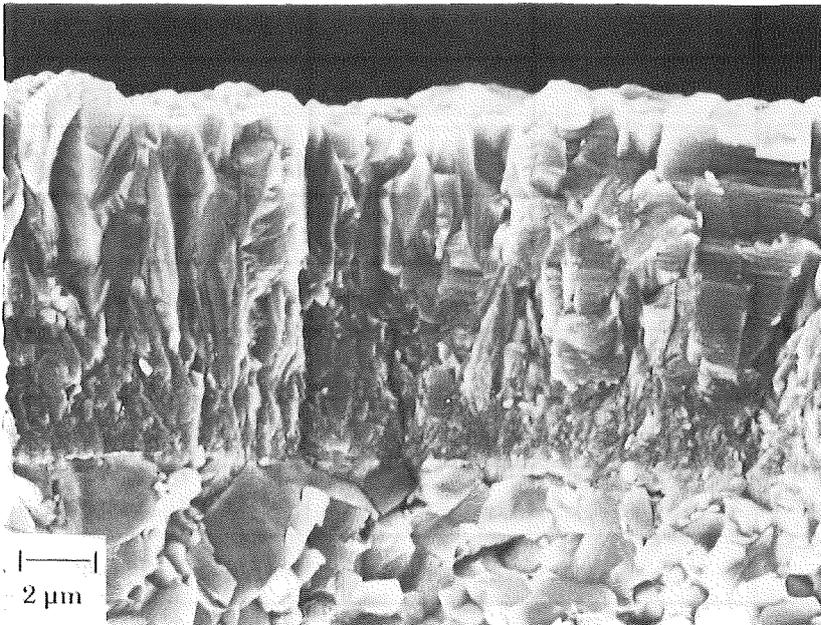
Tab. 26: Eigenschaften der Substrate der CVD-Proben, *Herstellerangaben nach [32], ansonsten eigene Messungen.

	Härte (HV10)	Rißwider- stand (Nmm ⁻¹)	K _{IC} (MNm ^{2/3})	Zerspanungs- gruppe* (DIN 4990)
C1	1320	-	-	P35
C2	1480	1008	10,6	M15-20, K5-25
C3	1450	-	-	P10-35
C4	1560	678	8,9	P15-30/K10-20
N1	1330	-	-	P30-40
N2	1500	640	8,5	P10-30/K10-30
CN1	1580	606	8,5	P10-20/K20
CN2	1450	645	8,4	P10-30/K20
CN3	1550	556	8,1	P20-40
CN4	1410	1182	11,2	P25/K20
CA1	1560	543	8,0	P01-15
CA2	1430	571	7,9	P01-30/K01-20
CA3	1510	574	8,1	P01-20/K01-20
CA4	1520	635	8,5	P10/K10
CA5	1560	603	8,4	P01-30/K10-20
CAN1	1440	702	8,7	P01-30/K01-20
CAN2	1480	633	8,4	P15/K15
CAN3	1350	-	-	P35
V1	1490	779	9,4	P10-20/K10-20
V2	1610	576	8,4	K5-20/M10-20
V3	1500	738	9,2	P15/K15

dem Substrat und nicht aus der Gasphase entnommen. Mit zunehmender Schichtdicke und abnehmender Kohlenstoffdiffusion aus dem Hartmetall sinkt die Beschichtungsrate und die Größe der TiC-Körner steigt an. In Übereinstimmung mit den oben genannten Autoren kann die Breite des Bereichs von feinkörnig aufwachsendem TiC zu 1 - 1,5 μm bestimmt werden (vgl. Abb. 73a und 74 a,b). Außerhalb dieses Bereichs beträgt der durchschnittliche

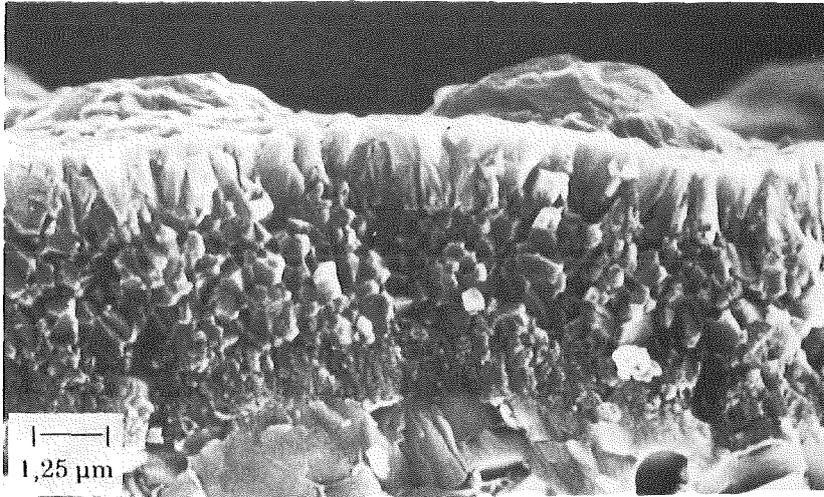


a) C2

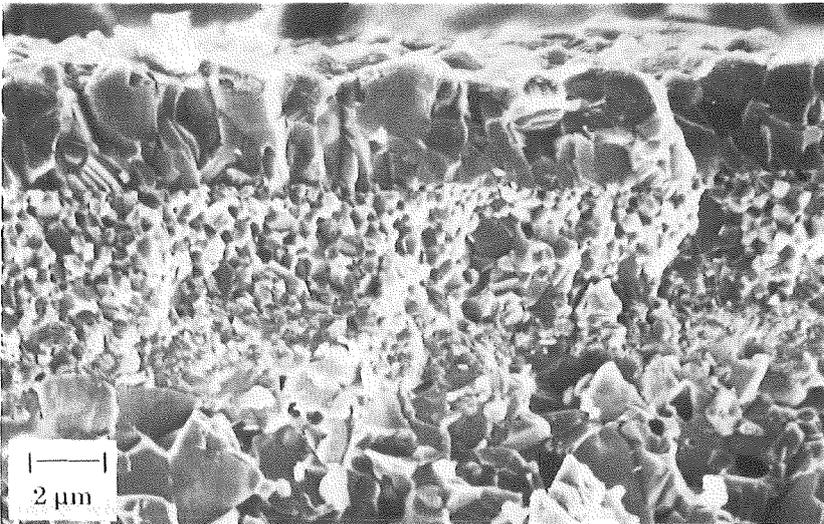


b) N1

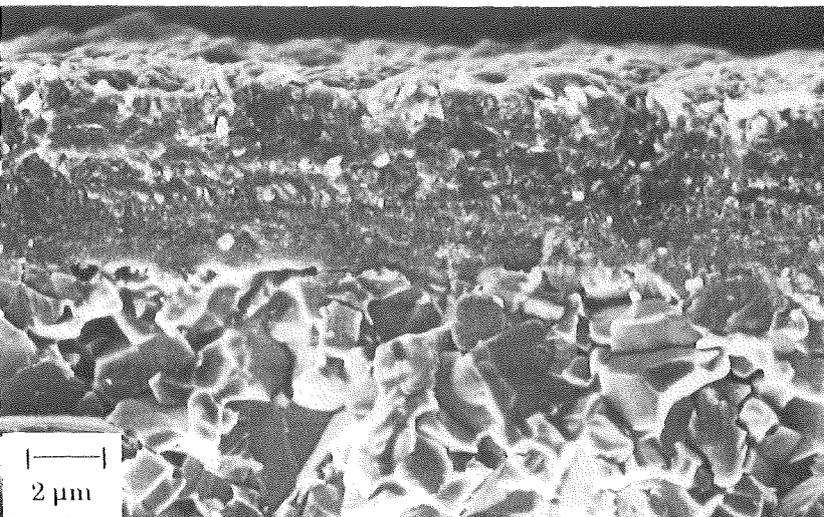
Abb. 73: Bruchgefüge chemisch abgeschiedener Einlagenschichten.



a) CN2



b) CAN3



c) V1

Abb. 74: Bruchgefüge chemisch abgeschiedener Mehrlagen- und Viellagenschichten.

Korndruchmesser 0,5 - 1 μm . Bei niedrigem Argondruck gesputterte TiC-Schichten weisen eine um mindestens eine Größenordnung geringere Kristallitgröße auf. Auch besteht in gesputterten Schichten keine Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Schichtdicke (vgl. Abb. 23).

Chemisch abgeschiedene TiN-Schichten wachsen wie gesputterte Schichten in Stengelkristallen auf (vgl. Abb. 73b, 74a und Abb. 22). Der Kristallitdurchmesser ist bei gesputterten Schichten um etwa eine Größenordnung geringer und die Anordnung der Kristallite regelmäßiger. Wie in chemisch abgeschiedenen TiC-Schichten wachsen auch TiN-Schichten auf Hartmetall zuerst feinkörnig auf, obwohl für die Proben N1 und N2 mit AES keine Diffusionsvorgänge zwischen Schicht und Substrat festgestellt werden konnte. Auf TiC wächst chemisch abgeschiedenes TiN direkt stengelartig auf (vgl. Abb. 74a). Eine Beurteilung des Aufwachsverhaltens von TiN auf Al_2O_3 ist wegen der geringen Dicke der TiN-Schichten der Proben CAN1, CAN2 und CAN3 nicht möglich (vgl. Abb. 74b). Die chemisch abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten der untersuchten Proben sind kristallin und haben eine Korngröße im Mikrometer-Bereich (vgl. Abb. 74b). Nach König [47] sind direkt gesputterte Al_2O_3 -Schichten amorph und zeigen glatte Bruchflächen. Eine Diffusionszone zwischen chemisch abgeschiedenen TiC- und Al_2O_3 -Schichten wird von Lhermitte-Sebire et al. [159] beobachtet, während Abb. 74b eher den Eindruck einer scharfen Grenzfläche zwischen dem heteropolar gebundenen Al_2O_3 und dem kovalent-metallisch gebundenen TiC vermittelt.

Die feinkörnigsten Gefüge aller untersuchten CVD-Schichten weisen die Viellagenschichten V1, V2 und V3 auf (vgl. Abb. 74c). Nach Reiter et al. [21] entsteht wegen der kurzen Beschichtungszeit für eine TiN- bzw. $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ -Lamelle in einer Viellagenschicht ein feinkörniges Gefüge. Die Korngröße ist dabei parabolisch, die Beschichtungsrate hyperbolisch von der Beschichtungszeit abhängig [21].

IV.2.b Aufwachstexturen

In chemisch abgeschiedenen TiC-Schichten wird im Gegensatz zu gesputterten Schichten kein texturiertes Wachstum festgestellt. Diese, für ein- und mehrlagige Schichten geltende Beobachtung wird in der Literatur bestätigt [160]. Nach Lee et al. [160] wächst TiC unabhängig vom Druck (25 - 100 kPa) und dem $\text{CH}_4/\text{TiCl}_4$ -Verhältnis ($< 1,25$) mit statistisch orientierten Kristalliten

auf. Das nicht texturierte Aufwachsen von chemisch abgeschiedenem TiC ist mit dem körnigen Schichtgefüge erklärbar.

Entsprechend dem stengelartigen Aufwachsen werden wie in gesputterten auch in chemisch abgeschiedenen TiN-Schichten Texturen beobachtet. Probe CN3 weist die bei hohem Argondruck in gesputterten Schichten vorhandene (111)-Textur auf. Die (200)-Textur der TiN-Schicht von Probe CN2 wird bei niedrigem Argondruck auch in gesputterten Schichten gefunden. Die TiN-Schichten der Proben N1, N2, CN1 und CN4 wachsen bevorzugt parallel zur (110)-Ebene auf. Kristallite mit dieser Orientierung finden sich in direkt gesputterten TiN-Schichten nicht. Nach Sjöstrand [161] haben bei hoher Temperatur (1000 - 1050 °C) und mit N₂ als Stickstoffdonator abgeschiedene Schichten eine (111)-Textur. Keine Textur ergibt sich bei niedriger Temperatur (600 - 700 °C) und NH₃ als Reaktionsgas. In der Literatur findet sich keine detaillierte Darstellung der Abhängigkeiten der Aufwachstexturen von TiN-Schichten von den Prozeßparametern Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung und Gasfluß, so daß eine Deutung der unterschiedlichen Aufwachstexturen hier nicht gegeben werden kann.

IV.3 Schichteigenschaften

IV.3.a Eigenspannungen

Chemisch abgeschiedene Schichten wachsen im Gegensatz zu PVD-Schichten spannungsfrei auf [87]. Eigenspannungen ergeben sich bei unterschiedlichem Ausdehnungskoeffizient von Schicht und Substrat beim Abkühlen von der Beschichtungstemperatur. Die thermischen Eigenspannungen können nach Gl. (6) berechnet werden. Tab. 27 zeigt die zu erwartenden Eigenspannungen in TiC- und TiN-Schichten auf Hartmetallsubstraten ($\alpha \sim 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) bei einer Temperaturdifferenz von 1000 K. Die Ausdehnungskoeffizienten sowie der E-Modul von TiN sind vom kompakten Material übernommen. Der angegebene E-Modul für TiC wurde von Krause et al. [91] durch Lastspannungsmessungen an CVD-TiC-beschichteten Stahlproben bestimmt. Al₂O₃-Schichten, die allgemein in mehrlagigen Schichten mit TiC kombiniert werden (siehe Tab. 24), liefern wegen eines ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten wie TiC keinen zusätzlichen Eigenspannungsbeitrag.

Tab. 27: Thermische Eigenspannungen in CVD-TiC- und CVD-TiN-Schichten auf Hartmetall, berechnet nach Gl. (6), S. 24, $\Delta T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\nu = 0,2$).

	α (10^{-6} K^{-1})	E (kNmm ⁻²)	σ (Nmm ⁻²)
TiC	8,0 [55]	400 [91]	1250
TiN	9,4 [55]	590 [55]	2880

Die in Tab. 27 angegebenen thermischen Zugeigenspannungen liegen über dem Festigkeitsniveau kompakter Hartstoffe. Von Chollet et al. [87] werden mit röntgenographischen Messungen bestimmte Zugeigenspannungen von maximal 587 Nmm⁻² für chemisch abgeschiedene TiC-Schichten auf Hartmetall angegeben. Höhere Spannungen werden durch Rißbildung in der Schicht abgebaut. Risse, die auf den rauhen Oberflächen chemisch abgeschiedener Schichten mikroskopisch schwer zu erkennen sind, werden nach kurzem Polieren der Schichtoberfläche sichtbar (vgl. Abb. 75). Tvarusko et al. [162] schlagen ein elektrochemisches Verfahren zur Rißerkennung in CVD-Schichten vor. Von den untersuchten einlagigen CVD-Schichten sind alle TiC-Schichten sowie die TiN-Schicht von Probe N2 rißbehaftet. Keine Risse werden lichtmikroskopisch bei 1250facher Vergrößerung in der TiN-Schicht von Probe N1 beobachtet. Die unterschiedliche Rißbildung in chemisch abgeschiedenen TiC- und TiN-Schichten wird von Tvarusko et al. [162] bestätigt und auf das geringere Festigkeitsniveau und den höheren Ausdehnungskoeffizienten von TiN zurückgeführt. Dies führt bei TiN-Schichten zu vielen, kleinen Rissen, die schwieriger zu erkennen sind als Risse in TiC-Schichten. Deuten läßt sich dieses Verhalten auch mit den unterschiedlichen Gefügen von TiC- und TiN-

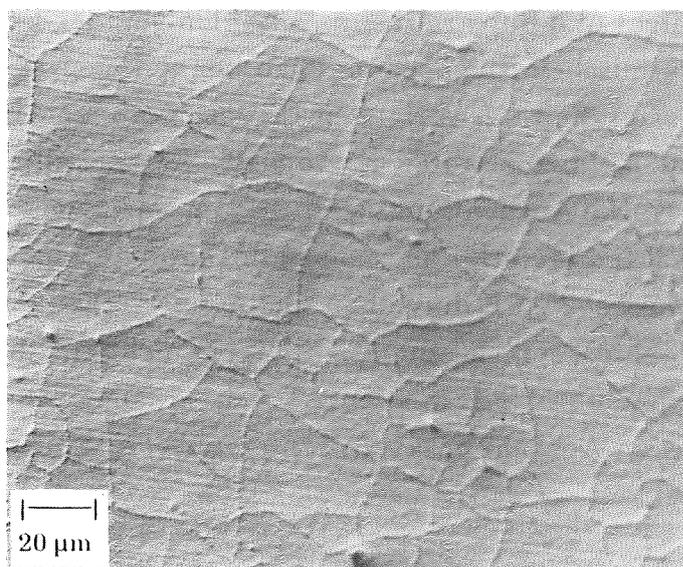


Abb. 75: Spannungsrisse in TiC-Schicht, Probe C2.

Schichten (vgl. Abb. 73). Nur durch Reißbildung können bei den körnigen Gefügen von TiC-Schichten Zugeigenspannungen, die das Festigkeitsniveau übersteigen, abgebaut werden, während bei TiN-Schichten Mikrorisse entlang den Korngrenzen der Stengelkristalle einen Spannungsabbau bewirken können.

IV.3.b Härte

Chemisch abgeschiedene TiC- und TiN-Schichten weisen geringere Härte als gesputterte Schichten (Argondruck 0,2 Pa; Sputterleistung 1000 W) und kompaktes Material auf (siehe Abb. 76). Die vergleichsweise geringen Härten chemisch abgeschiedener Hartstoffschichten werden in der Literatur bestätigt [163]. Bei einer Glühbehandlung (1 h, 1000 °C, Vakuum) nimmt die Härte gesputterter Schichten durch den Abbau von Gitterbaufehlern ab, liegt jedoch immernoch über den Werten chemisch abgeschiedener Schichten.

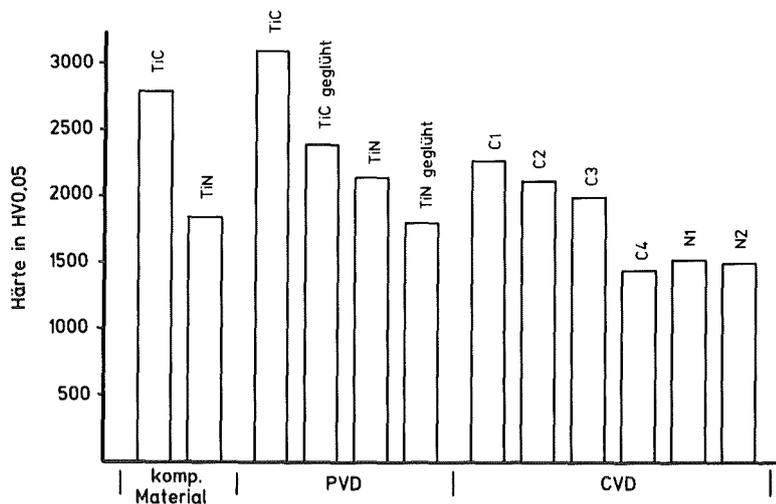


Abb. 76: Vergleich der Härte von kompaktem Material, chemisch abgeschiedener und gesputterter Schichten (Argondruck 0,2 Pa; Sputterleistung 1000 W; Glühbehandlung: 1 h, 1000 °C, Vakuum).

Die unterschiedlichen Härten chemisch abgeschiedener Schichten, des kompakten Materials und gesputterter Schichten können sich aus dem unterschiedlichen Aufbau der Korngrenzen ergeben. Keine nennenswerten Auswirkungen auf die Schichthärte sollten die geringfügigen Abweichungen von der Stöchiometrie sowie der Meßfehler bei Beeinflussung der gemessenen Schichthärte durch das weichere Substrat ausüben.

Die Bildung offener Korngrenzen ist wie bei gesputterten Schichten [112] auch bei chemisch abgeschiedenen Schichten möglich. Bei CVD-Prozessen, die allgemein unter Atmosphärendruck ablaufen, haben Abschattungseffekte keinen

Einfluß auf die Gefügeausbildung. Die Proben sind vollständig von Reaktionsgas umschlossen und die Bildung des Hartstoffs verläuft auf der Substratoberfläche [92]. Bei ungleicher Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite können feine Poren entstehen, die das mechanische Verhalten der Schicht ungünstig beeinflussen. Die geringe Härte der Probe C4 ist durch mikroskopisch sichtbare Poren in der Schicht erklärbar. Dieser Fehler wurde bei allen anderen untersuchten Schichten nicht beobachtet.

Bei der Härteprüfung mehrlagiger Schichten wird bei einer Belastung von 0,49 N (HV0,05) nicht die Härte der obersten Schicht sondern eine Verbundhärte der Einzelschichten gemessen. Die Härten mehrlagiger TiC-TiN-Schichten (Probe CN1-CN4) liegen im Bereich einlagiger TiN-Schichten (siehe Abb. 77). Wegen der geringen Dicke der Al₂O₃-Schichten (vgl. Tab. 24) nimmt die

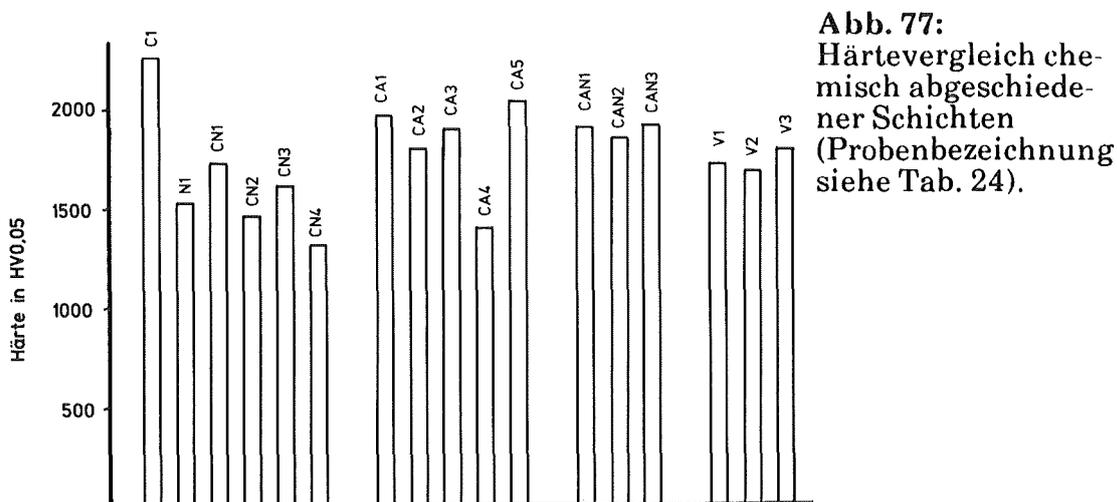


Abb. 77:
Härtevergleich chemisch abgeschiedener Schichten (Probenbezeichnung siehe Tab. 24).

Verbundhärte der TiC-Al₂O₃-Schichten gegenüber einlagigen TiC-Schichten nur geringfügig ab. Die niedrige Härte der Probe CA4 ist durch die geringe Schichtdicke (2,5 µm) bedingt. Eine Aussage zu der Härte chemisch abgeschiedener Al₂O₃-Schichten ist aus diesen Messungen nicht möglich. Keinen Einfluß auf die Verbundhärte der Proben CAN1 - CAN3 übt die oberste TiN-Lage mit einer Dicke von 0,5 µm aus. Die Härten der Viellagenschichten V1 - V3 liegen zwischen den Härten der TiC-Al₂O₃- und der TiC-TiN-Schichten.

IV.3.c Rißzähigkeit

Ein einfacher Vergleich der Rißzähigkeit von chemisch abgeschiedenen und gesputterten Schichten anhand der Rißbildung an Vickerseindrücken oder bei

Hertz'scher Pressung ist nicht möglich. Hohe Zugeigenspannungen, die daraus resultierende Rißbildung in den Schichten und die für eine mikroskopische Betrachtung ungenügende Reflexion der zur Verfügung stehenden Proben sind zu berücksichtigen. Durch vorsichtiges Polieren mit Diamantpaste (Körnung 1 μm) kann das Reflexionsvermögen deutlich gesteigert werden. Aufgrund der großen Oberflächenrauigkeit der CVD-Proben ist jedoch nur eine bereichsweise Politur möglich, wodurch die Rißerkennung erschwert ist. Eine vollständige Politur würde eine zu starke Abnahme der Schichtdicke bewirken.

Abb. 78 zeigt die Rißbildung an einem 100 N-Vickerseindruck in Probe C3. Die zur Zhigkeitsprfung gesputterter Schichten benutzten Lasten von 100, 50 und 30 N führen bei chemisch abgeschiedenen Schichten vornehmlich zu Rissen senkrecht zu den Eindruckkanten. Die Rißbildung in den zugeigenspan-

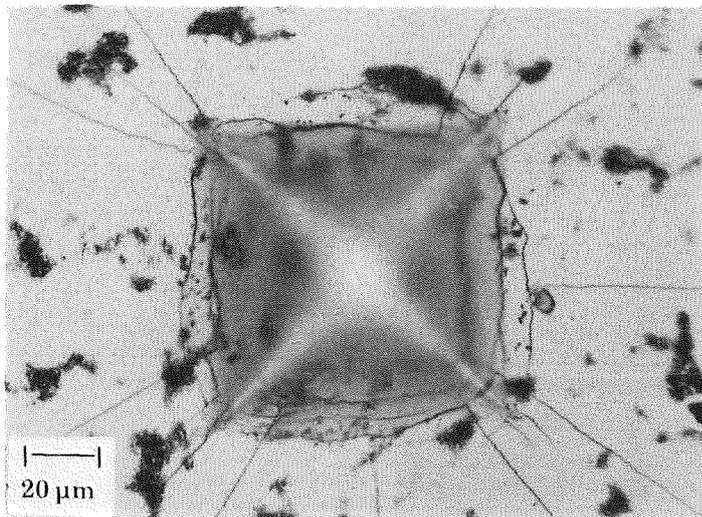
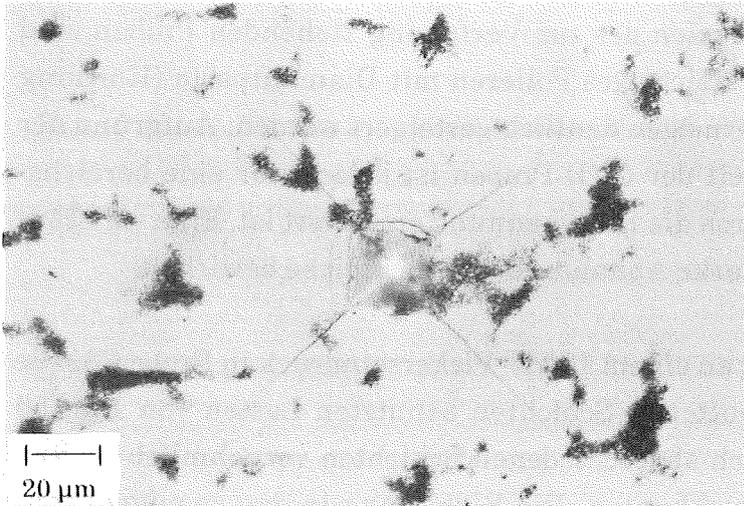


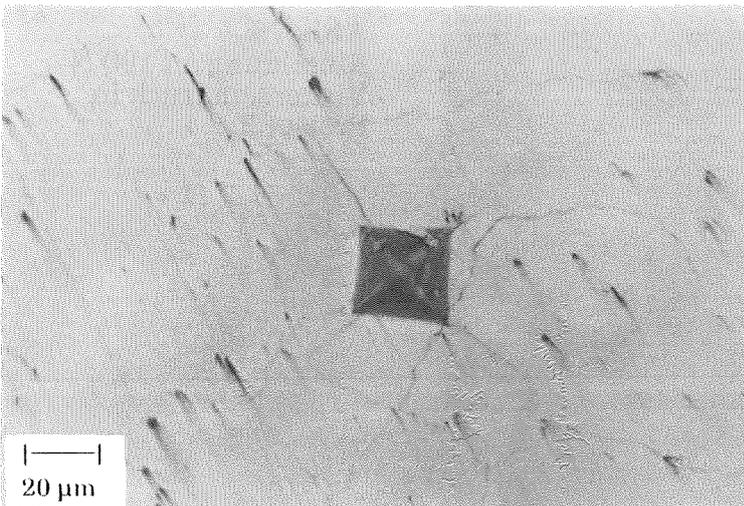
Abb. 78:
Rißbildung an 100 N-Vickerseindruck in Probe C3.

nungsbehafteten, chemisch abgeschiedenen Schichten ist unabhängig von der Rißbildung im Hartmetallsubstrat, bei denen sich nur an den Ecken des Vickerseindrucks Risse bilden. Auch bei geringerer Belastung (≤ 10 N) ergeben sich in den meisten Proben quantitativ nicht erfassbare Riverlufe (siehe Abb. 79 b,c). Die durch den Vickerseindruck eingebrachten Zugspannungen (vgl. Abb. 42) werden durch die thermischen Zugeigenspannungen der Schichtverstrkt, wodurch vorhandene Spannungsrisse deutlich sichtbar werden und nicht geradlinige Riverlufe entstehen können.

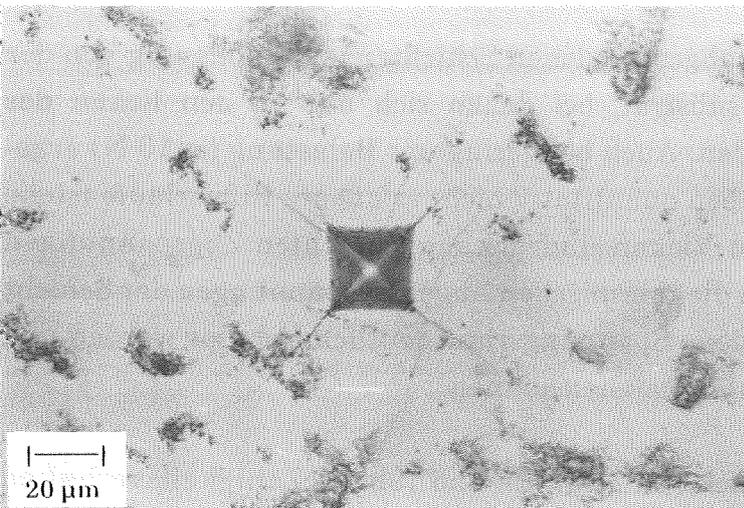
Qualitativ kann bei Vergleich von Abb. 79a und 79b das Zähigkeitsverhalten der TiN-Schicht günstiger beurteilt werden als das der TiC-Schicht, was in Einklang mit den an gesputterten Schichten gemessenen Riwiderstnden



a) C1



b) N2



c) CN1

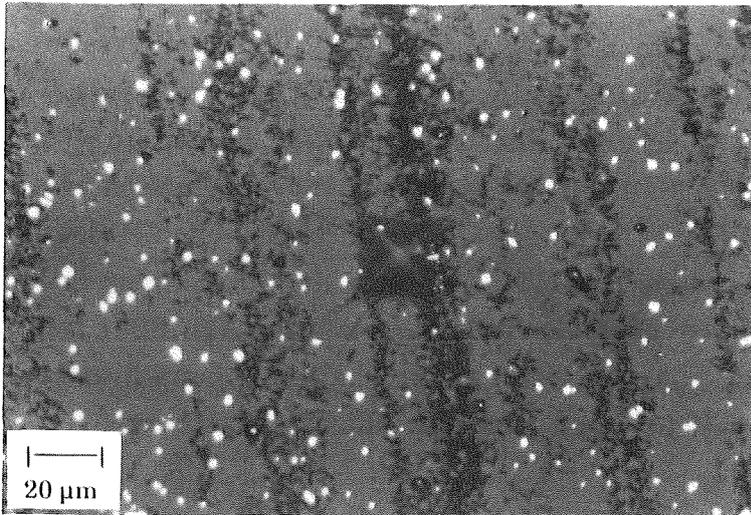
Abb. 79: Rißbildung an 10 N-Vickersindrücken in chemisch abgeschiedenen TiC-, TiN- und TiC-TiN-Schichten.

steht. Beim Vergleich chemisch und physikalisch abgeschiedener Schichten muß die η -Phase berücksichtigt werden. Wie die röntgenographischen Messungen und die metallographischen Schliffe gezeigt haben, liegt bei allen einlagigen TiC-Schichten zwischen Schicht und Substrat η -Phase vor. Allgemein wird die η -Phase spröder eingeschätzt als die TiC-Schicht [165,166]. Chemisch abgeschiedene TiC-TiN-Schichten liegen im Zähigkeitsverhalten zwischen einlagigen TiC- und TiN-Schichten (siehe Abb. 79c). Ähnlich den einlagigen TiC-Schichten können TiC-Al₂O₃-Schichten beurteilt werden (siehe Abb. 80a). Das in der Literatur beschriebene günstige Zähigkeitsverhalten chemisch abgeschiedener Viellagenschichten [9,21] kann nach Abb. 80b bestätigt werden.

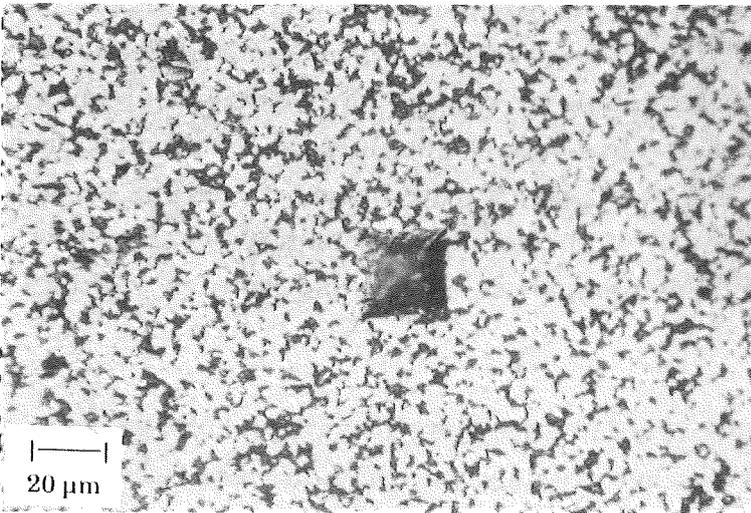
Nach einer Glühbehandlung (1 h, 1000 °C, Vakuum) weisen gesputterte Schichten einen mit chemisch abgeschiedenen Schichten vergleichbaren Eigenspannungszustand auf, was eine Voraussetzung für den Vergleich des schichtspezifischen Zähigkeitsverhaltens ist. Wie in Abb. 80c dargestellt, ergeben sich in der geglühten Sputterschicht einfach auszumessende Palmqvistrisse. Eine Verfälschung des Meßergebnisses ist jedoch gegeben, da Palmqvistrisse in Spannungsrisse münden und dadurch verlängert werden bzw. Palmqvistrisse senkrecht auf Spannungsrisse stoßen und dadurch verkürzt werden (siehe Abb. 80c).

Orientierende Untersuchungen wurden auch zum Verhalten chemisch abgeschiedener Schichten bei Hertz'scher Pressung durchgeführt. Die Erkennung feiner Risse zur Bestimmung der kritischen Belastung setzt eine besonders gut polierte Oberfläche voraus, was bei den vorliegenden CVD-Proben ohne starke Verringerung der Schichtdicke nicht möglich ist. Wie bei gesputterten Schichten werden bei chemisch abgeschiedenen TiN-Schichten keine vollständig kreisförmigen Risse, sondern nur eine abschnittsweise Rißbildung beobachtet (siehe Abb. 82). Charakteristisch für chemisch abgeschiedene Schichten sind bei höherer Belastung senkrecht vom Eindruck ausgehende Risse, bedingt durch die thermischen Zugeigenspannungen.

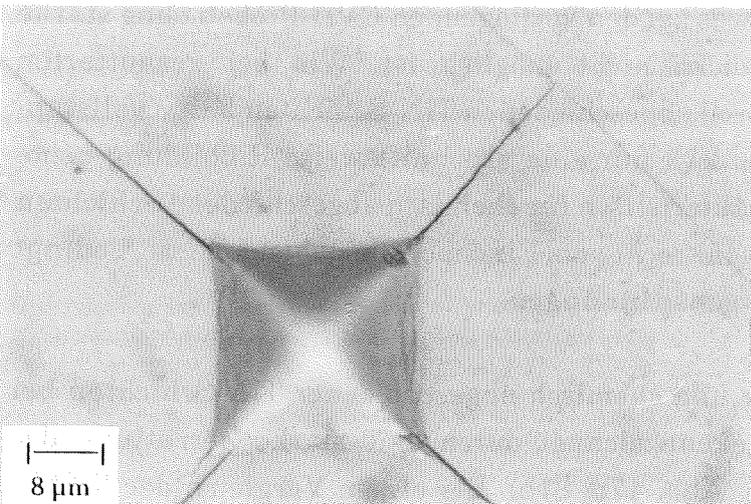
Das Verhalten gesputterter und chemisch abgeschiedener TiN-Schichten bei Hertz'scher Pressung ist gekennzeichnet durch eine starke Zerrüttung der belasteten Oberfläche (vgl. Abb. 47b, 81b). Bei einem Vergleich der Rißbildung ist jedoch der unterschiedliche Spannungszustand sowie die unterschiedlichen Substrathärte zu berücksichtigen. Eine direkte Aussage, ob das Zähigkeitsverhalten einlagiger Schichten nur von stofflichen Eigenschaften und



a) CA3

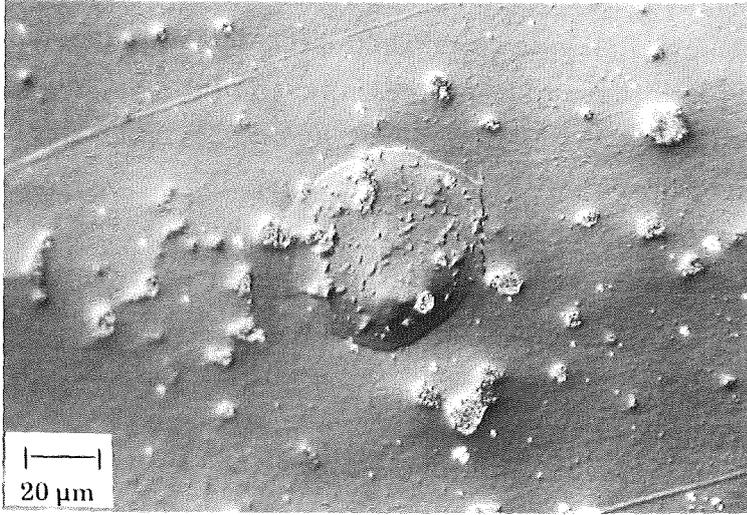


b) V3

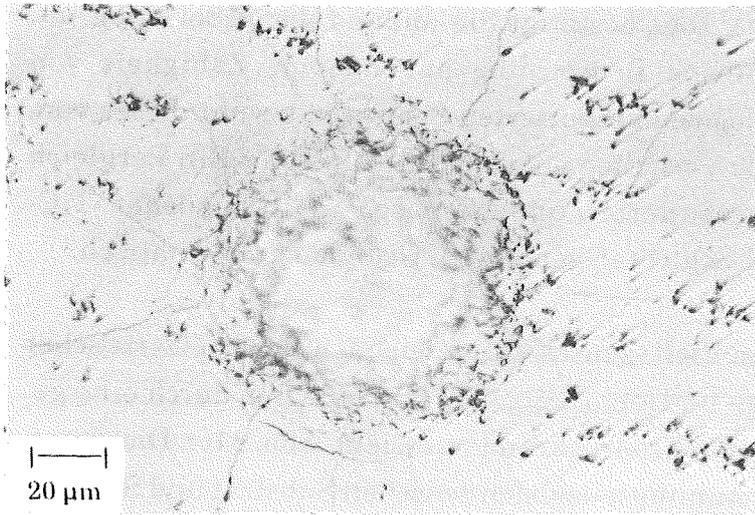


c)
Gesputterte TiC-
Schicht (Argondruck
0,2 Pa, Sputterlei-
stung 1000 W, Glüh-
behandlung: 1 h,
1000 °C, Vakuum).

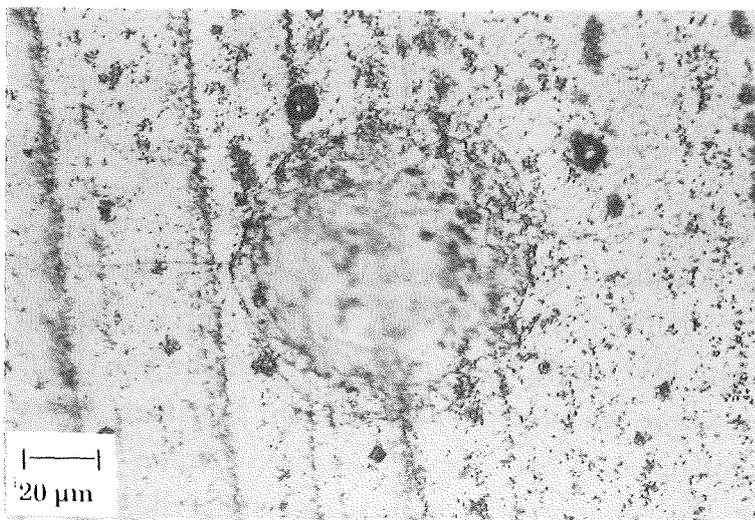
Abb. 80: Rißbildung an 10 N-Vickerseindrücken in einer chemisch abgeschiedenen TiC-Al₂O₃- und einer Viellagenschicht sowie einer geätzten TiC-Sputterschicht.



a) C3
Belastung 20 N



b) N2
Belastung 80 N



c) V2
Belastung 80 N

Abb. 81: Rißbildung bei Hertz'scher Pressung in chemisch abgeschiedenen Schichten.

dem Gefüge oder auch vom Beschichtungsverfahren abhängt, ist anhand der untersuchten Proben nicht möglich. Laugier [164] vergleicht das Verhalten einer gesputterten (Schichtdicke 3 μm) mit einer chemisch abgeschiedenen TiN-Schicht (Schichtdicke 15 μm) bei Hertz'scher Pressung. Die für die CVD-Schicht bestimmte Bruchflächenenergie liegt um den Faktor 25 über der Bruchflächenenergie der gesputterten Schicht. Der daraus abgeleitete Zähigkeitsunterschied kann mit den in der vorliegenden Untersuchung geprüften Proben nicht bestätigt werden. Vielmehr ist ein vergleichbares Zähigkeitsverhalten zu vermuten. Die in Abb. 47b und 81b gezeigten Schichten weisen mit 5 und 6 μm vergleichbare Schichtdicken auf.

Die chemisch abgeschiedene TiC-Schicht der Probe C3 zeigt bei Hertz'scher Pressung schon bei einer Belastung von 20 N eine annähernd kreisförmige Rißbildung (siehe Abb. 81a). Dies bestätigt die anhand der Rißbildung um Vickerseindrücke vorgenommene Beurteilung abnehmende Zähigkeit von TiN- zu TiC-Schichten. Analog den gesputterten Schichten beruht dieses vom stoffspezifischen abweichende Verhalten auf dem Schichtgefüge. Ein Vergleich des Zähigkeitsverhaltens gesputterter und chemisch abgeschiedener TiC-Schichten ist aus den für TiN-Schichten genannten Gründen problematisch.

Die chemisch abgeschiedenen Viellagenschichten zeichnen sich bei Hertz'scher Pressung im Vergleich zu ein- und mehrlagigen CVD-Schichten durch eine geringe Rißbildung senkrecht zum Eindruckrand aus (siehe Abb. 81c). Dies kann auf den in [20] genannten Spannungsausgleich zwischen Substrat und Schichtsystem, bedingt durch die geringe Dicke der Einzellagen, zurückgeführt werden.

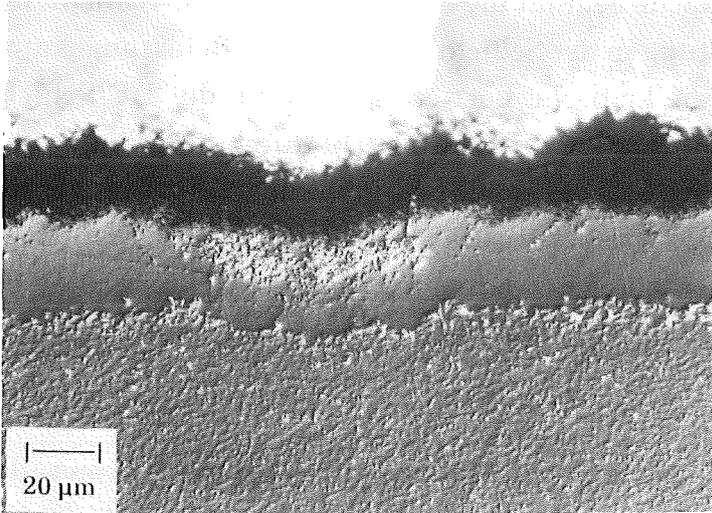
IV.3.d Haftfestigkeit

Mit den bei Untersuchungen mit dem Scratch-Test an gesputterten Schichten festgestellten Versagensarten, Schicht- und Grenzflächenversagen, kann das Verhalten chemisch abgeschiedener Schichten bei Erreichen der kritischen Last nicht beschrieben werden. CVD-Schichten versagen vielmehr bei Überschreiten der Belastungskapazität [86] des Systems Schicht-Substrat. Perry [86] stellt dieses Versagemuster auch bei chemisch abgeschiedenen Schichten auf Stahlsubstraten fest. Mit zunehmender Belastung erfährt die Schicht eine Schädigung, wobei die Druckfestigkeit der Schicht abnimmt. Besonders deutlich läßt sich dies an Schliffen senkrecht zur Spur des Scratch-Diamanten

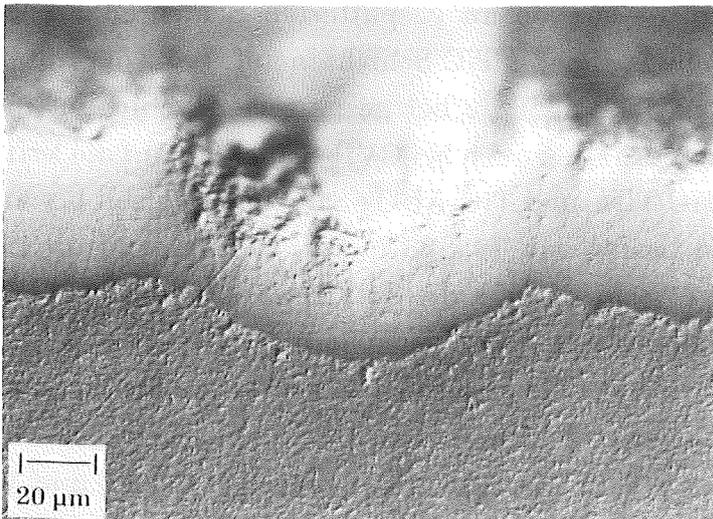
bei TiC-Schichten zeigen (siehe Abb. 82a). An der Oberfläche bzw. in mehrlagigen Schichten an der Grenzfläche beginnt die Schädigung der TiC-Schicht, die sich mit zunehmender Belastung in der Schicht fortsetzt. Die Belastungskapazität ist überschritten bzw. die kritische Last erreicht, wenn die TiC-Schicht vollständig geschädigt ist. Geschädigt wird die Schicht durch Ribbildung und Gefügezerrüttung. Bei Herstellung des metallographischen Schliffes werden Teile des geschädigten Gefüge herausgerissen, wodurch eine Kontrastierung zu den ungeschädigten Schichtbereichen entsteht. Auch in TiN-Schichten ist eine Schädigung der Schicht vor Erreichen der kritischen Last festzustellen (siehe Abb. 82b).

Die kritischen Lasten aller untersuchten Schichten, bestimmt an metallographischen Schliffen senkrecht zu den Diamantspuren, sind in Abb. 83 zusammengestellt. Analog den Messungen an gesputterten Schichten weisen TiN-Schichten höhere kritische Lasten als TiC-Schichten auf. Trotz der unterschiedlichen Versagensarten wirkt sich wie bei gesputterten Schichten das gefügebedingte, mechanische Verhalten auch bei CVD-Schichten auf die kritische Last aus. Mehrlagige TiC-TiN- und TiC-Al₂O₃-Schichten weisen bis auf einige Ausnahmen kritische Lasten von 70 - 80 N auf. Bestimmend für die kritischen Lasten mehrlagiger Schichten ist die Belastungskapazität der TiC-Schicht, wobei im Vergleich zu einlagigen TiC-Schichten die TiN- bzw. Al₂O₃-Lage eine Erhöhung der kritischen Last bewirkt. Die kritische Last ist somit bei den hier untersuchten chemisch abgeschiedenen Schichten kein Maß für die Haftfestigkeit. Das günstige Verhalten der Viellagenschichten V1 und V2 ergibt sich aus den dünnen Einzellagen, speziell der an das Substrat grenzenden TiC-Lage. Nach Abb. 82c ist bei einer Belastung von 100 N in der TiC-Lage nur eine geringe Schädigung sichtbar und entsprechend die kritische Last noch nicht erreicht.

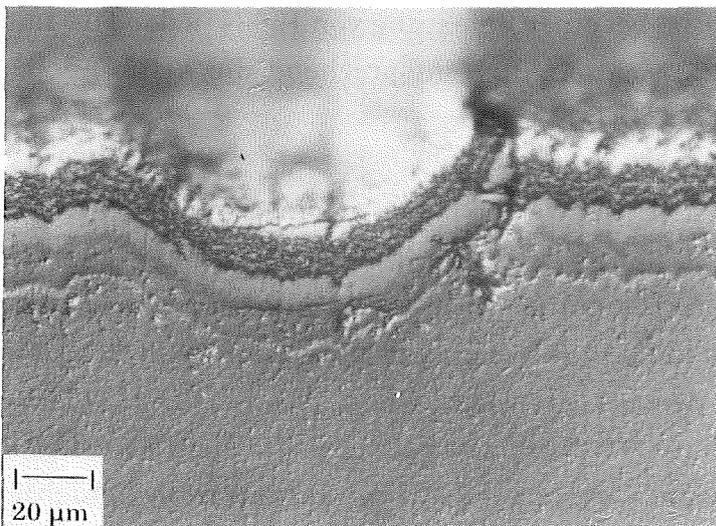
Sowohl bei gesputterten Schichten wie auch bei chemisch abgeschiedenen Schichten kann aus der kritischen Last nicht auf die Haftfestigkeit geschlossen werden. Insofern ist es auch nicht möglich, anhand dieser Untersuchung das Haftvermögen von physikalisch und chemisch abgeschiedenen Schichten zu vergleichen. Aufgrund der bei der chemischen Abscheidung zwischen Schicht und Substrat ablaufenden Diffusionsvorgänge sollte die Haftfestigkeit chemischer Schichten prinzipiell höher sein als bei gesputterten Schichten. Wie die bisherigen Untersuchungen jedoch gezeigt haben, sind bei optimierter Probenvorbereitung und günstigen Sputterparametern auch mit gesputterten



a) CAN2
Belastung 50 N,
 $L_c = 65 \text{ N}$



b) N2
Belastung 80 N
 $L_c = 85 \text{ N}$



c) V2
Belastung 100 N
 $L_c > 100 \text{ N}$

Abb. 82: Verhalten chemisch abgeschiedener Schichten beim Scratch-Test (Schrägschliffe 10°).

Schichten Haftfestigkeiten erreichbar, die den hohen Anforderungen bei der Zerspanung genügen.

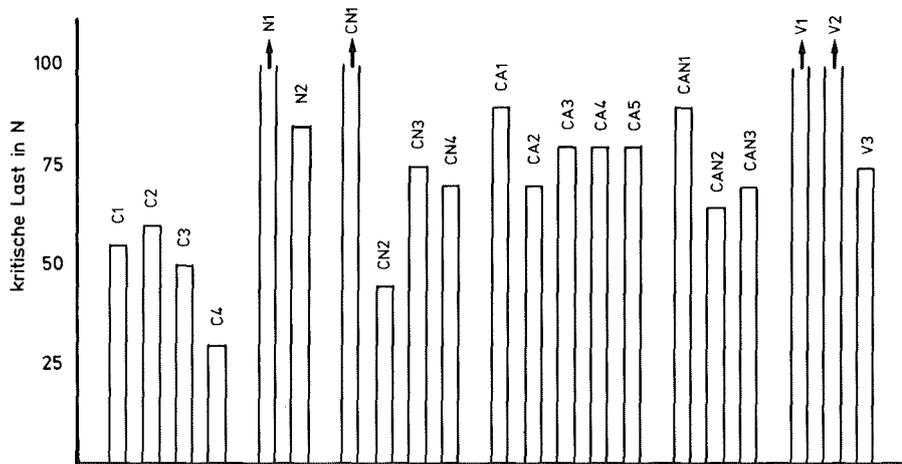


Abb. 83: Kritische Lasten chemisch abgeschiedener Schichten, Probenbezeichnung siehe Tab. 24 (↑ = kritische Last > 100 N).

Zusammenfassend läßt sich zum Eigenschaftsvergleich gesputterter und chemisch abgeschiedener Schichten feststellen, daß die Zähigkeit und das Haftvermögen nicht durch direkten Vergleich der Meßwerte beurteilt werden können. Der unterschiedliche Spannungszustand gesputterter (Druckeigen-
spannungen) und chemisch abgeschiedener Schichten (Zugeigen-
spannungen) auf Hartmetallsubstraten läßt einen einfachen Zähigkeitsvergleich anhand der Rißbildung an Vickersindrücken oder bei Hertz'scher Pressung nicht zu. Das Haftvermögen gesputterter Schichten kann aus der Morphologie der Abplatzungen bei Erreichen der kritischen Last beurteilt werden. Bei den untersuchten CVD-Schichten traten keine Abplatzungen auf, vielmehr versagt die Schicht bei Überschreiten der Belastungskapazität. Gesputtete Schichten weisen höhere Härten als chemisch abgeschiedene Schichten auf. Dies kann mit einer Verspannung des Gitters und einem günstigeren Korngrenzenzustand erklärt werden.

IV.4 Verschleißverhalten

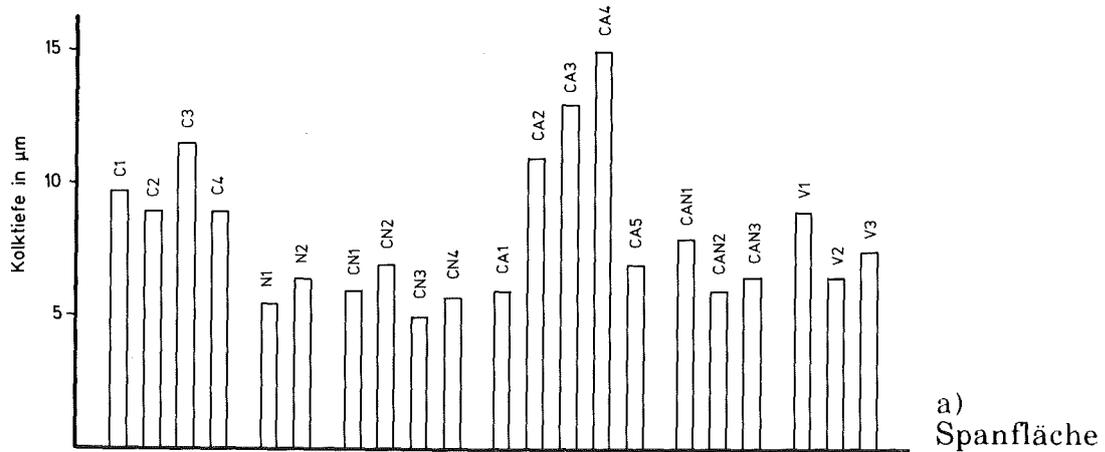
IV.4.a Kontinuierlicher Schnitt

Die Ergebnisse der Verschleißuntersuchungen an chemisch abgeschiedenen Schichten sind in Abb. 84a und b zusammengefaßt. Beim Kolkverschleiß

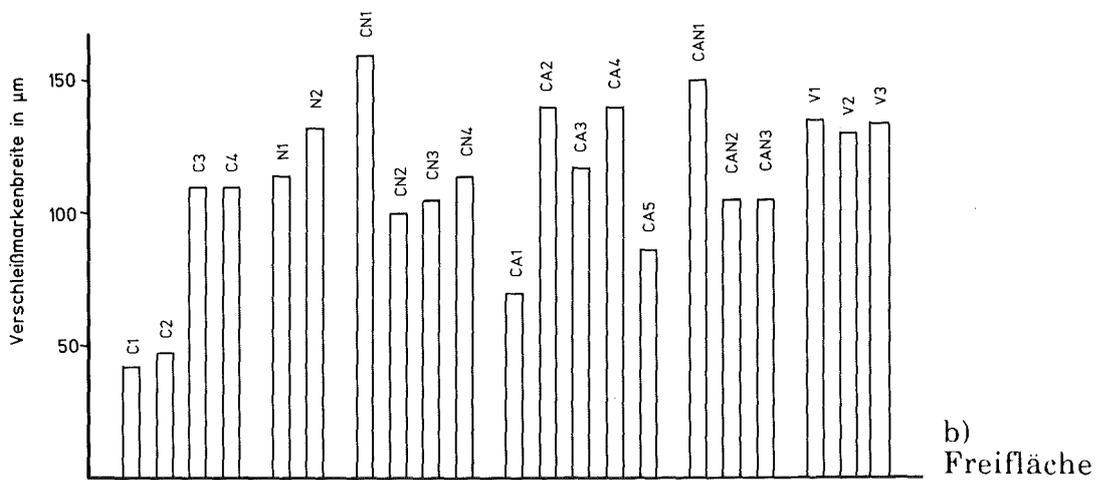
werden die aus der Literatur bekannten (vgl. Kap. II.1.b) stoffspezifischen Unterschiede der Schichten deutlich, während für den Freiflächenverschleiß keine Einteilung hinsichtlich stoffspezifischer Aspekte möglich ist. Mit Ausnahme der Proben CA2, CA3 und CA4 (Schichtdicke CA4 2,5 µm) weisen einlagige TiC-Schichten die geringste Kolkfestigkeit auf. Für alle anderen Schichten werden nur geringfügige Unterschiede beim Kolkverschleiß festgestellt. Chemisch abgeschiedene und gesputterte TiN-Schichten zeigen ein ähnliches Verschleißverhalten auf der Spanfläche (vgl. Abb. 64a, 84a). Der Vorteil von Probe N1 ergibt sich aus der größeren Schichtdicke, da bei den 5 µm dicken gesputterten sowie der 6 µm dicken Schicht von Probe N2 nach 10minütigem Schnitt die Schicht im Kolkgrund durchgerieben ist und der Verschleiß ansteigt. Gesputterte TiC-Schichten können hinsichtlich des Kolkverschleißes mit chemisch abgeschiedenen Schichten verglichen werden.

Das Verschleißverhalten chemisch abgeschiedener Schichten auf der Freifläche ist eher von herstellungsbedingten als von stoffspezifischen Unterschieden abhängig (vgl. Abb. 84b). Das in der Literatur [36,37] genannte günstige Verschleißverhalten von TiC-Schichten kann nur für die Proben C1 und C2 bestätigt werden. Unterschiedliche Versuchsbedingungen erschweren jedoch bei der Systemeigenschaft Verschleiß den Vergleich mit Ergebnisse aus der Literatur. Günstige TiC-TiN-Schichten weisen nur einen geringfügig geringeren Freiflächenverschleiß auf als einlagige TiN-Schichten. TiC-Al₂O₃-Schichten mit hoher Kolkfestigkeit (Proben CA1, CA5) zeigen auch einen hohen Verschleißwiderstand auf der Freifläche. Das Verschleißverhalten der günstigen TiC-Schichten wird jedoch nicht erreicht. Die Unterschiede im Zähigkeitsverhalten, die bei gesputterten Schichten einen guten Hinweis für das Verschleißverhalten auf der Freifläche darstellen, können bei chemisch abgeschiedenen Schichten nicht das Verschleißverhalten bei kontinuierlichem Schnitt erklären. Viellagenschichten mit einem qualitativ bestimmten, guten Zähigkeitsverhalten weisen nach 10minütigem Schnitt eine gegenüber günstigen TiC-Schichten um den Faktor 3 erhöhte Verschleißmarkenbreite auf. Zu beachten sind jedoch bei der Zähigkeitsbeurteilung die Zugeigenspannungen in chemisch abgeschiedenen Schichten, während bei der Zerspanung die Schicht annähernd spannungsfrei ist, da Abscheidetemperatur und Temperatur der Schneidkante ähnlich sind.

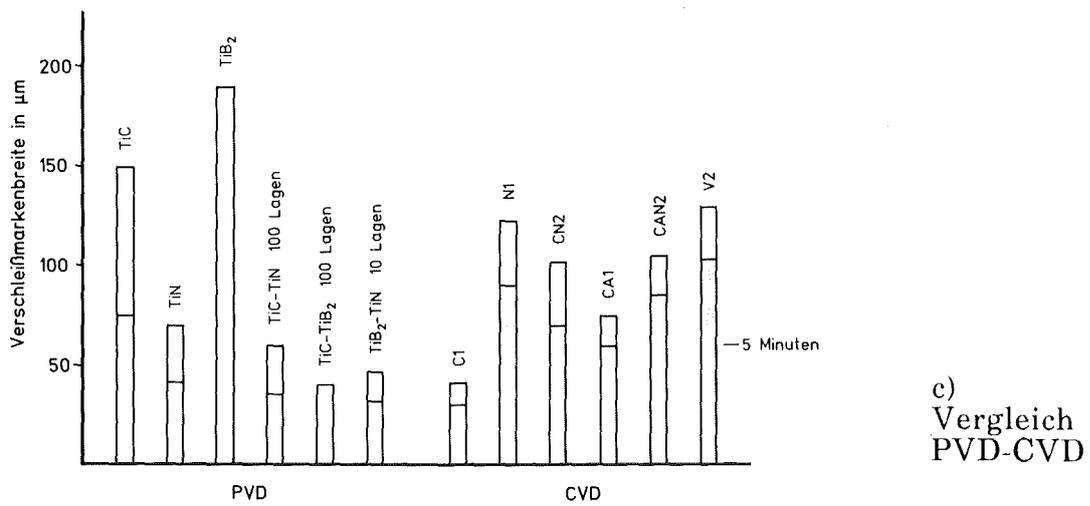
In Abb. 84c ist das Verschleißverhalten gesputterter Schichten auf der Freifläche mit der jeweils günstigsten Probe der verschiedenen CVD-Schichtsysteme



a) Spanfläche



b) Freifläche



c) Vergleich PVD-CVD

Abb. 84: Verschleißverhalten der CVD-Proben im kontinuierlichen Schnitt (Stahl Ck45, $v_c = 250 \text{ mmin}^{-1}$, $a = 2 \text{ mm}$, $f = 0,2 \text{ mmU}^{-1}$, Schnittzeit 10 min; Probenbezeichnung siehe Tab. 24).

verglichen. Wegen der geringen Kolkfestigkeit der TiB_2 - und $TiC-TiB_2$ -Schichten ist auch der Verschleißbetrag nach 5minütigem Schnitt dargestellt. Die Ausbildung einer schartigen Verschleißmarke bei gesputterten Schichten, aufgrund der separaten Beschichtung von Span- und Freifläche ist durch die Angabe einer mittleren Verschleißmarkenbreite berücksichtigt. Unter den angegebenen Prüfbedingungen weist die Probe C1 den geringsten Verschleiß auf der Freifläche auf. Keine Vorteile bringen gesputterte TiC -Schichten gegenüber chemisch abgeschiedenen, was in der Literatur [47] bestätigt wird. Gesputterte, sequentielle Schichten mit optimaler Zahl an Phasengrenzen sind allen untersuchten chemisch abgeschiedenen Mehr- und Viellagenschichten überlegen. Zur umfassenden Beurteilung müßten jedoch Standzeituntersuchungen sowie Versuche mit unterschiedlichen Werkstückstoffen durchgeführt werden. Mit zunehmender Belastung des Werkzeuges sollten die günstigen Zähigkeitseigenschaften sequentieller Schichten zu noch deutlicheren Unterschieden im Verschleißverhalten führen.

IV.4.b Unterbrochener Schnitt

Speziell für Fräsoperationen optimierte, chemisch abgeschiedenen Schichten [24,26,27] wurden in diese Untersuchung nicht mit einbezogen. Aufgrund der Substratzusammensetzung (vgl. Tab. 25) sowie der angegebenen Zerspanungsanwendungsgruppen (vgl. Tab. 26) sollten einige der CVD-Proben auch für unterbrochene Schnitte geeignet sein. Von den mit dem Leistendrehtest [46] untersuchten Proben - C1, N1, N2, CN3, CN4, CAN3, V1, V2 - konnten nur die mit einlagigen TiN -Schichten versehenen Hartmetalle bis zum Versuchsende gefahren werden. Alle anderen Proben fielen meist schon nach wenigen Schnittsekunden durch Bruch der Schneidecke aus. Dieses ungünstige Verhalten der TiC -haltigen Schichten muß auf die η -Phasenbildung zurückgeführt werden. Bei vergleichbarem Zähigkeitsverhalten der Substrate von Probe C1, CAN3 sowie dem Hartmetall H4, welches als Substrat für die gesputterten Schichten bei unterbrochenem Schnitt diente, hält nur die Probe mit der gesputterten TiC -Schicht der Beanspruchung beim Leistendrehtest ohne Bruch der Schneide stand.

Die chemisch abgeschiedenen TiN -Schichten zeichnen sich beim Leistendrehtest durch eine gleichmäßige Verschleißmarke aus. Die Schartigkeit der Verschleißmarken gesputterter Schichten ist durch die Unterteilung der Balken in Abb. 85 dargestellt. Sequentielle $TiC-TiB_2$ - und $TiC-TiN$ -Schichten mit 100 Einzellagen bei 5 μm Schichtdicke weisen trotz ungleichmäßiger Verschleiß-

marke einen geringeren Verschleiß als chemisch abgeschiedene TiN-Schichten auf. Bei Verringerung der Schartenbildung, z.B. durch Rotation der Substrate

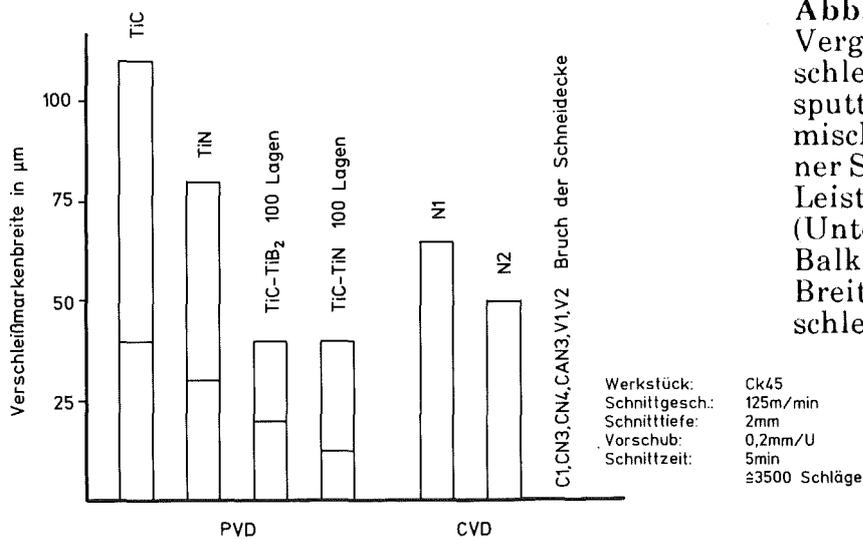


Abb. 85:
Vergleich des Verschleißverhaltens gesputterter und chemisch abgeschiedener Schichten beim Leistendrehtest (Unterteilung der Balken $\hat{=}$ geringste Breite der Verschleißmarke).

wobei auch die Schneidkante von den Einzellagen überzogen wird, kann mit sequentiellen Schichten, bei geringerem Risiko eines Schneidenbruches, der Freiflächenverschleiß um den Faktor 2 - 3 gegenüber einlagigen, chemisch abgeschiedenen TiN-Schichten verringert werden.

V. Diskussion

Die Sputtertechnologie bietet besondere Möglichkeiten der Werkstoffherstellung. Mehrphasige Hartstoffschichten mit extrem feiner Phasenverteilung (nanodisperse Schichten) können mit direktem Magnetronspütern problemlos hergestellt werden. Bei Bewegung der Substrate zwischen verschiedenen Kathoden entstehen sequentielle Schichten, wobei die Phasenverteilung definiert eingestellt werden kann. Sequentielle Schichten aus den Hartstoffen TiC, TiN und TiB₂ mit 10 bis 1000 Phasengrenzen bei 5 µm Schichtdicke wurden untersucht. Beim Absputtern eines zweiphasigen TiC/TiB₂-Targets wird eine amorphe Ti, C, B-Mischphase abgeschieden.

Zum Verständnis der Schichteigenschaften - Härte, Reißfähigkeit, Haftfestigkeit und Eigenspannungen - sind Kenntnisse über den Aufbau nanodisperser Schichten nötig. Härte und Reißfähigkeit sind die bestimmenden Eigenschaften für die Verringerung des Verschleißes bei abrasiver Beanspruchung. Die Haftung stellt bei unter Laborbedingungen direkt abgeschiedenen Hartstoffschichten mit optimierter Substratvorbereitung und günstigen Sputterparametern kein Problem dar. Bei der Verschleißprüfung beschichteter Hartmetalle traten weder bei glattem noch bei unterbrochenem Schnitt Ausbrüche entlang der Grenzfläche Schicht-Substrat auf. Die Kenntnis der Druckeigenspannungen gesputterter Schichten, hervorgerufen durch die Verspannung des Gitters der aufwachsenden Schicht bei Beschuß mit energiereichen Partikeln, ist notwendig zur Interpretation des Zähigkeitsverhaltens der Schichten. Keinen Einfluß scheinen die Eigenspannungen auf das Verschleißverhalten von Schichten bei Zerspanoperationen auszuüben.

An gesputterten Phasenübergängen entsteht durch das Hineinschießen von Nichtmetallatomen der aufzubringenden Phase in das Gitter der zu beschichtenden Phase eine Durchmischungsphase. Die Breite der Durchmischungsphase ist abhängig von der Konstitution des Systems aus den beteiligten Phasen und kann nach AES-Untersuchungen für TiB₂-TiN zu ca. 1 nm, für TiC-TiB₂ zu ca. 2 nm und für TiC-TiN zu ca. 3 - 4 nm abgeschätzt werden.

Bei isomorphen Verbindungen (TiC, TiN) ändert sich die Kristallstruktur der Durchmischungsphase gegenüber den Phasen nicht. Am Phasenübergang zwischen hexagonalem TiB₂ und kubischem TiC bzw. TiN, also in einer Ti, B, N bzw. Ti, B, C-Durchmischungsphase, verändern sich die Positionen der

Titanatome im Vergleich zu TiB_2 nur geringfügig, da TiC und TiN auf dieser Durchmischungsphase kohärent aufwachsen. TiC wächst etwa 20 nm in der zur (001)-Ebene von TiB_2 kohärenten (111)-Ebene auf und klappt dann in die sputtertechnisch bedingte (100)-Ebene um. Beim Aufwachsen von TiN auf der Ti, B, N-Durchmischungsphase wird die Orientierung einiger Kristallisationskeime der Stengelkristallite beeinflusst. Im Gegensatz zur leichten (200)-Textur einlagiger TiN -Schichten weisen die TiN -Lagen in sequentiellen TiB_2 - TiN -Schichten eine leichte (111)-Textur auf. TiB_2 wächst auf der Ti, C, B- bzw. Ti, N, B-Durchmischungsphase bis zu etwa 5 bzw. 10 nm amorph auf (vgl. Diffraktogramme Abb. 19b und c). Die Ti, C, B- bzw. Ti, N, B-Durchmischungsphase kann als stark gestört angenommen werden.

Aussagen zur Konstitution der extrem feinkörnigen, röntgenamorph abgechiedenen TiC/TiB_2 -Schichten (vgl. Bruchgefüge Abb. 25) waren mit TEM- und HRAES-Untersuchungen nicht möglich. Die Härte simultaner TiC/TiB_2 -Schichten (vgl. Abb. 38) weist auf starke, gerichtete Metall-Nichtmetall-Bindungen hin, wobei die höchsten Härten einlagiger TiC - und TiB_2 -Schichten aufgrund der fehlenden Fernordnung nicht erreicht werden. Auch in sequentiellen Schichten wird mit zunehmendem Volumenanteil amorpher TiB_2 -Phase ein Härteabfall beobachtet (vgl. Abb. 39). Der Härteabfall in sequentiellen TiC - TiN -Schichten, also in vollständig kristallinen Schichten, kann mit ungünstigen mechanischen Eigenschaften der Korngrenzen erklärt werden. 1000-lagige TiC - TiN -Schichten wachsen im Gegensatz zu sequentiellen Schichten aus koexistenten Phasen, stengelig auf (vgl. Bruchgefüge Abb. 26).

Das Zähigkeitsverhalten von Hartstoffschichten wird wie die Härte von Konstitution und Gefüge sowie der Orientierung der Spaltflächen beeinflusst. Zur Beurteilung der Schichtzähigkeit diente die Reißbildung an Vickerseindrücken und bei Hertz'scher Pressung. In druckspannungsbehafteten Schichten auf Hartmetallsubstraten kann aus der Länge der Palmqvistrisse an den Ecken des Vickerseindruckes der Reißwiderstand bestimmt werden. Die Belastung muß dabei so gewählt werden, daß auch im Substrat Risse entstehen. Andernfalls entstehen in der Schicht keine Risse. Gemessen wird hierbei keine separate Schichteigenschaft, sondern die Beeinflussung der Reißbildung im Substrat durch die druckspannungsbehaftete Schicht. Aus diesem Grund sind die Reißlängen in beschichteten Hartmetallen meist kürzer als bei dem bedingt plastisch verformbaren Hartmetallsubstrat. Bei Normierung der Reißwiderstände auf die Eigenspannungen ist eine Beurteilung der schichtspezifischen

Zähigkeit möglich. Als komplementäre Meßmethode zur Bestimmung der Zähigkeit von harten Schichten kann die Hertz'sche Pressung angesehen werden. Die Hertz'sche Pressung ist das universellere Verfahren, da in der Schicht immer Risse auftreten wenn das Substrat stärker verformt wird als die Zähigkeit der Schicht dies zuläßt.

Das günstige Zähigkeitsverhalten amorpher Hartstoffe, die aufgrund geringerer mittlerer Bindungsenergie sowie fehlender Spaltflächen eine im Vergleich zu kristallinen Hartstoffen geringere Sprödigkeit aufweisen sollen [30], kann für simultane TiC/TiB₂-Schichten nicht bestätigt werden. Nach Abb. 48c nimmt die Zähigkeit der untersuchten Schichten in der Reihenfolge TiN-TiC-TiC/TiB₂-TiB₂ ab. Trotz der ungünstigen Lage der (100)-Spaltflächen in der Ebene der Palmqvistrisse ist die kristalline, korngrenzenbehaftete TiC-Schicht weniger spröde als die simultane Schicht. Das ungünstige Zähigkeitsverhalten der simultanen TiC/TiB₂-Schicht führt bei Verschleißuntersuchungen mit kontinuierlichem Schnitt zu Abplatzungen in der Schicht im Bereich der Verschleißmarke und entsprechend zu einem hohen Verschleiß. TiC-Schichten weisen aufgrund der ungünstigen, separaten Beschichtung von Span- und Freifläche eine ungleichmäßige Verschleißmarkenbreite auf. Die Verschleißmarke selbst ist jedoch im Gegensatz zur simultanen TiC/TiB₂-Schicht gleichmäßig angeschliffen (vgl. Abb. 66 und 67). Bei unterbrochenem Schnitt bewirkt die geringe Reißfähigkeit der TiB₂- bzw. TiC/TiB₂-Schichten eine starke Versprödung des Verbundes Hartmetallsubstrat/Schicht.

In 5 µm dicken sequentiellen TiC-TiB₂- und TiB₂-TiN-Schichten wird bei 100 Phasenübergängen, in TiC-TiN-Schichten bei 250 Phasenübergängen der höchste Reißwiderstand festgestellt. Die senkrecht zu den Palmqvistrisse liegenden Phasenübergänge bewirken eine Erhöhung des Reißwiderstands. Der Einfluß der Anzahl der Phasenübergänge auf die Erhöhung des Reißwiderstandes ist bei sequentiellen Schichten mit mischbaren Phasen geringer als mit ko-existenten Phasen (siehe Abb. 50). Bei weiterer Erhöhung der Zahl der Phasenübergänge in TiC-TiB₂- und TiB₂-TiN-Schichten verschlechtert sich mit zunehmendem Volumenanteil amorpher Schichtbereiche das Zähigkeitsverhalten. Mit den bisherigen Versuchen ist es nicht möglich den Einfluß der Ti, B, N- bzw. Ti, B, C-Durchmischungsphasen und der amorphen TiB₂-Phase auf das Zähigkeitsverhalten zu separieren. Hierzu wären weitere Versuche mit dem Ziel notwendig, TiB₂ ohne amorphe Zwischenschicht kristallin auf TiC bzw. TiN aufwachsen zu lassen. Bei vollständig kristallinen TiC-TiN-Schicht-

ten bewirkt eine geringe Korngrenzenfestigkeit der Stengelkristallite eine Verringerung des Reißwiderstandes der 500- und 1000-lagigen TiC-TiN-Schichten.

Nach Abb. 51a - c liegen die Reißwiderstände sequentieller Schichten unabhängig von der Zahl der Phasenübergänge immer unter dem Reißwiderstand der zäheren Schichtkomponente. Somit wird keine Überhöhung gegenüber dem Zähigkeitsverhalten einlagiger Schichten gemessen. Die reißenergieverzehrende Wirkung der Phasenübergänge kompensiert jedoch fast vollständig die geringere Zähigkeit der spröderen Schichtphase. Eine zusätzliche Möglichkeit zur Verbesserung der Zähigkeit sequentieller Schichten besteht demnach in der Verringerung des Volumenanteils der spröderen Schichtphase bei konstanter Zahl der Phasenübergänge (vgl. Abb. 52). Weiterhin kann durch epitaktisches Aufwachsen die Lage der Spaltflächen hinsichtlich einer Risseinleitung optimiert werden, was die nur geringfügige Abnahme des Reißwiderstands von einer 100- zu einer 250-lagigen TiC-TiB₂-Schichten erklärt (vgl. Abb. 51b).

Entsprechend der starken Abhängigkeit des Zähigkeitsverhaltens ist auch das Verschleißverhalten sequentieller Schichten von der Zahl der Phasenübergänge abhängig. Eine direkte Korrelation zwischen Reißwiderstand und dem Freiflächenverschleiß ist jedoch nicht möglich. Trotz geringerem Reißwiderstand im Vergleich zu einlagigen Schichten zeigen sequentielle Schichten mit günstiger Zahl an Phasenübergängen bei kontinuierlichem und besonders bei unterbrochenem Schnitt einen geringeren Freiflächenverschleiß (vgl. Abb. 68 und 71). Chemisch abgeschiedene Schichten weisen gegenüber sequentiellen Schichten mit optimierter Zähigkeit einen geringeren Verschleißwiderstand auf (vgl. Abb. 84 und 85).

Bei der Erklärung des Freiflächenverschleißes durch das Zähigkeitsverhalten ist die Grenzflächenkonstitution zu berücksichtigen. Der makroskopische, durch Reißbildung in der Schicht und im Substrat ermittelte Reißwiderstand kann die mikroskopischen Vorgänge des abrasiven Verschleißprozesses nur ungenau beschreiben. Die Abrasion bei Hartstoffen kann durch die Bildung von Mikrorissen und dem Herausreißen von Gefügebestandteilen erklärt werden [58]. Somit ist neben dem Widerstand gegen Reißausbreitung z.B. auch die von der Konstitution der Grenzflächen bestimmte Haftung der Phasen in sequentiellen Schichten für die Interpretation des Verschleißverhaltens zu be-

rücksichtigen. Sequentielle TiB_2 -TiN-Schichten weisen gegenüber den anderen untersuchten sequentiellen Schichten die geringste Breite der Durchmischungsphase, den im Vergleich zu TiC-TiB₂-Schichten höheren Volumenanteil amorpher TiB₂-Phase und den größten Unterschied im Bindungscharakter der beteiligten Phasen auf. Dies kann das Versagen der mit TiB₂-TiN-Schichten versehenen Hartmetallen bei unterbrochenem Schnitt erklären. Bei kontinuierlichem Schnitt wird das Verschleißverhalten durch Abplatzungen entlang der Phasenübergänge bestimmt (vgl. Abb. 70). Die trotz ungünstiger Beschichtungstechnik gleichmäßige Verschleißmarke sequentieller TiC-TiB₂-Schichten bei kontinuierlichem Schnitt sowie das ausgezeichnete Verhalten bei unterbrochenem Schnitt beruhen auf dem günstigen mechanischen Eigenschaften gesputterter TiC-TiB₂-Phasenübergänge. Gesputterte TiC-TiN-Phasenübergänge, die in kompakten Werkstoffen aufgrund der vollständigen Mischbarkeit von TiC und TiN nicht darstellbar sind, weisen ebenfalls günstige Eigenschaften auf, da sequentielle TiC-TiN-Schichten bei höherer Kolkfestigkeit ein mit sequentiellen TiC-TiB₂-Schichten vergleichbares Verschleißverhalten auf der Freifläche zeigen.

Insofern sind die bislang an gesinterten, mehrphasigen Hartstoffen gewonnenen Erkenntnisse zum Zusammenhang zwischen Eigenschaften, Verschleißverhalten und Konstitution der Phasengrenzflächen [4] auch auf mehrphasige Verschleißschutzschichten übertragbar. Ein direkter Vergleich zwischen einphasigen und mehrphasigen Hartstoffen auf der einen Seite und einlagigen und sequentiellen Schichten auf der anderen Seite ist jedoch nicht möglich. Bei kompakten TiC/TiB₂-Werkstoffen werden nicht nur die Eigenschaften sondern auch das Sinterverhalten durch das Einbringen von Phasengrenzen entscheidend beeinflusst [4]. Das günstige Sinterverhalten von TiC/TiB₂-Werkstoffen der eutektischen Zusammensetzung, hervorgerufen durch die Möglichkeit günstigen Phasengrenzflächen einzustellen [4], bewirkt die Ausbildung eines hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und des Verschleißverhaltens deutlich verbesserten Gefüges als bei einphasigen TiC- oder TiB₂-Werkstoffen. Nur das ungünstige materialspezifische Zähigkeitsverhalten gesputterter, einlagiger TiC- oder TiB₂-Schichten bewirkt das im Vergleich zu sequentiellen Schichten schlechtere Verschleißverhalten.

Literatur

- [1] H. Holleck, „Die Bedeutung von Phasengleichgewichten bei der Entwicklung verschleißfester Werkstoffe“, *Chem.-Ztg.* **106** (1982) 213-224.
- [2] K.-H. Habig: *Verschleiß und Härte von Werkstoffen*. Carl Hanser Verlag, München-Wien 1980.
- [3] W. Schintlmeister, W. Wallgram, J. Kanz, „Properties, Application and Manufacture of Wear-Resistant Hard Material Coatings for Tools“, *Thin Solid Films* **107** (1983) 117-127
- [4] H. Holleck, Ch. Kühl: „Hochverschleißfeste, binderfreie Carbid/Borid Werkstoffe“. in: H. Bildstein, H.M. Ortner (Hrsg.): *Proc. 11th Plansee Seminar*. Reutte, 1985, Vol. 1, 913-926.
- [5] H. Holleck, „Material Selection for Hard Coatings“, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4** (1986) 2661-2669.
- [6] J. Vogel, „Verschleißschutzschichten auf Werkzeugen durch Ionenplattieren“, *Metalloberfläche* **40** (1986) 72-76.
- [7] W. König, J. Fabry, „Schneidstoffe - Stand und Tendenzen“, *Metallwissenschaft und Technik*, **37** (1983) 709-717.
- [8] G. Schuhmacher, R. Schaumann, „Hartmetall mit Oberflächenschichten aus Titanverbindungen“, *Werkzeugmaschine international* (1972) 49-54.
- [9] W. Schintlmeister, W. Wallgram, K. Gigl, „Hartstoffbeschichtete Werkzeuge - Verschleißverhalten, Anwendung und Herstellung“, *Z. Metallkd.* **75** (1984) 874-880.
- [10] R. Kieffer, D. Fister, E. Heidler, „Über die Abscheidung von Hartstoffschichten - insbesondere von Nitriden und Karbonitriden der 4a und 5a Gruppe - auf Hartmetalloberflächen“, *Metall* **26** (1972) 128-132.
- [11] H. Holleck, Ch. Kühl, H. Schulz, „Wear Resistant Carbide-Boride Composite Coatings“, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3** (1985) 2345-2349.
- [12] S. Palmqvist, „Rißbildungsarbeit bei Vickers-Eindrücken als Maß für die Zähigkeit von Hartmetallen“, *Arch. Eisenhüttenwesen* **33** (1962) 1-6.
- [13] H. Schulz, H. Holleck: „Schichtoptimierung durch hohe Zahl von Phasengrenzen“. in: *Tagungsband PVD '86*. Int. Konf. Darmstadt, 1986, 145-155.
- [14] E. Rudy, „Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems“, Technical Report AFML-TR-65-2, Part V, 1969.
- [15] B. Colding, „Verschleißverhalten von beschichteten Hartmetallwerkzeugen“, *Fertigung* **1** (1970) 3-7.

- [16] W.D. Sproul, M.H. Richman, „Effect of the eta layer on TiC-coated, cemented-carbide tool life”, *J. Vac. Sci. Technol.* **12** (1975) 842-844.
- [17] W. Schintlmeister, O. Pacher, „Titankarbid und -nitrid für hochverschleißfeste und dekorative Schichten”, *Metall* **28** (1974) 690-695.
- [18] P. Johannsen: „Beschichtete HSS- und Hartmetallwerkzeuge in der Großserienfertigung”. in: *Tagungsband PVD '86*. Int. Konf. Darmstadt, 1986 191-213.
- [19] M. Kornmann, H. Schachner, R. Funk, B. Lux, „Nucleation of Alumina Layer on TiC and Cemented Carbides by Chemical Vapor Deposition”, *J. of Crystal Growth* **28** (1975) 259-262.
- [20] U. König, K. Dreyer, N. Reiter, J. Kolaska, H. Grewe, „Stand und Perspektiven bei der chemischen und physikalischen Abscheidung von Hartstoffen auf Hartmetallen”, *Technische Mitteilungen Krupp-Forschungsberichte* **39** (1981) 13-22.
- [21] N. Reiter, H. Kolaska: „Schneidstoffe - Stand der Technik und Entwicklungstendenzen”. in: H. Bildstein, H.M. Ortner (Hrsg.): *Proc. 11th Plansee Seminar*. Reutte, 1985, Vol. 2, 335-376.
- [22] W. König, J. Fabry, R. Fritsch, „Hartmetall-Klassifizierung unter Berücksichtigung zu zerspanender Werkstoffe”, *wt - Z. ind. Fertigung* **72** (1982) 635-638.
- [23] Arbeitsgruppe, „Schneidstoff und Werkstoff - potentiale und erweiterte Aufgaben”, *Industrie Anzeiger* **106** (1984) Nr. 56, 54-61.
- [24] H. Jonsson, „Entwicklung und Einsatz einer beschichteten Wendschneidplatte zum Fräsen”, *Werkstatt und Betrieb* **116** (1983) 491-495.
- [25] Y. Doi, A. Doi: „The Coated Materials by CVD and PVD”. in: *Proc. 7th ICVM*. 1982, Tokyo, 195-208.
- [26] N. Reiter, U. König, H. van den Berg, „Beschichtete Wendschneidplatte zum Fräsen”, *Industrie Anzeiger* **105** (1983) Nr. 84, 26-28.
- [27] R. Storf, „Beschichtete Hartmetall-Schneidplatten für das Fräsen”, *wt - Z. ind. Fertigung* **72** (1982) 497-499.
- [28] E. Kübel, R. Beuchler, „Beschichtete Hartmetalle zum Drehen”, *Werkstatt und Betrieb* **118** (1985) 261-263.
- [29] K. Peters, „Fräsen mit beschichtetem Hartmetall”, *Industrie Anzeiger* **106** (1984) Nr. 10, 31-32.
- [30] A. Kaloyeros, M. Hoffman, W.S. Williams, „Amorphous transition metal carbides”, *Thin Solid Films* **141** (1986) 237-250.
- [31] K.G. Stjernberg, „Fracture toughness of TiC-coated cemented carbides”, *Metal Science* (1980) 189-192.
- [32] K.J.A. Brooks: *World Directory and Handbook of Hardmetals*. 3rd Ed., Engineers' Digest Ltd, 1982.

- [33] T.E. Hale, D.E. Graham: „The influence of coating thickness and composition upon metal-cutting performance”. in: *Proc. Int. Conf. on Cutting Tool Material*. 15-17 Sept. 1980, Ft. Mitchell, Kent.
- [34] W. König, K. Gerschwiler: *Untersuchung der Schneidhaltigkeit neuartiger Schneidstoffe*. Westdeutscher Verlag, Opladen 1981.
- [35] J.P. Chubb, J. Billingham, D.D. Hall, J.M. Walls, „Comparison of wear behaviour of single- and multilayer coated carbide cutting tools”, *Metals Technology* 7 (1980) 293-299.
- [36] P.A. Dearnley, E.M. Trent, „Wear mechanisms of coated carbide tools”, *Metals Technology* 9 (1982) 60-75.
- [37] K. Dreyer, J. Kolaska, „Entwicklung und Schneidhaltigkeitsverhalten einer hochverschleißbeständigen Viellagen-Beschichtung auf Hartmetall”, *VDI-Z* 123 (1981) 201-204.
- [38] P.A. Dearnley, V. Thompson: „An evaluation of the failure mechanisms of ceramics and coated carbides used for machining stainless steels”. in: H. Bildstein, H.M. Ortner (Hrsg.): *Proc. 11th Plansee Seminar*. Reutte, 1985, Vol. 2, 709-745.
- [39] P. Karapantev: „A complex investigation on the cutting properties of coated indexable carbide inserts”. in: *Proc. Int. Conf. on Production Engineering*. 1977, New Delhi, 315-326.
- [40] R. Jenkins, J.L. de Vries: *Worked Examples in X-Ray Analysis*, 2nd Ed., MacMillan Press Ltd, London-Basingstoke 1978.
- [41] F. Zeman, J. Stamberger, J. Mayerhofer, A. Kulmberg: „Influence of the gas composition of the deposition of TiB₂ layers”. in: *Proc. of the 8th Int. Conf. on CVD*. 15-18 Sept. 1981, Paris, 628-641.
- [42] K.H. Zum Gahr, D. Mewes, „Abrasive Beanspruchung von Hartchromschichten”, *Metall* 38 (1984) 212-218.
- [43] G.L. Platonov, B.A. Savel'ev, V.S. Toropchenov, V.N. Anikin, A.I. Anideev, „Structure and composition of titanium diborid coatings”, *Proshkovaya Metallurgiya* 24 (1985) 464-467.
- [44] A.K. Shurin, N.A. Razumova, „Quasiternary System Fe-TiC-TiB₂”, *Proshkovaya Metallurgiya* 12 (1979) 60-64.
- [45] K.A. Schwetz, K. Reimuth, A. Lipp, „Herstellung und industrielle Anwendung refraktärer Borverbindungen”, *Radex Rundschau Heft 3* (1981) 568-585.
- [46] F.J. Fabry, Dissertation, Rheinisch-Westfälisch Technische Hochschule, Aachen 1984.
- [47] U. König, „Entwicklung neuer verschleißmindernder Hartstoffsysteme mit Hilfe der Kathodenzerstäubungstechnik”, *Abschlußbericht des Förderungsvorhabens des BMFT*, Kennzeichen 01 ZT 031 (1985).
- [48] W. Bosch, Dissertation, Rheinisch-Westfälisch Technische Hochschule, Aachen 1985.

- [49] T. Leyendecker, Dissertation, Rheinisch-Westfälisch Technische Hochschule, Aachen 1985.
- [50] K. Nakamura, K. Inagawa, K. Tsuruoka, S. Komiya, „Applications of wear-resistant thick films formed by physical vapor deposition processes”, *Thin Solid Films* **40** (1977) 155-167.
- [51] M. Kodama, R.F. Bunshah, „Interrupted cutting tests of cemented carbide tools coated by physical and chemical vapor deposition techniques”, *Thin Solid Films* **96** (1982) 53-58.
- [52] J.S. Cho, J.S. Chun: „Study of growth rate and wear characteristics of chemically vapor deposited TiN, TiC_xN_y and TiC on cemented tungsten carbide”. in: *Proc. of the 8th Int. Conf. on CVD*. 15-18 Sept. 1981, Paris, 573-585.
- [53] W. König, U. Schemmel: *Untersuchung moderner Schneidstoffe*. Westdeutscher Verlag, Opladen 1975.
- [54] P. Karapantev, „Investigation on the Cutting Forces in Machining with CVD Coated Indexable Carbide Inserts”, *Annals of the CIRP* **29** (1980) 89-96.
- [55] H. Holleck, „Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißfeste Hartstoffschichten”, *Z. Werkstofftech.* **17** (1986) 334-341.
- [56] B.M. Kramer, P.K. Judd, „Computational design of wear coatings”, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3** (1985) 2439-2444.
- [57] S. Ramalingam, „Stoichiometry of TiC and its Significance to the Performance of Hard Metals Compacts”, *Materials Science and Engineering* **29** (1977) 123-130.
- [58] D. Lange, Dissertation, Technische Hochschule, Karlsruhe 1985.
- [59] W. Dawihl, U. Dworak, „Zusammenhang zwischen Verschleiß, Rißbildungswiderstand und Spannungsintensitätsfaktor hartspröder Werkstoffe”, *Arch. Eisenhüttenwesen* **47** (1976) 757-762.
- [60] J.J. Oakes, „A Comparative Evaluation of HfN, Al₂O₃, TiC and TiN Coatings on Cemented Carbide Tools”, *Thin Solid Films* **107** (1983) 159-165.
- [61] H.-W. Etzkorn, H. Hantsche, H. Steidinger, „Hochauflösende Auger-Elektronenspektroskopie zur Untersuchung von Hartstoffbeschichtungen”, *Fresenius Z. Anla. Chem.* **319** (1984) 777-783.
- [62] H.A. Jehn, U. Kopacz: „Ultramikrohärtemessung an aufgestäubten Hartstoffschichten”. in: H. Bildstein, H.M. Ortner (Hrsg.): *Proc. 11th Plansee Seminar*. Reutte, 20.-24. Mai 1985, Vol 1, 737-755.
- [63] B.E. Jacobson, C.V. Deshpandey, H.J. Doerr, A.A. Karim, R.F. Bunshah, „Microstructure and Hardness of Ti(C,N) Coatings on Steel prepared by the Activated Reactive Evaporation Technique”, *Thin Solid Films* **118** (1984) 285-292

- [64] D. Schulze, „Untersuchungen zur reaktiven ionengestützten Abscheidung von TiN-Schichten“, *die Technik* **33** (1978) 399-402.
- [65] Y. Kumashiro, A. Itoh, T. Kinoshita, M. Sobajima, „The micro-Vickers hardness of TiC single crystals up to 1500 °C“, *J. Mat. Sci.* **12** (1977) 595-601.
- [66] F.W. Vahldieck, S.A. Mersol, „Slip and Micro-hardness of IVa to VIa Refractory Materials“, *J. Less Common Met.* **55** (1977) 265-278.
- [67] B. Jönsson, S. Hogmark, „Hardness measurement of thin films“, *Thin Solid Films* **114** (1984) 257-269.
- [68] B.E. Jacobson, R. Nimmagadda, R.F. Bunshah, „Microstructure of TiN and Ti₂N Deposits prepared by Activated Reactive Evaporations“, *Thin Solid Films* **63** (1979) 333-339.
- [69] E. Hummer, A.J. Perry, „Adhesion and Hardness of Ion-Plated TiC and TiN Coatings“, *Thin Solid Films* **101** (1983) 243-251.
- [70] R. Buhl, H.K. Pulker, E. Moll, „TiN Coatings on Steel“, *Thin Solid Films* **80** (1981) 265-270.
- [71] H. Benninghoff, „Schutzschichten gegen Verschleiß und Korrosion“, *Instandhaltung*, Okt. 1976, 14-17.
- [72] K.-H. Zum Gahr, „Zum Zusammenhang von Rißausbreitungswiderstand beim Härteeindruck und Bruchzähigkeit von Werkzeugstahl 90MnCrV8“, *Z. Metallkd.* **69** (1978) 535-539.
- [73] H.J. Spies: „Zähigkeit von Nitrierschichten auf Eisenwerkstoffen und ihre Kennzeichnung“. in: *Proc. of 4th Int. Conf. on Heat Treatment of Materials*. 3.-7. Juni 1985, Berlin, 681-690.
- [74] O. Knotek, W. Bosch, W.D. Münz, D. Hofmann, J. Goebel: „Über die Eigenschaften verschleißmindernder Chrom- und Chromnitridschichten hergestellt mittels Hochleistungskathodenzerstäuben“. in: H. Bildstein, H.M. Ortner (Hrsg.): *Proc. 11th Plansee Seminar*. Reutte, 20.-24. Mai 1985, Vol. 1, 605-624.
- [75] R. Warren, „Measurement of the Fracture Properties of Brittle Solids by Hertzian Indentation“, *Acta Metallurgica* **26** (1978) 1759-1769.
- [76] J.-P. Peyre, F. Rohart, J. Tessier: „Mechanical Characteristics of TiN, TiC Coatings using PVD and CVD“. in: *Proc. of 4th Int. Conf. on Heat Treatment of Materials*. 3.-7. Juni 1985, Berlin, 1085-1093.
- [77] A.J. Perry, P. Laeng, H.E. Hintermann: „Adhesion Measurement of Hard Thin Well-Adhering Coatings - A Review“. in: *Proc. of the 8th Int. Conf. on CVD*. 15.-18. Sept. 1981, Paris, 475-488.
- [78] V.K. Sarin: „Wear Resistant Coatings“. in: *Proc. of the 5th European Conf. on CVD*. 17.-20. Juni 1985, Uppsala, 305-327.
- [79] Ch. Lesniak, E. Bryjak, „Eine Hilfsmethode zur Bestimmung der Diffusionserscheinungen zwischen beschichtetem Hartmetall und Stahl“, *Planseeberichte für Pulvermetallurgie* **25** (1977) 112-117.

- [80] T. Sumomogi, K. Kuwahara, H. Fujiyama, „Adhesion Evaluation of R.F.-Sputtered Aluminium Oxide and Titanium Carbide Thick Films Grown on Carbide Tools”, *Thin Solid Films* **79** (1981) 91-100.
- [81] O.S. Heavens, „Some Factors Influencing the Adhesion of Films Produced by Vacuum Evaporation”, *Le Journal de Physique et le Radium* **11** (1950) 355-359.
- [82] P. Benjamin, C. Weaver, „Measurement of Adhesion of Thin Films”, *Proc. of the Royal Society of London, Series A*, **254** (1960) 163-176.
- [83] H.E. Hintermann, P. Laeng: „Ritztest zur Bestimmung der Haftfestigkeit von harten Überzügen”. in: W. Brockmann (Hrsg.): *Haftung als Basis für Stoffverbunde und Verbundwerkstoffe*. DGM, 1983, 87-103.
- [84] A.J. Perry, „Scratch Adhesion Testing of Hard Coatings”, *Thin Solid Films* **107** (1983) 167-180.
- [85] M. Laugier, „The Development of the Scratch Test Technique for the Determination of the Adhesion of Coatings”, *Thin Solid Films* **76** (1981) 289-294.
- [86] A.J. Perry: „The Adhesion of TiN on Steel”. in: *Proc. of the 8th Int. Conf. on CVD*. 15.-18. Sept. 1981, Paris, 737-751.
- [87] L. Chollet, H. Boving, H.E. Hintermann, „Residual Stress Measurement of Refractory Coatings as a Non-destructive Evaluation”, *J. Materials for Energy Systems* **6** (1985) 293-299.
- [88] R.W. Hoffman: „Mechanical Properties of Non-Metallic Thin Films”. in: C.H.S. Dupuy, A. Cachard (ed.): *Physics of Nonmetallic Thin Films*. Plenum Press, New York-London 1977, 273-353.
- [89] L. Chollet, A.J. Perry, „The Stress in Ion-Plated HfN and TiN coatings”, *Thin Solid Films* **123** (1985) 223-234.
- [90] D.W. Hoffman, J.A. Thornton, „The Compressive Stress Transition in Al, V, Zr, Nb and W Metal Films Sputtered at Low Working Pressures”, *Thin Solid Films* **45** (1977) 387-396.
- [91] H. Krause, H.H. Jühe, „Röntgenographische Eigenspannungsermittlung an aus der Gasphase abgeschiedenen Titancarbidsschichten”, *Härtereitech. Mitt.* **32** (1977) 302-307.
- [92] K.K. Yee, „Protective coatings for metals by chemical vapor deposition”, *International Materials Review* **No. 1** (1978) 19-42.
- [93] H.E. Hintermann, „Verschleiß- und Korrosionsschutz durch CVD- und PVD-Überzüge”, *VDI-Berichte Nr. 333* (1979) 53-67.
- [94] R.F. Bunshah, C.V. Deshpandey, „Plasma-Assisted Vapor Deposition Processes and some Applications”, *Surface and Coating Technology* **27** (1986) 1-21.
- [95] K.L. Chopra: *Thin Film Phenomena*. McGraw-Hill Book Company, New York 1969.

- [96] P.J. Martin, „Ion-based methods for optical thin film deposition”, *J. Mat. Sci.* **21** (1986) 1-25.
- [97] N. Laegreid, G.K. Wehner, „Sputtering Yields of Metals for Ar⁺ and Ne⁺ ions with Energies from 50 to 600 eV”, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 365-369.
- [98] G.K. Wehner, „Sputtering in Thin Film Analysis Methods”, *Japan. J. Appl. Phys. Suppl.* **2**, Pt. 1 (1974) 495-500.
- [99] R.F. Bunshah: „Hard Coatings for Wear Resistance by Physical Vapor Deposition Processes”. in: *Proc. of Conf. on Specialized Cleaning, Finishing and Coating Processes*. Los Angeles, 5.-6. Feb. 1980, 333-356.
- [100] K. Reichelt, „Herstellung dünner Filme durch Kathodenzerstäubung”, *Vakuum-Technik* **24** (1975) 1-11.
- [101] L.I. Maissel, R. Glang (Ed.): *Handbook of Thin Film Technology*. McGraw-Hill Book Company, New York 1970.
- [102] J.A. Thornton, „High Rate Thick Film Growth”, *Ann. Rev. Mat. Sci.* **7**. (1977) 239-260.
- [103] H. Jehn, U. Kopacz, „Einfluß der Substrattemperatur auf einige Eigenschaften reaktiv aufgestäubter TiN-Schichten”, *Z. Metallkd.* **75** (1984) 862-867.
- [104] W.D. Münz, G. Hessberger, „Herstellung von harten Titannitridschichten mittels Hochleistungskathodenzerstäubung”, *Werkstoffe und ihre Veredlung* **3** (1981) 108-113.
- [105] A. Pan, J.E. Greene, „Interfacial Chemistry Effects on the Adhesion of Sputter-Deposited TiC Films to Steel Substrates”, *Thin Solid Films* **97** (1982) 79-89.
- [106] V. Demarne, E. Bergmann, „Verwendung von Hartstoff- und Hartmetallschichten für Schneidwerkzeuge”, *Vakuum-Technik* **32** (1983) 203-210.
- [107] K.-T. Rie, T. Lampe, S. Strämke, „Neue Entwicklungen zur Herstellung von Hartstoffschichten mittels Plasma-CVD”, *Z. Werkstofftech.* **17** (1986) 109-114.
- [108] H. Moesta: *Chemisorption und Ionisation in Metall-Metall-Systemen*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968.
- [109] J.D. Wilcock, D.S. Campbell, „A Sensitive Bending Beam Apparatus for Measuring the Stress in Evaporated Thin Films”, *Thin Solid Films* **3** (1969) 3-12.
- [110] K. Kinoshita, „Recent Development in the Study of Mechanical Properties of Thin Films”, *Thin Solid Films* **12** (1972) 17-28.
- [111] E.F. Skelton, S.A. Wolf, T.L. Francavilla, „Structural characterization of NbCN thin films”, *J. Vac. Sci. Technol.* **18** (1981) 259-261.

- [112] M.K. Hibbs, B.O. Johansson, J.-E. Sundgren, U. Helmersson, „Effects of Substrate Temperature and Substrate Material on the Structure of Reactively Sputtered TiN Films”, *Thin Solid Films* **122** (1984) 115-129.
- [113] A. van der Drift, „Evolutionary Selection, a Principle Governing Growth Orientation in Vapor-Deposited Layer”, *Philips Res. Rept.* **22** (1967) 267-288.
- [114] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. 2. Aufl., Friedr. Vieweg+ Sohn, Braunschweig/Wiesbaden 1982.
- [115] A. Pan, J.E. Green, „Residual Compressive Stress in Sputter-Deposited TiC Films on Steel Substrates”, *Thin Solid Films* **78** (1981) 25-34.
- [116] K. Nakamura, Y. Fukube, K. Inagawa, Y. Nazawa, „The Application of TiC and TiN Thick Films by PVD Processes”, in: *Titanium and Titanium Alloys: Scientific and Technological Aspects*. 18.-21. Mai 1976, Moskau, Vol. 3, 2445-2453.
- [117] J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson, „Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide”, *Thin Solid Films* **105** (1983) 353-400.
- [118] W.D. Sproul, „Very High Rate Sputtering of TiN, ZrN and HfN”, s of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide”, *Thin Solid Films* **107** (1983) 141-147.
- [119] K. Oda, H. Yata, T. Yoshio, K.O. Oda, K. Oda, „Properties of Va metal-B films preapred by r.f.-sputtering, Part 1”, *J. Mat. Sci.* **21** (1986) 637-642.
- [120] K. Oda, H. Yata, T. Yoshio, K.O. Oda, K. Oda, „Properties of Va metal-B films preapred by r.f.-sputtering, Part 2”, *J. Mat. Sci.* **21** (1986) 3648-3653.
- [121] J.L. Vossen, W. Kern (Ed.): *Thin Film Processes*. Academic Press, Orlando 1978.
- [122] J.-E. Sundgren, Dissertation, Technische Hochschule, Linköping 1982.
- [123] J.A. Thornton, D.W. Hoffman, „Internal stresses in titanium, nickel, molybdenum and tantalum films deposited by cylindrical magnetron sputtering”, *J. Vac. Sci. Technol.* **14** (1977) 164-168.
- [124] B.O. Johansson, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, A. Rockett, S.A. Barnett, „Growth and porperties of single crystal TiN films deposited by reactive magnetron sputtering”, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3** (1985) 303-307.
- [125] D.W. Hoffman, J.A. Thornton, „Effects of substrate orientation and rotation on internal stresses in sputtered metal films”, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 134-137.
- [126] M. Milić, M. Milosavcjević, N. Bibé, T. Nenadović, „Mechanical properties of sputtered TiN coatings”, *Thin Solid Films* (19) 319-232.

- [127] C.T. Wu, „Intrinsic stress of magnetron-sputtered niobium films”, *Thin Solid Films* 64 (1979) 103-110.
- [128] D.W. Hoffman: „Film Stress Diagnostics in the Sputter Deposition of Metals”. in: *Proc. 7th Int. Conf. on Vacuum Metallurgy*. 1982, Tokyo.
- [129] E. Klokholm, B.S. Berry, „Intrinsic Stress in Evaporated Metals Films”, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 823-826.
- [130] T. Hashimoto, „Residual Stress in Nickel Films Evaporated at Oblique Incidence”, *J. Phys. Soc. of Japan* 43 (1977) 1991-1997.
- [131] B.R. Lawn, E.R. Fuller, „Measurement of thin-layer surface stresses by indentation fracture”, *J. Mat. Sci.* 19 (1984) 4061-4067.
- [132] P. Laeng, P.A. Steinmann: „Adhesion Testing of Hard CVD Coatings Using the Scratch Test”. in: *Proc. 8th Int. Conf. on CVD*. 15.-18. Sept. 1981, Paris, 723-735.
- [133] G.M. Hamilton, L.E. Goodman, „The Stress Field Created by a Circular Sliding Contact”, *J. Appl. Mechanics* (1966) 371-376.
- [134] K. Kuwahara, T. Sumomogi, „Oblique Incidence Effect in Sputtering”, *Bull. Japan. Soc. of Prec. Eng.* 14 (1980) 165-168.
- [135] H. Preikschat, Disseration, Technische Hochschule, Karlsruhe 1984.
- [136] W. Schintlmeister, O. Pacher, K. Pfaffinger, T. Raine, „Structure and Strength Effects in CVD Titanium Carbide and Titanium Nitride Coatings”, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 924-929.
- [137] S.S. Chiang, D.B. Marshall, A.G. Evans: „A simple method of adhesion measurement”. in: J. Pask, A. Evans: *Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems, Materials Science Research. Vol. 14*, 603-617.
- [138] R. Warren, H.J. Matzke: „Indentation testing of a broad range of cemented carbides”. in: R.K. Viswanadham, D.J. Rowcliffe, J. Gurland: *Proc. of the Int. Conf. on the Science of Hard Materials*. 23.-28. Aug. 1981, Jackson, Wyoming, 563-582.
- [139] H. Holleck: *Binäre und ternäre Carbide und Nitride der Übergangsmetalle und ihre Phasenbeziehungen*. Gebr. Bornträger Verlag, Berlin, Stuttgart 1984
- [140] C. Weaver, „Adhesion of thin films”, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975) 18-25.
- [141] A.J. Perry, „The adhesion of chemically vapor-deposited hard coatings to steel - The scratch test”, *Thin Solid Films* 78 (1981) 77-93.
- [142] J.L. Mukherjee, L.C. Wu, J.E. Greene, H.E. Cook, „Influence of Ar sputtering pressure on the adhesion of TiC films to steel substrates”, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975) 850-853.

- [143] A. Brenner, S. Senderhoff, „Calculation of Stress in Electrodeposits from the Curvature of a Plated Strip”, *J. of Research of the NBS* 42 (1949) 105-123.
- [144] E. Broszeit, H.M. Gabriel, „Beschichten nach dem CVD-Verfahren”, *Z. Werkstofftechnik* 11 (1980) 31-40.
- [145] B. Eigenmann, Dissertation, Technische Hochschule, Karlsruhe, demnächst.
- [146] H. Schneider, E. Nold: „Zur Problematik der quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in dünnen TiN-Schichten unter Verwendung der Auger-Elektronenspektroskopie”. in: G. Kraft (Ed.): *Analysis of Non-Metals in Metals*. Walter de Gruyter, Berlin-New York 1981.
- [147] S. Hofmann: „Auswertung von Sputtering-Tiefenprofilen der Zusammensetzung dünner Schichten”. in: H.J. Grabke: *Oberflächenanalytik in der Metallkunde*. DGM 1983, 229-243.
- [148] H. Leiste, pers. Mitteilung, Kernforschungszentrum Karlsruhe.
- [149] E. Rapoport, C. Brodhag, F. Thevenot, „Hot pressing of titanium nitride powders”, *Revue de Chimie minérale* 22 (1985) 456-466.
- [150] J.E. Greene, J. Woodhouse, M. Pestes, „A technique for detecting critical loads in the scratch test for thin film adhesion”, *Rev. Sci. Instrum.* 45 (1974) 747-749.
- [151] J. Oroshnik, W.K. Croll: „Threshold Adhesion Failure: An Approach to Aluminum Thin-Film Adhesion Measurement Using the Stylus Method”. in: K.L. Mittal (Ed.): *Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings*. ASTM STP 640. American Society for Testing and Materials 1979, 158-183.
- [152] D.W. Butler, C.T.H. Soddart, P.R. Stuart, „The stylus or scratch method for thin film adhesion measurement: some observations and comments”, *J. Appl. Phys.* 3 (1970) 877-883.
- [153] T. Tsukamoto, K. Sasaki, K. Shibuki, H. Momma, S. Takatsu: „New milling carbide inserts coated by CVD and PVD”. in: *Proc. Conf. Advances in Hardmetal Production*. 7.-9. Nov. 1983, Luzern, 21-1 bis 21-24.
- [154] P. Johannsen: „Beschichtete HSS- und Hart-Metall-Werkzeuge in der Großserienfertigung”. in: *Tagungsband 2. Int. PVD-Konf.* 11.-12. März 1986, Darmstadt, 191-219.
- [155] E. Torok, A.J. Perry: „Young's Modulus of TiN, ZrN, HfN”. in: *Proc. of the Int. Conf. on Metallurgical Coatings*. 23.-27. März 1987, San Diego.
- [156] A.J. Perry, „Tempering Effects in Ion-Plated TiN Films: Texture, Residual Stress, Adhesion and Colours”, *Thin Solid Films* 146 (1987) 165-174.
- [157] R. Kieffer, H. Benesovsky: *Hartstoffe*. Springer Verlag, Wien 1963.

- [158] S. Vourinen, A. Horsewell: „TEM Study of Microstructure and Crystallography at the TiC/Cemented Carbide Interface”. in: R.K. Viswanadham, D.J. Rowcliffe, J. Gurland: *Proc. of the Int. Conf. on the Science of Hard Materials*. 23.-28. Aug. 1981, Jackson, Wyoming.
- [159] I. Lhermitte-Sebier, M. Lahaye, R. Colmet, R. Naslain, M. Chevier, „Microanalysis of the Al₂O₃-TiC Interface in Alumina-Coated Cemented Carbide by Auger Electron and Glow Discharge Emission Spectroscopies”, *Thin Solid Films* **138** (1986) 209-220.
- [160] C.W. Lee, J.S. Chun: „The Preferred Orientation, Microhardness and Microstructure of Chemically Vapor Deposited TiC on Cemented Carbides”. in: *Proc. of the 8th Int. Conf. on CVD*. 15.-18. Sept. 1981, Paris.
- [161] M.E. Sjöstrand: „Deposition of Wear Resistant TiN on Cemented Carbides using mixtures of NH₃/N₂ and TiCl₄/H₂”. in: *Proc. of the 7th Int. Conf. on CVD*, 1979.
- [162] A. Tvarusko, H.E. Hintermann, „Imaging of Cracks and Pores in Chemically Vapour Deposited Coatings by Electrographic printing”, *Surface Technology* **9** (1979) 209-222.
- [163] J.P. Chubb, J. Billingham, „Wear Behaviour of Coated Carbide Cutting Tools”, *Engineers' Digest* **41** (1980) 27-33.
- [164] M.T. Laugier, „Adhesion and toughness of protective coatings”, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5** (1987) 67-69.
- [165] H. Wahl, H. Wohlfarth, R. Bonetti, „Carbonitride Coating at Moderate Temperature for Cemented Carbide Tools”, *Metal Powder Report* **5** (1984) 220-221.
- [166] V.K. Sarin, J.N. Lindstrom, „The Effect of Eta Phase on the Properties of CVD TiC-Coated Cemented Carbide Cutting Tools”, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 1281-1287.
- [167] K. Reichelt, „Keimbildung und Wachstum dünner Schichten”, *Vakuum-Technik* **36** (1987) 2-22.