

KfK 4910
August 1991

Mehrphasige TiC/TiB₂- Hartstoffschichten

**Herstellung, Konstitution, Eigenschaften
und Anwendungsverhalten**

**M. Lahres
Institut für Material- und Festkörperforschung**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material– und Festkörperforschung

KfK 4910

**Mehrphasige TiC/TiB₂ – Hartstoffschichten
– Herstellung, Konstitution, Eigenschaften
und Anwendungsverhalten –**

M. Lahres

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

***von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation**

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Mehrphasige TiC/TiB₂ – Hartstoffschichten

Zusammenfassung:

Mehrphasige Hartstoffschichten sind (in Anlehnung an das Wissen über kompakte Hartstoffe) eine mögliche, neuartige Schichtkonzeption, um über eine Verbesserung der Eigenschaften den steigenden Anforderungen an einen Werkstoffverbund in bestimmten Einsatzfeldern Rechnung zu tragen.

Es wurden im System Ti–C–B mit Hilfe der nichtreaktiven Magnetronkathodenzerstäubung mehrphasige Schichten aus TiC und TiB₂ auf Hartmetall in einer Dicke von 5 µm abgeschieden, wobei heißgepreßte Targets mit verschiedenartigen Molverhältnissen aus TiC und TiB₂ Verwendung fanden. Die 3 verfahrenstechnischen Varianten (direkte Beschichtung, Beschichtung mit integrierter Wärmebehandlung, Beschichtung mit nachträglicher Wärmebehandlung) dieses PVD – Prozesses sind im einzelnen durchgeführt worden. Bzgl. ihrer Konstitution wurden die Schichten mit verschiedenen Untersuchungsmethoden charakterisiert (Röntgendiffraktometrie, Augerelektronenspektroskopie, Röntgenmikroanalyse, Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie).

In den Eigenschaften zeigten z.B. Härteuntersuchungen bei Temperaturen bis 1000°C, daß für zweiphasig kristalline TiC/TiB₂ – Schichten die höchsten Warmhärtewerte bei 100 nm Kristallitgröße vorliegen (wobei ein Target mit der molaren Zusammensetzung 50/50 Verwendung fand und diese Schichten nachträglich bei 1100°C/2h wärmebehandelt wurden). Dies konnte mit der Menge und Ausbildung der inneren Grenzflächen zwischen TiC und TiB₂ erklärt werden.

Im Anwendungsverhalten wurden die Schichten aus dem System Ti–C–B beim Zerspanen von Grauguß (GG 30) getestet. Die geringsten Verschleißwerte konnten für zweiphasig kristalline TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten mit 100 nm Kristallitgröße festgestellt werden. Die Vorzüge dieser optimierten Beschichtung liegen im Vergleich zu kommerziellen, CVD – beschichteten Hartmetallwendschneidplatten im Bereich des Schlichtdrehens. Weiterhin wurde gezeigt, daß der Freiflächenverschleiß beim Drehen in direktem Zusammenhang mit der Warmhärte und der Schichtkonstitution steht, wobei die inneren Grenzflächen zwischen TiC und TiB₂ einen positiven Einfluß ausüben.

In Bezug auf die inneren Grenzflächen, die Eigenschaften (z.B. Warmhärte, Zähigkeit) und das Anwendungsverhalten (z.B. Freiflächenverschleiß beim Drehen) konnten ferner Parallelen zwischen zweiphasigen TiC/TiB₂ – Schichten und kompakten TiC/TiB₂ – Materialien aufgezeigt werden.

Multiphase TiC/TiB₂ – Hard Coatings

Abstract:

Multiphase hard coatings are a possible new type of layer concept (based on existing knowledge about compact hard materials), which can help to meet the increasing stringent requirements of composites in certain fields of application by improved properties.

In the Ti–C–B system, non – reactive magnetron sputtering was used to deposit multiphase layers of TiC and TiB₂ with a thickness of 5 μ m on tungsten carbides. Hot – pressed targets with various molar ratios of TiC and TiB₂ were used for this purpose. The 3 process variants (direct deposition, deposition with integrated heat treatment, deposition followed by heat treatment) of this PVD process were carried out in detail. The constitution of the layers was characterized by various techniques (X – ray diffractometry, Auger electron spectroscopy, X – ray micro-analysis, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy).

Concerning the properties, investigations of hardness at temperatures up to 1000°C showed, that there exist the highest values of hot hardness for two – phase crystalline TiC/TiB₂ layers with 100 nm crystallite size (A target with an eutectic mixture of 50/50 mole% was used for the deposition of these coatings, which were heat treated afterwards at 1100°C/2h.). These could be explained by the quantity and constitution of the inner interfaces between TiC and TiB₂.

The layers of the Ti–C–B system were tested in machining grey cast iron (GG 30) to determine their application characteristics. In smoothing there was found out a clearly better wear behaviour of the two – phase crystalline TiC/TiB₂ (50/50 mole%) layers with a crystallite size of 100 nm than for the commercial, CVD – coated tungsten carbide inserts. Further on it was shown, that flank wear in turning is directly connected with the hot hardness and the constitution; the inner interfaces between TiC and TiB₂ exert a positive influence in this regard.

With respect to the inner interfaces, properties (such as hot hardness or toughness) and application characteristics (such as flank wear in turning), parallels were also discovered between two – phase TiC/TiB₂ layers and compact TiC/TiB₂ materials.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung	1
1.1 Allgemeines zur Hartstoffbeschichtung	1
1.2 Neuartige Konzeptionen für Hartstoffschichten	5
1.3 Aufgabenstellung	18
2. Bisherige Arbeiten	20
2.1 Kompakte TiC/TiB ₂ – Hartstoffe	20
2.2 Mehrphasige TiC/TiB ₂ – Hartstoffschichten	29
2.3 Sonstige mehrphasige Hartstoffschichten	33
3. Experimentelles	36
3.1 Substrate und Substratvorbereitung	36
3.2 Beschichtungstechnik	37
3.2.1 Versuchsanlage	37
3.2.2 Verwendete Targets	38
3.2.3 Möglichkeiten zur Herstellung von mehr-	
phasigen TiC/TiB ₂ – Schichten	40
3.2.3.1 'Direkte' Beschichtung	40
3.2.3.2 Beschichtung mit integrierter	
Wärmebehandlung	41
3.2.3.3 Beschichtung mit nachträglicher	
Wärmebehandlung	41
3.3 Methoden zur Charakterisierung der Schichten	42
3.3.1 Untersuchungen zur Schichtkonstitution	42
3.3.2 Untersuchungen der Schichteigenschaften	43
3.3.3 Untersuchungen zum Verschleißverhalten	47
4. Ergebnisse	50
4.1 Schichtkonstitution	50
4.1.1 Röntgendiffraktometrie	50
4.1.2 Augerelektronenspektroskopie	67

	Seite
4.1.3 Röntgenmikroanalyse	72
4.1.4 Rasterelektronenmikroskopie	75
4.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie	78
4.2 Schichteigenschaften	82
4.2.1 Eigenspannungen	82
4.2.2 Haftfestigkeit	84
4.2.3 Härte bei Temperaturen bis 1000°C	87
4.2.4 'Zähigkeit' bei Temperaturen bis 1000°C	98
4.3 Verschleißverhalten	106
4.3.1 Zerspanung	106
4.3.2 Pin/Disc – Tribometer	118
5. Diskussion der Ergebnisse	126
5.1 Beziehungen zwischen Schichtaufbau und Eigenschaften	126
5.2 Beziehungen zwischen Schichtaufbau, Eigen- schaften und Anwendungsverhalten	149
5.3 Vergleich des Einflusses innerer Grenzflächen in kompakten TiC/TiB ₂ – Materialien und in mehrphasigen TiC/TiB ₂ – Schichten	154
6. Zusammenfassende Schlußbemerkungen und Ausblick	156
7. Literatur	161

1. Einführung

Der Schutz von Werkstoffen durch eine Oberflächenbehandlung oder Schicht hat in jüngster Zeit immer stärker an Bedeutung gewonnen, einerseits aufgrund der Notwendigkeit, rohstoffsparende verschleißarme Werkstoffe (z.B. für die spanende Materialbearbeitung) zu entwickeln /1/ und andererseits aufgrund der besonderen Anforderungen von neuen bzw. fortentwickelten Technologien an die Werkstoffwissenschaft (z.B. in der Mikrostrukturtechnik, der Supraleitung oder auf dem Gebiet der Hochtemperaturwerkstoffe für die Luft – und Raumfahrttechnik bzw. Kernfusionstechnologie). Darüber hinaus sind auch spezielle Anforderungen auf anderen Gebieten entstanden, wie z. B. auf dem optischen Sektor, wo eine Oberflächenbehandlung in Form einer Beschichtung (beispielsweise zwecks Wärmedämmung und Sonnenschutz durch das beschichtete Architekturglas /2/) unverzichtbar geworden ist.

1.1 Allgemeines zur Hartstoffbeschichtung

Der Grundstein für die Hartstoffbeschichtung von Massenteilen (wie z.B. von Schneidwerkzeugen) wurde Mitte der sechziger Jahre mit der Entwicklung der CVD – Technik (= Chemical Vapour Deposition) gelegt /3/. In Bezug auf die Substratauswahl liegen bei diesem Verfahren aus thermodynamischen Gründen Restriktionen vor, da für den Ablauf der erforderlichen Reaktionen auf der Substratoberfläche Temperaturen um 1000°C benötigt werden. Hieraus resultieren nachteilige Auswirkungen auf das zu beschichtende Bauteil, wie z.B. Härteverlust, Maßänderungen, Schädigungen an hartgelöteten Werkzeugen und nicht zuletzt auch Umweltbelastungen durch die aggressiven Reaktionsprodukte /4,5/.

Diese Nachteile führten u.a. in den vergangenen Jahren dazu, dieses Verfahren in der Art zu modifizieren, daß die Substrattemperatur während der Hartstoffbeschichtung auf unter 600°C reduziert wird. Aus der Vielzahl an möglichen Varianten (Verwendung von metallorganischen Verbindungen als Reaktionsmedien, Laser – CVD, Plasma – CVD etc.) hat sich in jüngster Zeit die Plasma – CVD – Technik als besonders erfolgversprechend herausgestellt /6,7/. Beim Plasma – CVD – Verfahren wird dem Beschichtungssystem (Substrat – Spendergas) ein Plasma überlagert. Durch dieses Plasma werden dann die zur Reaktion bestimm-

ten Spendergase dissoziiert und/oder in angeregte Zustände versetzt und reagieren bereits bei tieferen als den thermodynamisch möglichen Temperaturen /8/.

Um jedoch auch Bauteile wie z.B. vergütete Stähle mit Hartstoffen beschichten zu können, sind Verfahren mit Substrattemperaturen bis ca. 300°C erforderlich. Dies wurde Anfang der achtziger Jahre durch die Einführung der PVD – Technik (= Physical Vapour Deposition) erreicht. Bereits 1984 wurden in der westlichen Welt schätzungsweise knapp 10 Mio. HSS – Werkzeuge pro Jahr mittels PVD beschichtet /9/. In der 2. Hälfte der achtziger Jahre nahm der Trend zur PVD – Technik stetig zu. Unter den vielen Varianten dieser Technologie sind in den letzten Jahren insbesondere 3 PVD – Verfahren für die Serienbeschichtung hervorgetreten, und zwar die Ionenplattierung, das Lichtbogenverdampfen und die Kathodenzerstäubung.

Aufgrund der Vielfalt an möglichen Hartstoffen, die heute mit der CVD/ PVD – Technik (oder anderen Technologien, wie z.B. thermisches Spritzen, Laserstrahlbeschichten, Ionenstrahlbeschichten) auf Substraten aufgebracht werden können, kann eine Schichtauswahl für ein bestimmtes Einsatzprofil generell nur dann zum Erfolg führen, wenn Klarheit über die Eigenschaften und das Anwendungsverhalten des gewählten Schicht/ Substrat – Verbundes besteht (Abb. 1).

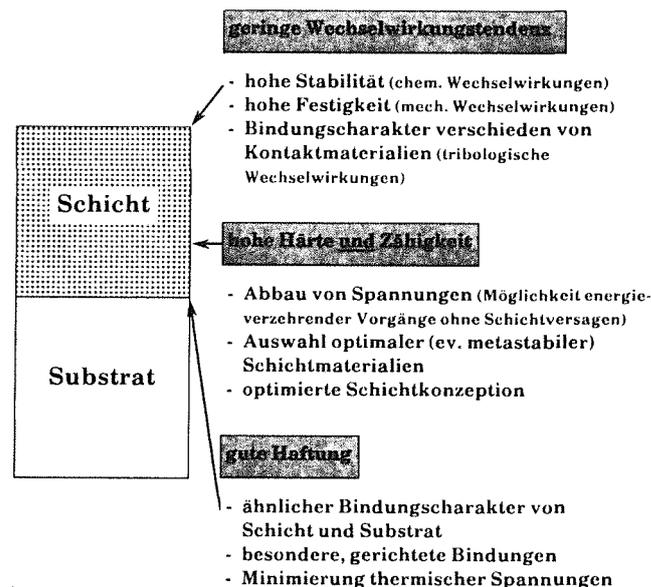


Abb. 1: Kriterien für eine Materialauswahl des Schicht/ Substrat – Verbundes (schematisch) /11/.

Einen geeigneten Schichtwerkstoff zu finden heißt jedoch auch, Kompromisse einzugehen, da zum einen nicht alle gewünschten Eigenschaften in einem Material zu realisieren sind und zum anderen sich Eigenschaften in einer Schicht auch gegenseitig ausschließen können /10/. Dies läßt sich am besten mit Hilfe des Wissens über kompakte Hartstoffe verdeutlichen, nicht zuletzt deshalb, weil eine Übertragbarkeit der bestehenden Grundlagen von kompakten Hartstoffen (welche intensiv in den letzten Jahrzehnten erarbeitet wurden) auf das doch relativ junge Gebiet der Entwicklung von funktionellen Hartstoffschichten naheliegt:

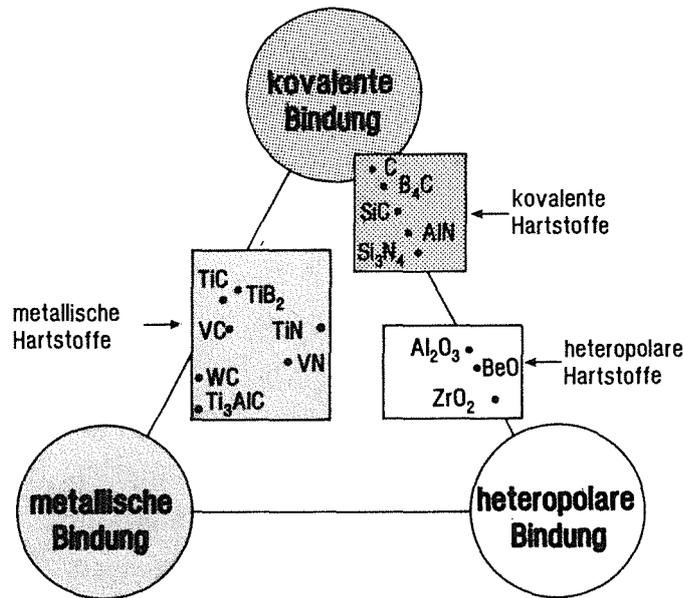


Abb. 2: Unterteilung der Hartstoffe aufgrund ihrer unterschiedlichen, chemischen Bindungsarten /11/.

Hartstoffe lassen sich nach ihrem Bindungscharakter in 3 Gruppen einteilen (Abb. 2). Obwohl bei einem Hartstoff keine chemische Bindung rein vorliegt, sondern eine Mischbindung mit dem entsprechenden Hauptbindungsanteil (Ausnahme: Diamant), liegt der Schlüssel für das Verständnis des Verhaltens von Schutzschichten in einer solchen Einteilung. Dies läßt sich schematisch durch Abb.3 verdeutlichen. Hieraus kann entnommen werden, daß alle günstigen Eigenschaften in einem Schichtmaterial nicht gleichzeitig realisierbar sind. Vielmehr müssen, wie bereits erwähnt wurde, Kompromisse eingegangen werden, um den gewünschten Anforderungen Rechnung zu tragen. So sind heteropolare Hartstoffe chemisch sehr resistent, dafür aber spröde und weniger hart. Kovalente Hartstoffe wiederum besitzen eine hohe Härte, jedoch eine schlechte Haftung auf dem Substrat.

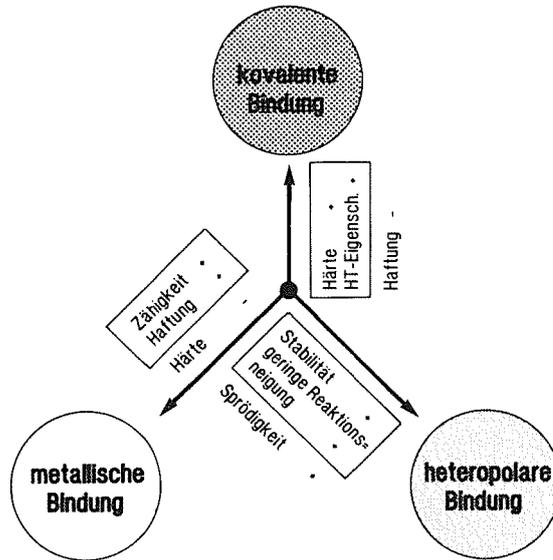


Abb. 3: Einfluß der Bindungsarten auf die schutzschichtspezifischen Eigenschaften bei Hartstoffen /11/.

Für die Betrachtung der metallischen Hartstoffe ist eine weitere Unterteilung sinnvoll. Nach Kieffer /12/ bestehen metallische Hartstoffe aus Carbiden, Boriden, Nitriden und Siliziden der Übergangsmetalle der 4a bis 6a Gruppe des Periodensystemes der Elemente. Läßt man die Silizide aufgrund ihrer doch untergeordneten Bedeutung für die Hartstoffbeschichtung außer acht, so findet man charakteristische Unterschiede zwischen Carbiden, Boriden und Nitriden, wie sie in **Abb. 4** dargestellt sind.

Übergangsmetall —

— Boride (b), — Carbide (c), — Nitride (n)

	Härte	Sprödigkeit	Schmelzpunkt	Stabilität — ΔG	therm. Ausd. koef.	Haftung bei metall. Substr.	Reaktions — neigung
hoch	b	n	c	n	n	b	b
gering	c	c	b	c	c	c	c
	n	b	n	b	b	n	n

Abb. 4: Eigenschaften und Verhalten metallischer Hartstoffe im relativen Vergleich /1/.

Die Haftfestigkeit auf metallischen Substraten ist bei Boriden und Carbiden deutlich höher als bei Nitriden, dafür ist die chemische Reaktivität von Nitriden wiederum wesentlich geringer. Nitride besitzen zusätzlich eine wesentlich geringere Härte und eine höhere Sprödigkeit als Carbide und Boride.

1.2 Neuartige Konzeptionen für Hartstoffschichten

Damit ein Werkstoffverbund einem speziellen Einsatzprofil entsprechen kann, müssen definierte Eigenschaften erfüllt werden. Wie aus Kapitel 1.1 jedoch hervorgeht, können in einem Schichtmaterial alle günstigen Eigenschaften (die möglicherweise für einen Einsatzfall erforderlich wären) nicht gleichzeitig realisiert werden. Aus diesem Grunde müssen entweder Kompromisse bzgl. des ausgewählten

Schichtkonzeption	Verfahren
	 sehr geeignet  bedingt geeignet
Mischschichten	PS, LPPS  CVD, PACVD  PVD (MS, IP, IB)
Gradierte Schichten	 PS, LPPS  CVD, PACVD  PVD (MS, IP, IB)
Viellagenschichten	 PVD (MS, IP, IB)  CVD, PACVD
Metastabile Schichtmaterialien	 PVD (MS, IP, IB)  PACVD
Mehrphasige Schichten	 PVD (MS, IP, IB)  CVD, PACVD, PS  LPPS

- PS = Plasmaspritzen
 LPPS = Unterdruck-(Vakuum) Plasmaspritzen
 CVD = Abscheidung aus der Gasphase durch chemische Reaktion
 PVD = Abscheidung aus der Gasphase durch Kondensation (teilweise reaktiv)
 PACVD = Plasmaaktive Abscheidung aus der Gasphase durch chemische Reaktion
 MS = Magnetronspütern
 IP = Ionenplattieren
 IB = Bogenverdampfung ("Ion Bond" Verfahren)

Abb. 5: Mögliche Beschichtungstechnologien zur Realisierung von neuen Schichtkonzeptionen /13/.

Schichtwerkstoffes eingegangen werden, oder aber es müssen neue Schichtkonzeptionen (für entsprechende Schichtmaterialien) entwickelt werden, die den gewünschten Anforderungen Rechnung tragen.

Die Grundidee zur Konzeption neuer Hartstoff – Schichtsysteme liegt nun darin, daß man einerseits versucht, Mechanismen, wie sie zur Festigkeits – und/ oder Zähigkeitssteigerung in kompakten Hartstoffmaterialien benutzt werden (z.B. Mischkristallverfestigung oder mehrphasige Mikrostrukturen), auch in dünnen Hartstoffschichten zu realisieren und andererseits den Beschichtungsprozeß verfahrenstechnisch so steuert bzw. verändert, daß neuartige Schichtkonzeptionen möglich werden /11/. In **Abb. 5** sind hierfür die möglichen Beschichtungstechnologien aufgelistet, die für eine Realisierung neuartiger Schichtkonzeptionen (welche teilweise mit einigen ausgewählten Hartstoffen bereits untersucht wurden) in Betracht kommen. Die Grundgedanken der einzelnen Varianten aus dieser Tabelle werden nun im folgenden erläutert:

a) Mehrkomponentige metallische Hartstoff – Mischschichten

Nach Hume – Rothery /14/ ist für die Bildung von einfachen Mischkristallen die Atomgröße der beiden Komponenten entscheidend. Die Mischkristallbildung ist nur dann möglich, wenn der Unterschied in der Atomgröße von lösender und gelöster Komponente weniger als 15 % beträgt. Ist er größer, dann ist die Löslichkeit beschränkt. In Bezug auf metallische Hartstoffe heißt dies, daß innerhalb der Carbide, der Nitride und auch der Boride der 4., 5. und 6. Gruppe des Periodensystemes der Elemente (unter Berücksichtigung von Mischungslücken bei tieferen Temperaturen) eine weitgehende Mischbarkeit möglich ist; gleiches gilt auch für eine Mischung der Carbide mit den Nitriden /15/.

Mehrkomponentige metallische Hartstoff – Mischphasen weisen oft Extremwerte hinsichtlich mancher Eigenschaften auf, wie dies z.B. bei der Härte der Fall ist. Verantwortlich dafür ist eine definierte Valenzelektronenkonzentration pro Metallatom, die Mischkristallverfestigung und eine teilweise beginnende Entmischung bei niedrigen Temperaturen. Aus **Abb. 6** ist zu erkennen, daß für ternäre Mischcarbide aus unterschiedlichen Elementgruppen ein Härtemaximum bei einer Valenzelektronenkonzentration von etwa 8,4 vorhanden ist. Dies deutet darauf hin, daß durch Einstellung einer ganz bestimmten Stöchiometrie eine Änderung im chemischen Bindungszustand erfolgt, was wiederum in den Eigenschaften des

Mischcarbides (z.B. Auftreten eines Härtemaximums) zum Ausdruck kommt. **Abb. 7** zeigt dagegen den Härteverlauf in Carbidsystemen von Übergangsmetallen aus der gleichen Gruppe des Periodensystemes (mit konstanter Valenzelektronenkonzentration), wo die Härtesteigerung auf die Mischkristallverfestigung und eine beginnende Entmischung zurückzuführen ist.

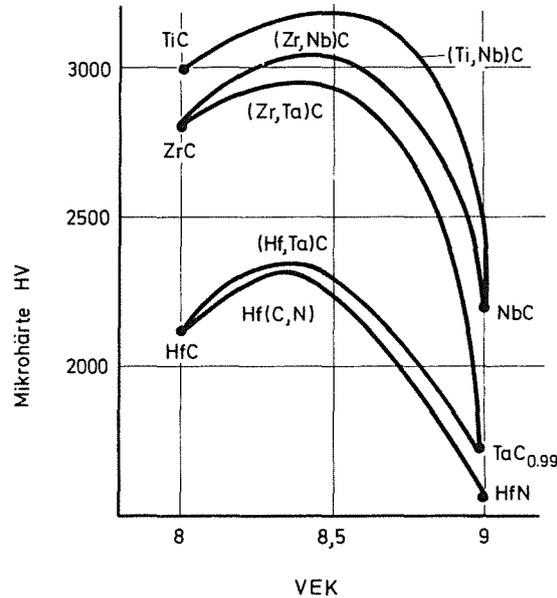


Abb. 6: Härteverlauf bei ternären Mischcarbiden von Übergangsmetallen der 4. und 5. Elementgruppe /16,178/.

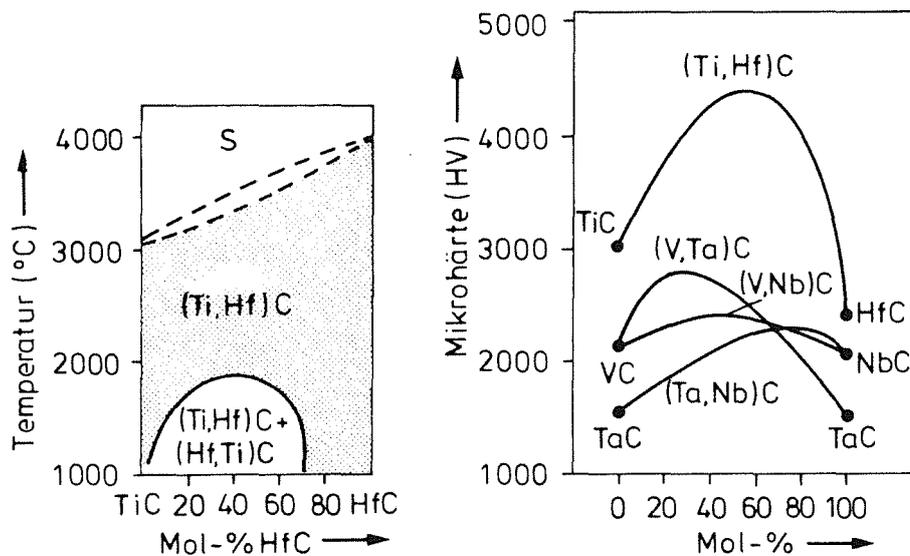


Abb. 7: Phasenbeziehung und Härteverlauf bei ternären Mischcarbiden von Übergangsmetallen der gleichen Gruppe des Periodensystemes /16/.

Diese Möglichkeiten zur Optimierung der Eigenschaften in kompakten Hartstoffmaterialien wurden bereits in gewissem Umfang in dünnen Hartstoffschichten realisiert, wie beispielhaft aus **Abb. 8** zu entnehmen ist. Bei diesen einphasigen Hartstoff – Mischschichten liegen thermodynamisch stabile Schichtstrukturen vor, da die Gitterkonstanten linear von der Schichtzusammensetzung abhängen (Vegard'sche Gerade). Ähnliche Ergebnisse wurden auch in den Systemen (Ti,Zr)N; (Ti,Cr)N; (Ti,V)N und (Ti,Nb)N gefunden /18 – 21/. Darüber hinaus sind in der Gruppe der mehrkomponentigen metallischen Hartstoff – Mischschichten auch noch Mischcarbidschichten /22, 23/, wie z.B. (Ti,V)C oder (Ti,Zr)C und natürlich auch Carbonitridschichten /7, 24 – 29/ zu erwähnen. Letztere kommen als Schutzschichten in Form von Ti(C,N) seit längerem industriell zur Anwendung (z.B. als dekorative Schichten oder als Beschichtungswerkstoff für Wendeschneidplatten und Umformwerkzeuge /30 – 32/).

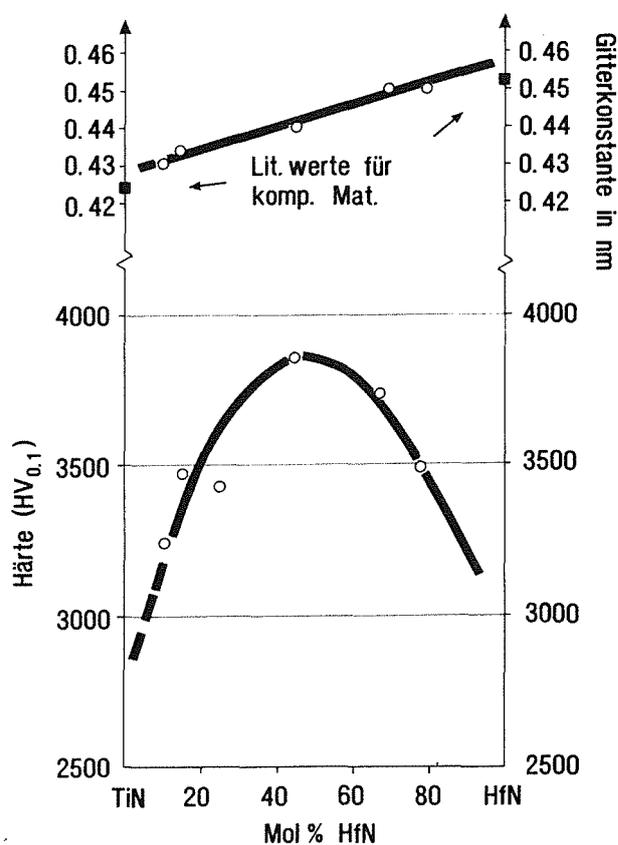


Abb. 8: Gitterkonstante und Mikrohärtigkeit in ternären (Ti,Hf)N – Schichten (Herstellung durch reaktive Kathodenzerstäubung) /17/.

b) Gradientenschichten

Schichten, die so aufgebaut sind, daß sich die Elementzusammensetzungen in der Schichttiefe kontinuierlich ändern, bezeichnet man als Gradientenschichten. Der Grundgedanke liegt hier darin, auf dem Substrat zunächst (in Anlehnung an **Abb. 3**) eine gut haftende Hartstoffschicht aufzubringen, die dann homogen in eine stabile Außenschicht mit geringer Reaktionsneigung übergeht.

Ein Beispiel hierfür ist die Gradientenschicht WC (innen) – TiC – TiN (außen). Gemäß **Abb. 2** besitzt WC mit W als Element der 6. Gruppe des Periodensystemes (im Vergleich zu TiC und TiN mit Ti aus der 4. Gruppe) den größten metallischen Bindungsanteil und damit auch das beste Haftvermögen auf metallischen Substraten. TiC (mit dem stärksten Anteil an kovalenter Bindung) besitzt wiederum gegenüber WC eine höhere Raumtemperaturhärte, niedrigere Zähigkeit, höhere Stabilität, schlechteres Benetzungsverhalten gegenüber Metallen der Eisen-Gruppe und niedrigere Löslichkeit in diesen Metallen /10/. Beim Übergang von TiC zu TiN nimmt dann gem. **Abb. 2** der heteropolare Bindungscharakter zu und damit auch die Reaktionsneigung (siehe **Abb. 3**) ab. Dieses Schichtsystem wurde in /33/ unter Benutzung eines PVD – Verfahrens (nichtreaktive Magnetronkathodenzerstäubung) bereits erfolgreich realisiert (**Abb. 9**).

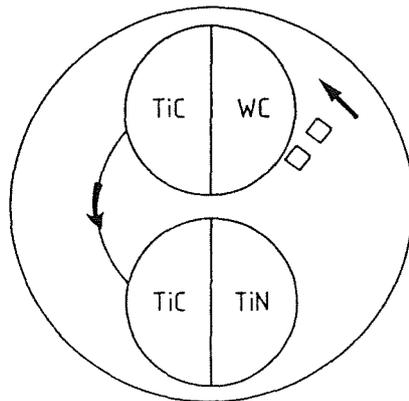


Abb. 9: Herstellung von WC – TiC – TiN Gradientenschichten (durch nichtreaktive Magnetronkathodenzerstäubung) /33/.

Mit Hilfe einer Drehtellersteuerung werden die Substrate kontinuierlich unter 2 geteilten Targets (mit unterschiedlichen Zusammensetzungen) vorbeibewegt. Die so erzeugte Gradientenschicht besitzt ein Tiefenprofil, wie es aus eigenen Untersuchungen in **Abb. 10** (mittels Augerelektronenspektroskopie) an einem Schräg-schliff dargestellt ist.

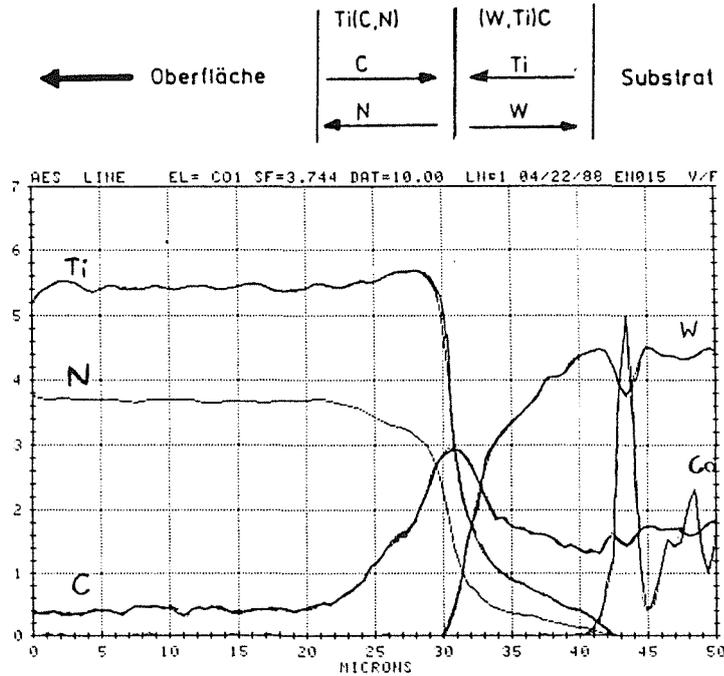


Abb. 10: AES – Linescan an einer WC – TiC – TiN Gradientenschicht.

Die Konzentrationsverläufe liegen in der Schichttiefe kontinuierlich vor. Der Anstieg der C – Konzentration von der Schicht/Substrat – Grenze bis zur Beendigung des Beschichtungsprozesses unter dem ersten Target liegt darin begründet, daß beim Sputtern von reinem WC kein stöchiometrisches Verhältnis zwischen W und C vorhanden ist, sondern vielmehr $WC_{0.7}$ abgeschieden wird, wohingegen TiC stöchiometrisch in Form von $TiC_{1.0}$ vorliegt. Die auftretenden Schwankungen der W –, C – und Co – Linien im Substrat resultieren daraus, daß den einzelnen Punktmessungen des Linescans (bei einer Lateralauflösung von ca. 200 nm) in jeweils unterschiedlichem Maße WC – bzw. Co – Meßbereiche zugrunde liegen.

Untersuchungen zum Anwendungsverhalten ergaben, daß für diese Schichtkonzeption (denkbar wären künftig auch andere Gradientenschichten wie z. B. VC – TiC – TiN oder WC – TiN – Al_2O_3) neue Einsatzbereiche erschlossen werden können. So wurde bei Drehuntersuchungen im unterbrochenen Schnitt an CK 45 festgestellt, daß WC – TiC – TiN Gradientenschichten auf Hartmetallen deutlich geringere Verschleißwerte aufweisen, als beispielsweise gängige beschichtete Wendschneidplatten, die im Handel erhältlich sind /33/.

c) Mehrlagenschichten

Die komplexen Anforderungen an Schichtmaterialien lassen sich, wie in Kapitel 1.1 bereits aufgezeigt wurde, bei Hartstoffen meist nicht mit einem Schichtwerkstoff erfüllen. Es liegt deshalb nahe, die für ein Einsatzprofil erforderlichen Eigenschaften mit Hilfe mehrerer Schichtmaterialien innerhalb einer Schicht zu realisieren, indem man verschiedenartige Schichten mit definierten Einzelschichtdicken (unter Beachtung einer fixen Gesamtschichtdicke) nacheinander aufbringt.

Einige gängige Beispiele sind bislang dreilagige Schichten auf Wendeschneidplatten [TiC/Ti(C,N)/TiN oder TiC/Al₂O₃/TiN], sowie diverse Varianten davon mit größerer Einzellagenzahl /34 – 36/. TiC sollte dabei als innerste Lage verwendet werden, da dieser Hartstoff ein relativ gutes Haftvermögen auf metallischen Substraten besitzt (siehe auch **Abb. 4**); TiN als äußerste Schichtlage aufgrund der geringen Wechselwirkung mit dem Werkstück (z. B. während des Zerspanungsprozesses). Zwischenschichten aus Ti(C,N) oder Al₂O₃ dienen einer zusätzlichen Verbesserung des Verschleißwiderstandes /31,37/. So wird beispielsweise durch Anwesenheit von Al₂O₃ in der Schicht der Freiflächenverschleiß beim Zerspanen von Eisengußwerkstoffen deutlich verringert (siehe auch Kapitel 4.3.1).

Für gewisse Anwendungsbereiche, wie z.B. beim Fräsen, ist neben einer hohen Härte auch eine entsprechend gute Zähigkeit in einem Beschichtungsmaterial erforderlich. Mit Hilfe von Viellagenschichten konnte diesen Anforderungen mit bestimmten Schichtsystemen bereits Rechnung getragen werden. Hierbei wurde festgestellt, daß in Anlehnung an kompakte Keramiken, wo durch eine feinkörniges, mehrphasiges Gefüge mit hoher Zahl an Phasengrenzen eine Zähigkeitssteigerung erreicht wird (siehe auch Kapitel 2.1), durch Einbringung einer definierten Anzahl von Phasengrenzen in Hartstoffschichten ein ähnliches Verhalten erzeugt werden kann /38/. Mit der PVD – Technik (wie z.B. die Magnetronkathodenzerstäubung) wurden durch Bewegung der Substrate unter zwei verschiedenartigen Targets sequentielle Schichten mit unterschiedlicher Anzahl an Einzellagen hergestellt (siehe **Abb. 11**). Die Phasengrenzen dieser zweikomponentigen Viellagenschichten liegen dabei lateral zur Substratoberfläche vor. Die Abscheidung solcher Schichten kann sowohl ohne /39/ als auch mit elektrischer Substratvorspannung (= Bias) erfolgen /40/.

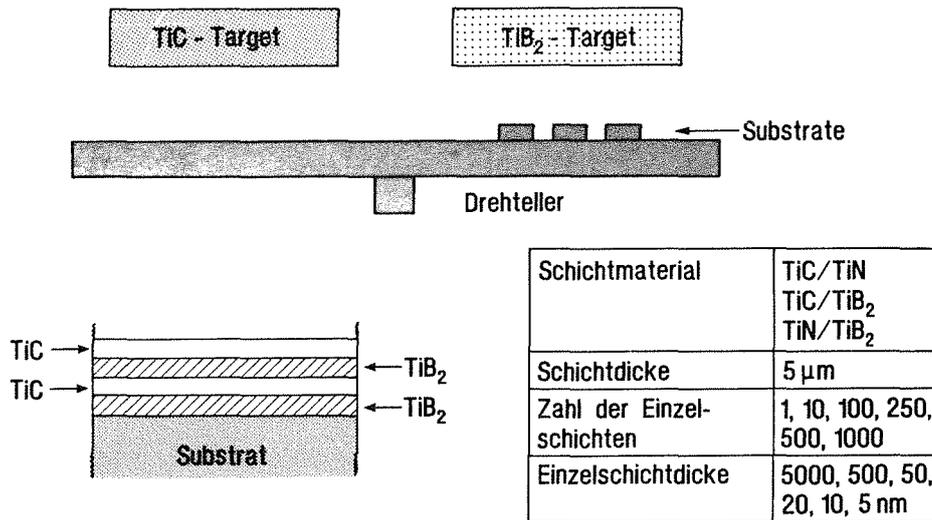


Abb. 11: Herstellung von verschiedenartigen Mehrlagenschichten (durch nichtreaktive Magnetronkathodenerstäubung) /40/.

Untersuchungen zur Reißfähigkeit und Härte /39,40/ ergaben Optimalwerte bei 100 (ohne Bias) und bei 500 Einzellagen (mit Bias); entsprechend hierzu liegen auch die beiden Minima im Freiflächenverschleiß beim Drehen von Stahl (CK 45) im kontinuierlichen Schnitt (Bzgl. des günstigen Verschleißverhaltens von se-

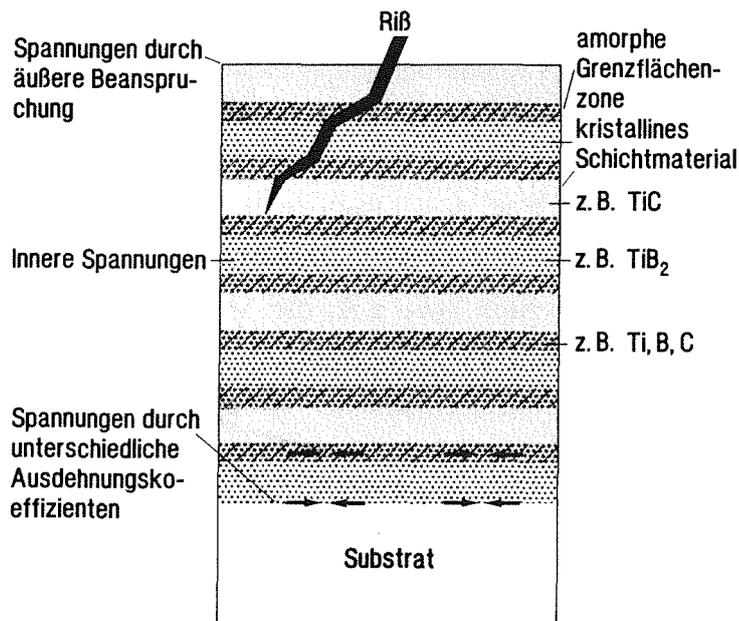


Abb. 12: Modellvorstellung zur Reißablenkung in sequentiellen Schichten /11/.

quentiellen Schichten im Vergleich zu handelsüblichen, beschichteten Wendschneidplatten sei auf /38/ verwiesen.). Die Diskrepanz in der Lagenzahl für optimale Werte ist auf die unterschiedliche Konstitution der lateralen Phasengrenzen und die Aufwachstexturen innerhalb der Einzellagen zurückzuführen /168/. Die Bereiche um die lateralen Phasengrenzen bewirken eine Reißablenkung und damit eine Energiedissipation innerhalb der Schicht. Auf diese Weise kann die Schicht weniger beschädigt werden als bei einem geradlinig verlaufenden Reiß. Mit Hilfe von Augeruntersuchungen an Scratchspuren /38/ wurde hierfür ein Modell zur Reißablenkung in sequentiellen Schichten erstellt (siehe **Abb. 12**).

d) Metastabile Schichten

In der Literatur werden als metastabil diejenigen Schichtstrukturen bezeichnet, welche sich thermodynamisch nicht im Gleichgewicht befinden und deshalb im Gleichgewichtsphasendiagramm des entsprechenden kompakten Systemes nicht existieren.

Bei PVD – Verfahren werden Abschreckraten von etwa 10^{13} K/sec bei Kondensation der Atome aus der Gasphase erreicht. Da die Substrattemperatur meist sehr niedrig ist ($< 500^{\circ}\text{C}$), können auf diese Weise metastabile Strukturen erzeugt bzw. eingefroren werden. Während der Abscheidung aus der Gasphase sind die Atome bestrebt, durch Zurücklegen von Diffusionswegen den Gleichgewichtszustand mit der niedrigsten freien Energie zu erreichen. Die Erzielung bestimmter Schichtstrukturen bedarf gewisser Atombeweglichkeiten, welche wiederum von den material – und beschichtungsspezifischen Parametern abhängen. Zur Herstellung einer amorphen metastabilen Struktur wird beispielsweise kein bzw. ein geringer Diffusionsweg benötigt, wohingegen für die Bildung einer z.B. mehrphasigen kristallinen Mischung eine höhere Atombeweglichkeit erforderlich ist (Die Zahlenfolge in **Abb. 13** entspricht dabei dem erwarteten Reaktionsablauf nach der Kondensation der Atome bis zum mehrphasigen Gleichgewichtszustand). Eine mathematische Abschätzung unter realistischen Beschichtungsbedingungen /41/ zeigt, daß bei der PVD – Hartstoffabscheidung mit Substrattemperaturen unterhalb etwa 500°C meist nur ein Reaktionsablauf bis zur ungeordneten kristallinen Phase möglich ist. Diese Schichtstruktur ist metastabil und behält ihre Konstitution, Eigenschaften sowie ihr günstiges Anwendungsverhalten bis ca. 1000°C bei, was anhand des Systemes Ti–Al–N nachgewiesen werden konnte /42,43/.

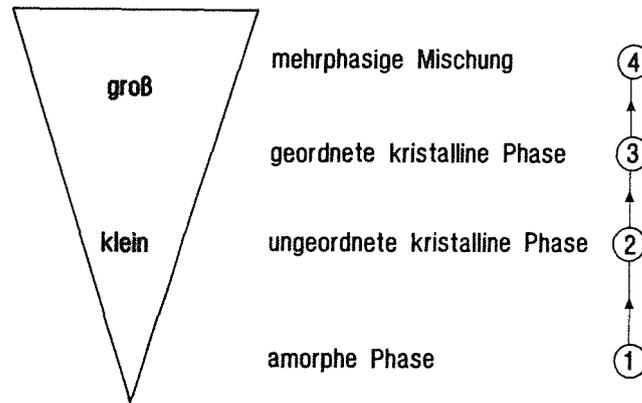


Abb. 13: Erforderliche Atombeweglichkeit für bestimmte Schichtstrukturen bei verschiedenartigen, homogen durchmischten kondensierten Atomen /41/.

Im PVD – Diagramm (welches aus experimentellen Befunden und thermodynamischen Rechnungen abgeschätzt wird) sind in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur die auftretenden Phasenfelder für die Systeme TiN, ZrN, HfN – AlN schematisch wiedergegeben (Abb. 14). Im Vergleich zu einem Gleichgewichtsphasendiagramm (Abb. 15) lässt sich ein PVD – Diagramm quantitativ nur sehr schwer darstellen, da zum einen Material – und Beschichtungsparameter, wie z. B. Kinetik der abgestäubten Atome, Reaktionsgasdruck, Biasspannung oder Substratpositionierung die Begrenzung der Phasenfelder beeinflussen und zum anderen der

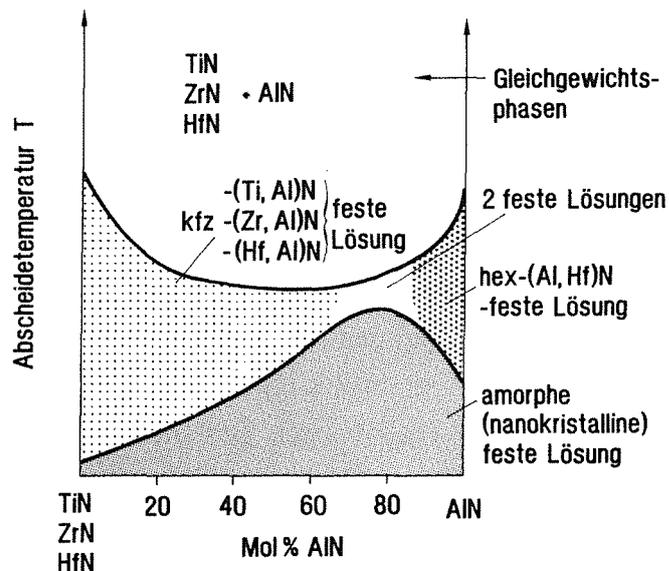


Abb. 14: PVD – Diagramm für die Systeme TiN – AlN, ZrN – AlN und HfN – AlN /44/.

Übergang von der amorphen Phase über die ungeordnete kristalline Phase bis hin zur mehrphasigen kristallinen Mischung fließend ist. Ein Vergleich der auftretenden Phasen im Schichtsystem Ti–Al–N (Abb. 14) mit den Phasen im kompakten Material (Abb. 15) zeigt hier deutlich, daß durch die PVD – Prozeßtechnik eine Synthetisierung neuer Strukturen möglich wird.

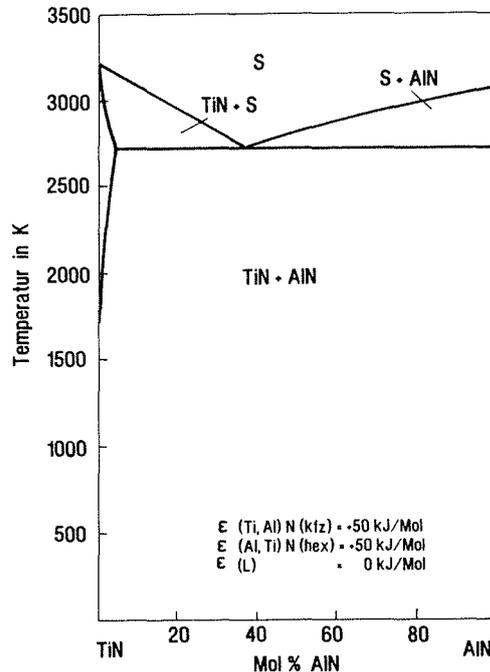


Abb. 15: Errechnetes Gleichgewichtsphasendiagramm auf dem Schnitt TiN – AlN im ternären System Ti–Al–N /44/.

Metastabile Schichtmaterialien lassen sich mit Hilfe der PVD – Gasphasenabscheidung aus unterschiedlichen Hartstoffgruppen herstellen. Bislang wurden vorwiegend metastabile feste Lösungen (mit entsprechenden molaren Zusammensetzungen) untersucht, die auf einer Kombination aus metallischen und kovalenten Hartstoffsystemen beruhen (im Gleichgewichtszustand: eutektische Systeme mit geringen Randlöslichkeiten). Beispiele hierfür sind ternäre metastabile Schichtsysteme aus (Ti,Al)N; (Zr,Al)N; (Hf,Al)N; (Cr,Al)N; (Ti,Si)C; sowie die quaternären Systeme (Ti,Al,V)N und (Ti,Al,Zr)N /45 – 51, 58/. In den Eigenschaften und im Anwendungsverhalten besitzen diese Schichten eine hohe Härte und eine gute Oxidationsbeständigkeit (bis ca. 800°C), niedrige Reibungswerte sowie verbesserte Standzeiten bei der spanenden Bearbeitung gegenüber z.B. TiN – oder TiC – Beschichtungen /52 – 54, 58/.

Kombinationen aus z.B. zwei metallischen Hartstoffen, welche im Gleichgewichtsphasendiagramm ein Eutektikum besitzen (z.B. TiC – TiB₂), können ebenfalls metastabil (z.B. in einer metastabil homogenen oder amorphen Mischphase) hergestellt werden /55/. Hier sei jedoch auf Kapitel 4 verwiesen. An dieser Stelle muß noch ergänzend angemerkt werden, daß sich mit der PVD – Gasphasenabscheidung (aufgrund der material – und beschichtungsspezifischen Parameter) wahrscheinlich beliebige Schichtmaterialien metastabil herstellen lassen, wie dies für TiN; TaN; TaC /56/; Si₃N₄ /57/ und TiB₂ (siehe Kapitel 4) in jüngsten Beiträgen festgestellt wurde. Die Herstellung metastabiler Materialien kann auf verschiedenen Wegen erfolgen (Diffusion, Abschrecken aus der Schmelze, Abschrecken aus der Gasphase /13/); zur Synthetisierung von keramischen Schichten eignet sich jedoch nur die hier dargestellte Verfahrensrichtung der Abschreckung aus der Gasphase.

e) Mehrphasige Schichten

Der Grundgedanke dieser Konzeption ist es, Schichten mit (thermodynamisch stabilen) mehrphasigen Strukturen zu erzeugen, welche durch ihre Konstitution und die dabei auftretenden Phasengrenzen eine Verbesserung in den Eigenschaften und im Anwendungsverhalten ermöglichen.

Die Idee basiert auf den kompakten Materialien. Hier finden sich viele Beispiele, wo durch mehrphasige (bindemetallfreie) Hartstoffe Verbesserungen in den Eigenschaften und im Anwendungsverhalten erzielt werden. So weisen z.B. kompakte Hartstoffkombinationen aus Al₂O₃ – ZrO₂, Al₂O₃ – TiC, Si₃N₄ – TiC oder TiC – TiB₂ ein hervorragendes Verschleißverhalten beim Drehen und Fräsen auf /60 – 62/, was insbesondere im letzten Beispiel nachgewiesenermaßen auf den besonders günstigen Phasengrenzflächen beruht (siehe auch Kapitel 2.1).

In **Abb. 16a,b** ist für das System Ti–B–C sowohl das Gleichgewichtsphasendiagramm als auch das PVD – Diagramm dargestellt (Letzteres Diagramm wurde ebenso wie in **Abb. 14** aus thermodynamischen Rechnungen und vorläufigen, experimentellen Befunden abgeschätzt.). Hieraus ist zu erkennen, daß ein mehrphasiger Strukturzustand bei Schichten sowohl metastabil als auch thermodynamisch

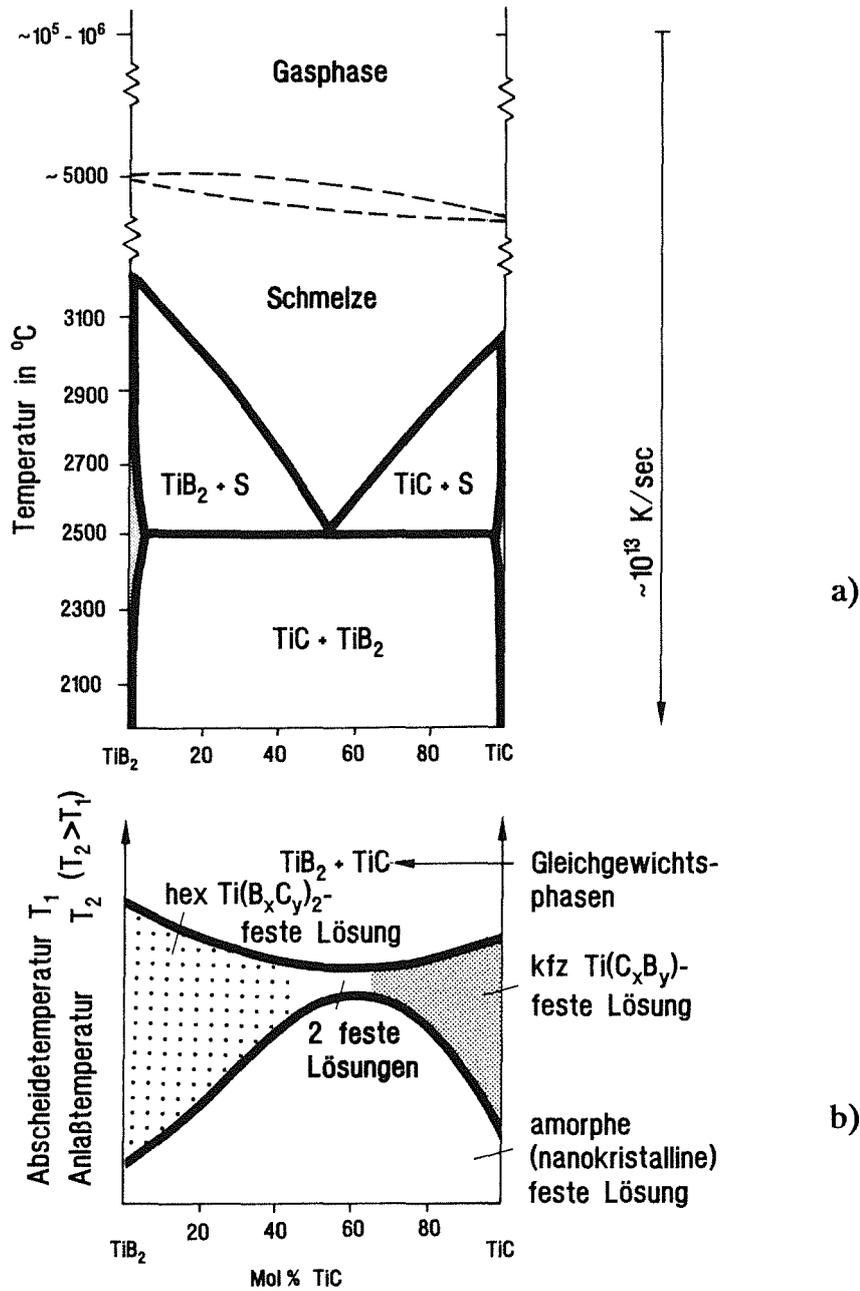


Abb. 16: a) Gleichgewichtsphasendiagramm und
b) PVD – Diagramm
im System Ti–B–C /63/.

stabil sein kann. Eine theoretische Unterteilung des mehrphasigen Strukturzustandes in 3 verschiedene Strukturstadien wäre (in Anlehnung an Abb. 16b) wie folgt denkbar:

- Mehrphasige Kristallitmischungen, die in einer amorphen Matrix als Dispersionen vorliegen. Die Kristallitgrößen in diesen Dispersionen können verschieden sein. Diese Schichtstruktur liegt nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. es besteht ein metastabiler Zustand. Im PVD – Diagramm (Abb. 16b) würde dies einem Bereich (mit molarer Zusammensetzung) entsprechen, der in der Nähe des Maximums der amorphen Begrenzungslinie liegt.
- Mehrphasige metastabile Kristallitmischungen in Fernanordnung oder auch Grenzflächendispersionen in einer kristallinen metastabilen Matrix. Der Bereich in Abb. 16b könnte für diesen Fall in der Nähe des Maximums der amorphen Begrenzungslinie beginnen und um die Begrenzungslinie für das Phasengleichgewichtsfeld enden.
- Mehrphasige Kristallitmischungen, welche sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Diese Struktur umfaßt in Abb. 16b den gesamten Phasengleichgewichtsbereich (was die molare Zusammensetzung angeht). Dieser Fall entspricht der ursprünglichen Idee der Konzeption mehrphasiger Schichten, wo von einer Realisierung des positiven Einflusses von Phasengrenzen nicht nur in kompakten Werkstoffen, sondern auch in dünnen Hartstoffschichten ausgegangen wird.

1.3 Aufgabenstellung

In Anlehnung an kompakte TiC/TiB₂ – Hartstoffe, wo günstige Phasengrenzflächen eine Verbesserung in den Eigenschaften und im Anwendungsverhalten bewirken, sollen mehrphasige Schichten [Konzeption gemäß Kapitel 1.2 (Buchstabe e)] aus TiC und TiB₂ mit Hilfe der nichtreaktiven Magnetronkathodenzerstäubung hergestellt und untersucht werden. Als Targets sollen dafür heißgepreßte Scheiben ($\phi = 75$ mm) mit verschiedenartigen Molverhältnissen aus TiC und TiB₂ Verwendung finden.

In einem ersten Schritt sind die verfahrenstechnischen Varianten

- direkte Beschichtung,
- Beschichtung mit integrierter Wärmebehandlung,
- Beschichtung mit nachträglicher Wärmebehandlung

zur Herstellung mehrphasiger TiC/TiB₂ – Schichtstrukturen durchzuführen. In einem nachfolgenden Schritt sollen diese Schichten dann bzgl. ihrer Schichtkonsti-

tution mittels festkörperphysikalischer Verfahren charakterisiert werden. Weitere Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften und des Anwendungsverhaltens sollen im Schichtsystem Ti–C–B zeigen, inwieweit zweiphasig metastabile Schichtstrukturen oder zweiphasige Schichtstrukturen, welche sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, Verbesserung in den Eigenschaften und im Anwendungsverhalten bewirken (Die Frage nach dem Einfluß der inneren Grenzflächen ist hierbei zu berücksichtigen.). Darüber hinaus sind möglicherweise auftretende Zusammenhänge zwischen Schichtaufbau, Eigenschaften und Anwendungsverhalten aufzuzeigen und zu interpretieren. Abschließend ist ein Vergleich durchzuführen, aus dem die Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede zum Einfluß von inneren Grenzflächen in mehrphasigen TiC/TiB₂ – Schichten und kompakten TiC/TiB₂ – Materialien hervorgehen.

2. Bisherige Arbeiten

2.1 Kompakte TiC/TiB₂ – Werkstoffe

Die meisten hochverschleißfesten Werkstoffe sind Verbundwerkstoffe aus einer Hartstoffphase (mit hoher Härte) und einer Metallphase (mit hoher Zähigkeit). Da die Bindemetallphase oftmals für die Eigenschaftsverschlechterung bei höheren Temperaturen verantwortlich ist und damit auch die Anwendungsmöglichkeiten beschränkt, werden in diesem Zusammenhang alternative Werkstoffe ohne Bindemetallphase hergestellt. Beispiele hierfür sind Schneidkeramiken aus z.B. Al₂O₃/TiC oder Al₂O₃/ZrO₂, bei denen jedoch andere Nachteile in Kauf genommen werden müssen (schwierige Herstellung dichter Körper, geringere Zähigkeit). Bindemetallfreie mehrphasige Werkstoffe aus rein metallischen Hartstoffen (Carbide, Boride, Nitride der Übergangsmetalle) bieten wiederum die Möglichkeit, sowohl die Zähigkeit bei geringfügig niedrigerer Härte (siehe Abb. 3) als auch die Herstellbarkeit dichter Werkstoffe (im Vergleich zu kovalenten und ionischen Hartstoffen) zu verbessern.

Eine mögliche Kombination aus zwei metallischen Hartstoffen ist TiC/TiB₂. Die günstigen Eigenschaften dieser Hartstofflegierung wurden bereits in den fünfziger Jahren erkannt und patentiert /66/. Damals wurde festgestellt, daß diese Legierung sich für Schneidplatten in der Zerspanungstechnik, für die verschiedensten Arten von Verschleißteilen (Ziehsteine, Sandstrahldüsen, Warmpreßmatrizen, Ventil – und Düsenelemente) und auch als Verdampferelemente gut bewährt.

Der Konzentrationsschnitt Titancarbid – Titandiborid im ternären System Ti–B–C ist, wie Abb. 17 verdeutlicht, eutektisch mit äußerst geringen Randlöslichkeiten (unter 3 mol% bei stöchiometrischem TiC_{1.0}). Die eutektische Temperatur liegt bei etwa 80 % der Schmelztemperaturen der Randverbindungen und die eutektische Zusammensetzung nahe der äquimolaren. TiC besitzt einen sehr breiten Existenzbereich. Mit abnehmender Stöchiometrie des TiC_{1-x} sinkt die eutektische Temperatur, während hingegen die Löslichkeit von TiB₂ in TiC_{1-x} um das Doppelte zunimmt /68/.

Die Herstellung von kompakten TiC/TiB₂ – Materialien erfolgt hauptsächlich durch eine der in Abb. 18 aufgeführten Möglichkeiten. Die Sinterung kann dabei sowohl unter Hochvakuum als auch in Inertgasatmosphäre stattfinden. Mischungen aus TiC und TiB₂ nahe der eutektischen Zusammensetzung sintern wesentlich

besser als ihre Einzelkomponenten, was sich anhand von Dilatometerkurven nachweisen läßt. Das eutektische Gefüge besitzt viele regelmäßige Körner, die wesentlich feinkörniger sind, als die von Proben aus den Randverbindungen /62,69,70/.

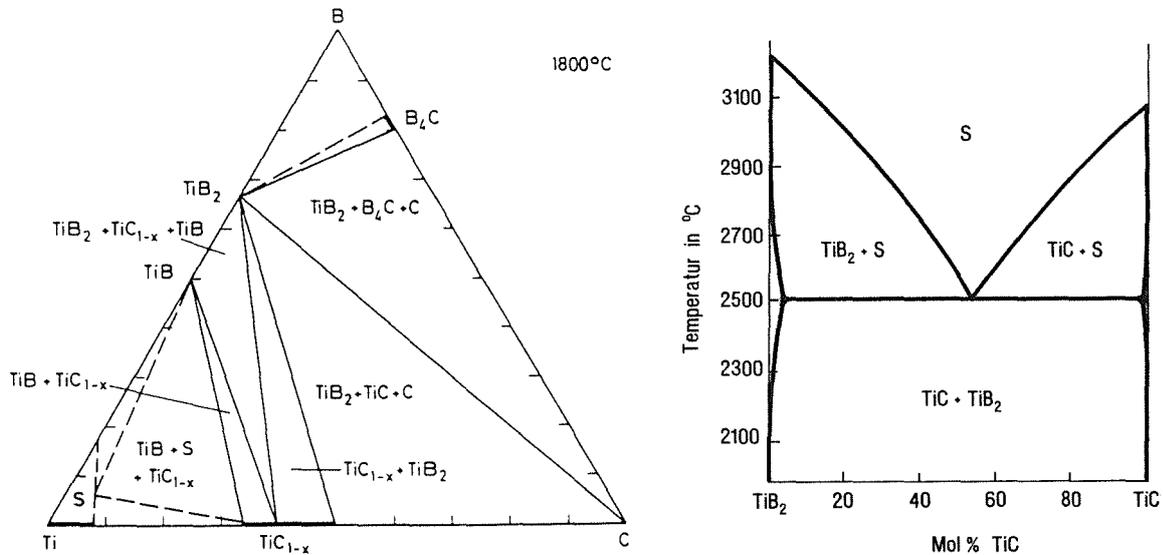


Abb. 17: Phasenbeziehung im ternären System Ti–B–C und Konzentrationsschnitt TiC – TiB₂ /67/.

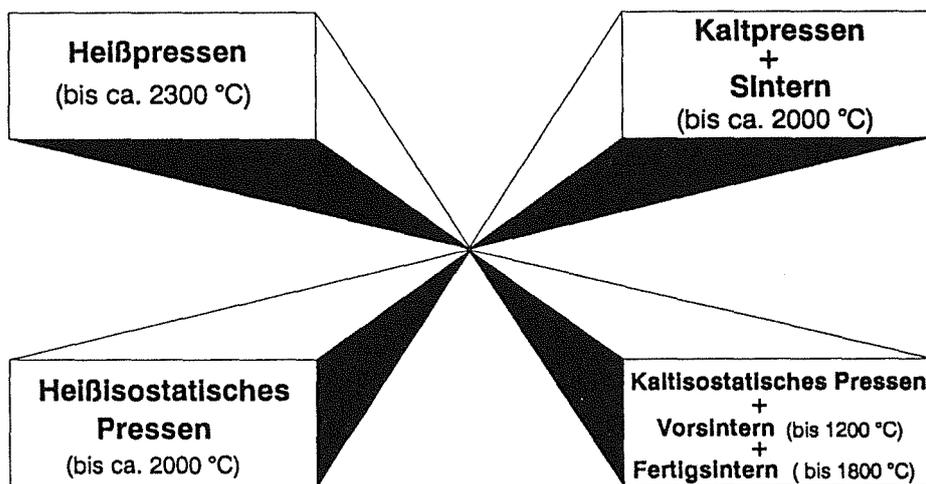


Abb. 18: Herstellungsarten von kompakten TiC/TiB₂ – Werkstoffen.

Im System Ti–B–C können die Werte für bestimmte Eigenschaften stärker oder weniger stark differieren. Beispielsweise nimmt der elektrische Widerstand von TiC ($64 \mu\Omega\text{cm}$) über TiC/TiB₂ – 50/50 mol % ($21,1 \mu\Omega\text{cm}$) zu TiB₂ ($13,1 \mu\Omega\text{cm}$) deutlich ab /71/, während hingegen der thermische Ausdehnungskoeffizient mit $8,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (im Bereich 273 – 1073 K) in etwa konstant bleibt.

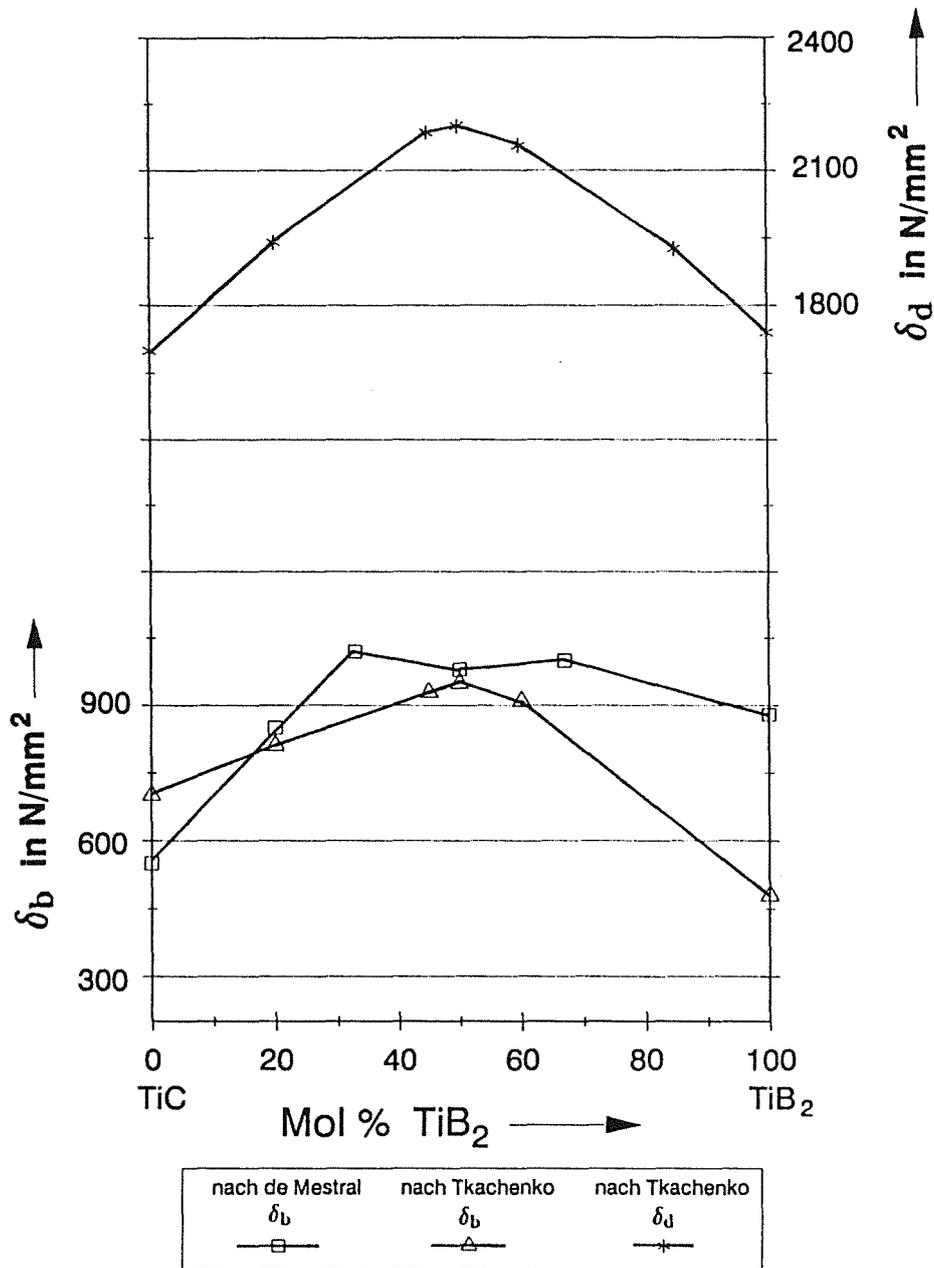


Abb. 19: Biegefestigkeit δ_b nach de Mestral /71/ und Tkachenko /72/, sowie Druckfestigkeit δ_d nach Tkachenko /72/ in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung im System TiC/TiB₂.

Angaben aus der Literatur /71,72/ zur Biegefestigkeit (δ_b) und Druckfestigkeit (δ_d) ergaben Maxima für Proben nahe der eutektischen Zusammensetzung (siehe Abb. 19). Nach /71/ liegt die Erklärung hierfür darin, daß sich starke Bindungen zwischen den TiC und TiB₂ – Körnern ausbilden.

Der Verlauf der Bruchzähigkeit K_{1c} (in Abb. 20), welcher an Biegeproben ermittelt wurde, deutet sowohl bei de Mestral /71/ als auch bei Holleck (K_{1c} bei Raumtemperatur und 1000°C , /67/) auf Maxima hin, welche in der Lage in etwa mit denen aus Abb. 19 korrespondieren.

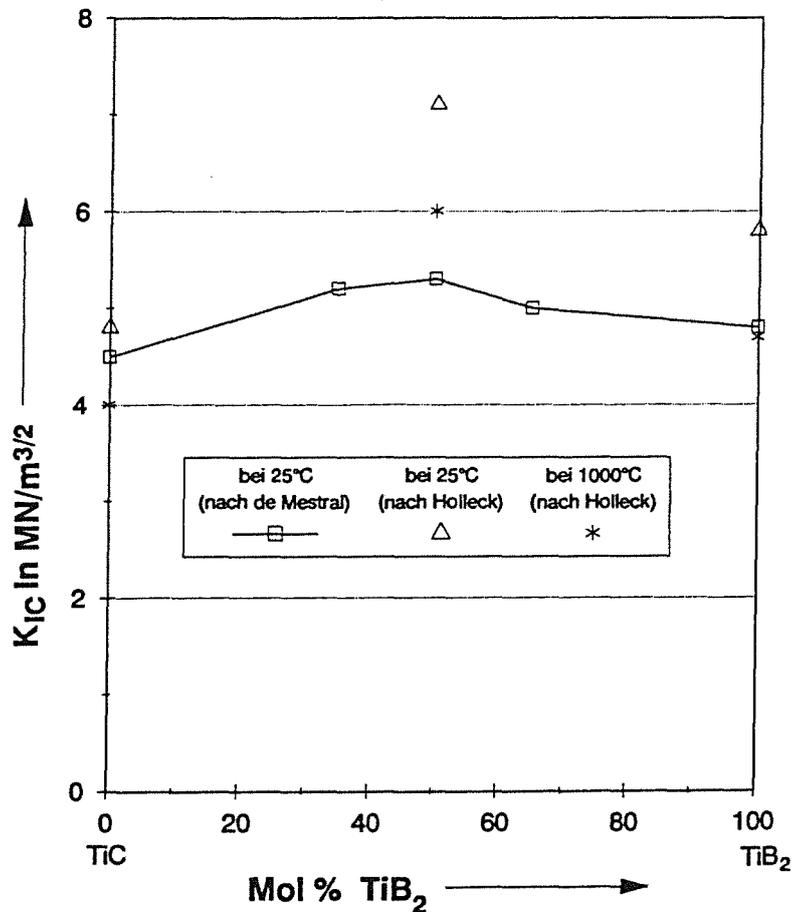


Abb. 20: Bruchzähigkeit K_{1c} nach de Mestral /71/ und Holleck /67/ in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung und der Temperatur im System TiC/TiB₂.

Der Grund für das günstige Zähigkeitsverhalten der eutektischen Zusammensetzung (Auftreten von Maxima in Abb. 20) sehen die Autoren (Tkachenko, de Mestral und Holleck) in dem Mechanismus der Rißverzweigung und der damit verbundenen Dissipation an Rißenergie. Tkachenko /72,73/ hat durch metallographische Untersuchungen an Bruchstrukturen festgestellt, daß bei einphasigen Proben aus den Randverbindungen (im System TiC – TiB₂ oder TiN – TiB₂) die Rißausbreitung transkristallin verläuft, während sie hingegen bei den zweiphasigen Proben (innerhalb des quasibinären Systemes) interkristallin, d. h. entlang

der Korn – bzw. Phasengrenzen stattfindet. Ein sich windender oder aufspaltender Riß verliert im Vergleich zu einem geradlinig verlaufenden Riß mehr Energie an der Rifront, so daß ein Bauteil bei interkristallinem Bruch weniger geschädigt wird.

Untersuchungen zur Raumtemperaturhärte bzw. Warmhärte an TiC/ TiB₂ – Proben (welche kalt gepreßt und nachträglich gesintert wurden) ergaben, daß bei Raumtemperatur (siehe Abb. 21) die höchsten Härtewerte für Proben aus den Randbereichen vorliegen /74/.

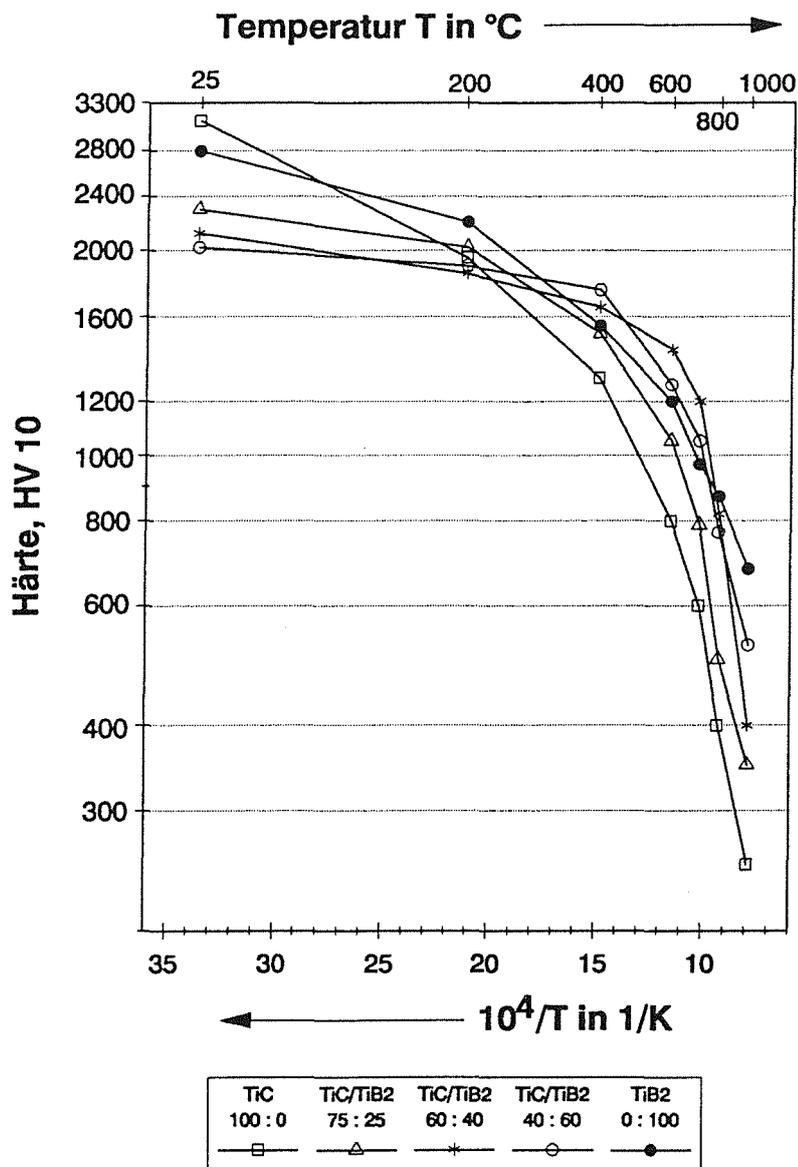


Abb. 21: Warmhärte nach Tkachenko /74/ in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung im System TiC – TiB₂.

Im Temperaturbereich zwischen 400°C und 800°C besitzen die Proben aus dem eutektischen Bereich die höchsten Härtewerte (Anm.: Im System ZrC – ZrB₂ liegen ähnliche Tendenzen vor /72/.). Eine Erklärung hierfür wird von Tkachenko /74/ gegeben: Die Härte der feindispersen, eutektischen Proben wird bei höheren Temperaturen durch die relativ hohe Festigkeit der Phasengrenzen bestimmt, so daß der Prozeß der plastischen Deformation des verdrängten Werkstoffvolumens (durch den eindringenden Prüfkörper) erschwert wird. Die reinen Substanzen weisen in diesem Temperaturbereich deutlich geringere Härtewerte auf, was z.B. bei TiC auf eine Änderung der Gleitsysteme und eine Reduzierung der kovalenten Bindungsanteile zurückgeführt werden kann /75 – 77/. In Bezug auf die Raumtemperaturhärte wurde weiterhin festgestellt, daß mit abnehmender Stöchiometrie des TiC_{1-x} (siehe auch Abb. 17) die Härtewerte für die entsprechenden zweiphasigen Zusammensetzungen im System TiC_{1-x} / TiB₂ ebenfalls abnehmen /68/. Inwieweit dies einen Einfluß auf die Härte bei höheren Temperaturen hat, konnte aus der Literatur nicht entnommen werden; es existieren lediglich Daten in der Literatur /76/ über die Warmhärte von einphasigem, unterstöchiometrischem TiC_{1-x}, wo mit abnehmender Stöchiometrie auch geringere Warmhärtewerte gefunden wurden.

Reibungs – und Verschleißuntersuchungen in Luft an TiC/TiB₂ – Materialien waren in der Literatur nur bei Enomoto et al /78/ zu finden, wo mit Hilfe eines Modell – Verschleißprüfsystemes (Klötzchen/ Walze) die Versuche an Ti(C,N)/ TiB₂ – Proben (72/28 – bzw. 43/57 mol %) durchgeführt wurden. Als Gegenkörper wurde ein gehärteter Stahl verwendet; die Experimente fanden bei Raumtemperatur mit und ohne Schmiermittel statt, bei höheren Temperaturen jedoch ohne Schmiermittel. Dabei stellte sich heraus, daß die Reduzierung der Reibungs – und Verschleißwerte bei TiC/ TiB₂ – Materialien mit der Oxidation von TiB₂ (ab ca. 700°C) und der Bildung von TiO₂ zusammenhängen muß. Das freie Bor dürfte sich dabei mit dem Sauerstoff verbinden und könnte somit in Form von B₂O₃ als Schmierstoff auf der Oberfläche wirksam werden.

Verschleißuntersuchungen beim Drehen von Stahl (CK 45) im kontinuierlichen Schnitt zeigen deutlich (Abb. 22), daß die nahe der eutektischen Zusammensetzung liegenden TiC/ TiB₂ – Proben den geringsten Freiflächenverschleiß aufweisen. Das Verschleißverhalten ist unter den gewählten Versuchsbedingungen besser als jenes kommerzieller Schneidkeramiken. Zusätze an kovalenten (SiC, Si₃N₄) und/oder heteropolaren Hartstoffphasen (Al₂O₃) verschlechtern die Ver-

schleißwerte jedoch merklich /62/. Letzteres deutet darauf hin, daß der Ausbildung und Menge an Phasengrenzflächen eine entscheidende Bedeutung für das Verschleißverhalten beim Drehen mit mehrphasigen Werkstoffen auf der Basis rein metallischer Hartstoffe (TiC und TiB_2) zukommt.

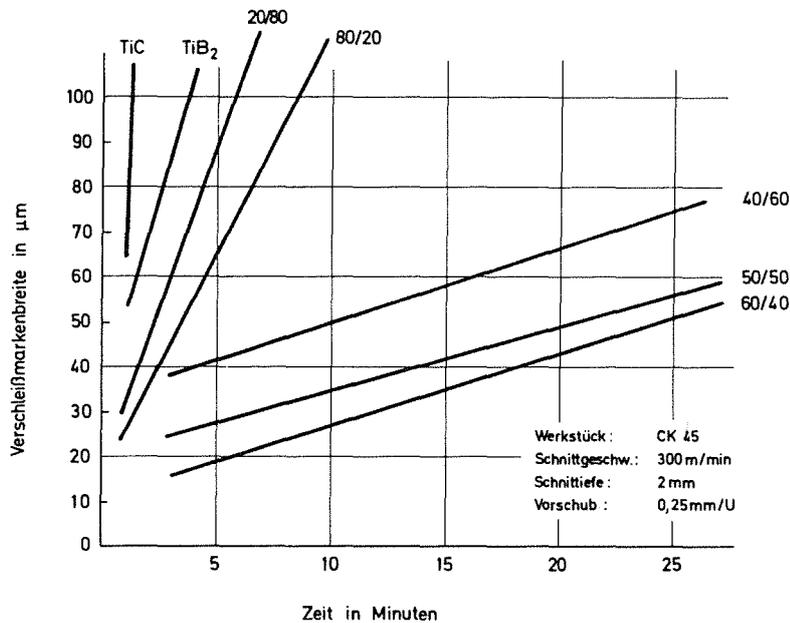


Abb. 22: Verschleißverhalten beim Drehen von TiC/TiB_2 – Schneidwerkstoffen in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung /62/.

In **Abb. 23** sind die Gitterstrukturen von TiC und TiB_2 dargestellt. Die dichtest gepackten Netzebenen sind für TiC die $\{111\}$ – Ebenen und für TiB_2 die $\{001\}$ – Ebenen. Ein Vergleich der Atomlagen dieser dichtest gepackten Netzebenen ergibt eine fast identische, hexagonale Anordnung des Titans, wobei der Unterschied der Atomabstände gering ist. Dreht man beide Kristallstrukturen so, daß die Ebenen parallel zueinander liegen, ergibt sich senkrecht zur Phasengrenzfläche eine Anordnung der Atome gemäß **Abb. 24**. Dabei muß jedoch die Oberfläche so orientiert werden, daß bestimmte Kristallrichtungen der Kristallflächen von TiC mit denen von TiB_2 übereinstimmen, damit sich eine kohärente Grenzfläche ausbilden kann.

Als Auswahlkriterium für die Kohärenz von Phasengrenzen kann die Vergleichbarkeit der Periodizitäten innerhalb der verschiedenen Netzebenen, also die Ti/Ti – Abstände und deren Winkellagen untereinander herangezogen werden /79/. In

Abb. 25 sind die berechneten Kohärenzmöglichkeiten zwischen verschiedenen TiC – und TiB₂ – Ebenen wiedergegeben. Die besten Kohärenzen liegen zwischen Ebenen vor, bei denen zum einen hohe Packungsdichten (hohe Anzahl von Atomen pro Fläche) bestehen und zum anderen die Differenzen für die Metallatomabstände auf den sich berührenden Flächen der beiden Phasen gering sind. Mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen (TEM) an Sinterproben konnte festgestellt werden, daß reale Grenzflächen den in Rechenmodellen bestimmten Grenzflächen (Abb. 25) sehr nahe kommen /80/. Dies läßt den Schluß zu, daß die Ausbildung von kohärenzgeeigneten Grenzflächen möglicherweise für die günstigen Eigenschaften von TiC/TiB₂ – Werkstoffen verantwortlich ist.

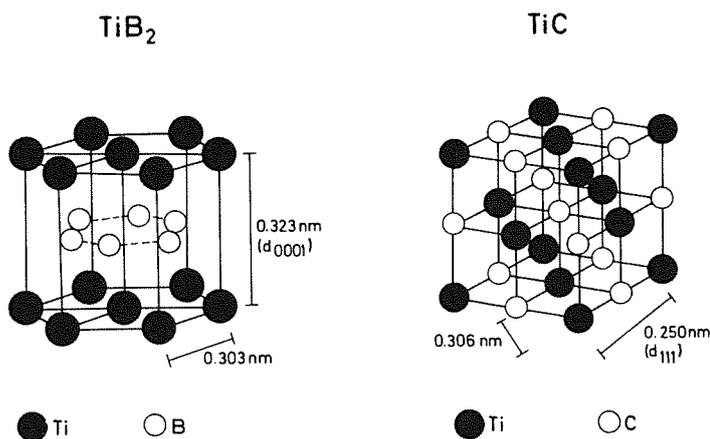


Abb. 23: Gitterstrukturen von TiB₂ und TiC.

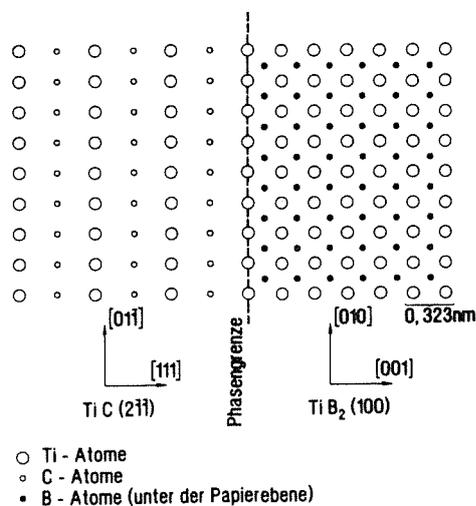


Abb. 24: Anordnung der Atome auf beiden Seiten der (111)TiC/(001)TiB₂ – Phasengrenze /67/.

Kohärenz- beziehung Nr.	Packungs- dichte in Relation zu TiB ₂ (001)	TiC			TiB ₂			Unterschied im Metallabstand in % für TiC/TiB ₂	
		Ebene	H	Richtung	Ebene	H	Richtung		
1	100	(111)	8	[01 - 1] [1 - 10]	(001)	2	[010] [100]	1,1	1,1
2	81,3	(100)	6	[011] [01 - 1]	(100)	6	[001] [010]	-1,1	5,4
3	46,9	(111)	8	[-110] [11 - 2]	(110)	6	[001] [1 - 10]	5,4	1,1
4	40,7	(100)	6	[011] [01 - 1]	(102)	12	[010] [21 - 1]	0,6	-1,1
5	31,6	(110)	12	[001] [1 - 10]	(101)	12	[010] [21 - 2]	-4,0	-1,1
6	27,1	(221)	24	[-1 - 14] [-110]	(100)	6	[001] [010]	-1,1	5,4
7	27,1	(311)	24	[01 - 1] [-233]	(100)	6	[001] [010]	-1,1	-4,6
8	25,0	(311)	24	[01 - 1] [-233]	(001)	2	[010] [-2 - 10]	-1,1	3,3
9	23,5	(311)	24	[01 - 1] [-233]	(110)	6	[001] [1 - 10]	5,4	3,3
10	21,3	(322)	24	[01 - 1] [-433]	(102)	12	[010] [21 - 1]	-1,1	-2,4

Abb. 25: Mögliche Kohärenzen zwischen verschiedenen TiC – und TiB₂ – Kristallflächen /80/.

AES – Untersuchungen (Augerelektronenspektroskopie) an gesinterten TiC/TiB₂ – Proben /81/ ergaben im Gegensatz zu den TEM – Untersuchungen in /80/, daß die Grenzflächen möglicherweise aus einer TiB_xC_y – Phase bestehen. Diese "Grenzflächenphase" wird sowohl in Gegenwart von Sauerstoff als auch ohne gebildet. Korngrenzen sind oft ein bevorzugter Ort für die Ablagerung von Verunreinigungen, was sich mit Hilfe der AES an Bruchstrukturen keramischer Materialien im Ultrahochvakuum sehr gut nachweisen läßt /82,83/. Im Vergleich zu den Bruchstrukturen der reinen TiC bzw. TiB₂ – Proben konnte an den mehrphasigen TiC/TiB₂ – Proben festgestellt werden, daß die Menge an Verunreinigungselementen (Co, Fe, Cr, O) an den Korngrenzen durch die Existenz einer TiB_xC_y – Phase deutlich verringert wird. Diffusionsgeschweißte, polykristalline TiC/TiB₂ – Proben wurden mit Hilfe der AES ebenfalls untersucht /81/. Hierbei konnte die TiB_xC_y – Phase im grenzflächennahen Bereich bestätigt werden. Aus den Schlußfolgerungen in /81,84/ ist zu entnehmen, daß der Schlüssel für das gute mechanische Verhalten von kompakten TiC/TiB₂ – Materialien mit der Existenz der TiB_xC_y – Phase in Verbindung stehen muß.

Betrachtet man zusammenfassend die Ergebnisse aus der Literatur, so kommt man zu dem Schluß, daß die günstigen Eigenschaften und das gute Anwendungsverhalten von TiC/TiB₂ – Werkstoffen offensichtlich mit der Konstitution der Phasengrenzflächen zusammenhängt. Ob die Ausbildung von kohärenten Grenzflächen zwischen TiC und TiB₂ (gem. Abb. 25) oder die Existenz einer TiB_xC_y –

Phase den entscheidenden Einfluß hier ausübt, kann an dieser Stelle jedoch nicht definitiv geklärt werden. Möglicherweise sind in kompakten TiC/TiB₂ Werkstoffen beide Grenzflächenzustände vorhanden, wobei die zwei Grenzflächenarten an verschiedenen Orten im Material realisiert sind. Eine Klärung dieser offenen Fragestellung könnte möglicherweise in der Art eingeleitet werden, daß man Verbunde aus orientierten TiC – und TiB₂ – Einkristallen entsprechend den Kohärenzen aus **Abb. 25** durch Diffusionsschweißen herstellt und den gesamten grenzflächen-nahen Bereich mit Hilfe der TEM und der AES näher untersucht, wie dies beispielsweise schon an Al₂O₃ – und Nb – Einkristallen durchgeführt worden ist /85 – 87/. Weitere Möglichkeiten bestünden hierbei in der Einbeziehung zusätzlicher mikroanalytischer Verfahren (z.B. ESCA, EELS).

2.2 Mehrphasige TiC/TiB₂ – Hartstoffschichten

Bereits zu Beginn der kommerziellen Fertigung von Hartmetallteilen (insbesondere Wendeschneidplatten) mit Hartstoffschichten Anfang der siebziger Jahre wurde in der Literatur auch die Eignung von Boriden bzw. boridhaltigen TiC– Hartstoffen als Schichtwerkstoff untersucht /88,89/. Die CVD – Technik diente hier als Beschichtungsverfahren. Es zeigte sich schon in den damaligen Ergebnissen eine Diskrepanz zwischen den Phasen, welche aus Gleichgewichtsdiagrammen im kompakten System Ti–C–B bekannt waren und denen, die durch Gasphasenabscheidung erzeugt wurden.

Aivazov und Stenashkina /90/ beschäftigten sich 1975 intensiv mit der Fragestellung, ob mit Hilfe der CVD – Gasphasenabscheidung die Möglichkeit besteht, einphasig kristalline Schichten bei Temperaturen zwischen 1100°C und 1700°C auf Mo – Substraten im System Ti–C–B zu erzeugen. Röntgenstrukturanalysen mit den dabei auftretenden Linienverbreiterungen ließen sie zu dem Schluß kommen, daß einphasige Schichten mit NaCl – Struktur auftreten, welche eine hohe Borlöslichkeit aufweisen (max. Zusammensetzung: TiC_{0.81}B_{0.17}). Eine weitere Zunahme des Borgehaltes zerstört ihrer Meinung nach diese kfz Struktur und führt zur Bildung zweiphasiger Schichten in Form von TiB₂ + C oder TiB₂ + TiC. Ferner wird erwähnt, daß durch eine Verlängerung der Haltezeit (nach Beendigung des Beschichtungsprozesses) bei einer eingestellten Beschichtungstemperatur von 1200°C Röntgenlinien auftauchen, die möglicherweise einer zweiten Phase mit

AlB_2 – Struktur zuzuordnen sind. Detailliertere Angaben hierüber wurden allerdings nicht gemacht, ebensowenig über die mechanischen Eigenschaften und das Anwendungsverhalten.

Das plasmaunterstützte CVD – Verfahren (PACVD) stellt eine weitere Alternative dar, um im System Ti–C–B Hartstoffschichten herzustellen. In /93/ wird über Schichten berichtet, die mittels Gleichstrom – PACVD im System Ti–C–B–N–O auf HSS – Substraten abgeschieden wurden. Die Röntgendiffraktogramme ergaben Peaks, welche zu Ti(C,N) gehören; eine Bildung von TiO_2 wurde nicht beobachtet. Die Mikrohärtigkeit dieser Schichten wurde mit 4000 HV angegeben.

Mehrere PVD – Verfahren, welche in einer Beschichtungsanlage (Eigenentwicklung) integriert sind, dienten Roth und Erler /95/ zur Herstellung und Untersuchung von Hartstoffschichten im System Ti–C–B–N. Hierbei wurden die Boratome mit Hilfe eines Elektronenstrahles aus einem Tiegel verdampft; aus einem zweiten Tiegel fand durch Zünden eines Lichtbogens (oder durch eine Hohlkathode) die Verdampfung von Ti – Atomen statt. Eine Aktivierung dieses Prozesses konnte mit der Gaszufuhr von Ar, N_2 und C_6H_6 in den Rezipienten erreicht werden. Die auf diese Weise hergestellten, einlagigen und mehrlagigen Schichten wiesen Härtewerte auf, die sich bei 4000 HV 0,5 bewegten. Tribologische Untersuchungen an diesen Schichten (gegen Stahl) ergaben deutliche Verbesserungen (Verringerungen) des Reibwertes μ im Vergleich zu TiN – Schichten. Angaben zur Schichtstruktur waren jedoch nicht zu finden.

In /97,98/ wurde über das nichtreaktive und reaktive DC – Magnetronspütern unter Verwendung von TiB_2 – Targets berichtet. Die Zielsetzung lag hier darin, sehr harte Schichten im System Ti–B–C–N herzustellen, welche als Verschleißschutz beim Zerspanen von Aluminium und seinen Legierungen dienen sollten. Voruntersuchungen ergaben zunächst im "Teilsystem" Ti–B–N, daß mit steigender N_2 – Gasdurchflußmenge neben der hexagonalen Ti–B–N Phase auch eine kfz Ti–N–B Phase auftritt. Dies wurde zum einen anhand der veränderten Gitterparameter und aus den hohen Halbwertsbreiten der auftretenden Peaks in den Röntgendiffraktogrammen geschlossen und zum anderen aus der Tatsache, daß eine thermische Nachbehandlung ($1200^\circ\text{C}/1\text{h}$) dieser Schichten eine Separierung von deutlichen Peaks zu TiB_2 und TiN bewirkt. Der verhältnismäßig hohen Härte bei niedrigen N_2 – Durchflußmengen (3800 HV 0,5) standen deutlich geringere Härte–

werte bei höheren N_2 – Gehalten entgegen (ca. 2000 HV 0,5). Dies konnte auf die zusätzliche Bildung von hexagonalem BN zurückgeführt werden. Im "Teilsystem" Ti–B–C wurden ähnliche Verhältnisse, wie bei Ti–B–N, festgestellt. Mit steigender Propan – Gasdurchflußmenge kam zu der hexagonalen Ti–B–C Phase noch zusätzlich eine kfz Ti–C–B Phase hinzu. Die niedrigeren Härtewerte mit steigendem C_3H_8 – Gehalt (von 4000 HV 0,5 auf ca. 2000 HV 0,5 fallend) wurden auf die Bildung von freiem C in der Schicht zurückgeführt. Bei den Schichten im "Gesamtsystem" Ti–B–C–N konnte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie keine eindeutige Strukturzuordnung vorgenommen werden. Haftfestigkeitsuntersuchungen mit Hilfe des Scratchtesters ergaben bei diesen Schichten Werte für die kritische Last von 50 bis 90 N. Beim Drehen von austenitischem Stahl (AISI 316) wurde keine wesentliche Verbesserung im Freiflächenverschleiß festgestellt, während hingegen die Lebensdauer der beschichteten Wendeschneidplatten um einen Faktor 2 bis 4 beim Drehen von untereutektischen AISi – Legierungen (im Vergleich zu unbeschichteten Wendeschneidplatten) erhöht werden konnte.

Von superharten Schichten aus Ti–B–C–N mit Härtewerten bis 7000 HV 0,5 handelt der Beitrag in /155/. Diese Schichten wurden mit Hilfe des DC – Magnetron-sputterns unter Verwendung von TiB_2 – Targets reaktiv hergestellt, wobei an den Substraten eine negative Spannung (Bias) vorlag. Röntgenographische Untersuchungen ergaben entweder eine amorphe Struktur oder eine hexagonale Ti–B–C–N Gitterstruktur. Bei letzterer Struktur variierte der Gitterparameter je nach eingelagerten N – bzw. C – Atomen.

In /38, 101/ wird u.a. über die Herstellung, Eigenschaften und das Anwendungsverhalten von simultanen TiC/ TiB_2 – Schichten berichtet, die von einem heißgepreßten TiC/ TiB_2 (50/50 mol %) – Target durch nichtreaktive DC – Magnetronkathodenzerstäubung auf Hartmetallsubstraten abgeschieden wurden. Die Konstitution dieser Schichten war sowohl in TEM – Beugungsaufnahmen als auch in Röntgendiffraktogrammen amorph /38/. Orientierende Wärmenachbehandlungsversuche (1000°C/1h) deuteten auf Kristallisationsvorgänge in der amorphen Schicht hin, die jedoch nicht weiter verfolgt worden sind. Bzgl. der Eigenschaften dieser amorphen Schichten wurden Mikrohärt – , Eigenspannungs – und Zähigkeitsuntersuchungen sowie deren Zusammenhänge diskutiert, auf die hier im Näheren nicht eingegangen werden soll (Hierauf wird in den späteren Passagen dieser Arbeit entsprechend Stellung genommen.). Beim Drehen von Stahl (CK 45) im kontinuierlichen und unterbrochenen Schnitt konnte festgestellt werden, daß die amorphen TiC/ TiB_2 – Schichten unter den angegebenen Prüfbedingungen weder

auf der Spanfläche noch auf der Freifläche eine verschleißmindernde Wirkung aufweisen. Bei tribologischen Untersuchungen (Pin/Disc – Tribometer) ergaben sich gem. /55/ ebenfalls ungünstige Verhaltensweisen (siehe auch Kapitel 4.3.2).

Zusammenfassend läßt sich aus diesem Kapitel festhalten, daß in der Literatur verschiedenartige Beschichtungsverfahren für die Herstellung von Schichten im System Ti–B–C beschrieben werden, welche jedoch von dem in dieser Arbeit zu benutzenden Verfahren mit den entsprechenden Targets (siehe Kapitel 1.3) abweichen. Die Zielvorgaben in diesen wissenschaftlichen Beiträgen waren jeweils unterschiedlich. In Bezug auf die gefundenen Phasen wurde eine deutliche Abhängigkeit von der jeweiligen Beschichtungsmethode festgestellt. Gemeinsamkeiten in den Literaturergebnissen waren generell dahingehend vorhanden, daß durch den Beschichtungsprozeß Phasen auftreten, die in den Gleichgewichtsphasendiagrammen im entsprechenden kompakten System nicht existieren. (In keiner Arbeit wurde z.B. eine zweiphasige Kristallstruktur aus TiC und TiB₂ festgestellt, welche sich thermodynamisch im Gleichgewicht befindet.). Wenn mehrfach darüber berichtet wird, daß z.B. Bor sich in das kubische Gitter von TiC einlagert bzw. Kohlenstoff in das hexagonale Gitter von TiB₂ (bei deutlicher Überschreitung der max. Randlöslichkeiten gem. Gleichgewichtsphasendiagramm), so liegen hier, um der Terminologie aus Kapitel 1.2 Rechnung zu tragen, metastabile Schichtstrukturen vor. Desweiteren konnten aus der Literatur vage Andeutungen über einsetzende Kristallisationsvorgänge entnommen werden, welche bei einer nachträglichen Wärmebehandlung auftreten; detaillierte Untersuchungen hierüber wurden allerdings nicht durchgeführt. In Bezug auf die mechanischen Eigenschaften wurde vorwiegend die Schichthärte untersucht; die Werte schwankten je nach Beschichtungsverfahren (mit den daraus resultierenden Phasen). Untersuchungen zum Anwendungsverhalten solcher Hartstoffschichten waren aus der Literatur nur in spärlichem Maße zu entnehmen. Dies deutet darauf hin, daß die Fragestellungen, die zu diesen Untersuchungen führten, vorwiegend grundlegender Art waren.

2.3 Sonstige mehrphasige Hartstoffschichten

Peytavy und Lebugle /91/ charakterisierten mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse die auftretenden Phasen in CVD – abgeschiedenen Schichten des Systemes Ti–B–N. Sie stellten fest, daß in Abhängigkeit von der Gasdurchflußmenge und der Beschichtungstemperatur sowohl einphasige Schichten in Form von kfz Ti(N,B) als auch zweiphasige Schichten aus kfz Ti(N,B) + hex. $TiB_{2+x}N_y$ bzw. kfz Ti(N,B) + hex. TiB_2 entstehen können. Diese Schichten sind, da sie von der Beschichtungstemperatur abhängen, instabil. Bei Mikrohärteuntersuchungen konnte eine Zunahme der Härte mit steigendem B – Gehalt in diesen Schichten gefunden werden. Oxidationsversuche ergaben eine deutliche Verschlechterung von Ti–B–N Schichten mit höherem B – Gehalt im Vergleich zu Ti–N Schichten. Drehuntersuchungen beim Zerspanen von Stahl und Grauguß /92/ zeigten für Schichten im System Ti–B–N ein hervorragendes Verschleißverhalten (geringer Freiflächen – und Spanflächenverschleiß) im Vergleich zu beispielsweise TiN – beschichteten Wendeschneidplatten (Yamamoto /104/ konnte bei seinen Untersuchungen ebenso ein gutes Zerspanungsverhalten für CVD– Schichten in diesem System feststellen).

Karner und Mitarbeiter /94/ untersuchten Schichten des Systemes Ti–B–N, welche mit der PACVD – Methode im HF und im gepulsten DC – Modus hergestellt wurden. Dabei ließen sie sich von der zentralen Fragestellung leiten, inwieweit es möglich ist, mit diesem Verfahren Schichten aus BN mit kubischer bzw. Wurzitstruktur herzustellen, die im kompakten Zustand bekanntlicherweise eine hohe Härte und eine hohe chemische Stabilität aufweisen. Aus ihren Grundüberlegungen ist weiterhin zu entnehmen, daß Ti möglicherweise eine Stabilisierung dieser Strukturen fördert und deshalb in diese Untersuchungen integriert wurde. Eine Zunahme des Gitterparameters (aus Röntgendiffraktometeruntersuchungen) ließ sie zu dem Schluß kommen, daß Bor in das kfz TiN – Gitter eingelagert wird. Mit abnehmendem N_2 – Durchfluß konnte ferner festgestellt werden, daß neben der kfz Ti(N,B) – Phase zum einen schwache Peaks auftreten, welche zur hex. TiB_2 – Phase mit (100) – Orientierung gehören, und zum anderen die Präsenz einer orthorhombischen TiB – Phase nicht ausgeschlossen werden kann. Die Mikrohärte dieser Schichten wurde mit 3000 HV 0,2 angegeben; die Haftfestigkeit auf Hartmetall ließ offensichtlich noch zu wünschen übrig. Bzgl. der Zielvorgabe kam man zu dem Ergebnis, daß die Anwesenheit von Ti zur Bildung der kubischen BN – und Wurzit BN – Struktur (mit dem PACVD – Verfahren) nicht beiträgt.

Mitterer und Rödhammer /96/ versuchten (in Anlehnung an die Zielsetzung von Karner /94/), die kubische Struktur und Wurzitstruktur von BN mit Hilfe der PVD – Magnetronkathodenzerstäubung zu realisieren. Beschichtet wurde hier im Hochfrequenzmodus; als Target für B–N Schichten wurde eine heißgepreßte Scheibe mit $\phi = 75$ mm aus hexagonalem BN verwendet, für Ti–B–N Schichten ein heißgepreßtes TiN/BN (20/80 mol%) – Target. TEM – Untersuchungen an den nichtreaktiv und reaktiv gesputterten B–N Schichten deuteten auf die Existenz einer tetragonalen $B_{48}B_2N_2$ – Phase und/oder der hexagonalen BN – Phase hin. Bei den Schichten, welche vom TiN/BN (20/80 mol%) – Target nichtreaktiv gesputtert wurden, konnten mittels Röntgendiffraktometrie Linien von einer tetragonalen $B_{48}B_2N_2$ – Phase und einer hexagonalen Ti–B–N Phase detektiert werden. Da die Peaks mit sehr großen Halbwertsbreiten auftreten und die Bestimmung von Gitterparametern zur Identifikation der Strukturen somit Schwierigkeiten bereitet, wurden zusätzliche Untersuchungen mit Hilfe der AES vorgenommen, um die Existenz von N in der hexagonalen TiB_2 – Struktur abzusichern. Die reaktiv gesputterten Schichten wurden in Abhängigkeit von der N_2 – Gasdurchflußmenge untersucht. Mit steigendem N_2 – Gehalt nahm die Mikrohärtigkeit in diesen Schichten von 2800 HV 0,2 auf unter 1000 HV 0,2 ab. Die Interpretation lief darauf hinaus, daß mit steigendem Stickstoff ein Übergang von der tetragonalen $B_{48}B_2N_2$ – Phase und der hexagonalen Ti–B–N Phase zur kfz Ti–N–B Phase und hexagonalen BN – Phase stattfindet. Als Resümee wurde hier festgehalten, daß mit den gewählten Beschichtungskonditionen die kubische und/oder Wurzitstruktur von BN (auch in Anwesenheit von Ti) nicht abgeschieden wird.

In /167,173,177/ wurden mehrphasige Ti–N Schichten durch reaktives Sputtern (unter Hochfrequenz) in einer Ar/ N_2 – Atmosphäre hergestellt. Eine zweiphasige Schichtstruktur aus kubischem δ – TiN_{1-x} und tetragonalem ϵ – Ti_2N (bei 35 Atom % Stickstoffgehalt in der Schicht) konnte transmissionselektronenmikroskopisch nachgewiesen werden. Die Ergebnisse aus /116/ deuten darauf hin, daß diese Schichten zunächst als einphasige Filme aus α – Ti mit übersättigter N_2 – Konzentration kondensieren und sich während der Abkühlung dann in TiN (ca. 250 nm Kristallitgröße) mit Ausscheidungen an Ti_2N (10 – 20 nm Kristallitgröße) umwandeln. Bzgl. der Eigenschaften konnte Jacobson /99/ nachweisen, daß durch die Präsenz einer Ti_2N – Phase eine deutliche Erhöhung der Härte stattfindet. Untersuchungen mit Hilfe eines Pin/Disc – Tribotesters ergaben für die zweiphasigen TiN/ Ti_2N – Schichten niedrige Reibungs – und Verschleißwerte /100/.

Verschiedene Schichten auf Ta – Basis wurden bei Barimani /56/ mittels reaktiver Magnetronkathodenzerstäubung hergestellt und charakterisiert. Es handelte sich hierbei u.a. um Schichten aus δ – TaN_{1-x} + TaN, TaC_{1-x} + Ta_2C sowie $\text{Ta}(\text{C,N})$ + $\text{Ta}_2(\text{C,N})$. Die Kristallitgrößen wurden nach der Formel von Scherrer /110/ bestimmt und lagen zwischen 5 und 25 nm. Alle Schichten besaßen hohe Härte­werte von ca. 4000 HV 0,5; die Haftfestigkeit und Verschleißresistenz (z.B. im Drehversuch) ließen jedoch zu wünschen übrig.

Reaktiv gesputterte CrN – Schichten wurden in /179/ auf ihre mechanischen Eigenschaften und ihr tribologisches Verhalten hin untersucht. Es stellte sich heraus, daß eine Reduzierung des N_2 – Partialdruckes zu zweiphasigen Schichten aus CrN und Cr_2N führt. Diese Schichten bewirkten eine hohe Härte und einen hohen abrasiven Verschleißwiderstand im Pin/Disc – Tribotester.

In /180,181/ wird darüber berichtet, daß durch Elektronenstrahlverdampfung zweiphasige $(\text{TiC})_x/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ – Schichten entstehen. Härtemessungen nach Knoop ergaben, daß in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur und der Zusammensetzung die Werte zwischen 1000 und 4000 HK 0,5 schwankten. Bzgl. des Verschleißverhaltens wurden diese Schichten in einem Pin/Disc – Tribotester untersucht. Als Gegenkörper fand u.a. ein nichtrostender Stahl Verwendung. Es stellte sich heraus, daß sowohl der Reibungskoeffizient als auch der volumetrische Verschleißbetrag hohe Werte ergeben, was auf abrasive und adhäsive Verschleißvorgänge in diesem Tribosystem zurückzuführen ist.

Zusammenfassend kann hier festgehalten werden, daß in der Literatur einige Beiträge über verschiedene mehrphasige Hartstoffschichten existieren, welche mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren hergestellt worden sind. Es wurden Untersuchungen zur Schichtkonstitution, zu den Eigenschaften (insbesondere der Härte) und zum Verschleißverhalten durchgeführt. Bei dem einen oder anderen Schichtsystem konnten (je nach Zielvorgabe) positive Ergebnisse gefunden werden. Auffallend ist weiterhin, daß in keiner der Arbeiten durch Variation der Molverhältnisse in den Schichten der Frage nachgegangen wurde, ob die auftretenden Phasengrenzen möglicherweise einen Einfluß auf die gefundenen Ergebnisse ausüben und somit der Schlüssel für das jeweilige Verhalten sind. Darüber hinaus war aus den Beiträgen ebensowenig ein Vergleich mit den kompakten Materialien aus den entsprechenden Systemen zu entnehmen, was eine erfolgreiche Entwicklung von neuen Schichtsystemen für diverse Anwendungsbereiche wahrscheinlich erleichtern würde (siehe auch Kapitel 6).

3. Experimentelles

3.1 Substrate und Substratvorbereitung

Kommerzielle Hartmetallwendeschnidplatten der Geometrie SNUN 120408 dienen als Substratmaterial. Entsprechend dem Untersuchungsziel wurden drei unterschiedliche Hartmetallqualitäten beschichtet (Abb. 26a,b).

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

a)

	Härte HV 100	Rißwiderstand W (N/mm ²)	Bruchzähigkeit K _{1c} (MN/mm ^{3/2})
H1	1500	750	9,2
H2	1520	725	9,1
H3	1440	850	9,6

b)

Abb. 26: Verwendete Hartmetalle,
a) chemische Zusammensetzung,
b) Eigenschaften.

Das reine WC/Co – Hartmetall H1 wurde zur Untersuchung der Schichtkonstitution und der mechanischen Eigenschaften benutzt, da bei röntgenographischen Untersuchungen keine Koinzidenzen zwischen Linien des TiC der Schicht mit de–

nen des (Ti,Ta,Nb)C – Mischcarbides vom Substrat auftreten. Für die Verschleißuntersuchungen beim Drehen fanden die Hartmetalle H2 und H3 Verwendung. Das Hartmetall H2 gehört zur Zerspanungsgruppe M15 und wurde daher für den kontinuierlichen Schnitt benutzt; das Hartmetall H3 gehört zur Gruppe P 20/P30 und kam beim Leistendrehtest zum Einsatz [Eine Korrelation zwischen den Drehergebnissen an diesen (beschichteten) Hartmetallen und den Ergebnissen aus den Konstitutions – und Eigenschaftsuntersuchungen mit den (beschichteten) Hartmetallen H1 ist in Kapitel 5.2 ohne weiteres durchführbar.]. Die tribologischen Untersuchungen fanden mit dem Substrat H1 statt (Anm.: Zwischen den einzelnen Hartmetallen in **Abb. 26** bestehen keine merklichen Unterschiede im Reibungs – und Verschleißverhalten am Pin/Disc – Tribometer.).

Das Hartmetall H1 wurde vor der Beschichtung metallographisch vorbehandelt, um u.a. bei den nachfolgenden Untersuchungen deutlichere Kontraste (z.B. bei der lichtoptischen Auswertung der Härteeindrücke) zu erzielen:

- Vorschleifen auf 30 μm und 15 μm Diamantpaste,
- Polieren auf hartem Tuch mit 7 μm und 1 μm Diamantpaste ($R_z \leq 0,3 \mu\text{m}$).

Im Anschluß wurden alle Substrate (incl. der Hartmetalle H2 und H3) 15 Minuten in einem Ultraschallbad mit Aceton gereinigt. Abschließend mußten die Proben (unmittelbar vor der Beschichtung) 20 Minuten in der Sputteranlage ionengeätzt werden (Argondruck: 0,4 Pa; Leistung: 1000W Hochfrequenz), um die Oberflächen einerseits von Oxiden, Kohlenwasserstoffen und anderen Verunreinigungen zu säubern und andererseits eine Aufräuhung der Oberfläche zwecks eines verbesserten Haftvermögens für die gesputterten Schichten zu erzielen.

3.2 Beschichtungstechnik

3.2.1 Versuchsanlage

Zur Herstellung der Schichten wurde eine Laboranlage (Z 550, Leybold) benutzt. **Abb. 27** zeigt den schematischen Aufbau dieser Anlage. Das Vakuumpumpensystem bestand aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe. Nach Erreichen eines Restgasdruckes $< 0,01 \text{ Pa}$ konnte mit den Versuchen begonnen werden. Während der Beschichtung wurde das Pumpsystem mit einem Drosselventil auf 10 % Pumpleistung reduziert, um den Verbrauch an Inertgas (Argon) zu min–

dern. Beschichtet wurde nichtreaktiv unter Verwendung einer entsprechenden Penningkathode, die aus einem ringförmigen Magneten hinter der wassergekühlten Cu – Halteplatte und einer aufgebondeten, planparallelen Targetscheibe auf der Vorderseite der Halteplatte aufgebaut ist. Das Kathodenzerstäuben konnte aufgrund der vorhandenen Versorgungseinheiten sowohl mit Gleichstrom (DC) als auch mit Hochfrequenz (HF) durchgeführt werden. Zum Ionenätzen bzw. zum Anlegen einer elektrischen Vorspannung an die Substrate (= Bias) war jedoch nur der HF – Modus möglich. Die Substrate lagen auf einem Aluminiumteller (nicht beheizbar), mit welchem die Proben durch Rotation unter der jeweiligen Kathode (Anordnung der Kathoden jeweils um 90° versetzt) positioniert werden konnten.

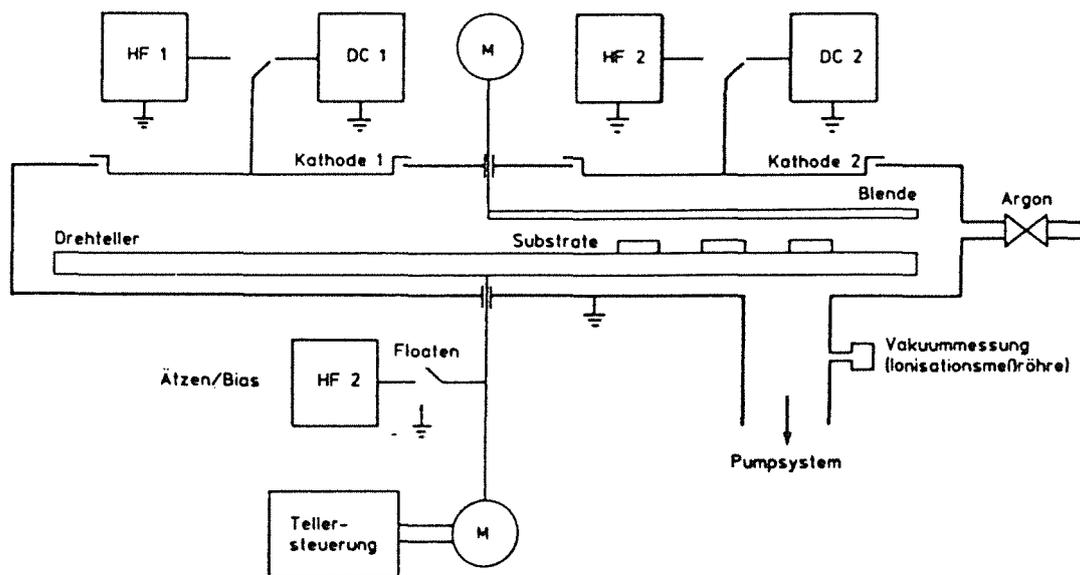


Abb. 27: Schematischer Aufbau der Sputteranlage /38/.

3.2.2 Verwendete Targets

Wie bereits in Kapitel 1.3 angesprochen wurde, sollten für die Herstellung der Schichten (nichtreaktive Magnetronkathodenzerstäubung) Targets mit verschiedenen Molverhältnissen aus TiC und TiB₂ Verwendung finden. Zur Herstellung der Targets wurden entsprechende molare Einwaagen aus TiC und/oder TiB₂ – Pulver gebildet. Die verschiedenartigen Zusammensetzungen sind in Abb. 28 unter Vernachlässigung der vorhandenen Verunreinigungen in den Pulvern (TiB₂: < 0,8 gew.% Fremdzusätze; TiC: < 0,6 gew.% Fremdzusätze /102/) wiedergegeben.

	TiC	TiB ₂
	mol%	
1	100	0
2	80	20
3	60	40
4	50	50
5	40	60
6	20	80
7	0	100

Abb. 28:
Verschiedene molare Zusammen-
setzungen der Pulvereinwaagen
zur Herstellung von heißge-
preßten Targets.

Nach einem anschließenden Mahlungs – und Mischungsprozeß wurden in einer hydraulischen Heißpresse Targetrohlinge mit $\phi = 80$ mm hergestellt (1800°C – 2000°C bei ca. 20 min Haltezeit unter Inertgasatmosphäre). Die theoretische Dichte der heißgepreßten Scheiben lag zwischen 95 und 100 %. Abschließend wurden die Rohlinge mechanisch bearbeitet (Rundschleifen, Flachsleifen), um die erforderlichen Maße ($\phi 75 \times 7$ mm) zu erzielen, die für das Aufbinden der Targetscheiben auf die Cu – Halteplatte und den Einbau in das Anflanshsystem erforderlich sind.

	TiC	TiC/TiB ₂	TiB ₂
molare Zusammen- setzung der Einwaage	Ti: 50 % C: 50 %	TiC: 50 % TiB ₂ : 50 %	Ti: 33,33 % B: 66,66 %
molare Zusammen- setzung des heißgepreßten Targets	Ti: 49,87 % C: 48,85 % Rest: 1,28 %	TiC: 49,25 % TiB ₂ : 48,34 % Rest: 2,41 %	Ti: 32,63 % B: 64,56 % Rest: 2,81 %

Abb. 29: Molare Zusammensetzungen der Pulvereinwaagen und der heißgepreßten Targets.

Die chemischen Analysen an drei ausgewählten Targetmaterialien zeigen, daß zwischen den molaren Zusammensetzungen der heißgepreßten Targets und den molaren Zusammensetzungen der Einwaagen geringfügige Unterschiede bestehen (Abb. 29). Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß einerseits die Fremdzusätze in den Pulvern für die Einwaage vernachlässigt und in Abb. 29 deshalb nicht ausgewiesen wurden und andererseits der Abrieb während des Mahlprozesses in der Kugelmühle die Verunreinigungsbestandteile erhöht. An dieser Stelle ist noch anzumerken, daß der Einfachheit halber die Zusammensetzungen der Targets im weiteren Verlauf dieser Arbeit mit den molaren Zusammensetzungen der Einwaagen angegeben werden.

3.2.3 Möglichkeiten zur Herstellung von mehrphasigen TiC/TiB₂ – Schichten

Die nichtreaktive Magnetronkathodenzerstäubung ermöglicht verschiedene Varianten zur Herstellung von mehrphasigen TiC/TiB₂ – Hartstoffschichten unter Verwendung der Targets aus Kapitel 3.2.2. Im folgenden werden diese experimentellen Möglichkeiten kurz angesprochen. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden jedoch in Kapitel 4 behandelt.

3.2.3.1 'Direkte' Beschichtung

Unter direkter Beschichtung wird im Rahmen dieser Arbeit das nichtreaktive Magnetronspütern bezeichnet, bei dem (ohne externe Substrataufheizung) die Proben ohne oder mit angelegter elektrischer Vorspannung (= Biasspannung) beschichtet werden.

In Anlehnung an bereits vorliegende Erkenntnisse aus /38/ wurde keine Variation der Sputterleistung durchgeführt; sie wurde mit 500 W vorgegeben. Gezielte Parametervariationen fanden bzgl. der verschiedenen Targets, der Biasspannung in Kombination mit dem Argondruck, der Substratlage unter dem Target und eines evtl. Unterschiedes zwischen DC – und HF abgeschiedenen Schichten statt. Die Schichtdicke betrug 5,0 – 5,5 μm .

3.2.3.2 Beschichtung mit integrierter Wärmebehandlung

Untersuchungen in /41/ haben gezeigt, daß die Hartstoffabscheidung unterhalb einer Substrattemperatur von 500°C nur eine bedingte Kristallisation in der Schicht ermöglicht. Hier liegt der Gedanke nahe, durch eine Erhöhung der Substrattemperatur während des Beschichtungsprozesses die einsetzende Kristallisation zu beschleunigen, so daß mehrphasige TiC/TiB₂ – Schichten realisiert werden können. In einer zur Verfügung gestellten Heizungsanlage wurden die Substratoberflächen von der Probenunterseite her zunächst aufgeheizt. Bei Vertikallage der Proben waren Temperaturen bis max. 900°C möglich, bei Horizontallage bis max. 1080°C (Dies liegt daran, daß die Wärmeverluste von der Heizung bis zur Substratoberfläche bei Vertikallage der Proben größer sind als bei Horizontallage.). Der Beschichtungsprozeß (DC – Modus ohne Bias) lief anschließend bei der jeweils eingestellten Temperatur ab. Sputterleistung (500 W) und Argondruck (0,4 Pa) blieben konstant, ebenso die Substratlage unter dem Target. Als Target wurde die Kombination 50/50 mol% gewählt. Die Schichtdicke lag bei 5,0 – 5,5 µm.

3.2.3.3 Beschichtung mit nachträglicher Wärmebehandlung

Hinweise aus der Literatur, wonach eine nachträgliche Wärmebehandlung Kristallisationsvorgänge in der Schicht auslösen können (siehe Kapitel 2.2), deuten auf eine weitere Möglichkeit zur Herstellung mehrphasiger TiC/TiB₂ – Hartstoffschichten. Für die nachträgliche Glühung in einem Rohrofen (incl. Regelungseinrichtung) fanden beschichtete Hartmetalle Verwendung, welche zuvor durch direkte Beschichtung (siehe Kapitel 3.2.3.1) hergestellt worden sind. Diese TiC/TiB₂ – Proben wurden dann bei Temperaturen zwischen 800°C und 1200°C sowie Haltezeiten zwischen 1h und 32h (Die Zeiteinheiten sind in Englisch abgekürzt.) unter Hochvakuum (< 10⁻⁵ mbar) geglüht; bis 1100°C in Quarzrohren, über 1100°C in Al₂O₃ – Rohren. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug ca. 15°C/min, die Abkühlgeschwindigkeit 10°C/min. Als Gettermaterial dienten Zr – Späne. Die Glühversuche unter Argonatmosphäre wurden eingestellt, da sich nach dem Prozeß der Wärmebehandlung auf der Schichtoberseite stets eine farbige Reaktionsschicht gebildet hatte. Dies ist auf Restgase im System zurückzuführen, die sowohl von Verunreinigungen im Argon als auch von Leckagen in der Argonzuleitung herrühren.

3.3 Methoden zur Charakterisierung der Schichten

3.3.1 Untersuchungen zur Schichtkonstitution

Röntgendiffraktometrie

Die Bestimmung der abgeschiedenen Phasen, der Aufwachstexturen, der Gitterkonstanten, sowie eine grobe Abschätzung der Korngrößen erfolgte durch ein Diffraktometer (Seiffert PAD 2) mit Cu K α – Strahlung und nachgeschaltetem Monochromator. Die Netzebenenabstände aus den Peaks in den Röntgendiffraktogrammen wurden zur Identifikation der Phasen mit den in der Powder Diffraction File – Kartei angegebenen Werten verglichen.

Augerelektrovenspektroskopie

Die Untersuchungen wurden in einem hochauflösenden Scanning – Augerelektrovenspektroskop (Perkin Elmer 600) durchgeführt. Aufgrund eines lateralen Auflösungsvermögens von ca. 200 nm und einer Informationstiefe von wenigen Monolagen wurde dieses Verfahren speziell zur qualitativen Analyse der Grenzfläche Schicht/Substrat herangezogen. Zusätzlich konnten mit Hilfe eines Argonionenstrahles (6 KeV) unter variablem Winkel zur Schichtoberfläche die Schicht sukzessiv abgetragen und somit Elementtiefenprofile aufgenommen werden.

Röntgenmikroanalyse

Quantitative Untersuchungen im Schichtsystem Ti–C–B erfolgten mittels Röntgenmikroanalyse durch eine Röntgen – Mikrosonde (Camebax Microbeam) mit einem lateralen Auflösungsvermögen von 1 – 2 μm , einer Informationstiefe $> 0,5 \mu\text{m}$ und einer Nachweisgrenze von 0,01 % für Elemente der Ordnungszahl $Z \geq 5$. Zur Analyse der leichten Elemente wurden Kristalle wie z.B. PbSt – Hochleistungskristalle und NiC – Vielschichtkristalle verwendet, die eine deutliche Steigerung der Leistungsfähigkeit (Impulsausbeute, Nachweisgrenze, spektrales Auflösungsvermögen) ermöglichen /103/. Die gemessenen, relativen Intensitäten ließen sich mit einem Korrekturprogramm in Massekonzentrationen umrechnen.

Rasterelektronenmikroskopie

REM – Untersuchungen geben einen ersten qualitativen Aufschluß über die Schichtmorphologie und in gewisser Weise auch über den Grad der Kristallisierung in der Schicht. Die Aufnahmen erfolgten anhand von Bruchgefügen mit einem Rasterelektronenmikroskop (Jeol SM 840).

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Untersuchungen an durchstrahlbaren Präparaten wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop (Jeol 2000 FX) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 KeV durchgeführt. Die TEM – Proben wurden sowohl lateral, d.h. parallel zur Schichtoberfläche, als auch senkrecht nach der sogenannten 'Cross Section Sample Preparation' – Methode präpariert (Eine ausführliche Beschreibung dieser Präparationstechniken wird in /59/ gegeben.). Mittels Hellfeld –, Dunkelfeld – und Beugungsaufnahmen konnten Aussagen über die Kristallitgrößen, die Kristallitstrukturen sowie die auftretenden Phasen gewonnen werden.

3.3.2 Untersuchungen der Schichteigenschaften

Schichtdicke

Die Schichtdicken konnten nach der Kalottenmethode mit Hilfe eines Calotesters (CSEM) ermittelt werden. Unter einem Mikroskop (Leitz Metalloplan) in Verbindung mit einem Digitalisieretableau und einem angeschlossenen Rechner lassen sich die Kalotten vermessen und daraus die Schichtdicken berechnen (Abb. 30).

Haftfestigkeit

Zur Ermittlung der Haftfestigkeit dünner Schichten auf Substraten gibt es bislang keine genormten Testverfahren. In den letzten Jahren hat sich der Scratchtest als Standardverfahren durchgesetzt, jedoch müssen hier für eine Beurteilung des

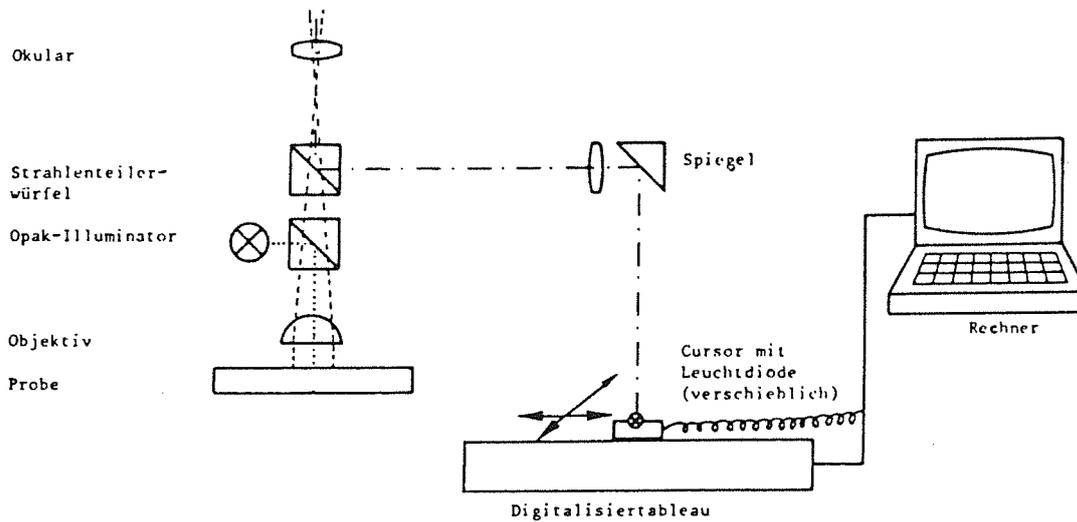


Abb. 30: Strahlengang des Mikroskopes in Verbindung mit einem Digitalisiertableau zur Auswertung.

Haftvermögens sehr viele Parameter berücksichtigt werden, so daß die qualitative und quantitative Aussagekraft dieser Methode beschränkt bleibt.

Für die zu untersuchenden Schichten wurde ein automatischer Scratchtester (Revetest, CSEM) benutzt. Dabei wird ein Rockwelldiamant (Spitzenradius 0,2 mm; Spitzenkegel 120°) als Prüfkörper verwendet, welcher mit kontinuierlich zunehmender Last (100 N/min) bei konstanter Tischgeschwindigkeit (5 mm/min) über die Schicht gezogen wird. Durch Auftreten akustischer Emissionen läßt sich die kritische Last L_c ermitteln, die zum Versagen der Schicht führt. Eine qualitative Aussage über die auftretenden Versagensmuster wird durch eine Betrachtung der Scratchspur unter dem Mikroskop gewonnen.

Eigenspannungen

Zur Messung der beschichtungsinduzierten Eigenspannungen wurden Ti – Folien beschichtet, die sich je nach Spannungszustand konvex (Druckspannungen) oder konkav (Zugspannungen) durchbiegen. Diese Eigenspannungen ergeben sich nach /105/ zu:

$$\sigma = \frac{\delta \cdot E_s \cdot D^2}{3(1 - \nu_s) \cdot (1/2)^2 \cdot d} \quad [\text{N/mm}^2]$$

- mit:
- δ = Auslenkung in Folienmitte [mm]
 - E_s = E – Modul des Substrates [hier: 110000 N/mm²]
 - D = Dicke der Folie [mm]
 - ν_s = Querkontraktionszahl [bei Ti: 0,33]
 - l = Länge der Folie [mm]
 - d = Schichtdicke [μm]

Die Dimension der Titanstreifen betrug $50 \times 10 \times 0,1$ mm; die Schichtdicke ca. $0,5 \mu\text{m}$. Vor der Beschichtung wurden die Titanfolien 2 h bei 700°C im Vakuum spannungsfrei gegläht.

Die thermischen Eigenspannungen entstehen aufgrund von Differenzen in den Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat /105/:

$$\sigma_{\text{th}} = \frac{E_c}{1 - \nu_c} \cdot (\alpha_c - \alpha_s) \cdot (T_s - T_m)$$

- mit:
- E_c = E – Modul der Schicht
 - ν_c = Querkontraktionszahl der Schicht
 - α_c = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Schicht
 - α_s = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient des Substrates
 - T_s = Beschichtungstemperatur
 - T_m = Meßtemperatur

Härte

Die Vickers – Prüftechnik diente zur Bestimmung der Härte bei Raumtemperatur und bei höheren Temperaturen. Mit der Prüflast und den geometrischen Daten des Vickersdiamanten (Eindruckdiagonale) ergibt sich die Vickershärte HV zu:

$$\text{HV} = \frac{0,1891 \cdot F}{d^2}$$

- mit:
- F = Prüflast [N]
 - d = mittlere Diagonallänge [mm]

Die Messung der Schichthärte bei Raumtemperatur erfolgte vorwiegend mit einem Mikrohärtegerät (Leitz IC), welches als Zusatzteil in das Mikroskop (Leitz Metalloplan) integriert wird. Die Prüflast betrug 0,5 N. Die Auswertung wurde bei 1250facher Vergrößerung unter Verwendung der Einheit gem. **Abb. 30** durchgeführt.

Für die Bestimmung der Verbundhärte (und der Palmqvistrisse) bei Raumtemperatur fand ein Zwick Härteprüfer Verwendung. Die Prüflasten konnten zwischen 10 N und 100 N variiert werden. Die Auswertung war mit der für die Schichthärte identisch.

Die Messung von Schicht – und Verbundhärte bei höheren Temperaturen wurde an einem Hochtemperatur – Mikrohärteprüfgerät (Nikon QM) mit stufenregulierbaren Prüflasten von min. 50 g bis max. 1000 g durchgeführt. Diese Apparatur ermöglicht es, bis zu einer max. Vergrößerung von 400x die Vickers-Eindrücke bei den jeweiligen Temperaturen auszumessen und darüber hinaus auch zu fotografieren. In orientierenden Versuchen stellte sich jedoch heraus, daß eine exakte Auswertung, insbesondere der 50 g – Eindrücke, bei dieser geringen Vergrößerung nicht möglich ist. Aus diesem Grunde wurden sämtliche, bei entsprechenden Temperaturen eingebrachten Eindrücke nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit der Einheit aus **Abb. 30** mit 1250x Vergrößerung ausgewertet (Anm.: Anhand von Fotos, welche für einen Warmhärteeindruck bei einer beliebigen Temperatur und nach Abkühlung auf Raumtemperatur aufgenommen wurden, konnte festgestellt werden, daß die Geometrie bzw. Größe eines Härteeindruckes sich nicht merklich verändert.). Bzgl. des Aufbaus der Warmhärteprüfanlage ist noch zu ergänzen, daß aufgrund des Vakuums im Rezipienten (10^{-4} bis 10^{-5} mbar) die Obergrenze für Warmhärteeindrücke bei etwa 1000°C liegt. Darüber hinaus findet eine deutliche Zunahme der Oxidation auf der Probenoberfläche statt. Zwecks Aufnahme in den Probenhalter wurden erodierte Substrate (H1) mit speziellen Abmessungen ($10 \times 5 \times 5$ mm) beschichtet. Als Prüftemperaturen wurden 25°C, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C und 1000°C für die Ermittlung der Warmhärte gewählt.

'Zähigkeit'

Die Schichtcharakterisierung ist derzeit noch nicht vollständig entwickelt. Für die Bestimmung der Schichtzähigkeit wurden deshalb Anleihen bei den kompakten

Werkstoffen gemacht, wo die Palmqvistmethode und die Hertz'schen Pressung etablierte Verfahren zur Zähigkeitsuntersuchung sind.

Bei der Palmqvistmethode /106/ lassen sich die an den Ecken eines Vickerhärte-eindruckes entstehenden, sogenannten Palmqvistrisse in ihren Längen aufsummieren und über den Prüfkräften auftragen. Im allgemeinen ergibt sich daraus ein linearer Zusammenhang, dessen Reziprokwert der Ableitung den Reißwiderstand W ergibt, welcher als Maß für die Zähigkeit einer Probe herangezogen wird. Bei Auftreten der Palmqvist – Reißstruktur an den TiC/TiB₂ – beschichteten Hartmetallen wurden die Reißlängen der entsprechenden Vickerseindrücke mit Hilfe des Digitalisiertableaus (Abb. 30) ausgemessen. Die Risse, welche sich an den Eindrücken bei höheren Temperaturen bildeten, konnten zusätzlich bei diesen Temperaturen photographisch festgehalten werden.

Bei der Hertz'schen Pressung wird als Kenngröße für die Zähigkeit diejenige Prüfkraft L_h herangezogen, bei der sich gerade noch kein vollständiger, kreisförmiger Oberflächenriß gebildet hat /107/. Bei den hier untersuchten Hartstoffschichten wurde diese kritische Last mit Hilfe des Scratchtesters ermittelt. Der Spitzenradius (0,2 mm) des Rockwelldiamanten ermöglichte die kugelförmigen Eindrücke in die Schicht.

3.3.3 Untersuchungen zum Verschleißverhalten

Zerspanung

Es wurden Drehversuche (trocken) an lamellarem Grauguß (GG 30) sowie an weichgeglühtem Stahl (Ck 45) durchgeführt. Nachfolgend sind die chemischen Zusammensetzungen der zerspannten Werkstoffe in Gew. – % (Herstellerangaben) wiedergegeben:

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
GG 30	2,96	2,36	0,52	0,16	0,084	–	–
CK 45	0,44	0,24	0,58	0,014	0,028	0,13	0,03

Beim kontinuierlichen Drehen von GG 30 fanden sowohl Variationen in Bezug auf die Schnittgeschwindigkeit als auch auf den Vorschub statt. Die Schnitttiefe betrug 2 mm, der Plattenhalter besaß die Geometrie CSBNR 3232 P12 – C, die Wendeschneidplatten die Abmessungen SNUN 120408. Daraus ergaben sich die Schnittwinkel an der Wendeschneidplatte zu:

$$\gamma = -6^{\circ},$$

$$\lambda = -6^{\circ},$$

$$\alpha = 6^{\circ},$$

$$\kappa = 75^{\circ},$$

$$\varepsilon = 90^{\circ}.$$

Für die Verschleißmessungen wurden die Kolkttiefe und die Verschleißmarkenbreite an der Freifläche als Kriterien herangezogen (Mittelwert aus jeweils 5 bis 8 Proben). Der Freiflächenverschleiß konnte lichtmikroskopisch ausgemessen werden, die Kolkttiefe mit einem Oberflächenmeßgerät (Perthen SP 6).

Ck 45 wurde sowohl im kontinuierlichen als auch im unterbrochenen Schnitt zerspant. Die Schnittgeschwindigkeit betrug 250 m/min, der Vorschub 0,32 mm/U. Schnitttiefe, Plattenhalter und Plattengeometrie waren mit denen für die Gußzer-spanung identisch.

Für die Versuche mit unterbrochenem Schnitt (Simulation des Fräsprozesses) fand der Leistendrehtest nach Fabry /108/ Verwendung. Das Ck 45 – Leistenmaterial stammte aus der gleichen Charge wie das Rundmaterial für den kontinuierlichen Schnitt. Zerspant wurde bei einer Schnittgeschwindigkeit von 125 m/min, einem Vorschub von 2 mm/U und einer Schnitttiefe von 2 mm unter Verwendung derselben Plattengeometrien und des Plattenhalters für den kontinuierlichen Schnitt.

Tribometer

Ein Pin/Disc – Tribometer (CSEM) diente als Modellverschleißprüfgerät zur Ermittlung des Reibungs – und Verschleißverhaltens der TiC/TiB₂ – Schichten (= Disc) in Kombination mit den entsprechenden Pin – Gegenkörpern (= 100 Cr6 – Kugeln) bei Trockengleitreibung. Die Kugeln ($\phi = 6$ mm) wurden kommerziell erworben. Bei den untersuchten Schichten betrug die Schichtdicke ca. 5,0 – 5,5 μm .

Die gewählten Parametereinstellungen am Tribometer wurden aus der Literatur /109/ entnommen, um Vergleiche mit bereits bestehenden Untersuchungen (mit dem gleichen Gerät) an CVD – Hartstoffschichten durchführen zu können.

<u>Testbedingungen:</u>	Kugelradius	3 mm
	Geschwindigkeit	1 cm/sec
	Weg	1 km
	Temperatur	22 ^o – 24 ^o C
	rel. Feuchte	48 – 52 %
	Schmierung	trocken
	Belastung	5 N

4. Ergebnisse

4.1 Schichtkonstitution

In den nachfolgenden Unterkapiteln zu Abschnitt 4.1 werden die Ergebnisse aus den mikroanalytischen Untersuchungen dargestellt. Da es sich teilweise um sehr umfangreiche Experimente handelt, wurden sämtliche Untersuchungen auf Schichten beschränkt, die von Targets mit der Zusammensetzung 50/50 mol% abgeschieden worden sind. Eine Übertragbarkeit der hier gefundenen Zusammenhänge auf TiC/TiB₂ – Schichten von anderen Targetkombinationen ist (wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt wird) gegeben.

4.1.1 Röntgendiffraktometrie

a) *'Direkte' Beschichtung*

In **Abb. 31** und **32** sind Röntgendiffraktogramme von TiC/TiB₂ – Schichten bei niedrigem (0,4 Pa) und hohem Argondruck (2,0 Pa) dargestellt, welche mit unterschiedlichen Biasspannungen hergestellt wurden. Auf die Darstellung der zusätzlich untersuchten 0,8 Pa – Reihe wird hier nicht näher eingegangen; die Ergebnisse gehen mit denen aus der 0,4 Pa – Argondruckreihe konform. Sämtliche Schichten wurden mit Gleichspannung (DC) abgeschieden; Untersuchungen an Schichten, welche mit Hochfrequenz (HF) hergestellt wurden, ergaben keine signifikanten Veränderungen bzgl. der Röntgendiffraktometrie. Ebenso wurde keine Veränderung bei Variation der Substratlage unter dem Target festgestellt. Die Schichtdicke betrug ca. 5,0 – 5,5 μm.

Verschiedene WC – Reflexe aus dem Substrat prägen das Bild bei TiC/TiB₂ – Schichten ohne Bias (in **Abb. 31** und **32**). Reflexe, welche zu TiC oder TiB₂ gehören, werden hier nicht festgestellt. Diese TiC/TiB₂ – Schichten sind offensichtlich röntgenamorph.

Bei der 0,4 Pa – Reihe (**Abb. 31**) treten mit steigender Biasspannung zunehmende Kristallisationserscheinungen auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim Bias durch einen zusätzlichen Ionenbeschuß der aufwachsenden Schicht die Oberfläche

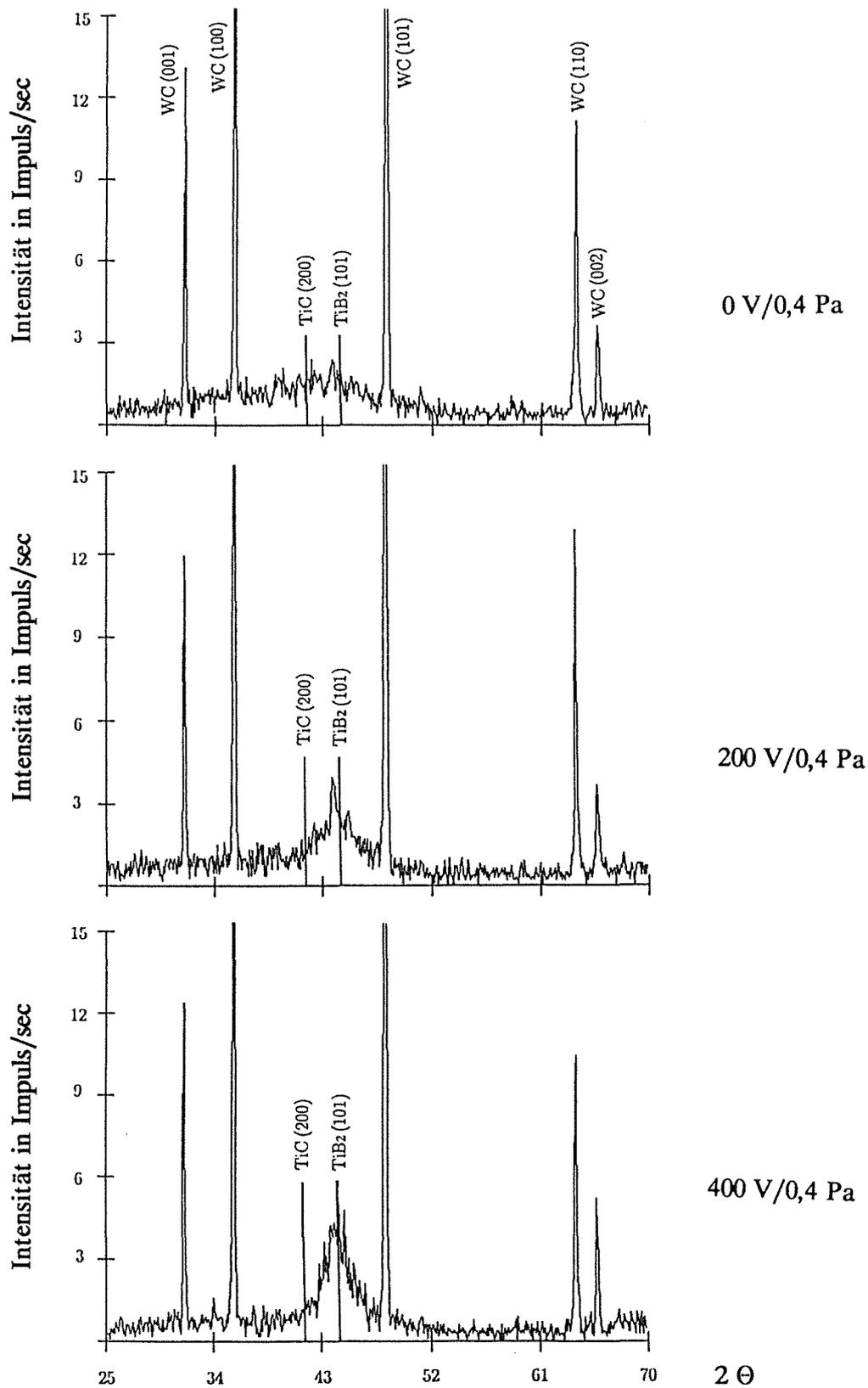


Abb. 31: Röntgendiffraktogramme von TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten bei verschiedenen Biasspannungen und 0,4 Pa Argondruck.

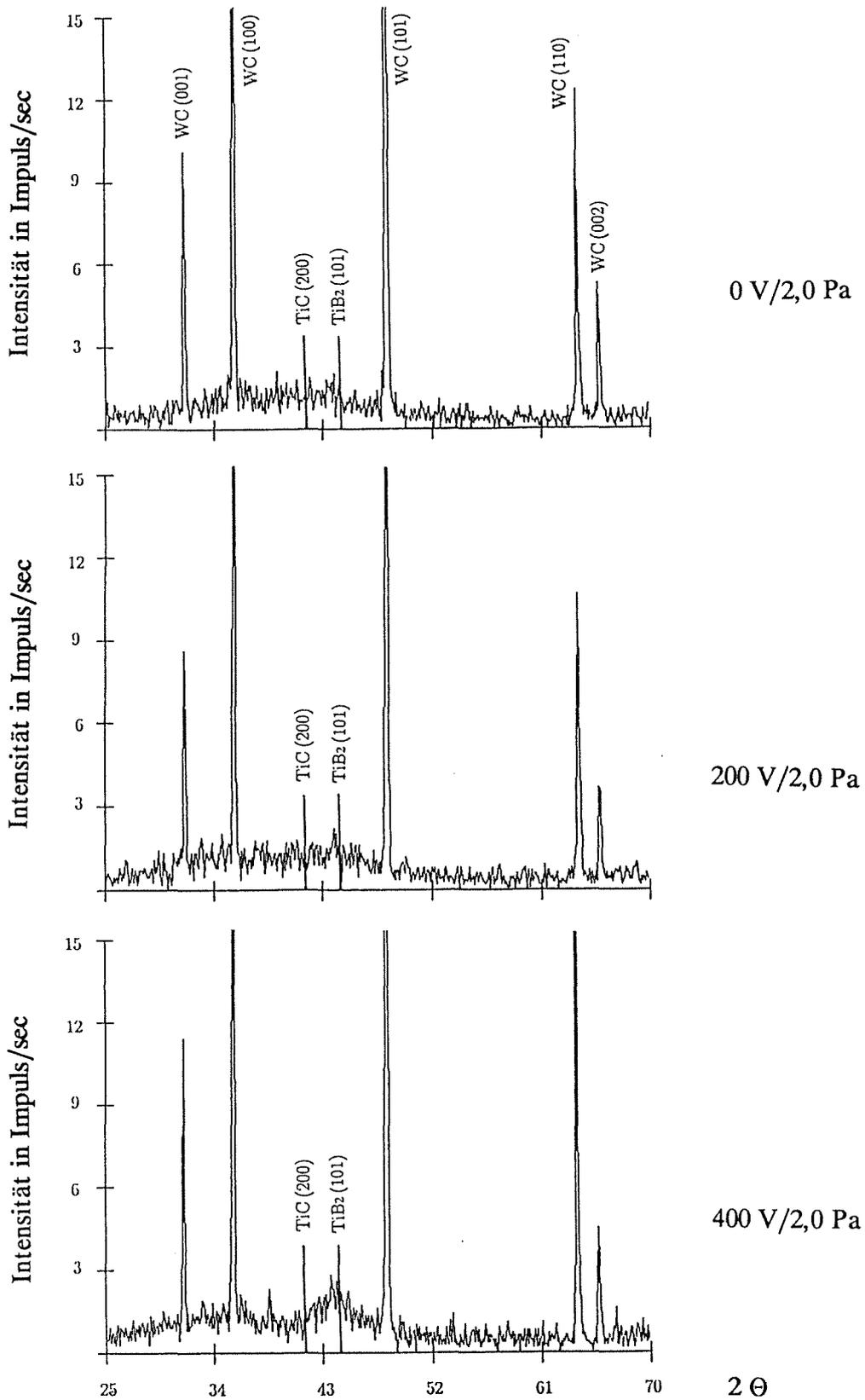


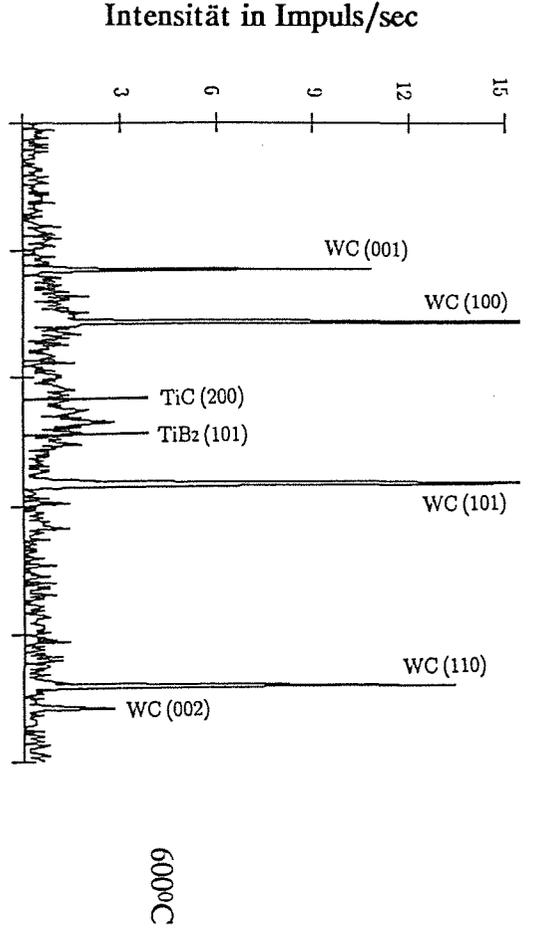
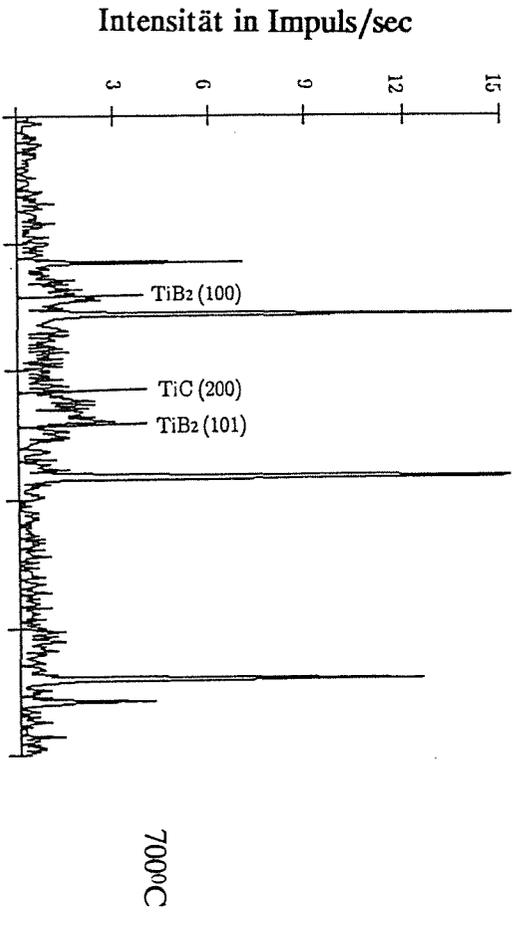
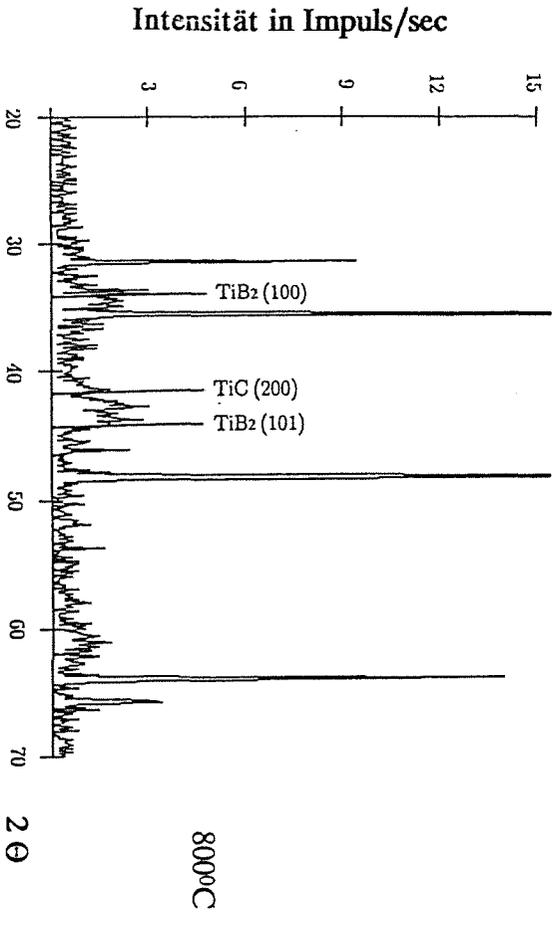
Abb. 32: Röntgendiffraktogramme von TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten bei verschiedenen Biasspannungen und 2,0 Pa Argondruck.

stärker aktiviert wird, was wiederum mit einer Erhöhung der Substrattemperatur einhergeht. Darüber hinaus werden durch die auftreffenden Ionen lose angelagerte Partikel wieder abgesputtert. Diese Effekte tragen letztendlich dazu bei, daß die Atombeweglichkeit auf der Oberfläche erhöht wird, so daß Schichtstrukturen mit einem höheren Ordnungsgrad begünstigt werden. Im Vergleich zur 0,4 Pa – Reihe sind bei 2,0 Pa Argondruck (**Abb. 32**) die Kristallisationserscheinungen nicht in diesem Maße ausgeprägt (d.h. ein niedrigerer Argondruck von z.B. 0,4 Pa wirkt sich beim Sputterprozeß positiv auf das Kristallisationsverhalten aus). Hier dürfte der Hauptgrund in einer geringeren, mittleren freien Weglänge der abgestäubten Partikel durch eine vermehrte Präsenz von Argonionen liegen, was sich letztendlich in einer geringeren kinetischen Energie der auf die Schichtoberfläche auftreffenden Teilchen (verbunden mit einer verminderten Oberflächendiffusion) auswirkt.

In **Abb. 31** und **32** wurden zusätzlich die Winkellagen aus der Powder Diffraction File – Kartei für TiC (200) und TiB₂ (101) eingezeichnet. Die mit Bias hergestellten Schichten zeigen bzgl. der auftretenden Reflexansätze Maxima, die sehr nahe bei der Winkellage für TiB₂ (101) liegen. Ungenügend ausgebildete Reflexe, welche auf TiC (200) hindeuten, sind im Vergleich nur äußerst schwach ausgebildet oder verschwinden im Untergrund. Inwieweit hier metastabile Strukturen auftreten, konnte mit den zur Verfügung gestandenen Untersuchungsmethoden nicht geklärt werden. Eine Gitterparameterbestimmung aus den röntgenographischen Befunden ist durch die relativ großen und ungenau begrenzten Reflexfußbreiten (die letztlich zu einem viel zu großen Fehler führen würden) nicht möglich.

b) Beschichtung mit integrierter Wärmebehandlung

In **Abb. 33** sind die Röntgendiffraktogramme für heißgesputterte TiC/TiB₂ – Schichten bei verschiedenen Temperaturen dargestellt (Schichtdicke ca. 5,5 µm). Bis einschl. 900°C ist im Bereich um TiC (200) und TiB₂ (101) keine präzise Reflextrennung möglich. Der Röntgenreflex von TiB₂ (100) gewinnt mit steigender Substrattemperatur an Intensität. Ab 1000°C ist erstmals eine deutliche Separierung von TiC (200) und TiB₂ (101) – Peaks möglich. Parallel hierzu treten neue Reflexe auf, welche bislang noch nicht festgestellt wurden. Hierbei handelt es sich (Kapitel 4.1.2 vorweggenommen) um CoWB – Peaks aus einer Diffusionsre-



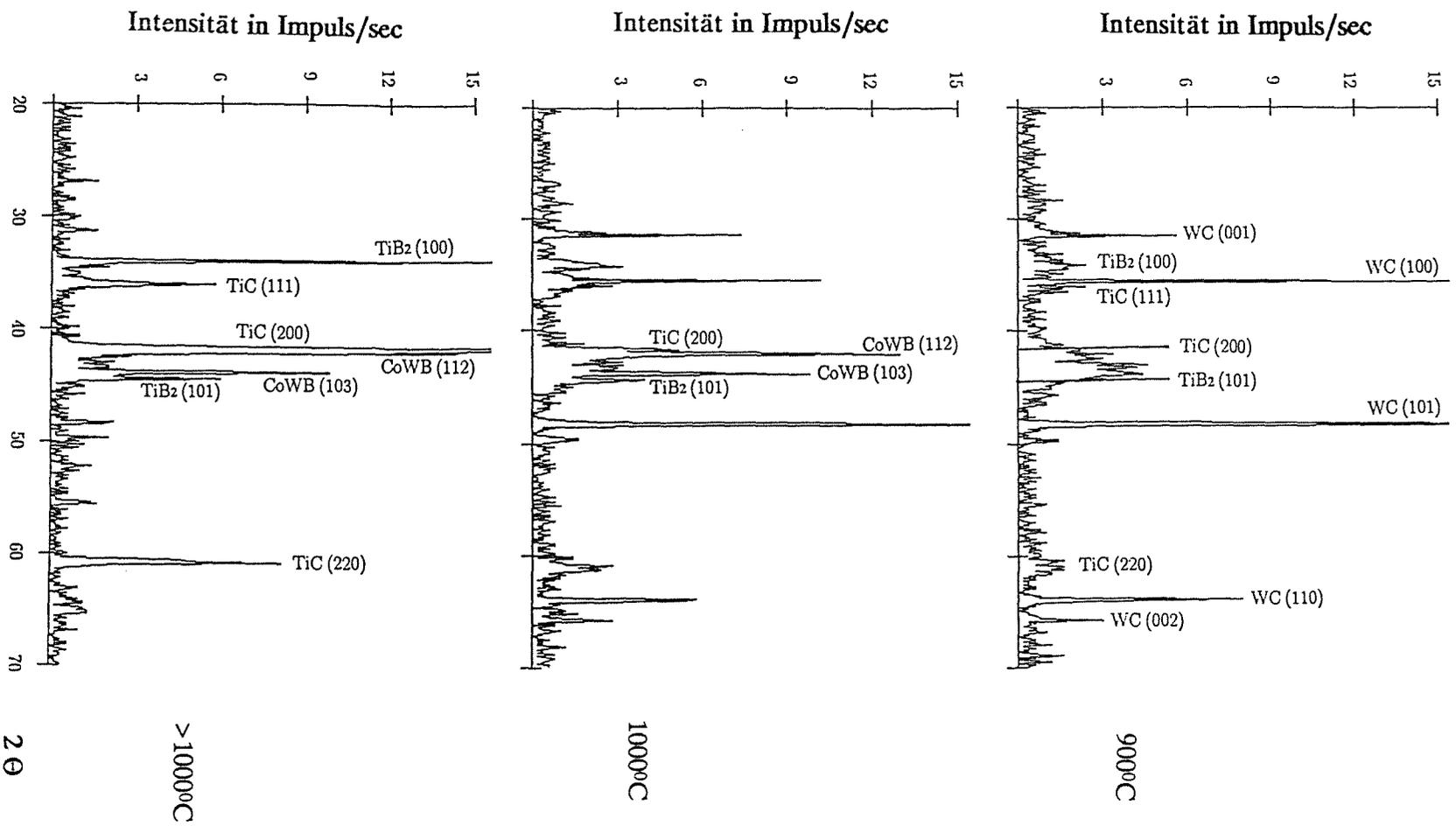


Abb. 33: Röntgendiffraktogramme von bei verschiedenen Temperaturen heißgesputterten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten.

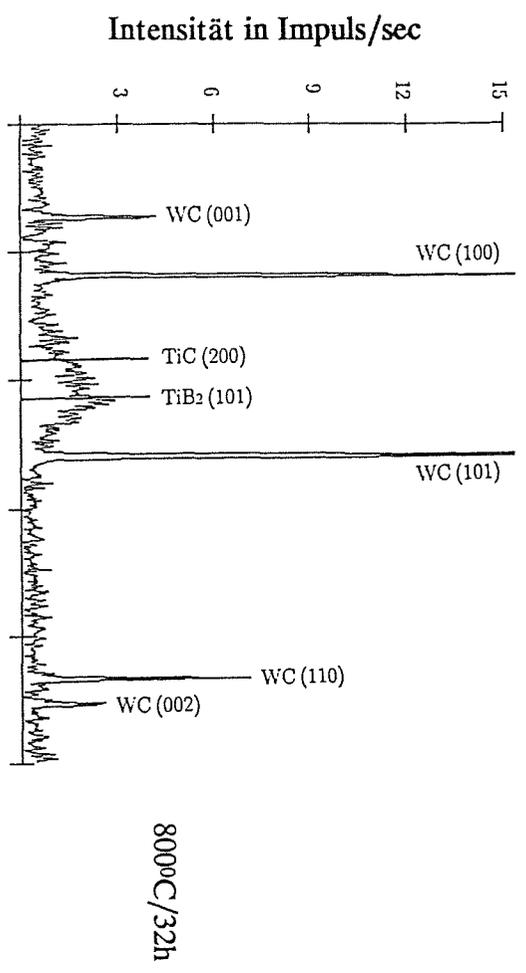
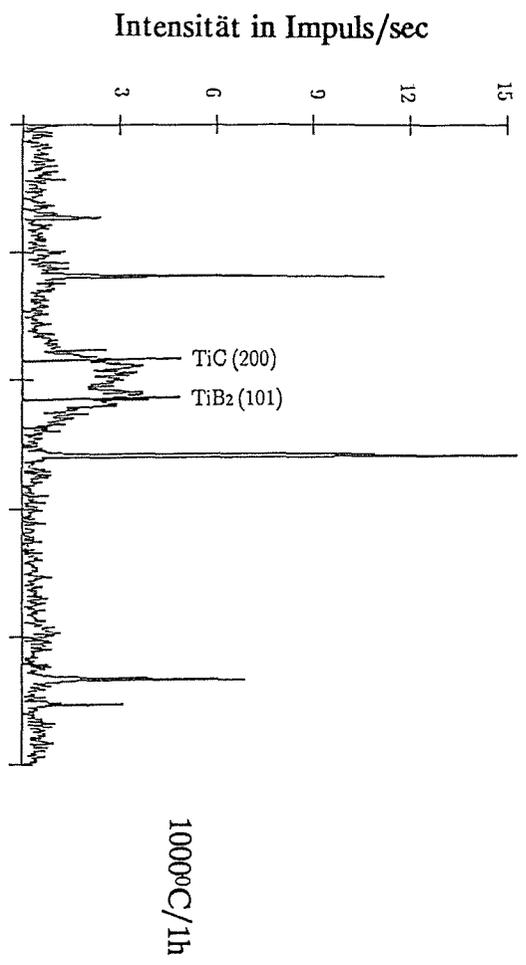
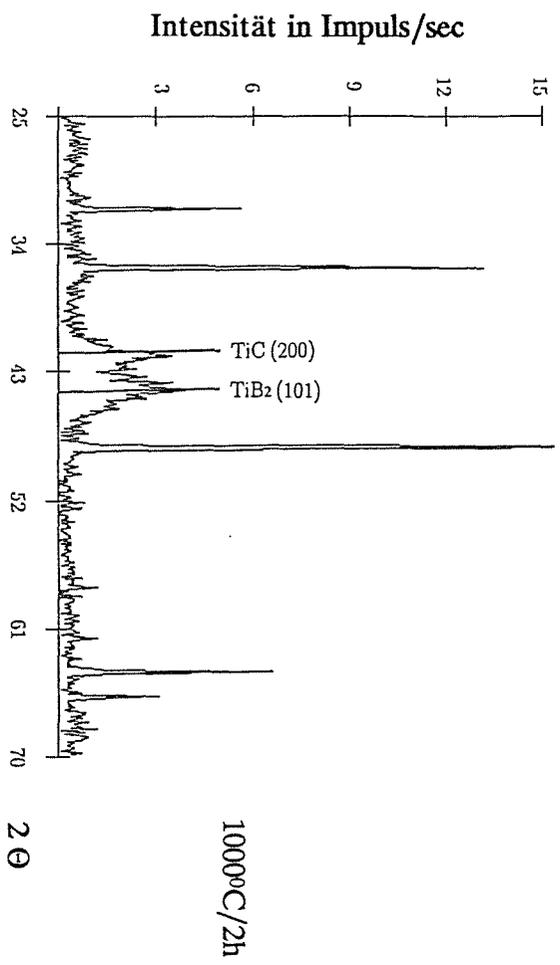
aktionszone an der Schicht/Substrat – Grenze. Im Röntgendiffraktogramm für $>1000^{\circ}\text{C}$ (Dies entspricht einer max. erzielbaren Heiztemperatur von ca. 1080°C bei 100% Heizleistung) wird eine deutliche Intensitätszunahme der verschiedenen TiC – und TiB_2 – Peaks festgestellt. Die CoWB – Peaks behalten ihre Intensität bei.

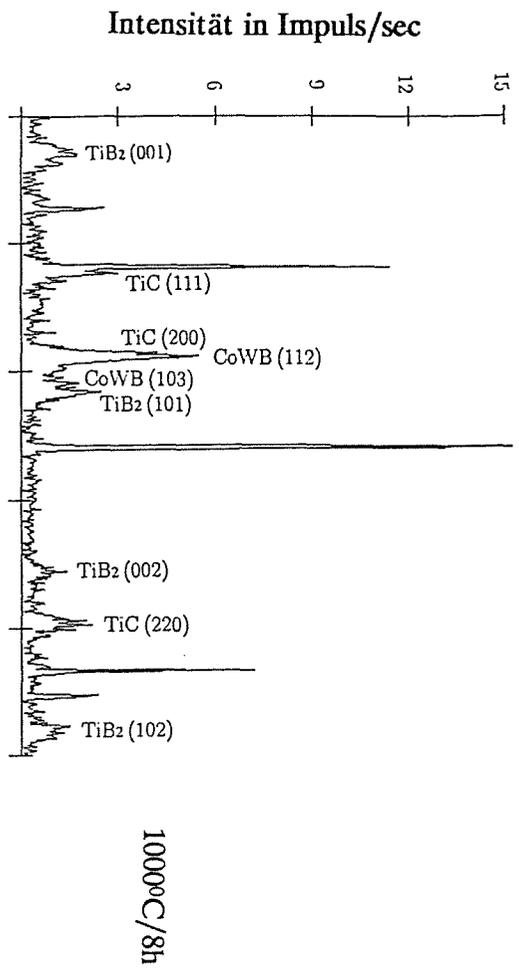
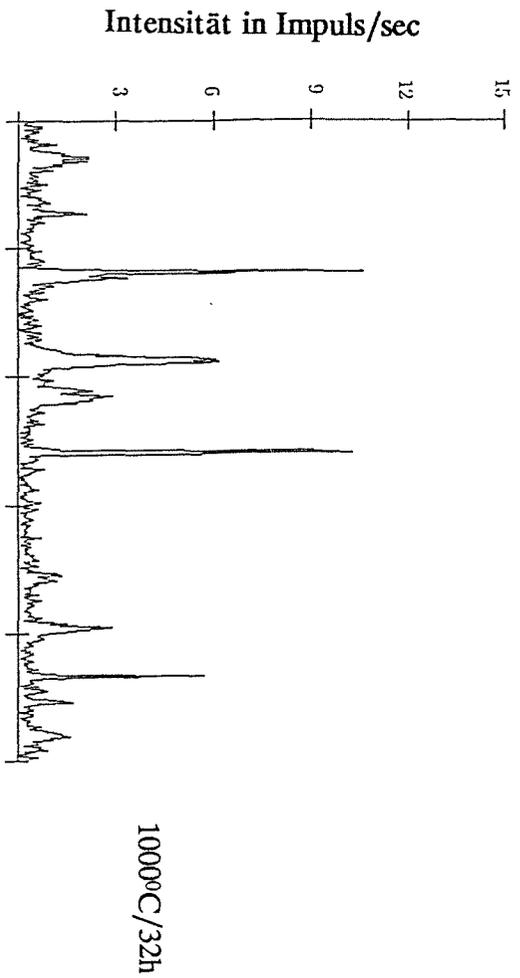
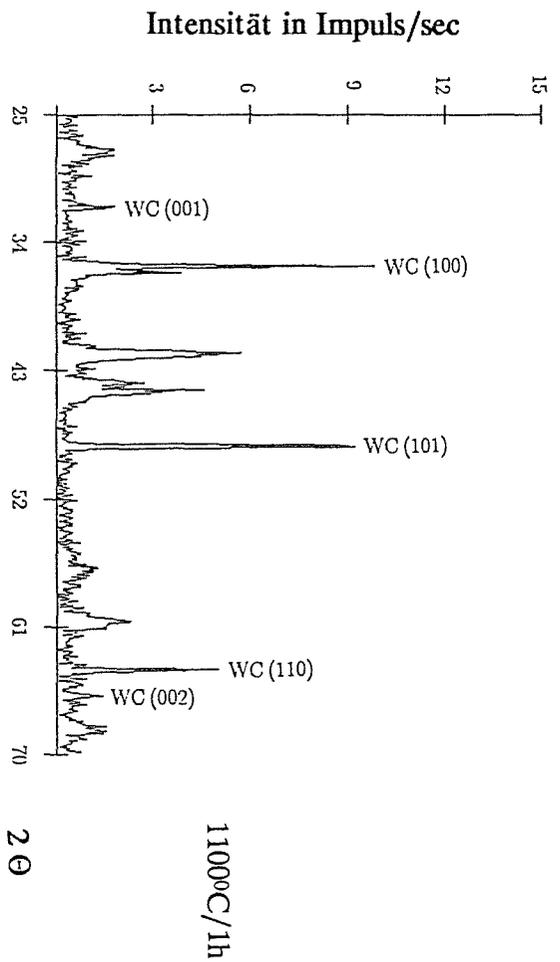
In **Abb. 33** sind in den Röntgendiffraktogrammen bis einschließlich 900°C (ebenso wie für die Schichten mit Bias) die Winkellagen aus der Powder Diffraction File – Kartei für TiC (200) und TiB_2 (101) eingezeichnet. Die Verschiebung der Lage des gemessenen TiB_2 (101) – Maximums könnte unter Einbeziehung der Überlegungen bei Schichten mit Bias evtl. als metastabile hexagonale Ti–B–C Struktur gedeutet werden. Eine kubische Ti–C–B Struktur scheint bei diesen heißgesputterten Schichten durch genaue Betrachtung der Röntgendiffraktogramme ebenfalls möglich zu sein. Im Röntgendiffraktogramm für z.B. 700°C lassen sich zwischen den Winkellagen aus der Powder Diffraction File – Kartei für TiC (200) und TiB_2 (101) durchaus zwei Reflexe feststellen, die möglicherweise TiC, bzw. TiB_2 zugeordnet werden könnten. Inwieweit hier metastabile Strukturen auftreten, konnte mit den zur Verfügung gestandenen Untersuchungsmethoden (aus bereits genannten Gründen) nicht geklärt werden.

c) Beschichtung mit nachträglicher Wärmebehandlung

Zur Ermittlung des Temperaturbereiches, in welchem eine Kristallisation zu TiC und TiB_2 stattfindet, bot sich zunächst ein orientierender Versuch mittels Hochtemperaturrentgendiffraktometrie an. Dies ermöglicht, wie an PVD abgeschiedenen Schichten aus TiN in /169/ festgestellt wurde, auch weitergehende Informationen über die mikrostrukturellen Veränderungen (z.B. Gitterparameterveränderungen) in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei diesem Verfahren wurde ein Wolframträger mit TiC/ TiB_2 (50/50 mol%) besputtert und danach stufenweise um jeweils 100°C erhitzt. Auf jeder Temperaturstufe fand eine Röntgendiffraktogrammaufnahme statt (Haltezeit: ca. 0,5 h). Die Auswertungen ergaben, daß eine merkliche Kristallisation zu TiC und TiB_2 erst ab etwa 1000°C einsetzt.

Mit diesen Vorversuchsergebnissen konnte nun eine Einengung des Parameters Temperatur für die nachträgliche Glühung vorgenommen werden; der Parameter Haltezeit mußte dennoch in größerem Maße variiert werden. Aus der Vielzahl an





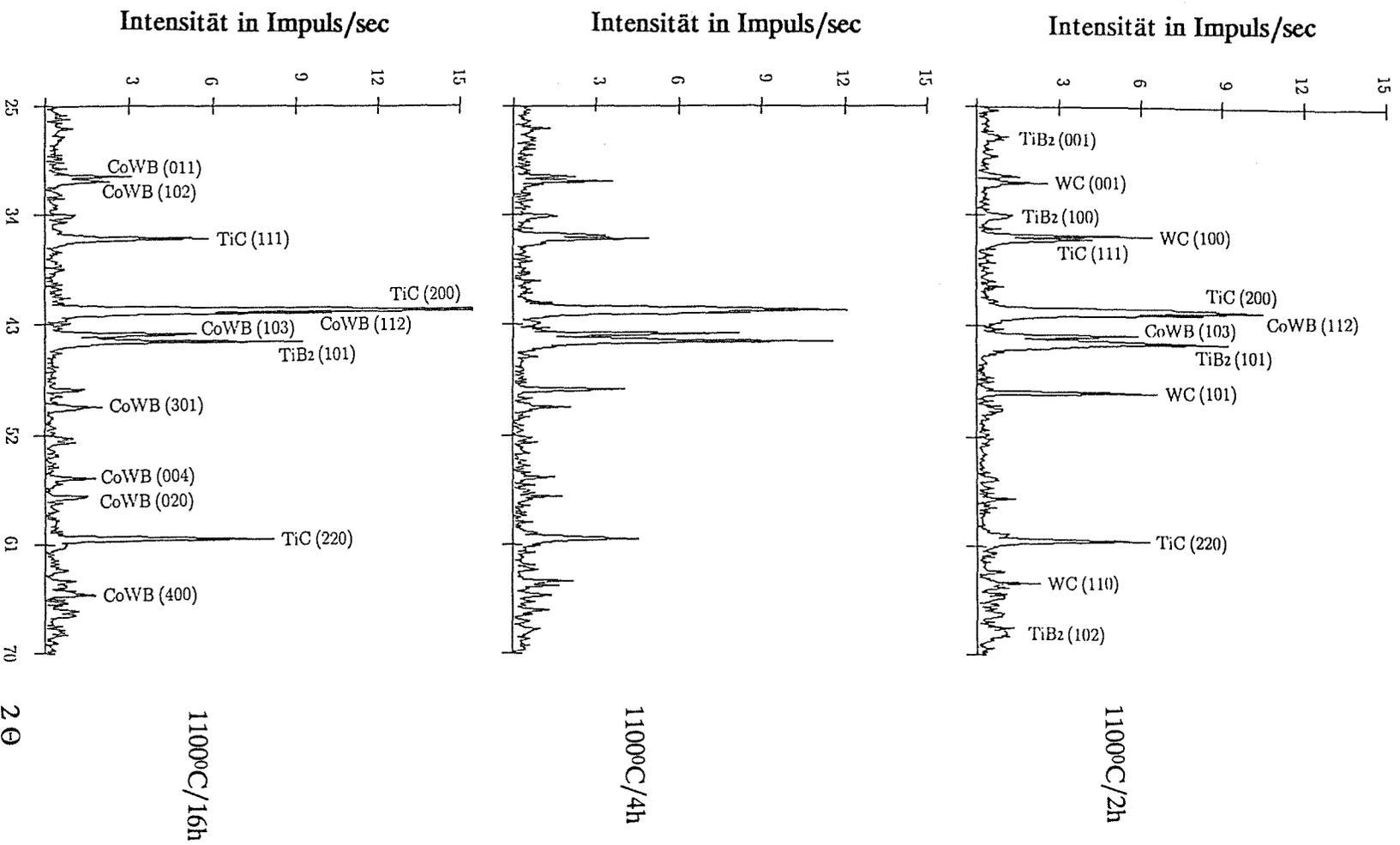


Abb. 34: Röntgendiffraktogramme für TiC/TiB₂ (50/50 mol%) beschichtete WC – Co Hartmetalle bei unterschiedlichen Glühparametern.

Glühparameterkombinationen sind in **Abb. 34** die Röntgendiffraktogramme für einige repräsentative Paarungen dargestellt, mit denen sich die Vorgänge bzw. Mechanismen bei der nachträglichen Glühung verdeutlichen lassen (Anm.: Die Sputterkonditionen für die direkt abgeschiedenen Schichten, welche nachträglich ge- glüht worden sind, betragen: 0,4 Pa Argondruck; 500 W Sputterleistung.).

Das erste Röntgendiffraktogramm bei 800°C/32h zeigt schon sehr deutlich, daß relativ lange Haltezeiten bei diesen Temperaturen erforderlich sind, um überhaupt Kristallisationsansätze röntgenographisch detektieren zu können. In /144/ wird vergleichsweise über amorphe WB_2 – Sputterschichten auf GaAs – Substraten berichtet, welche durch eine nachträgliche Glühung bei 880°C/40min bereits deutliche Kristallisationserscheinungen zeigen. Eine Erhöhung der Temperatur um 200°C auf 1000°C (siehe **Abb. 34**) bewirkt eine deutliche Verschiebung dieser Effekte zu niedrigeren Haltezeiten (1h bzw. 2h). Im Gegensatz zu den beginnenden Kristallisationsansätzen bei Schichten mit Bias bzw. integrierter Wärmebehandlung scheint hier aufgrund der höheren Temperaturen eine parallele Kristallisation einer kubischen Ti–C Struktur und einer hexagonalen Ti–B Struktur durch die separierbaren, intensitätsgleichen Peaks (z.B. bei 1000°C/2h) sehr wahrscheinlich zu sein. Inwieweit jedoch metastabile Strukturen auftreten, konnte aus bereits besagten Gründen nicht geklärt werden; für die Kombinationen 800°C/32h, 1000°C/1h und 1000°C/2h muß diese Frage deshalb offen bleiben.

Ab der Glühparameterkombination 1000°C/8h in **Abb. 34** treten mehrere Reflexe von TiC – bzw. TiB_2 – Ebenen auf. Auffallend ist hier, daß der TiB_2 (001) – Reflex bei der 1100°C/1h – Probe noch deutlich vorhanden ist, während er bei 1100°C/2h an Intensität verliert. Ferner tritt bei 1100°C/2h ein neuer TiB_2 – Reflex in der (100) – Ebene erstmals auf, welcher mit zunehmender Haltezeit bei 1100°C auch weiterhin detektiert wird.

CoWB – Reflexe sind für 1000°C/8h bereits zu erkennen. Da es sich hierbei um die Bildung einer Reaktionsschicht zwischen Schicht und Substrat handelt (bzgl. der Details sei auf Kapitel 4.1.2 verwiesen), stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob eine Diffusionsbarriere in Form einer Zwischenschicht diese Reaktionszone verhindern kann. Zur Klärung dieser Frage wurden wahlweise Zwischenschichten aus TiC oder TiB_2 (d.h. schichteigene Hartstoffe) in einer begrenzten Dicke von 0,5 – 1,5 μm hergestellt, um der Zielsetzung nach der Untersuchung der Eigenschaften und des Anwendungsverhaltens von mehrphasigen TiC/ TiB_2 – Hartstoffschichten noch gerecht werden zu können. Die Herstellungsparameter für z.B. TiC wurden so gewählt /38/, daß eine Abscheidung (Kristallisation) in der

dichtest gepackten Ebene möglich wird, um so eine bestmögliche Wirkung zur Unterbindung der Bor – Diffusion in die Substratoberfläche zu erzielen. Die Schichten wurden anschließend bei 1100°C/1h gegläht. Das Diffraktogramm der TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht mit einer 1,2 µm dicken TiC – Zwischenschicht ist in **Abb. 35a** repräsentativ dargestellt (Anm.: Die Gesamtschichtdicke betrug ca. 5,0 µm.). Man sieht, daß eine Unterbindung der Diffusionszone nicht sehr erfolgreich ist. Bei TiB₂ als Zwischenschicht treten ähnliche Verhältnisse auf.

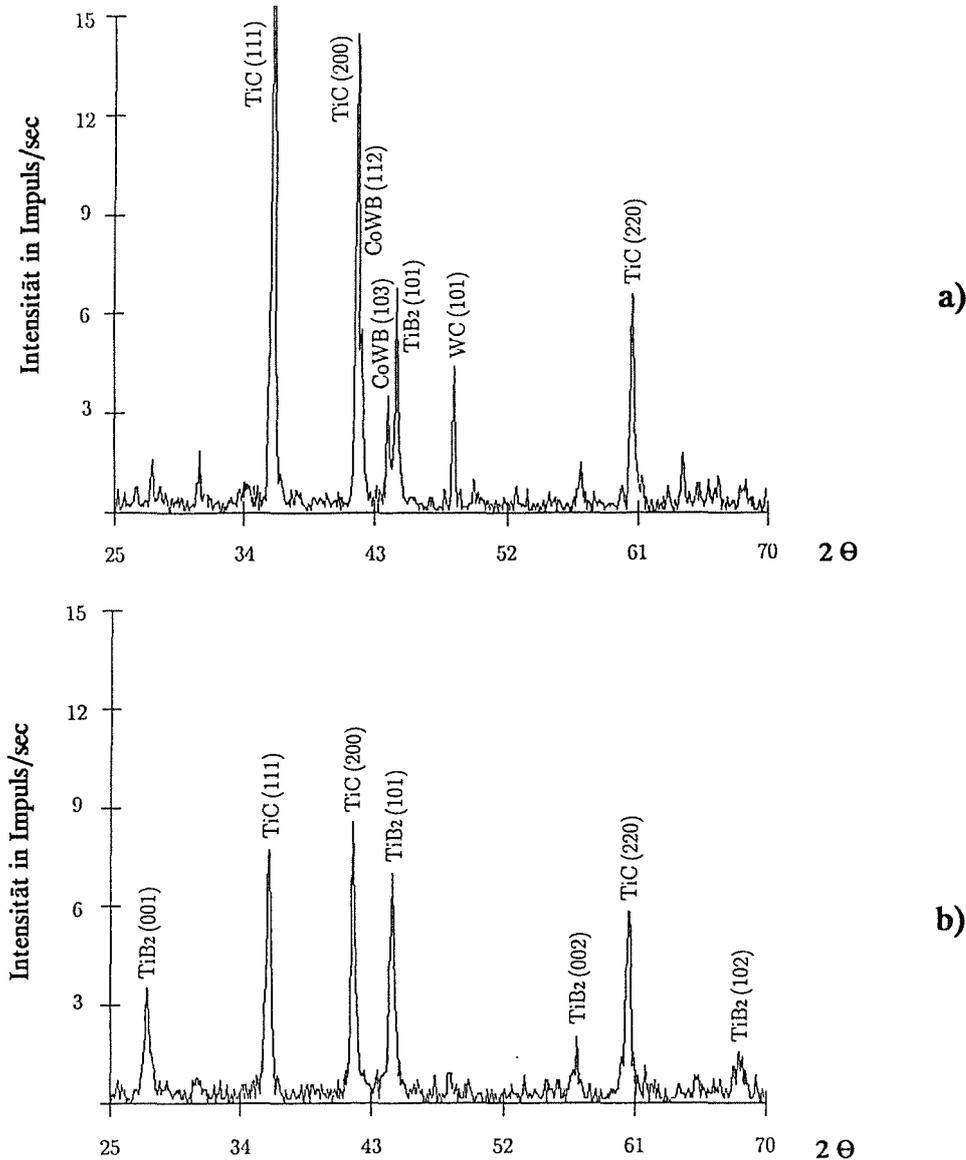


Abb. 35: Röntgendiffraktogramme von 1100°C/1h geglähten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten
 a) mit einer integrierten TiC – Zwischenschicht (1,2 µm Dicke),
 b) mit 11 µm Schichtdicke.

Die Möglichkeit der Wahl eines anderen kommerziellen Substrates, z.B. eines TiC – Basis Hartmetalles scheidet als weitere Alternative zur Unterbindung der Diffusionsreaktionszone ebenfalls aus, da die Schichten während des nachträglichen Glühprozesses von diesen Substraten abplatzen. Dies könnte dahingehend unterbunden werden, indem kommerzielle Hartmetallwendeschnidplatten gefunden werden, welche zum einen einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie die aufzubringende Schicht aufweisen (und bei einer nachträglichen Glühbehandlung somit nicht abplatzen) und zum anderen nicht zur Bildung einer Diffusionsreaktionszone während der Wärmebehandlung neigen.

Vergleicht man die Diffraktogramme aus **Abb. 34** untereinander, so fällt auf, daß die WC – Substratpeakintensitäten trotz identischer Schichtdicken verschieden sind. Die Ursache liegt in den Kristallisationsvorgängen und Reaktionsschichtausbildungen, welche den Absorptionskoeffizienten für die Cu K α – Strahlung durch z.B. veränderte Dichtewerte beeinflussen und damit eine unterschiedliche Informationstiefe bewirken. Will man die CoWB – Reflexe beispielsweise beim Röntgen unterdrücken, so müssen dickere Schichten mit z.B. 11 μm hergestellt werden, wie dies aus **Abb. 35b** zu ersehen ist. Die Informationstiefe beschränkt sich hier ausnahmslos auf die TiC/TiB₂ – Schicht. Aus Gründen, welche die Eigenschaften und das Anwendungsverhalten anbelangen (siehe Kapitel 4.2 und 4.3), werden die röntgenographischen Befunde jedoch mit den 5,0 μm dicken Schichten diskutiert.

Eine Erfassung der Halbwertsbreiten wird mit einer deutlichen Separierung der Reflexe möglich. Dies trifft bei den nachträglich geglühten Proben auf die Kombinationen ab einschließlich 1000°C/8h zu. Durch eine Auswertung der Linienverbreiterung im Röntgendiffraktogramm lassen sich mit der Formel von Scherrer /110/ Aussagen über die mittlere Teilchengröße gewinnen:

$$\Gamma = \frac{\lambda}{b \cdot \cos \theta}$$

- mit:
- Γ = Teilchengröße
 - θ = Bragg'scher Winkel
 - λ = Wellenlänge (Cu K α = 0,15449 nm)
 - b = Halbwertsbreite in rad

Bei Absolutmessungen kann der Fehler 30% und mehr betragen, bei Relativmessungen (z.B. Einfluß einer Glühbehandlung auf die Korngröße) soll der Fehler angeblich kleiner sein. Der Einfluß der Gitterverzerrungen auf die Linienverbreiterung ist bei kleinen Winkeln sehr gering /111,112/. Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen wurden die Berechnungen für TiC – bzw. TiB₂ – Reflexe durchgeführt, deren Winkel $\theta < 25^\circ$ betragen. Die Ergebnisse sind in **Abb. 36** graphisch dargestellt. Die Teilchengrößen nehmen mit steigenden Glühtemperaturen und entsprechenden Haltezeiten zu, wohingegen die Halbwertsbreiten (siehe auch **Abb. 34**) abnehmen (Die Teilchengröße für eine heißgesputterte Probe bei 1000°C liegt vergleichsweise zwischen den Werten für 1100°C/2h und 1100°C/4h.). Die errechneten TiC – Teilchengrößen liegen generell unter denen für TiB₂. Inwieweit die berechneten Teilchengrößen aus **Abb. 36** Gültigkeit besitzen oder nur als grobe Abschätzung dienen können, wird in Kapitel 4.1.5 mit den transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen diskutiert.

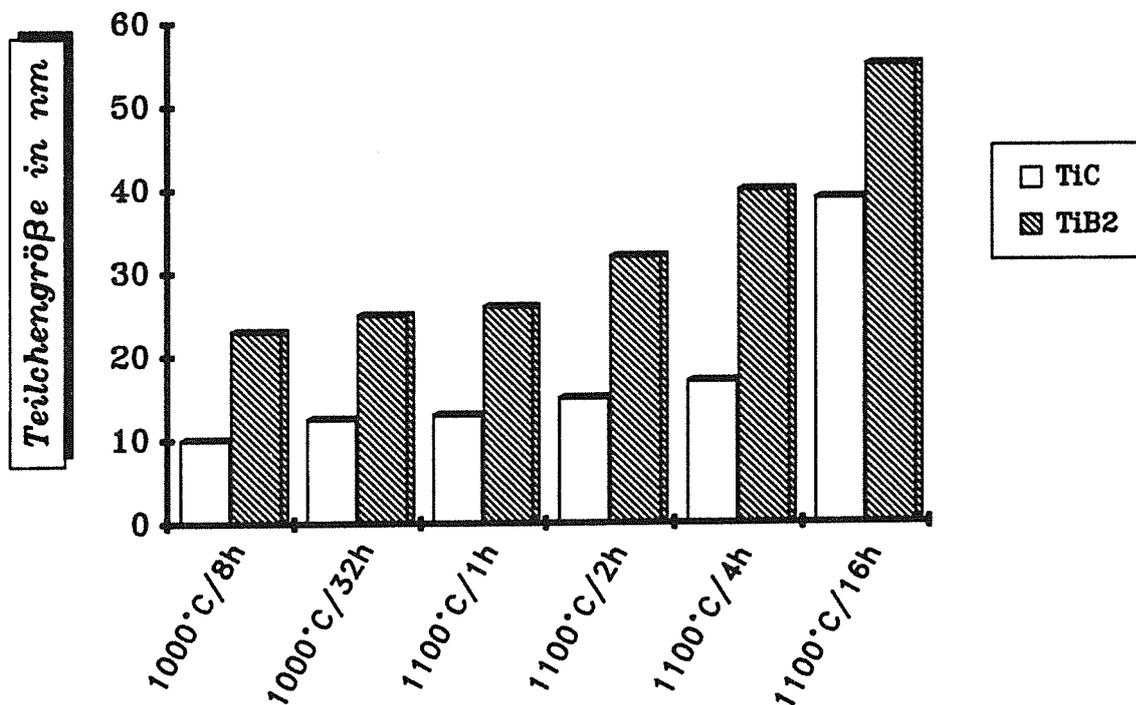


Abb. 36: Errechnete TiC – bzw. TiB₂ – Teilchengrößen bei nachträglich geglühten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten mit unterschiedlichen Glühparametern.

Zur Bestimmung der Gitterparameter im kubischen bzw. hexagonalen Gitter müssen entsprechende Röntgenreflexe vorliegen. Bei den nachträglich geglähten Schichten lassen sich diese Berechnungen ab der Glühparameterkombination 1000°C/8h in **Abb. 34** durchführen, da hier die Peaklagen mit den entsprechenden Netzebenenabständen genauer erfaßt werden können. Bei TiC wurde für den Gitterparameter a ein Mittelwert aus den Einzelwerten für die (111) – und die (200) – Ebene gebildet. Der Netzebenenabstand d (soweit erfaßbar) für die (001) TiB_2 – Ebene entspricht dem Gitterparameter c im hexagonalen TiB_2 – Gitter. Der Parameter a (für TiB_2) wurde über eine entsprechende mathematische Beziehung unter Berücksichtigung des (101) TiB_2 – Reflexes errechnet.

Für TiB_2 sind in **Abb. 37a** und **b** die Gitterparameter graphisch dargestellt. Vergleicht man die beiden Darstellungen, so stellt man größere Abweichungen bei der Kombination 1100°C/4h fest; die positiven Abweichungen zum Wert für den Gitterparameter a aus der Powder Diffraction File – Kartei sind für den Gitterparameter c negativ (Die Gitterparameter für die heißgesputterte Probe bei 1000°C liegen in etwa bei den Werten für 1100°C/1h.).

Der TiC – Gitterparameter für die a – Achse ist aus **Abb. 38** für die verschiedenen Glühparameterkombinationen zu ersehen. Sämtliche Werte liegen unter dem Wert aus der Powder Diffraction File – Kartei.

Ursachen für Gitterparameterabweichungen können entweder Spannungen oder Stöchiometrieunterschiede sein /110/. Die hier untersuchten Schichten wurden bei 1000°C bzw. 1100°C nachträglich gegläht, so daß nach Abkühlung auf Raumtemperatur aufgrund der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht (ca. $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und Substrat (ca. $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) nur noch thermische Zugspannungen (mit in etwa gleichen Beträgen) vorliegen; die herstellungsbedingten Eigenspannungen werden durch die nachträgliche Glühung eliminiert. Druckspannungen in der Schichtebene bewirken senkrecht zur Schichtebene aufgrund der Querdilatation eine Erhöhung der Netzebenenabstände (im Vergleich zu den Werten aus der Powder Diffraction File – Kartei) und damit auch der Gitterparameter im kubischen und hexagonalen Gitter, Zugspannungen eine Erniedrigung /38/. Der Spannungszustand in dünnen Schichten ist zweidimensional, wobei die Normalspannungen in der Schichtebene liegen /113/. Unter Berücksichtigung dieser Kenntnisse müßte sowohl TiC als auch TiB_2 geringere Gitterparameter aufgrund der thermischen Zugspannungen aufweisen. Bei TiC trifft dies gem. **Abb. 38** auf alle Kombinationen zu. Bei TiB_2 dürften Stöchiometrie–

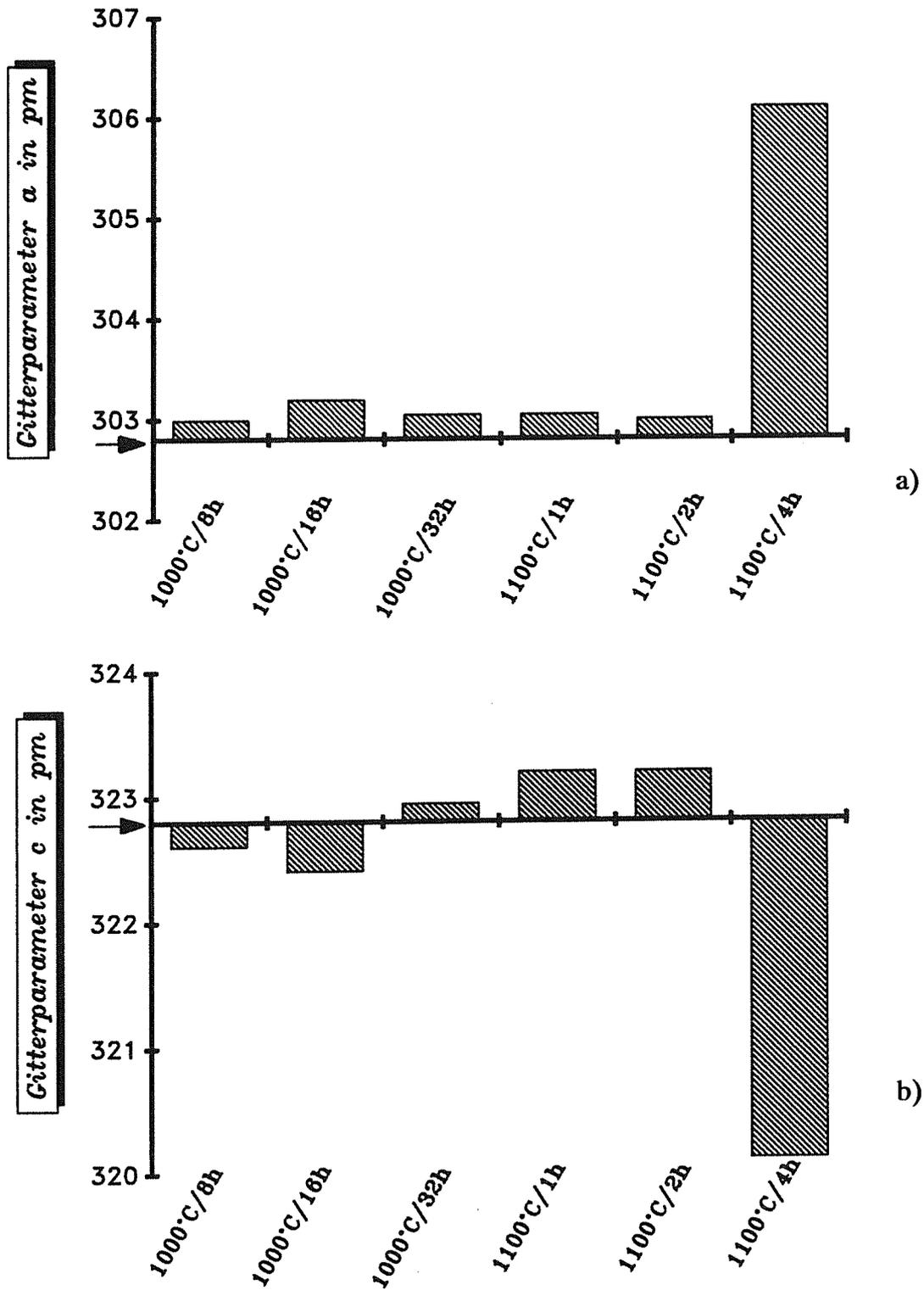


Abb. 37: TiB_2 – Gitterparameter in unterschiedlich geglühten TiC/TiB_2 (50/50 mol%) – Schichten (Pfeil = Wert aus der PDF – Kartei)
 a) für die a – Achse,
 b) für die c – Achse.

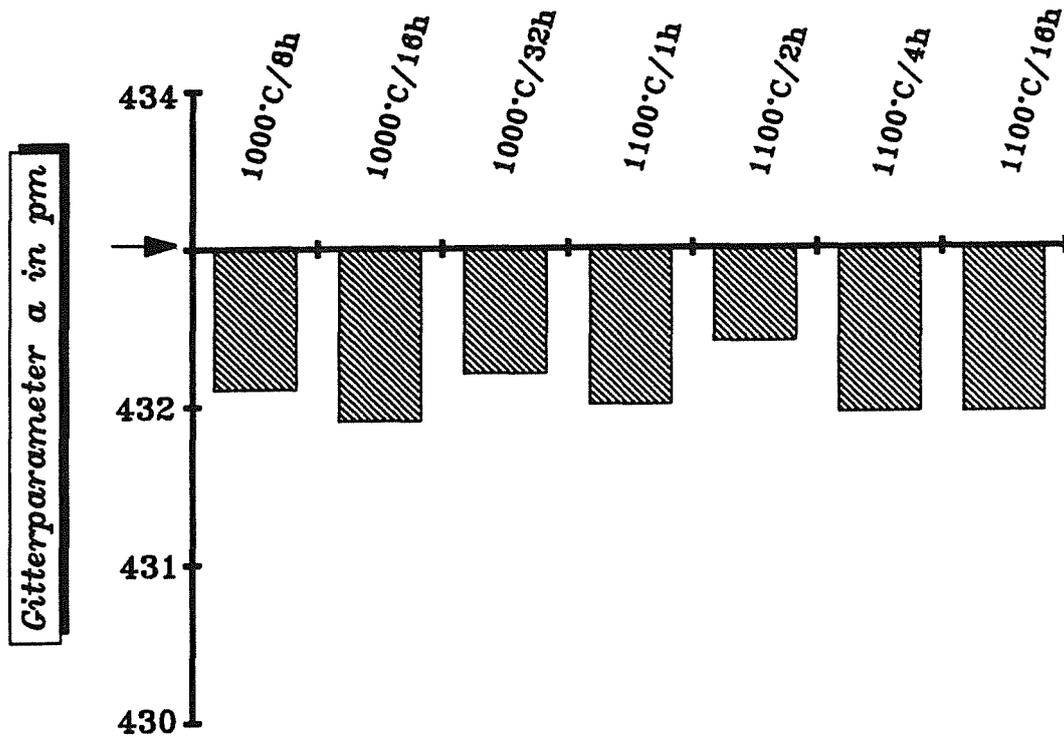


Abb. 38: TiC – Gitterparameter für die a – Achse in unterschiedlich geglühten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten (Pfeil = Wert aus der PDF – Kartei).

gründe für die Kombination 1100°C/4h die entscheidende Rolle spielen, da die Gitterparameter für a deutlich höhere Werte und für c deutlich niedrigere Werte im Vergleich zum Wert aus der Powder Diffraction File – Kartei aufweisen (siehe **Abb. 37**). In Analogie hierzu wurden bei Gitterparameteruntersuchungen in /170/ ebenfalls positive und negative Abweichungen zu den Werten aus der Powder Diffraction File – Kartei bei reinen TiB₂ – Schichten gefunden, welche aufgrund von Stöchiometrieabweichungen zustande kamen. Die Diskrepanzen der TiB₂ – Gitterparameterabweichungen für die übrigen Kombinationen in **Abb. 37** liegen in der Fehlerbreite der Meßwerterfassung und bedürfen deshalb keiner besonderen Deutung. Abschließend ist an dieser Stelle anzumerken, daß im Zusammenhang mit den unterschiedlichen molaren TiC/TiB₂ – Schichten in Kapitel 5.1 nochmals ausführlich auf die Gitterparameterabweichungen und deren Ursachen eingegangen wird.

4.1.2 Augerelektronenspektroskopie

Mit diesem Verfahren wurden Untersuchungen an TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten durchgeführt, um Aufschlüsse über die Elementverteilung in der Schichttiefe und insbesondere auch an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat zu gewinnen.

Zunächst wurden TiC/TiB₂ – Schichten untersucht, welche durch direkte Beschichtung ohne Bias hergestellt wurden. In **Abb. 39** ist eine Punktmessung dargestellt, die als repräsentativ für die gesamte TiC/TiB₂ – Schicht gilt. Die auftretenden Augerpeaks lassen sich einwandfrei den Schichtelementen Ti, B und C zuordnen. Elementtiefenprofile ergaben ferner einen konstanten Verlauf von Ti, C und B bis zur Grenzfläche, wo ein abrupter Wechsel dieser Elemente zu denen des Substrates (W, C und Co) stattfindet.

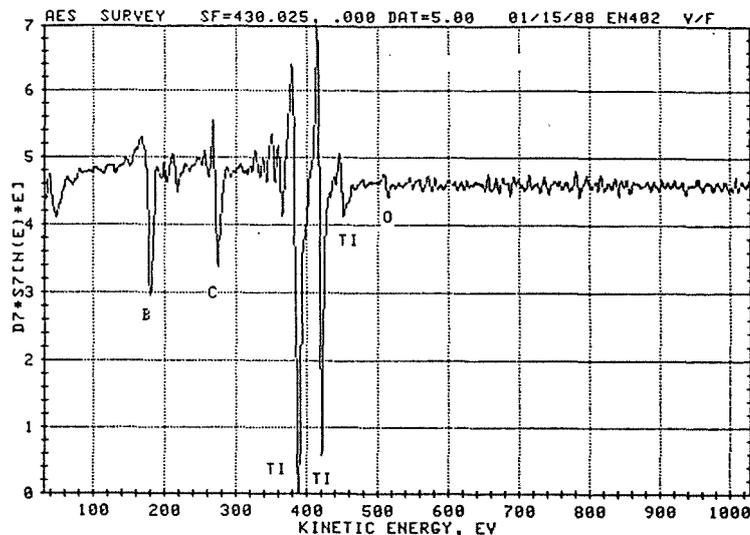


Abb. 39: AES – Punktmessung in einer TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht; durch direkte Beschichtung ohne Bias abgeschieden.

Wie bereits in Kapitel 4.1.1 angesprochen wurde, treten beim Heißputtern (ab ca. 1000°C) wie auch beim nachträglichen Glühen (ab 1000°C/8h) Diffusionsvorgänge auf, die aller Voraussicht nach an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat stattfinden müssen. Diese Vorgänge sind nach vorliegenden AES – Untersuchungen beim Heißputtern und beim nachträglichen Glühen vom Prinzip her identisch, so daß im folgenden die Ergebnisdarstellung anhand der geglühten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht bei 1100°C/2h ausreicht.

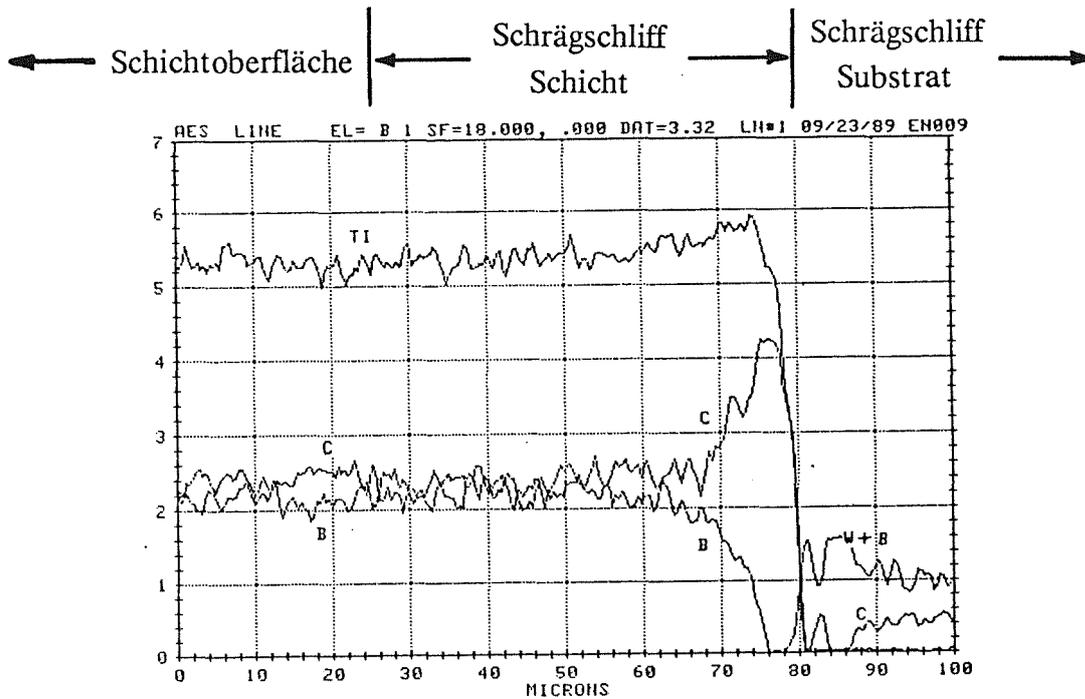


Abb. 40: AES – Linescan an einem Schrägschliff (ca. 60°) einer geglühten Probe ($1100^\circ\text{C}/2\text{h}$) über Schicht (TiC/TiB_2 , 50/50 mol%) und Substrat (WC – Co).

In **Abb. 40** ist ein Linescan über einen Schicht/Substrat – Schrägschliff (ca. 60°) wiedergegeben. Der Verlauf dieser Analyse zeigt ab ca. 70 Microns (10 Microns $\approx 1 \mu\text{m}$ Schichttiefe) eine starke Kohlenstoffzunahme (C diffundiert vom Substrat in Richtung Schicht) und eine Borabnahme (B diffundiert von der Schicht in Richtung Substrat). Weiterhin wird in einem nachfolgenden, kleinen Bereich kein Bor detektiert, was auf TiC in diesem Tiefenbereich schließen läßt. Die Schicht/Substrat – Grenze dürfte bei ungefähr 80 Microns liegen; danach tritt eine B/W – Linie (koinzidierende Augerpeaks bei 180 eV) sowie die C – Linie in abgeschwächter Form in Erscheinung. Darüber hinaus liegt im Bereich zwischen 80 und 90 Microns noch Co in stärkerer Konzentration vor, was jedoch in **Abb. 40** nicht mit aufgenommen wurde (Hier sei auf **Abb. 42** verwiesen.). Ab ca. 90 Microns steigt der C – Gehalt wieder leicht an, die W/B – Konzentration nimmt ab. Letzteres deutet auf das Ende der B – Diffusionstiefe hin. Im Vergleich zu einer ungeglühten Probe läßt sich gem. **Abb. 40** festhalten, daß im Bereich zwischen ca. 70 und 90 Microns offensichtlich eine Diffusionszone durch die nachträgliche Glühung entstanden sein muß.

Um genauere Aussagen über die Zusammensetzung der Phasen in der Diffusionszone zu gewinnen, wurden zusätzlich Punktmessungen im Bereich der Grenzfläche durchgeführt (**Abb. 41**). Die Ergebnisse für Punkt 1 und 2 sind identisch. Sie wurden in deutlicher Entfernung zur Diffusionszone gewählt und entsprechen in etwa den Elementverhältnissen der geglühten Schicht (Anm.: In **Abb. 41** ist nur Punkt 2 aufgeführt.). Vergleicht man die Verhältnisse von B/Ti bzw. C/Ti mit denen in **Abb. 39**, so weisen die geglühten TiC/TiB₂ – Schichten offenbar etwas geringere Bor – und höhere Kohlenstoff – Konzentrationen auf. Im diffusionsrelevanten Bereich nimmt der Kohlenstoff von Punkt 3 zu Punkt 4 deutlich zu, während Bor kontinuierlich abnimmt. Im Bereich um Punkt 4 dürfte die TiC – Diffusionszone vorliegen. Punkt 5 besteht aus W, B und Co. Kohlenstoff wurde hier nicht detektiert. Dies deutet gemäß Röntgendiffraktogramm (**Abb. 34**) auf eine CoWB – Phase hin, wobei aufgrund der hohen Co – Intensität in Punkt 5 noch eine 2. Phase in Form von freiem Co hinzukommen dürfte. Der Punkt 6 ist durch geringeren Co – Anteil und mehr Kohlenstoff gegenüber Punkt 5 gekennzeichnet. Hier liegt möglicherweise CoWB neben WC vor. Die Messung in Punkt 7 deutet auf WC hin, Punkt 8 vorwiegend auf Co.

Um die Homogenität der Diffusionszone über einen größeren Bereich erfassen zu können, wurden weiterhin AES – Elementverteilungsbilder angefertigt, in welchen der Schicht/Substrat – Grenzbereich aus **Abb. 41** bezüglich der Elemente Co, C und W/B detektiert wird. In **Abb. 42** sind diese Elementverteilungsbilder zu sehen. Sie bestätigen die in den vorangegangenen Analysen (**Abb. 40** und **41**) gewonnenen Erkenntnisse über die Diffusionszone.

Die an TiC/TiB₂ (50/50 mol%, geglüht 1100°C/2h) gefundenen Ergebnisse lassen sich schematisch in **Abb. 43** wiedergeben. Eine Übertragbarkeit dieser Vorgänge auf heißgesputterte TiC/TiB₂ – Schichten oder TiC/TiB₂ – Schichten mit anderen Glühparametern ist, wie gezielte Untersuchungen gezeigt haben, ohne weiteres möglich. Es ändert sich je nach Herstellungskonditionen nur die Breite der Reaktionszone [bspw. besitzen Schichten mit 'intensiveren' Glühparametern (1100°C/16h) breitere Diffusionszonen]. Bei Abscheidung von Targets, deren Zusammensetzung auf der TiB₂ – reichen Seite liegt, weisen die nachträglich geglühten Schichten bei 1100°C/2h ebenfalls breitere Diffusionszonen auf; der umgekehrte Fall liegt für Schichten von TiC – reichen Targets vor. Abschließend sei noch angemerkt, daß eine teilweise Verflüchtigung des Bors nicht stattfindet, da AES – Untersuchungen eines Platinbleches, welches während des Glühprozesses in der Kondensationszone des Rohrofens lag, keine Borkonzentrationen aufwies.

← Schicht | ← Diffusionszone → | Substrat →

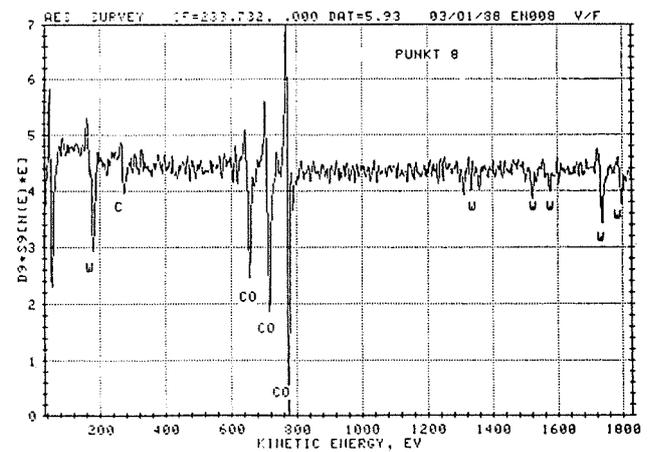
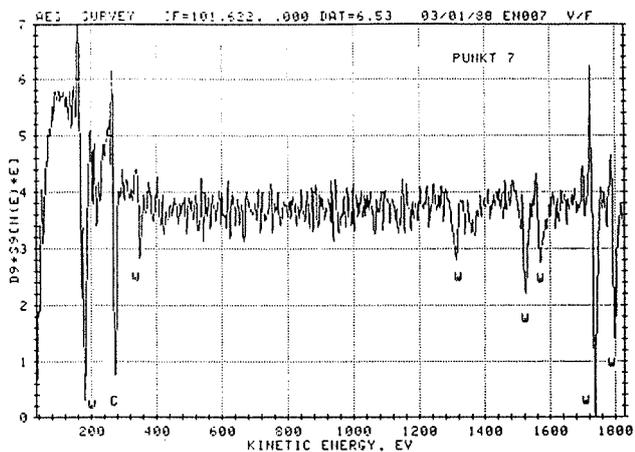
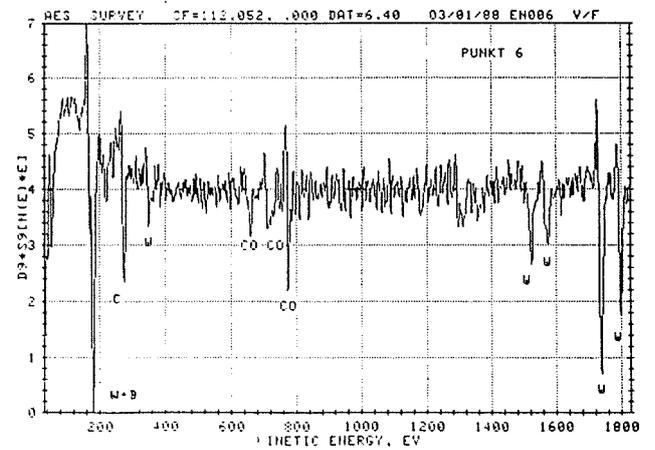
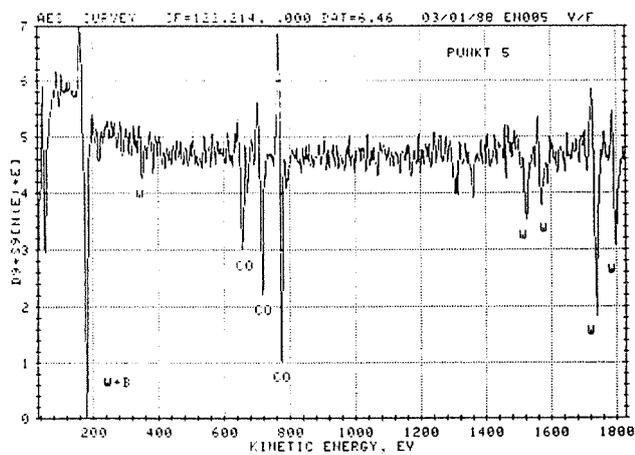
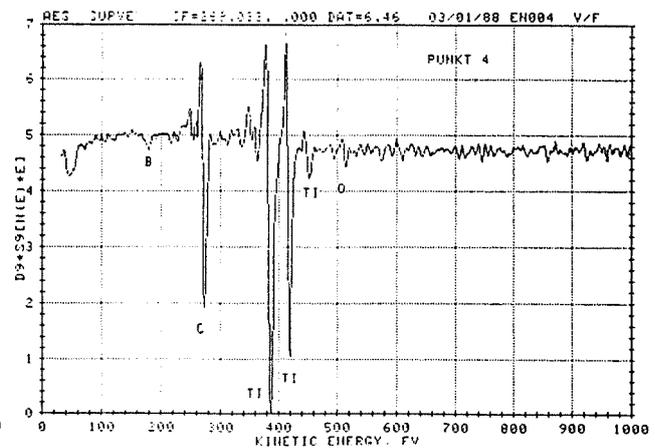
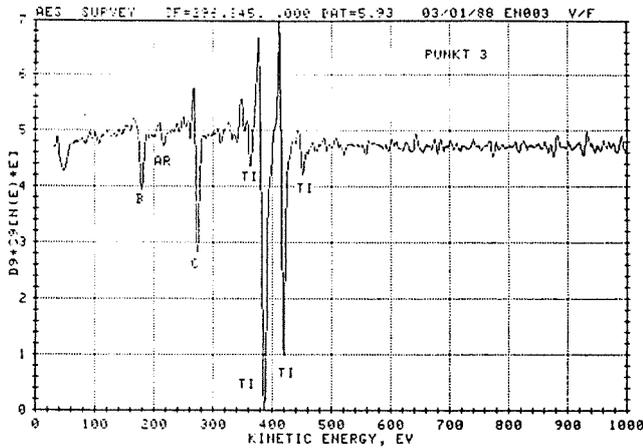
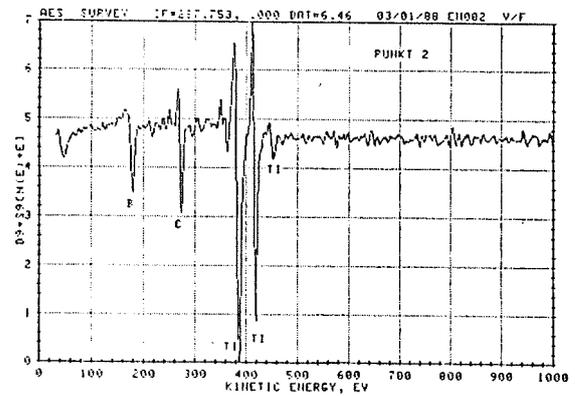
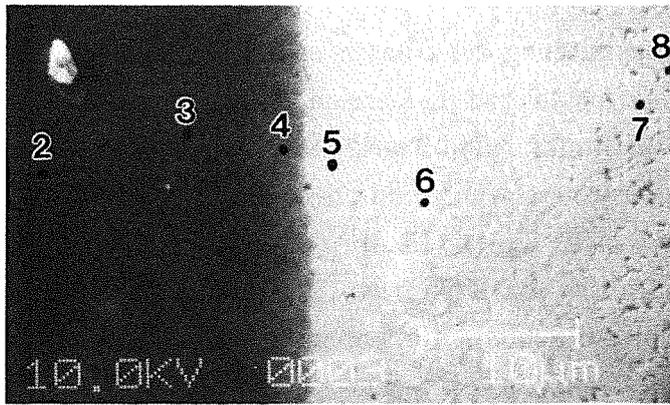


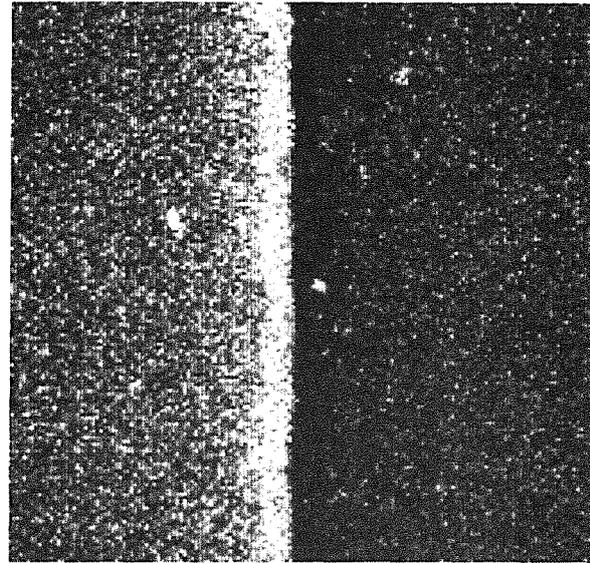
Abb. 41: AES – Punktmessungen an einem Schrägschliff (ca. 60°) einer geglähten Probe ($1100^\circ\text{C}/2\text{h}$) über Schicht (TiC/TiB₂, 50/50 mol%) und Substrat (WC – Co).

REM – Aufnahme

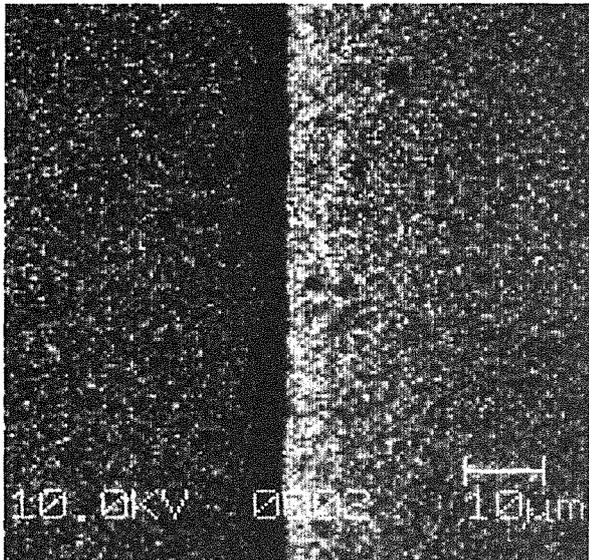


Schicht

Substrat

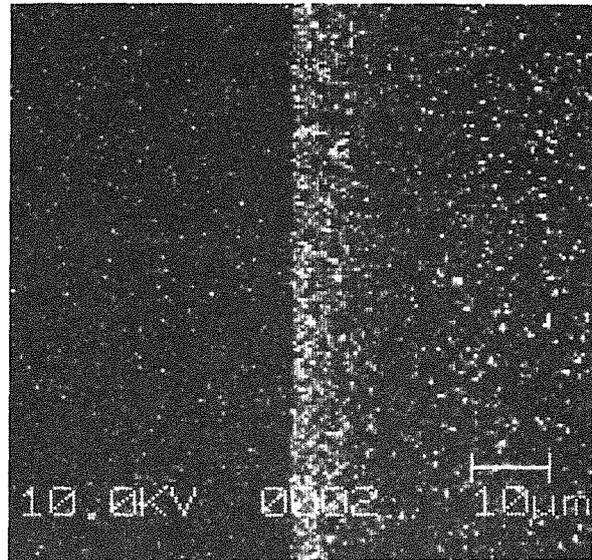


Kohlenstoff



Bor

Bor + Wolfram



Kobalt

Abb. 42: REM – Aufnahme und verschiedene AES –Element–
verteilungsbilder an einem Schrägschliff (ca. 60°)
einer geglähten Probe (1100°C/2h) über Schicht
(TiC/TiB₂, 50/50 mol%) und Substrat (WC – Co).

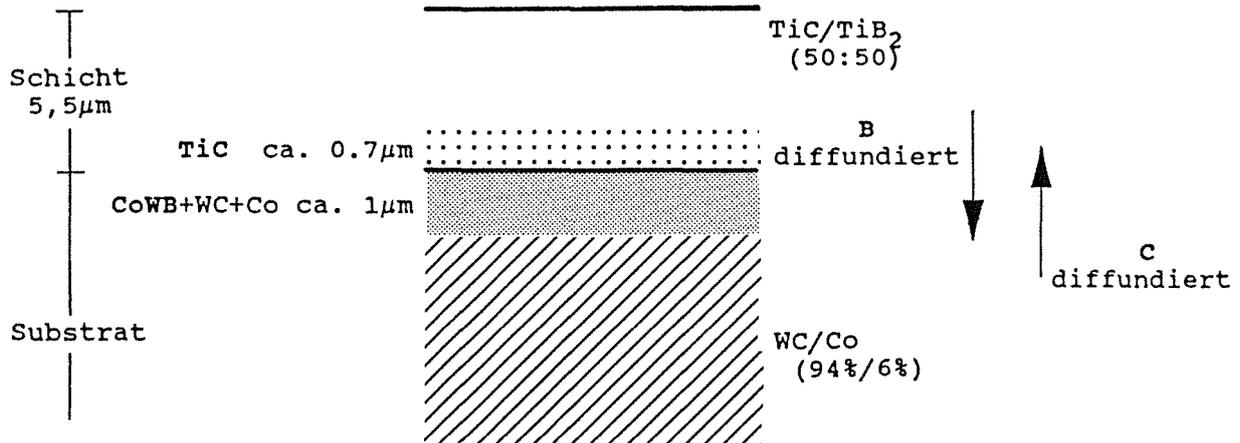


Abb. 43: Schematische Darstellung der Diffusionszone an der Grenzfläche eines TiC/TiB₂ (50/50 mol%) beschichteten Hartmetalles (WC – Co) nach einer Glühung bei 1100°C/2h.

4.1.3 Röntgenmikroanalyse

Quantitative Untersuchungen im Schichtsystem Ti–C–B wurden mittels Röntgenmikroanalyse durchgeführt. In **Abb. 44** sind die Ergebnisse aus Punktmessungen an abgeschiedenen Schichten (gesputtert von diversen Targets) dargestellt.

Target Atom %	TiC	TiC/TiB ₂ 50/50	TiB ₂
Ti	43,62	37,67	29,22
C	54,84	22,55	1,39
B	–	37,69	66,17
O	1,26	2,0	3,2
W	0,07	0,03	–
Rest	0,21	0,06	0,02

Abb. 44: Ergebnisse der Mikrosonde in Atom % für Schichten, gesputtert von unterschiedlichen Targets.

Betrachtet man die Werte für die reine TiC – bzw. TiB₂ – Schicht, so ergibt sich hier ein etwas höherer Metalloidanteil, was auf einen C – bzw. B – Überschuß in der Schicht hindeutet (Anm.: Die molaren Zusammensetzungen der heißgepreßten Targets in **Abb. 29** weisen einen geringeren Metalloidanteil auf.). Dies steht im Einklang mit z.B. früheren Untersuchungen /171,172/, wo ebenfalls ein Borüberschuß in abgeschiedenen TiB₂ – Schichten festgestellt wurde. Nach Schulz /38/ können hierfür unterschiedliche Rücksputtereffekte während des Aufwachsens der Schicht verantwortlich sein. Die Atomprozentätze an Sauerstoff in den Schichten dürften möglicherweise aus den O – Restgehalten der Targets herrühren. Ihre Herkunft ist jedoch noch nicht restlos geklärt.

Eine Variation der Substratlage unter dem Target ergab für die TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten keine signifikanten Veränderungen in den Atomprozentätzen. Unter der Annahme einer identischen Zusammensetzung der Schicht gem. dem Verbundtarget (TiC/TiB₂ – 50/50 mol%) müßte ein atomares C/Ti – Verhältnis von 0,5 sowie ein atomares B/Ti – Verhältnis von 1,0 in der Schicht vorliegen. In **Abb. 45** und **46** sind diese Verhältnisse sowohl für Schichten mit Bias als auch für heißgesputterte Schichten dargestellt.

Bias \ Verhältnis	C/Ti	B/Ti
0 V	0,598	1,00
200 V	0,448	0,77
400 V	0,458	0,94

Abb. 45: Metalloid/Metall – Verhältnisse für TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten mit unterschiedlichen Biasspannungen und konst. Argondruck (0,8 Pa).

Die Verhältniswerte für 0 V Bias (**Abb. 45**) bzw. 20°C (**Abb. 46**) sind identisch. Sie resultieren aus den Werten in **Abb. 44**. Man sieht hier, daß ein deutlicher C – Überschuß in der Schicht vorliegt, während hingegen der B – Gehalt dem idealen Verhältnis von 1,0 genau entspricht.

Verhältnis Temperatur	C/Ti	B/Ti
20°C	0,598	1,00
600°C	0,572	1,327
700°C	0,591	1,256
800°C	0,544	1,014
900°C	0,503	0,944

Abb. 46: Metalloid/Metall – Verhältnis für heißgesputterte TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten.

Bei 200 V Bias liegt sowohl für den C –, als auch für B – Gehalt ein deutliches Defizit gem. **Abb. 45** vor. Mit Zunahme der Biasspannung auf 400 V wird ein Anstieg des Metalloid/Metall – Verhältnisses verzeichnet; die Idealverhältnisse werden jedoch nicht ganz erreicht.

Im Gegensatz zu den Schichten mit Bias besteht bei den heißgesputterten Schichten sowohl ein C –, als auch ein B – Überschuß (**Abb. 46**). Mit steigenden Beschichtungstemperaturen nähern sich diese Verhältniswerte den Idealgrößen. Die Ergebnisse bei 1000°C wurden in **Abb. 46** nicht mit aufgenommen, da hier gem. dem Röntgendiffraktogramm (siehe **Abb. 33**) Diffusionsvorgänge stattfinden, welche eine Verschiebung der Metalloid/Metall – Verhältnisse bewirken.

In **Abb. 47** sind die Mikrosondenergebnisse von einigen nachträglich geblühten TiC/TiB₂ – Schichten aufgelistet. Bei den ersten 3 Glühparameterkombinationen werden keine signifikanten Unterschiede festgestellt. Eine merkliche Verschiebung der Ti –, B – und C – Anteile tritt erst bei 1100°C/4h auf.

Die Diskrepanz in den Atomprozentanteilen von Ti, C und B (**Abb. 47**) im Vergleich zum ungeblühten Zustand (**Abb. 44**) hängt mit den Diffusionsvorgängen während der nachträglichen Wärmebehandlung zusammen. So entsteht bei allen Glühparameterkombinationen eine deutliche Verringerung des B – Gehaltes zugunsten des C – Gehaltes. Dabei handelt es sich weniger um einen Konzentrationsgradienten in der Schichttiefe, wie in **Abb. 40** bereits nachgewiesen wurde, sondern vielmehr um konstante Konzentrationsverhältnisse, welche je nach Glühparameter bis zu einem entsprechenden Abstand zur Grenzfläche Bestand haben

Glühparameter Atom %	1000°C/8h	1100°C/1h	1100°C/2h	1100°C/4h
Ti	41,08	41,27	41,54	39,59
C	30,24	29,28	30,35	32,38
B	24,63	25,80	25,46	24,40
O	1,72	2,06	1,72	1,51
Co	2,27	1,54	0,73	1,70
W	0,03	0,03	0,12	0,23
Rest	0,02	0,01	0,08	0,19

Abb. 47: Mikrosondenergebnisse (in Atom %) für nachträglich geätzte Schichten, gesputtert von einem TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Verbundtarget.

(Anm.: Die max. Röntgen – Informationstiefe betrug bei vorgegebener Beschleunigungsspannung ca. 1 μ m.). Eine Auswertung der Meßwerte in **Abb. 47** ergibt ferner, daß stöchiometrisches TiB₂₋₀ und TiC₁₋₀ in den Schichten mit den Kombinationen 1000°C/8h, 1100°C/1h und 1100°C/2h vorliegt, da die Atomprozentsätze von Ti, B und C dementsprechend vollständig zugeordnet werden können (Der geringfügige C – Restbetrag von ca. 1% dürfte dabei als Streuung bei der Meßwert-erfassung anzusehen sein.).

4.1.4 Rasterelektronenmikroskopie

REM – Untersuchungen an Bruchgefügen geben einen qualitativen Aufschluß über die Schichtmorphologie.

In **Abb. 48** sind die Bruchstrukturen an Schichten ohne und mit Bias bei gleichem Argondruck zu sehen. Das Bruchgefüge der Schicht ohne Bias weist keine erkennbare Struktur auf. Bei 400 V Biasspannung wird eine Strukturierung in der Bruchfläche sichtbar. Eine Identifizierung von Kristalliten ist hier jedoch nicht möglich.

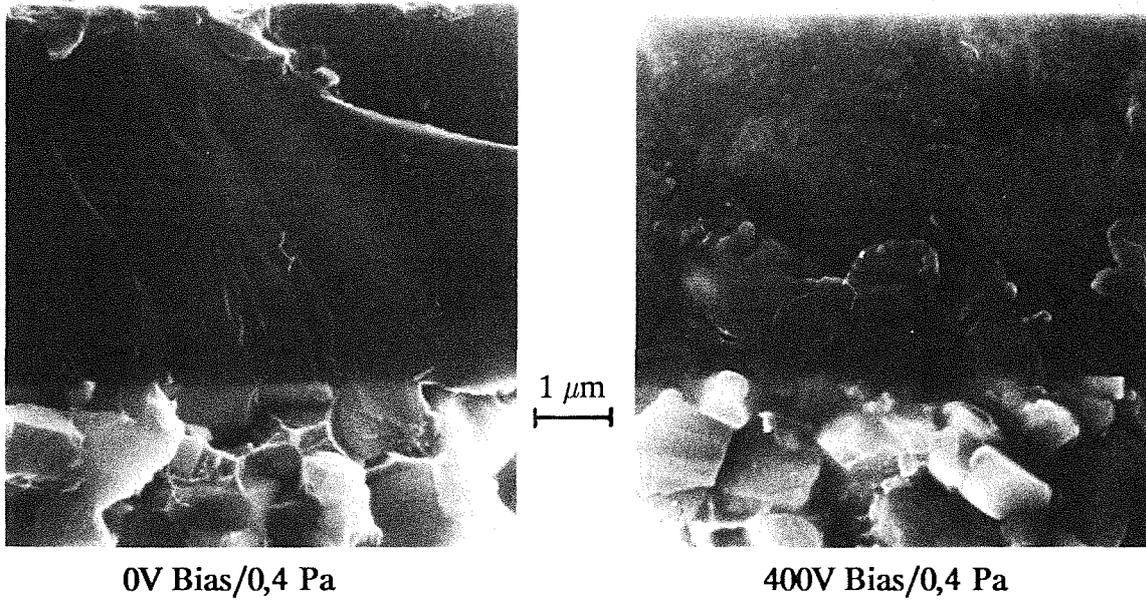


Abb. 48: Bruchgefüge an direkt hergestellten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten.

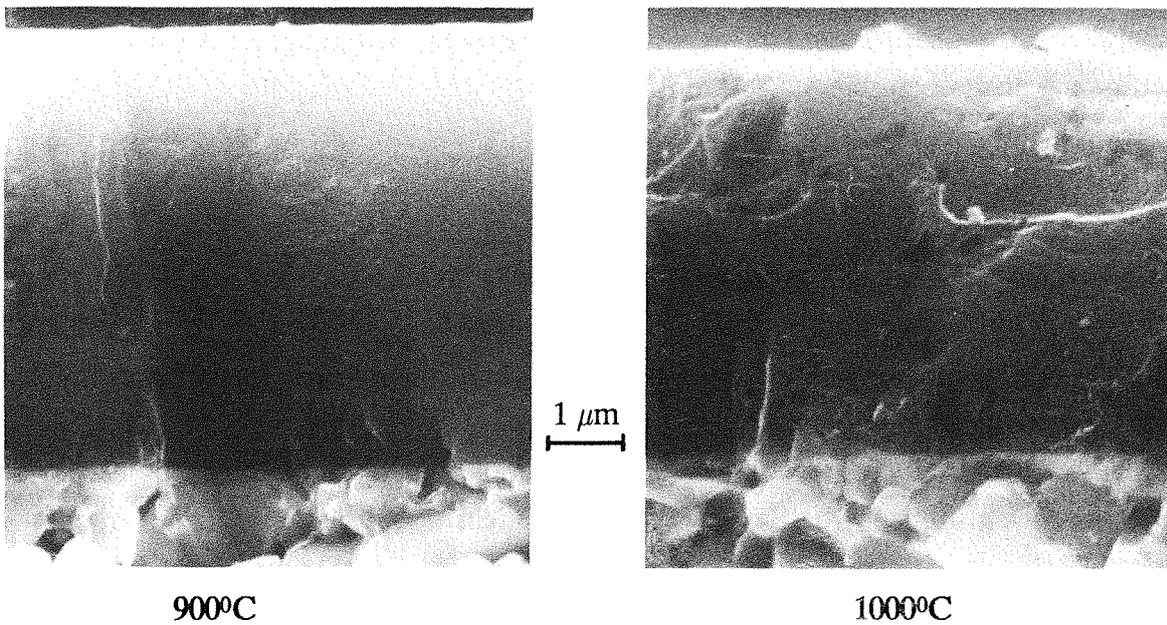
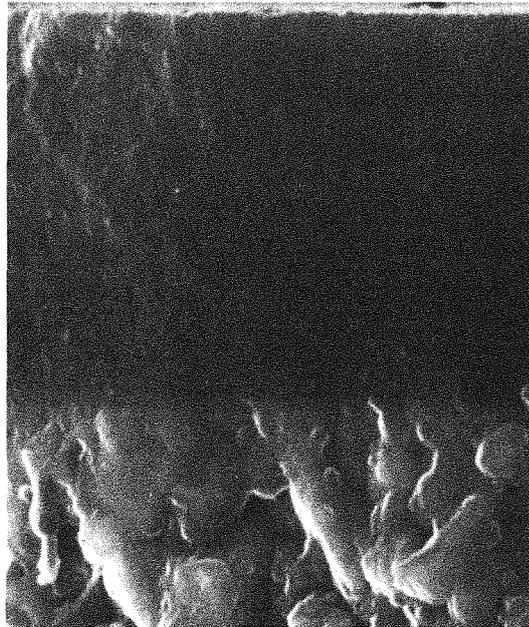
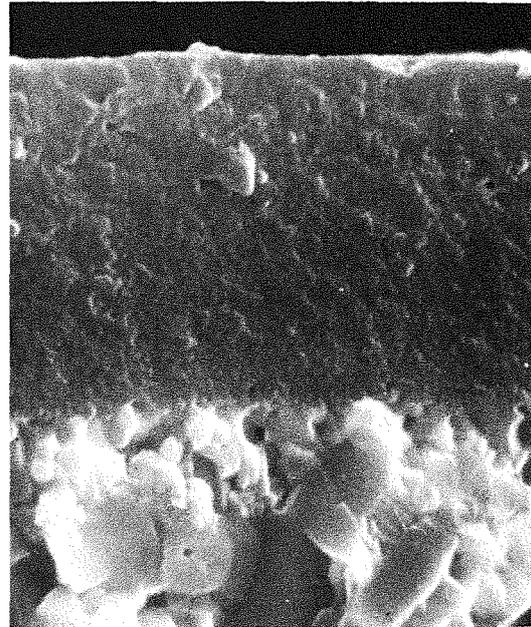


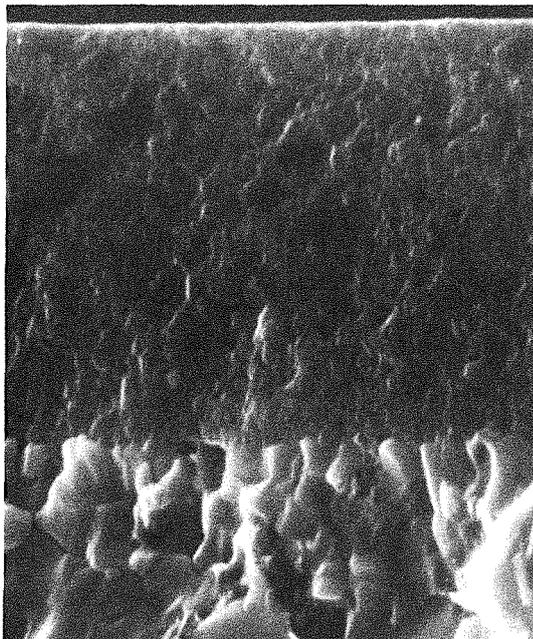
Abb. 49: Bruchgefüge an heißgesputterten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten.



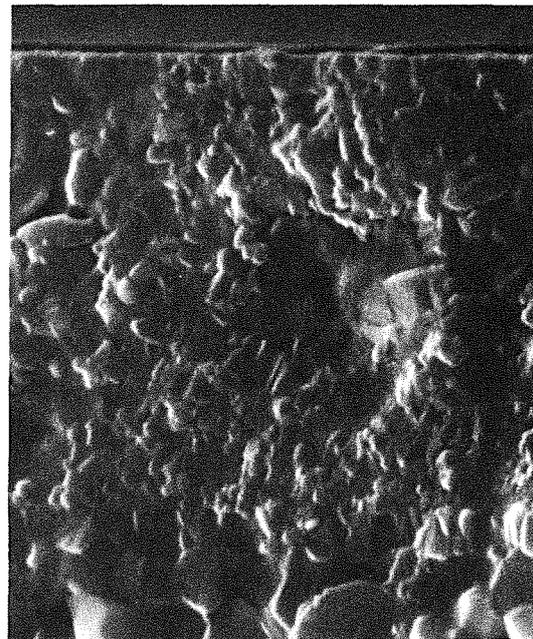
1000°C/8h



1000°C/32h



1100°C/2h



1100°C/16h

Abb. 50: Bruchgefüge an geglühten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten.

Die REM – Aufnahmen heißgesputterter Schichten sind aus **Abb. 49** zu entnehmen. Diese Bruchgefüge lassen ebenfalls keinen eindeutigen Schluß auf vorhandene Kristallite in den Schichten zu. Bei 1000°C wird eine Strukturierung in der Bruchfläche sichtbar, welche bei 900°C noch nicht vorhanden ist.

Abb. 50 zeigt die Bruchstrukturen für unterschiedlich geglähte Schichten. Man erkennt einen fortschreitenden Grad der Bruchstrukturierung mit 'steigenden' Glühparametern (von 1000°C/8h über 1000°C/32h, 1100°C/2h zu 1100°C/16h), was in Zusammenhang mit den zunehmenden Kristallitgrößen stehen dürfte. Aus der Strukturform lassen sich jedoch keine exakten Werte über die Kristallitgrößen ableiten, da die einzelnen Schichtkörner nicht separiert zu erkennen sind.

4.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Detaillierte Informationen über die Kristallitstruktur in den Schichten wurden mittels TEM – Untersuchungen gewonnen. Da die Präparation von TEM – Proben aus dünnen Hartstoffschichten sich äußerst schwierig und daher auch sehr zeitaufwendig gestaltete, wurden nur einige ausgewählte Schichten präpariert und untersucht.

In **Abb. 51a,b** ist eine Hellfeldaufnahme sowie das dazugehörige Beugungsbild für eine ungeglühte TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht ohne Bias (0,4 Pa Argondruck) dargestellt. Es treten keine Beugungsringe auf, die Schicht ist infolgedessen amorph, was wiederum in Einklang mit dem entsprechenden Röntgendiffraktogramm (siehe **Abb. 31**) steht.

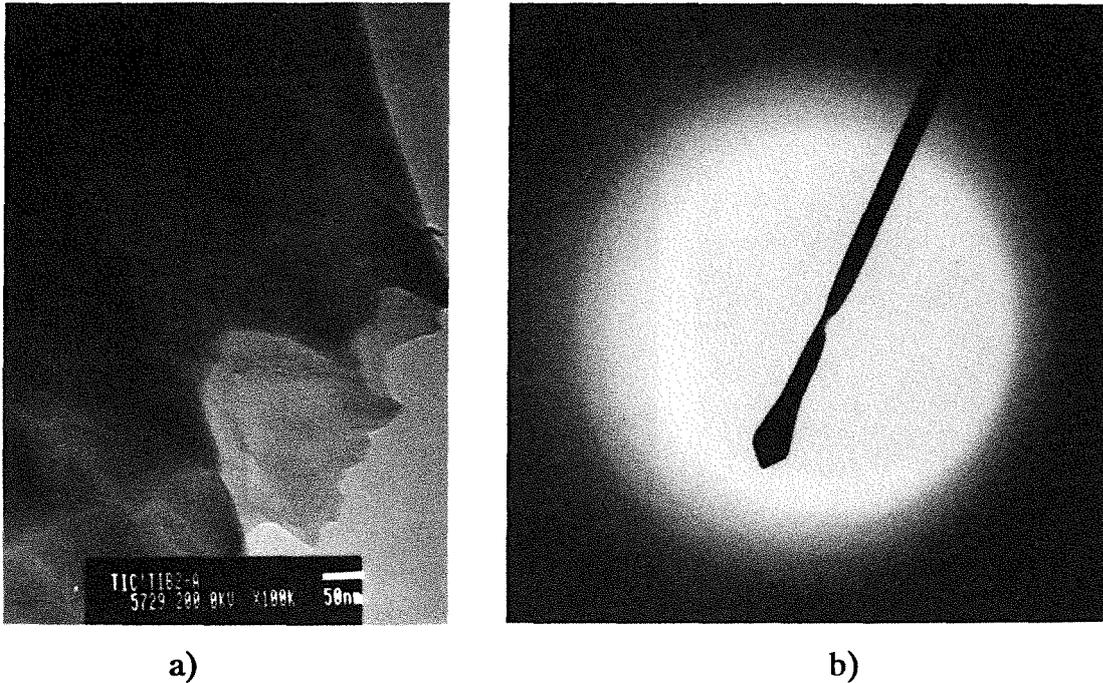


Abb. 51: TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht ohne Bias, 0,4 Pa Argondruck;
 a) Hellfeld,
 b) Beugung.

Die TEM – Untersuchung an einer nachträglich wärmebehandelten Schicht bei 1100°C/2h weist mehrere Beugungsringe auf, wie aus **Abb. 52b** zu ersehen ist. Sie können verschiedenen TiC – bzw. TiB₂ – Kristallitebenen zugeordnet werden (Anm.: Die Ringe sind jeweils aus einzelnen Punkten aufgebaut, was mit dem gewählten Blendenbereich im TEM zusammenhängt.). Das Elektronenbeugungsbild zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Röntgendiffraktogramm (**Abb. 34**) bzgl. der auftretenden Ebenen. Die Hellfeldaufnahme in **Abb. 52a** deutet auf Kristallite in regelmäßiger Form hin, die in ihrer Größe nicht sehr stark schwanken. Die mittlere Korngröße dürfte hier bei ca. 100 nm liegen. Dunkelfeldaufnahmen von einem TiC – Korn mit (200) – Orientierung (**Abb. 52c**) sowie von zwei TiB₂ – Körnern mit (101) – Orientierung (**Abb. 52d**) zeigen, daß die Größe der TiC – und TiB₂ – Körner in etwa gleich ist.

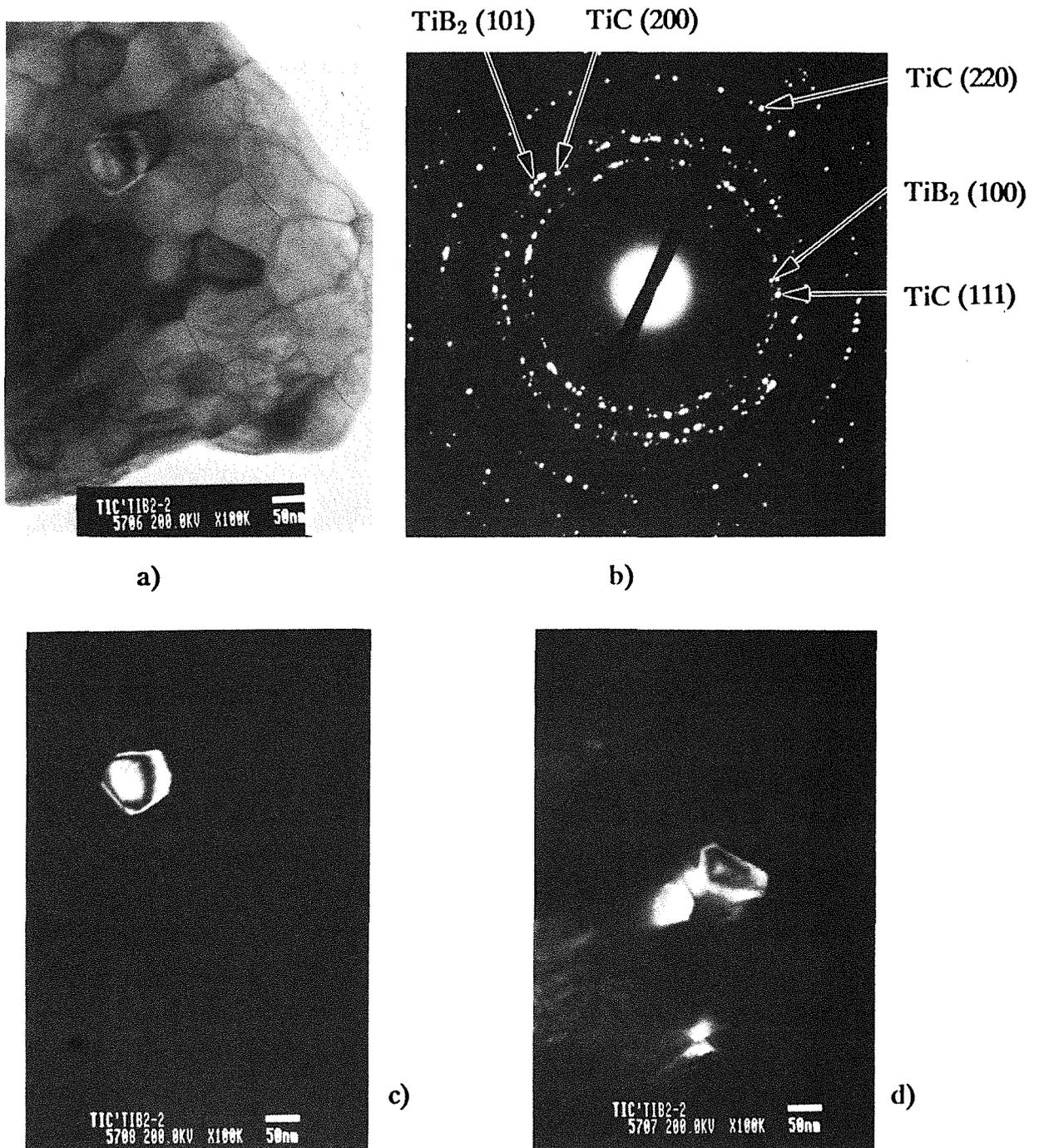


Abb. 52: TiC/TiB_2 (50/50 mol%) – Schicht, bei $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ wärmebehandelt,
 a) Hellfeld,
 b) Beugung,
 c) Dunkelfeld eines TiC (200) – Kristallites,
 d) Dunkelfeld von zwei TiB_2 (101) – Kristalliten.

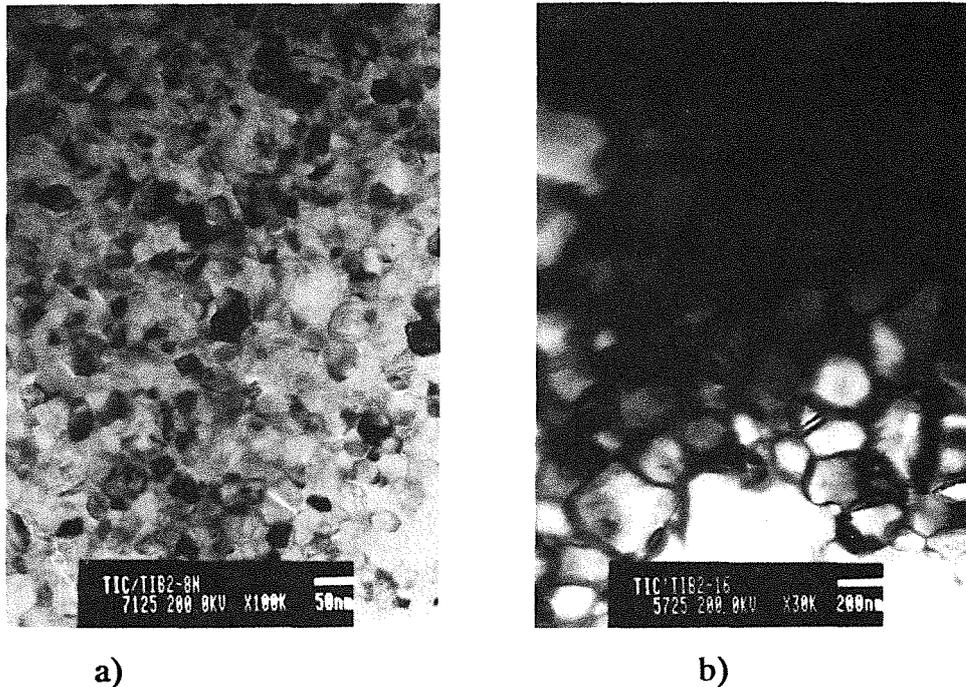


Abb. 53: Hellfeldaufnahmen von TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten,
 a) geätzt bei 1000°C/8h,
 b) geätzt bei 1100°C/16h.

In Schichten, welche bei 1000°C/8h geätzt wurden, dürfte gem. Abb. 53a eine regelmäßige Kristallitform bestehen, wobei die Korngrößen geringfügigen Schwankungen unterliegen. Die mittlere Kristallitgröße beläuft sich hier auf ca. 50 nm. Die Kristallitgrößen sowie die Kristallitformen deuten bei 1100°C/16h auf größere Abweichungen hin (Abb. 53b). Die mittlere Korngröße beträgt ca. 250 nm.

Vergleicht man die mit dem Transmissionselektronenmikroskop ermittelten Teilchengrößen mit denen, welche sich nach Scherrer /110/ berechnen lassen (siehe Abb. 36), so besteht zwar ein Einklang bzgl. der ansteigenden Teilchengrößen mit 'zunehmendem' Glühparameter, eine deutliche Diskrepanz in den Absolutwerten bleibt jedoch vorhanden. Diese Korngrößendiskrepanz steigt mit 'zunehmenden' Glühparametern von 100% auf über 300% an (Eine Erklärung kann hierfür nicht gegeben werden.). Ferner bestehen, wie in Hell – und Dunkelfeldaufnahmen in Abb. 52 und 53 gezeigt wurde, zumindest bei den 1000°C/8h und 1100°C/2h ge-

glühten Schichten keine Unterschiede in den TiC – und TiB₂ – Kristallitgrößen. Die Aussagekraft der Kristallitgrößenberechnung nach Scherrer /110/ ist somit für die hier untersuchten Schichten sehr gering, so daß im weiteren Verlauf dieser Arbeit (z.B. bei den Schichten von unterschiedlichen Targets) auf eine quantitative Auswertung nach dieser Methode verzichtet wurde.

4.2 Schichteigenschaften

4.2.1 Eigenspannungen

Für die Messung der beschichtungsinduzierten Eigenspannungen wurden, wie bereits in Kapitel 3.3.2 erwähnt, Titanfolien (mit in etwa identischem Ausdehnungskoeffizient wie der für den Schichtwerkstoff) beschichtet, um den Einfluß thermischer Spannungen (gem. /105/) zu eliminieren.

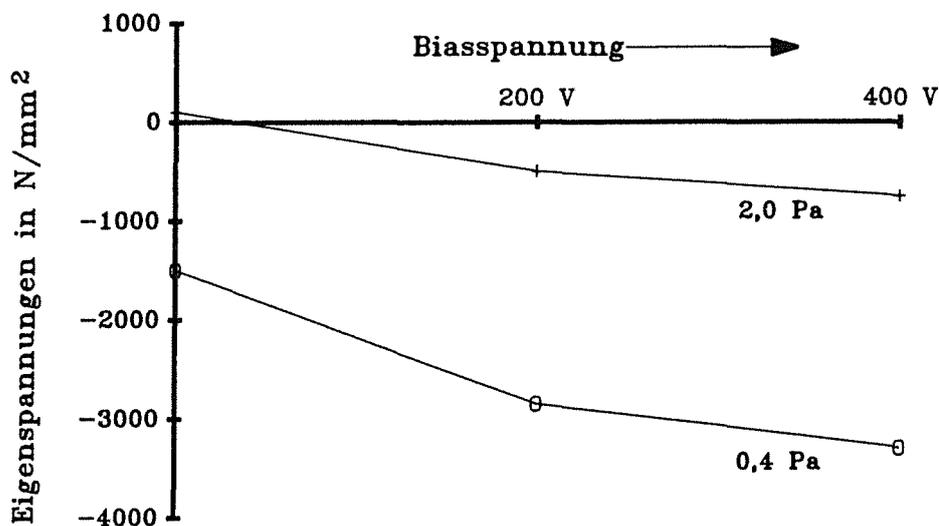


Abb. 54: Eigenspannungen in TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten in Abhängigkeit von der Biasspannung und dem Argondruck.

In Abb. 54 sind die ermittelten Eigenspannungen in Abhängigkeit von der Biasspannung und dem Argondruck aufgetragen (Zum Vergleich: Reine TiC – bzw. TiB₂ – Schichten ergaben bei 0,4 Pa und 0 V Bias Druckspannungen von 2500 N/mm² bzw. 1300 N/mm²). Bei 0 V Bias liegen für 0,4 Pa Argondruck Druckspannungen vor, während für 2,0 Pa geringfügige Zugspannungen existieren. Diese

Ergebnisse stimmen mit den Befunden in /38/ überein, wo die auftretenden Zugspannungen mit Umlagerungsvorgängen im Bereich der aufwachsenden, fehlgeordneten Schicht erklärt werden.

Unabhängig vom Argondruck nehmen die Druckspannungen in **Abb. 54** mit steigender Biasspannung zu. Nach Thornton /114/ entstehen Druckspannungen durch den Beschuß mit energiereichen Partikeln ('atomic peening mechanism'). Solche Teilchen sind sowohl Atome des Beschichtungsmaterials als auch Argonionen, die entweder am Target reflektiert oder durch Bias erzeugt werden. Die steigende Biasspannung bewirkt hier eine Erhöhung der kinetischen Energie der auftreffenden Partikel. Die niedrigeren Druckspannungen bei 2,0 Pa im Vergleich zu 0,4 Pa resultieren möglicherweise aus der abnehmenden, mittleren freien Weglänge. Aufgrund einer Erhöhung der Stoßkaskaden kann es nämlich zu einer Absenkung der Energie der einfallenden Teilchen kommen.

Die apparativen Gegebenheiten der zur Verfügung gestellten Heizungsanordnung ermöglichen keine Durchführung von Eigenspannungsmessungen mit Hilfe von Titanstreifen. Beobachtungen an diesen Schichten sprechen jedoch dafür, daß in den heißgesputterten Schichten nach Abkühlung auf Raumtemperatur Druckspannungen vorliegen könnten, da zum einen diese Schichten nicht die für zugspannungsbehaftete Schichten (z.B. CVD – Schichten) typischen Rißstrukturen aufweisen und zum anderen die Palmqvistrisse an den Ecken der Vickershärteeindrücke (siehe auch Kapitel 4.2.4) in ihren Längen begrenzt sind.

Nachträglich wärmebehandelte Schichten besitzen nach Abkühlung auf Raumtemperatur nur noch thermische Spannungen, weil die beschichtungsinduzierten Spannungen durch die Haltezeiten bei den entsprechenden Temperaturen verschwinden. Die hier untersuchten TiC/TiB₂ – Schichten weisen aufgrund der unterschiedlichen, thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht (ca. $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und WC – Co Substrat (ca. $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) thermische Zugspannungen auf. Der betragsmäßige Unterschied dieser Raumtemperaturspannungen nach Glühung bei 1000°C bzw. 1100°C ist sehr gering, so daß in den weiteren Untersuchungen dieser Arbeit davon ausgegangen werden kann, daß bei nachträglich geglühten Schichten (für die verwendeten Glühtemperaturen) in etwa identische Spannungsbeträge vorliegen.

4.2.2 Haftfestigkeit

Mittels eines Scratchtesters wurde das Haftvermögen (Grenzflächenversagen, Schichtversagen) der Schichten auf dem Substrat untersucht. Zur Interpretation wurde sowohl die kritische Normallast L_c als auch die qualitative Betrachtung der Scratchspur unter dem Mikroskop herangezogen.

Sämtliche Schichten ohne und mit Bias, sowie die heißgesputterten Schichten bis einschließlich 800°C zeigten kritische Werte L_c zwischen 65 und 75 N (Diese geringen Diskrepanzen wurden in /115/ auch für lichtbogenverdampfte TiN – Schichten festgestellt, welche in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur bzw. der Biasspannung untersucht worden sind.). Die qualitativen Untersuchungen an der Scratchspur deuten ausnahmslos auf cohäsives Versagen (Schichtversagen) hin. In Abb. 55 ist repräsentativ eine Scratchspur mit einem solchen Versagemuster abgebildet.

Ein Abfall der L_c – Werte wurde lediglich bei den heißgesputterten Schichten ab 900°C verzeichnet, wo die Werte auf unter 50 N zurückgingen. Die Erklärung für diese Reduzierung geht mit denen für die geglühten Proben konform.

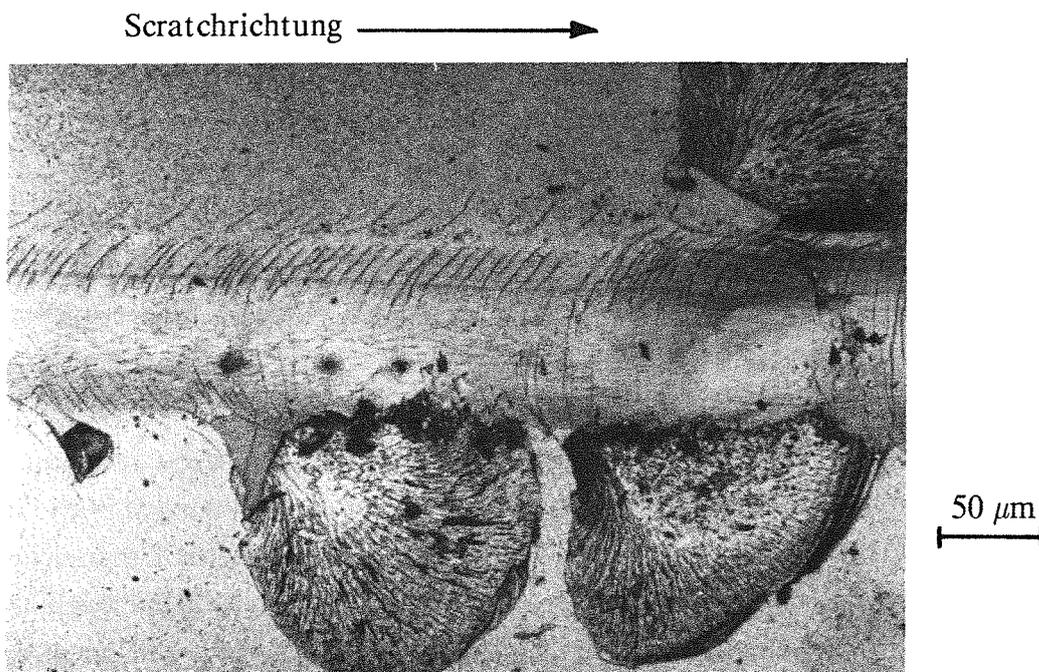


Abb. 55: Scratchspur in einer TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht; abgeschieden bei 0,4 Pa Argondruck und 0 V Bias.

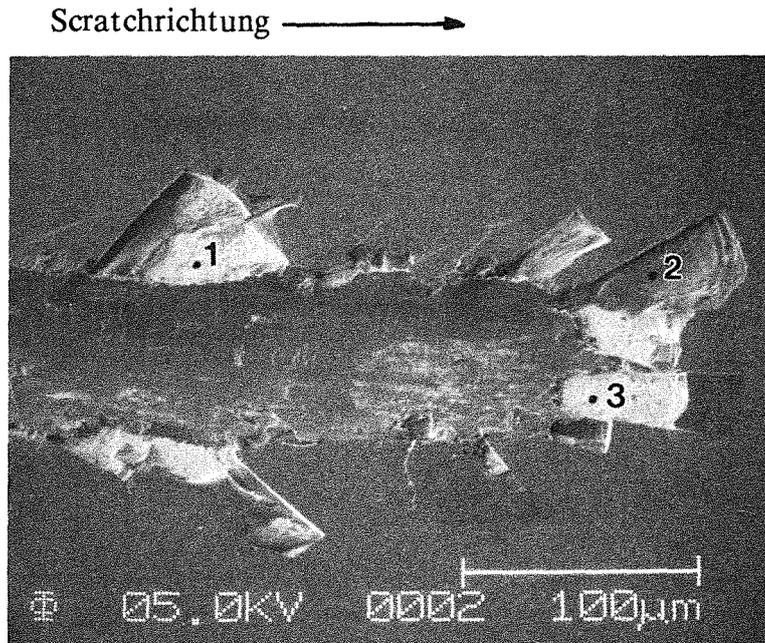
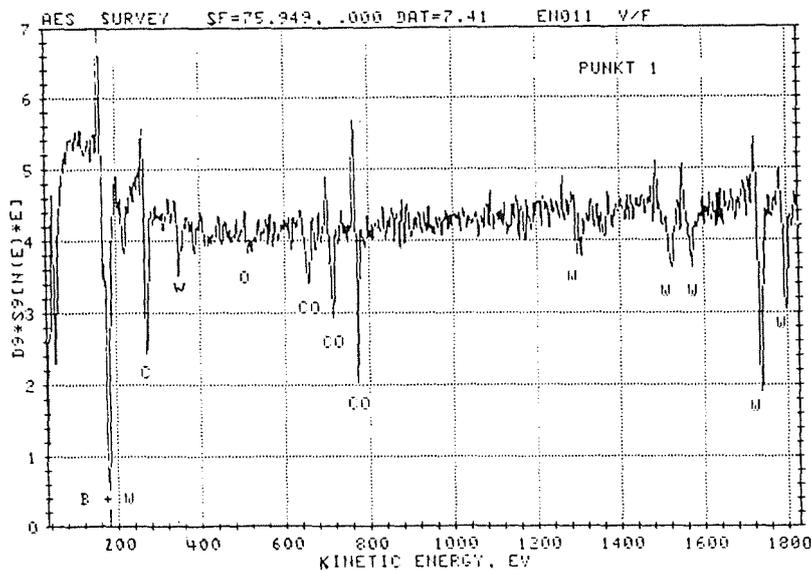


Abb. 56: Scratchspur in einer TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht; gegläht bei 1100°C/2h.

Die kritischen Werte L_c für nachträglich wärmebehandelte Schichten lagen um ca. 50 N. Der Versagensmechanismus weist auf adhäsives Versagen (Grenzflächenversagen) hin, wie aus **Abb. 56** zu erkennen ist. Hier liegt die Vermutung nahe, daß das Versagen an der CoWB – Reaktionsschicht stattfinden könnte. In weitergehenden Untersuchungen wurden deshalb die versagensrelevanten Ausbrüche an der Scratchspur mittels AES durch Punktmessungen näher untersucht (siehe **Abb. 57**). Die Stellen für die Analyse sind in der Scratchspur in **Abb. 56** markiert.



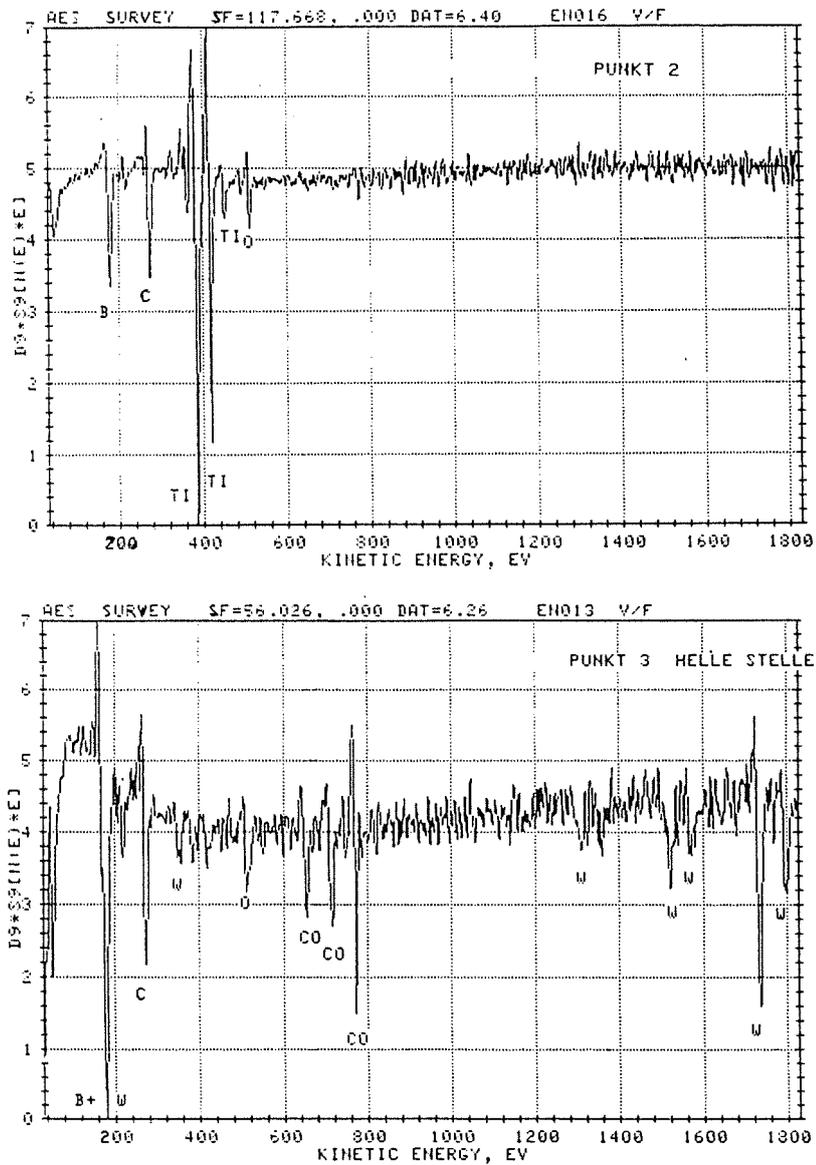


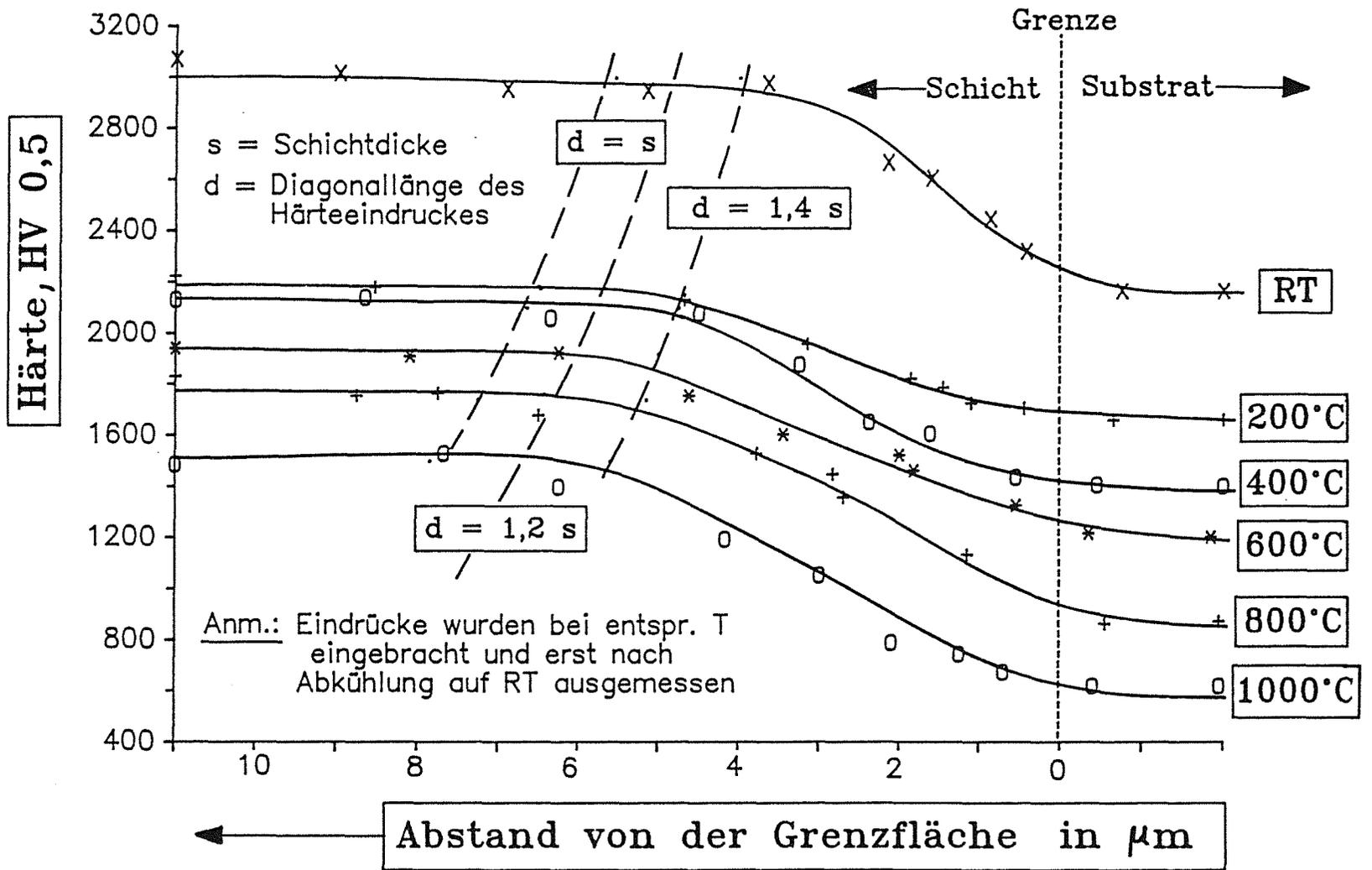
Abb. 57: AES – Punktmessungen an verschiedenen Stellen in der Scratchspur von Abb. 56.

In Abb. 56 deuten die hellen Stellen auf ein Ablösen der Schicht an/in der CoWB – Reaktionsschicht hin (siehe Punkt 1 und 3 in Abb. 57), während die dunkleren Stellen (siehe Punkt 2 in Abb. 57) zur TiC/TiB₂ – Schicht gehören.

4.2.3 Härte bei Temperaturen bis 1000°C

Nach DIN 50133 ist eine Beeinflussung der Vickershärtewerte von Schichten durch das Substrat ab einer Eindringtiefe des Vickersdiamanten von $\frac{1}{10}$ der Schichtdicke s zu erwarten /117/. Die Eindringtiefe t beträgt für die festgelegte Vickersgeometrie $\frac{1}{7}$ der Eindruckdiagonalen. Hieraus ergibt sich eine maximale Diagonallänge $d = 0,7 \cdot s$ für Eindrücke ohne Substratbeeinflussung nach DIN. Diese Grenze ist jedoch für verschiedene Beschichtungen unterschiedlich anzusetzen. Jehn /118/ ging von Eindringtiefen von nicht größer als etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{5}$ der Schichtdicke aus, um eine Substratbeeinflussung zu vermeiden. Dies entspricht Eindruckdiagonalen von $d < 0,7 \cdot s$ bis $d < 1,4 \cdot s$. Bei Untersuchungen an Schichten aus Chromnitrid, Titanitrid und Titanborid stellte Dubiel $d \leq s$ als ausreichende Bedingung für nicht durch das Substrat beeinflusste Eindrücke fest /119/. Aufgrund dieser doch unterschiedlichen Angaben in der Literatur sind für die zu untersuchenden TiC/TiB₂ – Schichten Messungen in der Art vorgenommen worden, daß Härteeindrücke in die Schräge (ca. 10°) eines Kalotteneindrucks in definierten Abständen eingebracht wurden (siehe auch **Abb. 101**), um den Beginn der Substratbeeinflussung feststellen zu können (Anm.: Diese Methode wird in /120,121/ ausführlich beschrieben.). Verwendung fand hierfür eine direkt abgegriffene TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht mit 11 µm Dicke auf Hartmetall. In **Abb. 58** sind die Resultate dieser grundlegenden Untersuchungen für den Temperaturbereich 25°C bis 1000°C wiedergegeben. Der aufgetragene Abstand von der Grenzfläche, bei dem die Härteeindrücke erfolgten, entspricht der Schichttiefe (= variable Schichtdicke). Ab einem gewissen Abstand von der Grenzfläche ist ein deutlicher Härteabfall zu verzeichnen, der aus der auftretenden Beeinflussung durch das weichere Substrat resultiert. Der Abfall erfolgt bei den unter höheren Temperaturen eingebrachten Eindrücken in größeren Abständen. Dies liegt daran, daß die unter Temperatur eingebrachten Eindrücke und ihre Eindringtiefen größer und somit früher durch das Substrat beeinflusst werden. In **Abb. 58** ist ferner die von Dubiel festgestellte Grenze von $d = s$ und die von Jehn angegebene obere Beschränkung von $d = 1,4 \cdot s$ eingezeichnet. Die für TiC/TiB₂ – Schichten auftretende Grenze dürfte bei etwa $d \approx 1,2 \cdot s$ liegen. Dies besagt, daß für Eindrücke mit Diagonallängen von etwa $d < \frac{7}{6} \cdot s$ bzw. Eindringtiefen von etwa $t < \frac{1}{6} \cdot s$ keine Beeinflussung durch das Substrat vorliegt.

Abb. 58: Warmhärte – Tiefenprofil (Prüflast: 50g) in einer 11 μm dicken, direkt abgeschliffenen TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht.



Die Härtewerte von TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten in Abhängigkeit von der Biasspannung sind in Abb. 59 dargestellt. Die Schichtdicken betragen ca. 5,5 µm.

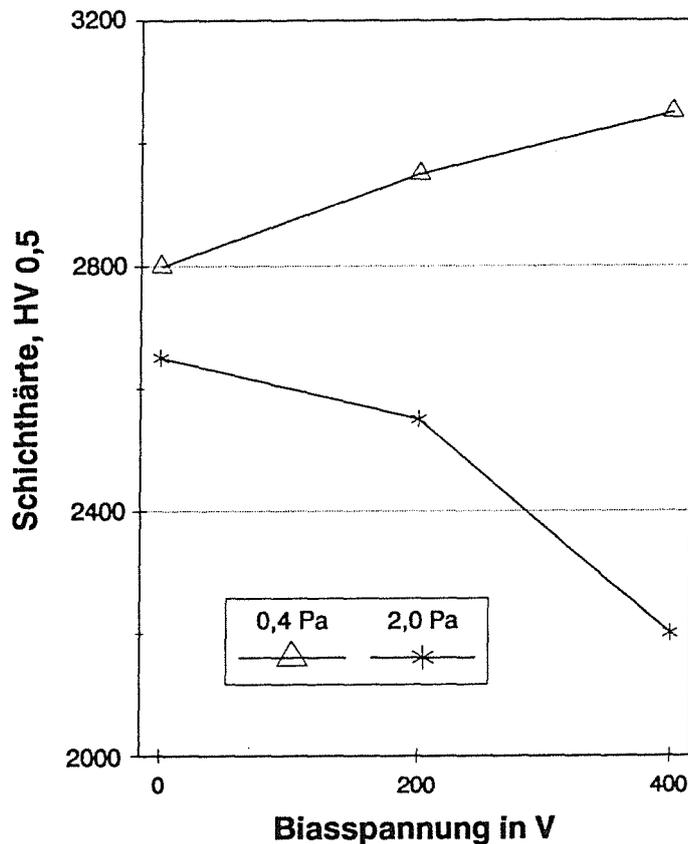


Abb. 59: Abhängigkeit der Härte vom Argondruck und der Biasspannung.

Gem. Abb. 58 muß für $d = 1,2 \cdot s$ und einer Schichtdicke von 5,5 µm (sowie einer Prüflast von 50 g) die Vickershärte > 2200 HV betragen, damit eine einwandfreie Erfassung der Schichthärte (ohne Beeinflussung des Substrates) gewährleistet ist. Dies ist in Abb. 59 für alle Werte der Fall. Die 0,4 Pa – Reihe zeigt eine gegenläufige Tendenz zur 2,0 Pa – Reihe. Mögliche Gründe hierfür werden in Kapitel 5.1 diskutiert.

Heißgesputterte TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten ergaben einen Härteverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Abb. 60), welcher durch ein Maximum mit einem nachfolgenden, drastischen Abfall geprägt ist. Bei einer Schichtdicke von ca. 5,5 µm gilt hier der gleiche Grenzwert von 2200 HV 0,5 wie für die Schichten mit Bias. Da alle Härtewerte über diesem Grenzwert liegen, kann somit von einer reinen Erfassung der Schichthärte ausgegangen werden.

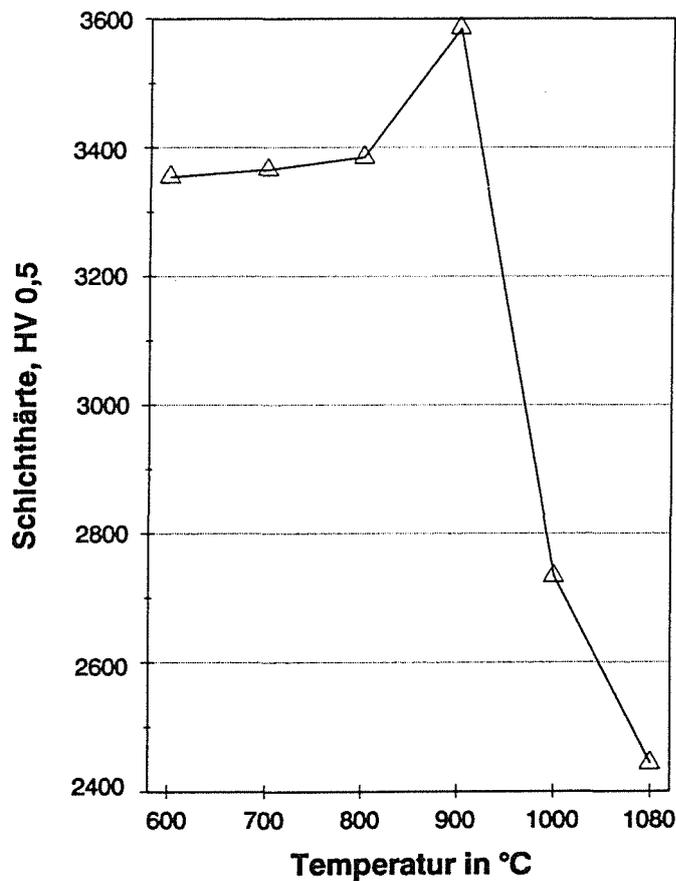


Abb. 60: Härte von heißgesputterten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Härteuntersuchungen an nachträglich wärmebehandelten Schichten wurden bei Temperaturen bis 1000°C durchgeführt (Bei den Schichten mit Bias bzw. den heißgesputterten Schichten wurde die Warmhärte nicht weiter untersucht.). Dies ist, wie sich in Kapitel 5.2 noch herausstellen wird, zur Interpretation des Verschleißverhaltens von TiC/TiB₂ – Schichten unumgänglich.

Zur Deutung der Härte von geätzten TiC/TiB₂ – Schichten wurden sowohl reine TiC – und TiB₂ – Beschichtungen als auch simultan gesputterte TiC/TiB₂ – Schichten (von unterschiedlichen Targets) im direkt abgeschiedenen Zustand und in verschiedenen Stadien der Wärmenachbehandlung untersucht. Die Schichtdicke betrug ca. 5,0 µm; gesputtert wurde bei 0,4 Pa Argondruck (ohne Bias) und 500W Sputterleistung.

In Anlehnung an bisherige Darstellungen von Warmhärteverläufen in der Literatur /75,76,122 – 124/ wurde in den folgenden Diagrammen die Arrheniusdarstellung gewählt. Diese Skaleneinteilung wirft aufgrund der Problematik Schicht/Substrat (siehe auch Abb. 58) gewisse Bedenken auf, jedoch bietet sie für die hier untersuchten Schichten die beste Möglichkeit zur Interpretation der recht komplexen Vorgänge bei den Warmhärtemessungen.

Die Auswertung der jeweils 5 Vickersindrücke pro Temperatur fand, wie bereits in Kapitel 3.3.2 erwähnt wurde, am Lichtmikroskop unter 1250facher Vergrößerung statt. Hierbei ergab sich eine Streubreite der 5 Härtemessungen (Anm.: Jeder Eindruck wurde 3x ausgemessen.), wie sie in Abb. 61 repräsentativ für die bei 1100°C/2h geglühte TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Probe dargestellt ist. Die Streubreite ist bei gleicher Temperatur für die 50g – Eindrücke vergleichsweise größer als für die 1000g – Eindrücke. Weiterhin wird eine Abnahme der Streubreite mit steigender Prüftemperatur festgestellt, die aus den größer werdenden und damit auch exakter auszuwertenden Eindrücken resultiert, wobei die logarithmisch skalierte Darstellung der Härte zu beachten ist. Die in Abb. 61 eingezeichnete Streubreite setzt sich zum einen aus den Unregelmäßigkeiten in der Belastungsapparatur zusammen (systematischer Fehler) und zum anderen aus einem zufälligen Meßfehler bei der mehrmaligen Auswertung eines einzelnen Eindruckes. In den folgenden Diagrammen wird jeweils das arithmetische Mittel aller Meßwerte für einen Eindruck als repräsentative Härte dargestellt.

Nach Preikschat /124/ besteht bei unbeschichteten Hartmetallen ein Warmhärteverlauf mit 2 Knickpunkten, was auf eine einsetzende Erweichung der Bindephase im Substrat und/oder auf die Aktivierung verschiedener Gleitsysteme bei definierten Temperaturen zurückgeführt wird. Unter Berücksichtigung der Streubreiten in Abb. 61 läßt sich dieser knickartige Verlauf für die hier untersuchten, beschichteten Proben bei einer Prüflast von 1000g bestätigen. Die Temperaturlagen der Knickpunkte gehen ebenfalls mit den Ergebnissen in /124/ konform. Eine Erklärung dürfte darin liegen, daß das beeinflussende Werkstoffvolumen zur Ausbildung des Härteeindruckes (bei einer Prüflast von 1000g) stets > 20µm in die Tiefe reicht. Dies bedeutet wiederum (bei Schichtdicken von 5,0 µm) einen sehr starken Einfluß der Substrathärte auf die Verbundhärte bei 1000g Prüflast.

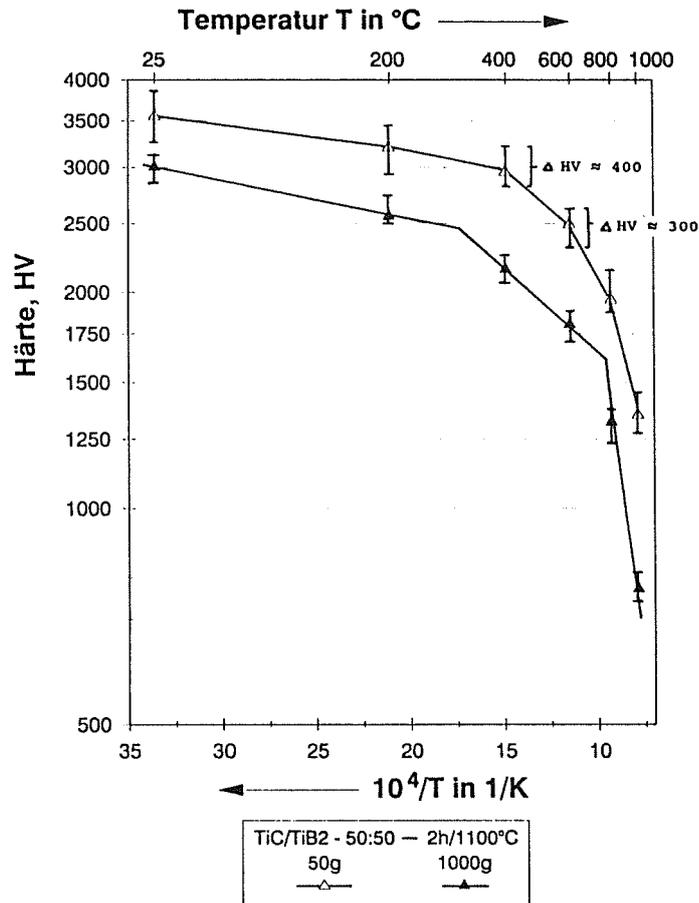


Abb. 61: Fehlerbreite bei Warmhärtewerten unter Verwendung verschiedener Prüflasten.

Der Härteverlauf der 50g – Eindrücke in **Abb. 61** wird von verschiedenen Faktoren geprägt und ist somit schwieriger zu deuten. Die Ergebnisse in /75,76,124/, welche einen Knickpunkt an kompakten TiC – Werkstoffen ergaben (Es wurde angenommen, daß dies mit einer thermisch aktivierten Änderung der Gleitsysteme und der Bindungsverhältnisse zusammenhängt.), lassen sich nicht ohne weiteres auf die hier untersuchten Schichten übertragen. Bei einer Schichtdicke von 5,0 μm ergibt sich gem. **Abb. 58** ein Grenzwert von ca. 2700 HV 0,5 . Darunter wird keine reine Schichthärte, sondern vielmehr eine Verbundhärte erfaßt. Weiterhin ist durch die begrenzte Anzahl an Meßtemperaturen (200°C – Schritte) sowie die größere Fehlerbreite (siehe **Abb. 61**) eine genaue Bestimmung von Knickpunkten sehr vage. Aus diesen Gründen wurden die Meßwerte (der 50g – Eindrücke) in **Abb. 61** und in den folgenden Warmhärte diagrammen direkt miteinander verbunden.

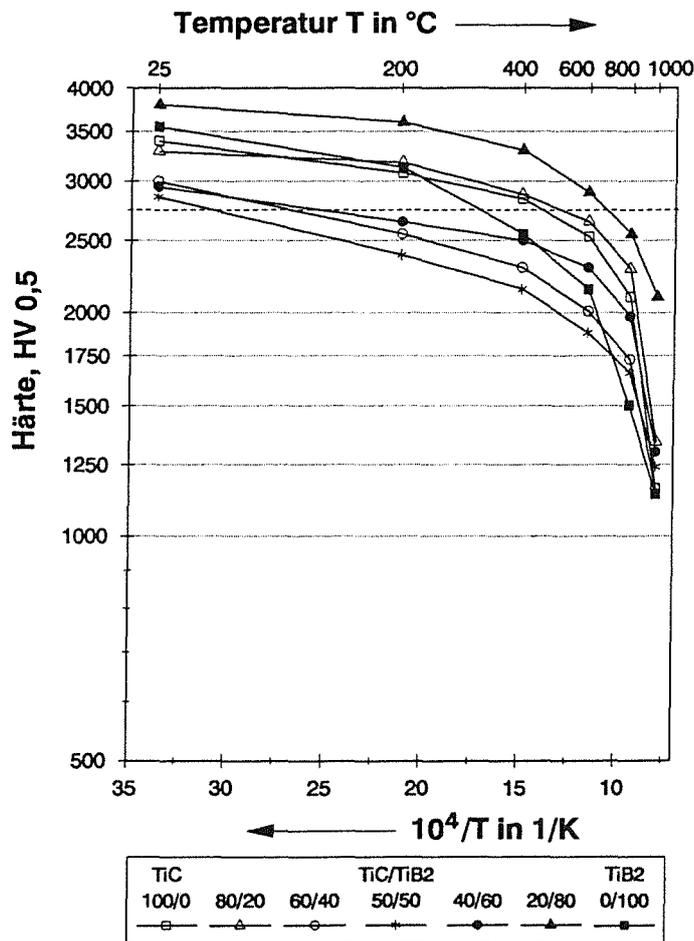


Abb. 62: Warmhärte (Prüflast: 50g) an direkt abgeschiedenen TiC/TiB₂ – Schichten; gesputtert von Targets mit unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen.

Der erste Warmhärtezyklus (Abb. 62) für 50g – Eindrücke zeigt bei verschiedenen TiC/TiB₂ – Schichten mit unterschiedlichen molaren Targetzusammensetzungen, daß die Härte mit steigender Temperatur generell abnehmen. Darüber hinaus besitzen die TiC/TiB₂ – Schichten von Targets nahe der eutektischen Zusammensetzung bis ca. 700°C die geringsten Härtewerte (Die Grenzwertlinie, wo oberhalb eine reine Schichthärte und unterhalb eine Verbundhärte erfaßt wird, ist in Abb. 62 gestrichelt eingezeichnet.).

Ein 2. Meßzyklus (Abb. 63) zeigt ein verändertes Bild. Die reine TiC – bzw. auch die 80% ige TiC – Schicht fallen in der Härte über den gesamten Temperaturbereich im Vergleich zu Abb. 62 ab. Im Gegensatz dazu werden die anderen Schichten, insbesondere die, welche von Targets aus dem eutektischen Bereich hergestellt wurden, härter. Innerhalb der 'eutektischen' Schichten verzeichnet die 40/60 mol% – Probe den höchsten Härteanstieg zwischen 25°C und 1000°C.

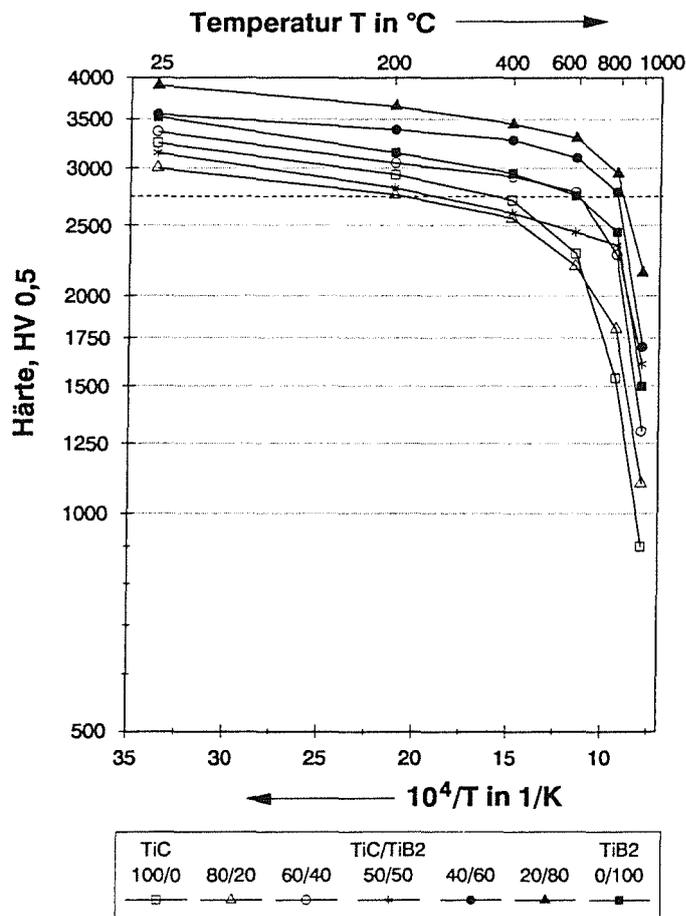


Abb. 63: Warmhärte (Prüflast: 50g) des 2. Meßzyklusses an TiC/TiB₂ – Schichten; gesputtert von Targets mit unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen.

Ein 3. Aufheizprozeß bis 1000°C an einigen ausgewählten Proben lieferte keinen meßbaren Härteunterschied zu den Werten des 2. Zyklus mehr. Aus diesem Grund wurde hier auf eine Darstellung verzichtet.

In Ergänzung zu diesen (in der Warmhärteapparatur) nur sehr kurz wärmebehandelten Proben (die Haltezeit bei der max. Prüftemperatur von 1000°C betrug ca. 25 – 30 min) wurden zusätzlich die entsprechenden direkt abgeschiedenen Proben bei 1100°C/2h zuvor gegläht und danach ebenfalls auf ihr Warmhärteverhalten hin untersucht (Abb. 64). Hier fallen die Härtewerte der reinen TiC – bzw. TiB₂ – Schichten sowie der Schichten mit den molaren Zusammensetzungen 80/20 und 20/80 signifikant gegenüber denen des 2. Meßzyklus (Abb. 63) ab. Die 'eutektischen' Zusammensetzungen zeigen in Abb. 64 erneut eine deutliche Härtesteigerung im Vergleich zu Abb. 63, allerdings nur bei niedrigen Temperaturen. Als härteste Schicht über den gesamten Temperaturbereich erweist sich hier

TiC/TiB₂ (50/50 mol%) mit einem Raumtemperaturwert von 3550 HV und 1350 HV bei 1000°C. Damit liegt diese Schicht bei Raumtemperatur 400 HV über dem Wert des zweiten Zyklus (Abb. 63) und bei 1000°C etwa 300 HV darunter. Erklärungen für diesen Sachverhalt werden in Kapitel 5.1 gegeben.

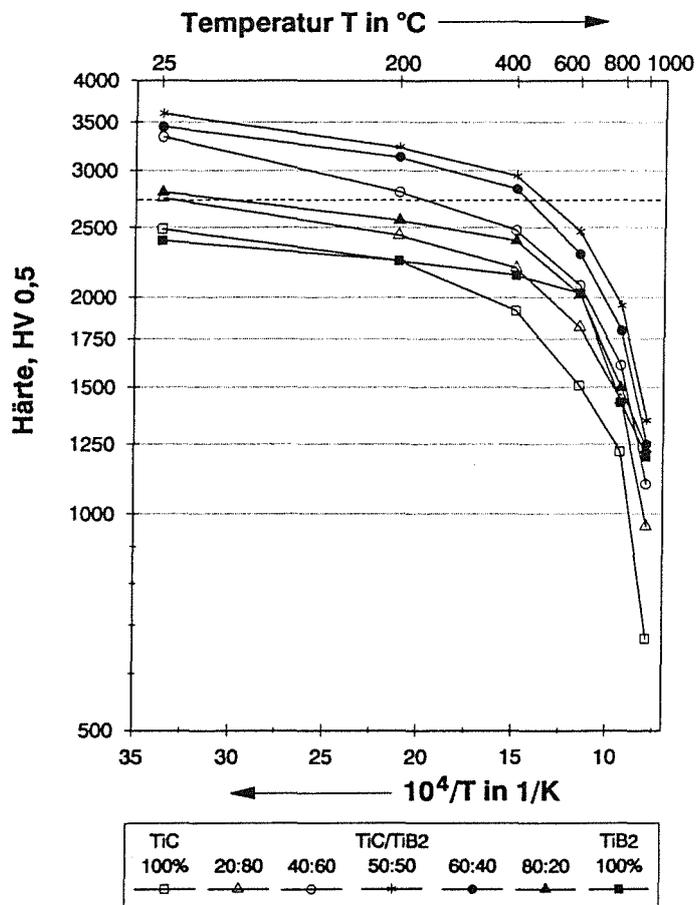


Abb. 64: Warmhärte (Prüflast: 50g) an geglähten TiC/TiB₂ – Schichten (1100°C/2h); gesputtert von Targets mit unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen.

In Ergänzung zu den 50g – Eindrücken wurden auch 1000g – Eindrücke in die Schichten eingebracht, da dies zur Interpretation der Warmhärte von geglähten TiC/TiB₂ – Schichten (siehe Kapitel 5.1) erforderlich ist. Unter der Last von 1000g wird bei Schichtdicken um 5,0 μm eine Schicht/Substrat – Verbundhärte erfaßt, deren Werte deutlich unter denen der 50g – Härtewerte liegen. Nach zwei-stündiger Glühung bei 1100°C (Abb. 65) stellt sich tendenziell wiederum die gleiche Gruppierung bzgl. der Molverhältnisse im Warmhärteverhalten ein, wie dies in Abb. 64 für die 50g – Eindrücke der Fall war.

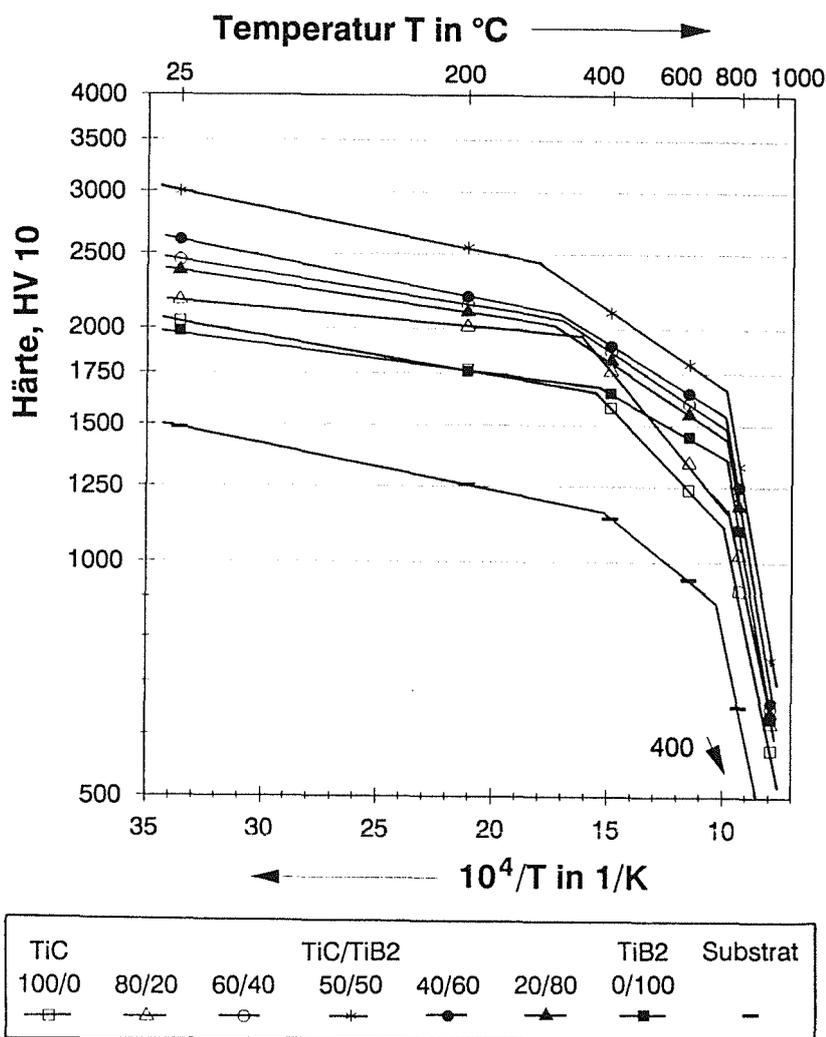


Abb. 65 Warmhärte (Prüflast: 1000g) an geglühten TiC/TiB₂ – Schichten (1100°C/2h); gesputtert von Targets mit unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen.

Zur Untersuchung des Glühparametereinflusses auf die Warmhärte der Schichten wurden neben den bereits erwähnten 1100°C/2h auch 1000°C/8h und 1100°C/16h geglühte, mit TiC/TiB₂ (50/50 mol%) beschichtete Proben untersucht. Die in **Abb. 66** wiedergegebenen Befunde für 50g – Prüflast zeigen, daß die 2h/1100°C wärmebehandelte Schicht ab ca. 400°C geringere Härtewerte aufweist als die 8h/1000°C – Probe. Bei 1100°C/16h liegen die Härtewerte über den gesamten Temperaturbereich unter denen der beiden anderen Proben.

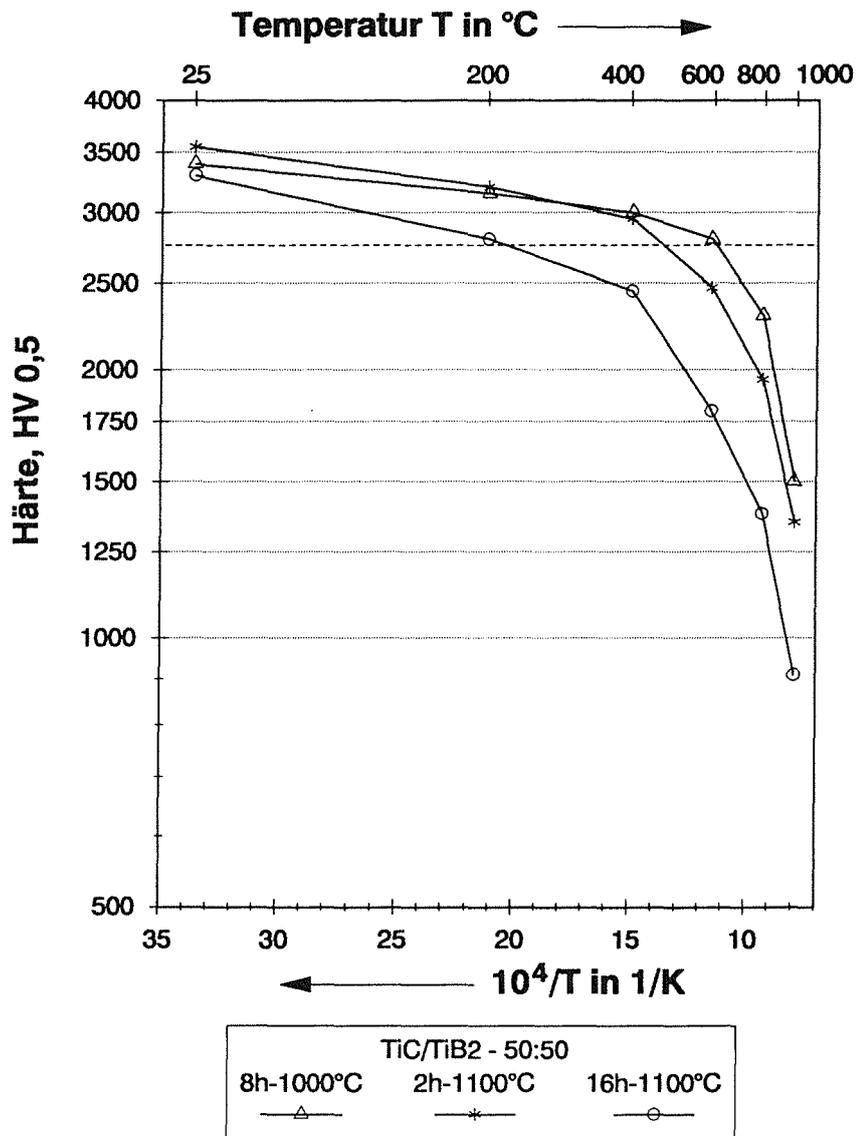


Abb. 66: Warmhärte (Prüflast: 50g) an unter verschiedenen Parametern geglühten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten.

Von den in Abb. 67 dargestellten 1000g – Warmhärteverläufen an unter verschiedenen Parametern geglühten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten erweist sich die 1100°C/2h – Kombination zwischen 25°C und 1000°C als die härteste. Die bei 1100°C/16h wärmebehandelte Probe besitzt wiederum die geringsten Werte.

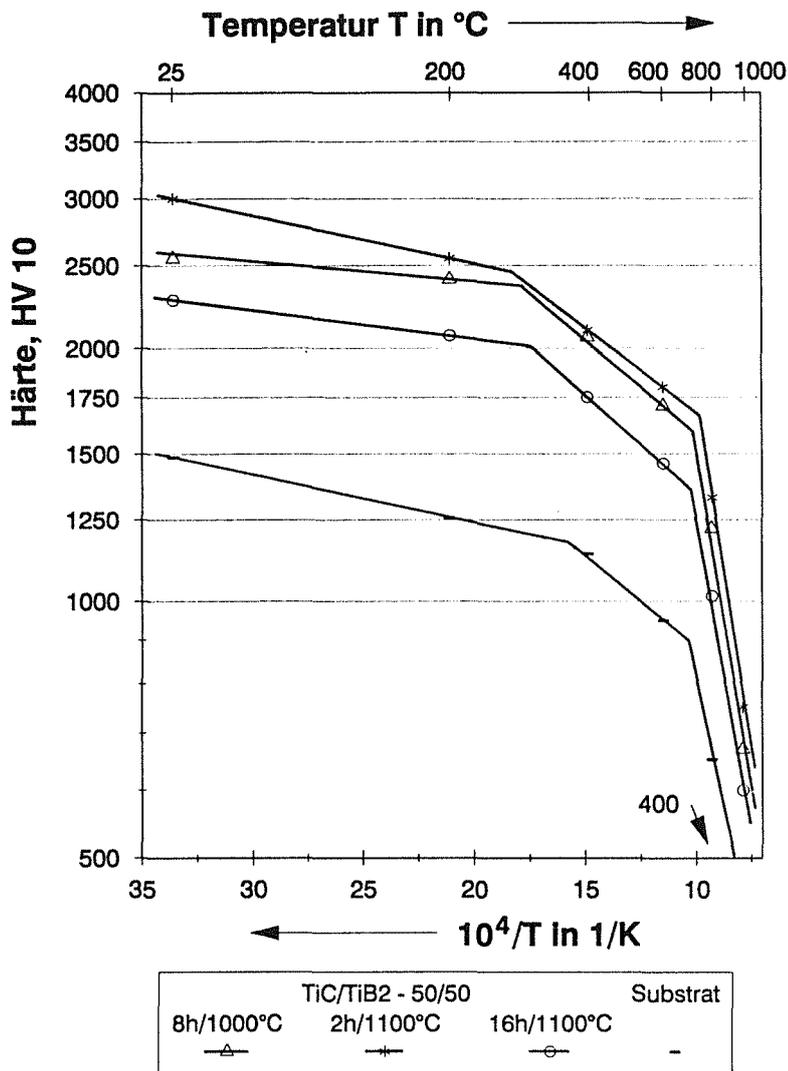


Abb. 67: Warmhärte (Prüflast: 1000g) an unter verschiedenen Parametern geätzten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten.

4.2.4 'Zähigkeit' bei Temperaturen bis 1000°C

Das Palmqvist – Verfahren bietet eine relativ einfache Möglichkeit, um Aussagen über die Rißausbreitung in einer Schicht zu gewinnen. Allerdings muß dabei beachtet werden, daß ein Vergleich des Rißwiderstandes unterschiedlicher Schichten nur bei gleichem Substrat, gleicher Schichtdicke sowie bei Kenntnis der Eigenspannungen möglich ist /38/. Eindruckinduzierte Palmqvistrisse sind von endlicher Länge und liegen radial in Richtung der Eindruckdiagonalen vor. Sie entspringen an den Eindruckecken, wo Bereiche starker Spannungskonzentrationen

(große Zugspannungen) vorliegen und die Festigkeit des Werkstoffes damit zuerst überschritten wird /125/. Die Risse sind sowohl in der Schicht als auch im Substrat vorhanden.

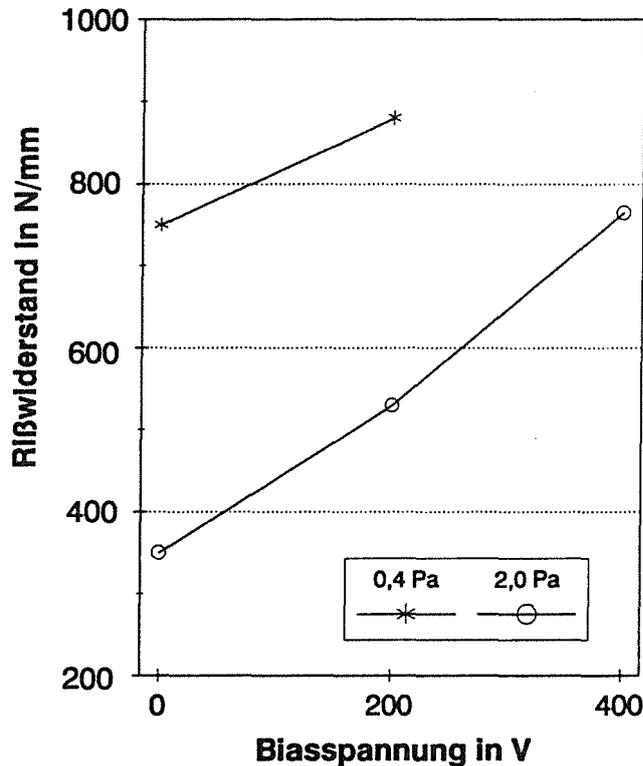


Abb. 68: Abhängigkeit des Rißwiderstandes W bei TiC/TiB_2 (50/50 mol%) – Schichten vom Argondruck und Bias.

In Abb. 68 ist der Rißwiderstand W in Abhängigkeit von der Biasspannung für unterschiedliche Argondrücke aufgezeichnet. Man erkennt deutlich eine steigende Tendenz mit zunehmendem Bias. Weiterhin fällt auf, daß die 0,4 Pa – Reihe höhere Werte besitzt als die 2,0 Pa – Reihe. Die Unvollständigkeit der 0,4 Pa – Reihe beruht darauf, daß die Eindrücke bei 400 V Biasspannung zu Schichtabplatzungen führen und deshalb die Risse nicht zu erkennen sind. Die Druckfestigkeit der Schicht wird hier offensichtlich überschritten.

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der Schichtzähigkeit bietet die Hertz'sche Pressung. Hier ist im Gegensatz zur Palmqvist – Methode die Rißbildung auf die Schicht begrenzt. Eine Interpretation des Zähigkeitsverhaltens unterschiedlicher Schichten ist wiederum nur bei Vorliegen identischer Substrate, gleicher Schichtdicken so wie bei Kenntnis der Eigenspannungen möglich /38/.

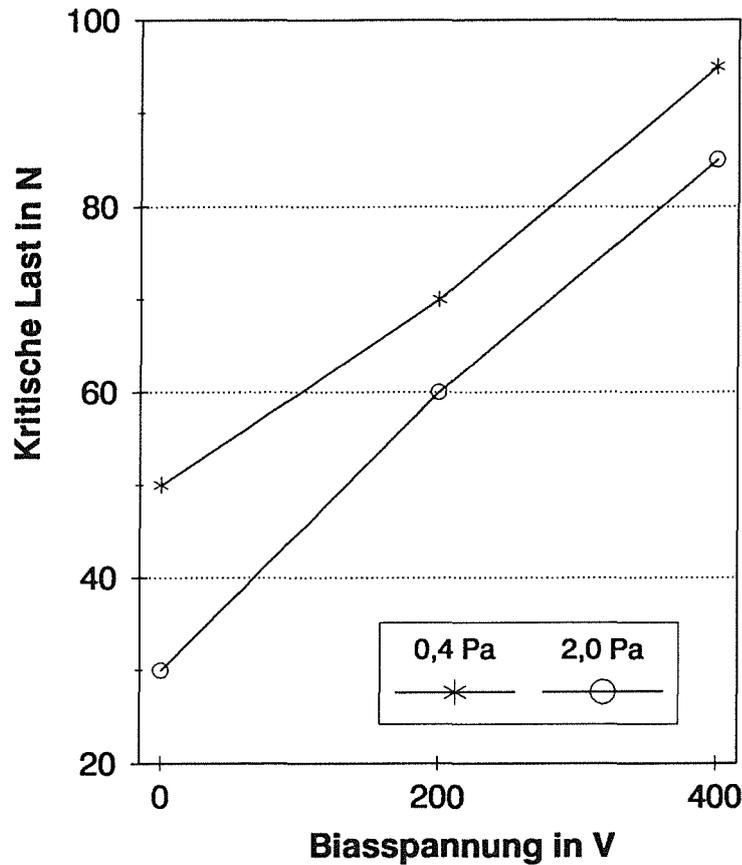


Abb. 69: Abhängigkeit der kritischen Last L_h bei TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten vom Argondruck und Bias.

Die Verläufe in **Abb. 69** für die Hertz'sche Pressung gehen mit denen in **Abb. 68** für den Reißwiderstand konform.

Die Reißwiderstände für heißgesputterte TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten nehmen mit steigender Substrattemperatur ab. Für die Hertz'sche Pressung konnte dies ebenfalls festgestellt werden. Aufgrund nicht durchführbarer Eigenspannungsmessungen (siehe Kapitel 4.2.1), die für eine Interpretation hier notwendig sind, wird auf eine graphische Darstellung verzichtet.

Die Ergebnisse für den Reißwiderstand und die Hertz'sche Pressung an direkt abgeschiedenen Schichten bei verschiedenen Molverhältnissen ist aus den **Abb. 70** und **71** zu ersehen. Es wird deutlich, daß die Schichten im eutektischen Bereich die niedrigsten Werte aufweisen. Die verhältnismäßig geringen Werte für die reine TiB₂ – Schicht dürften wahrscheinlich mit dem niedrigen Kristallisationsgrad dieser Probe zusammenhängen. Hierauf wird in Kapitel 5.1 nochmals genauer eingegangen. Bzgl. **Abb. 70** ist noch ergänzend anzumerken, daß die Ermittlung des

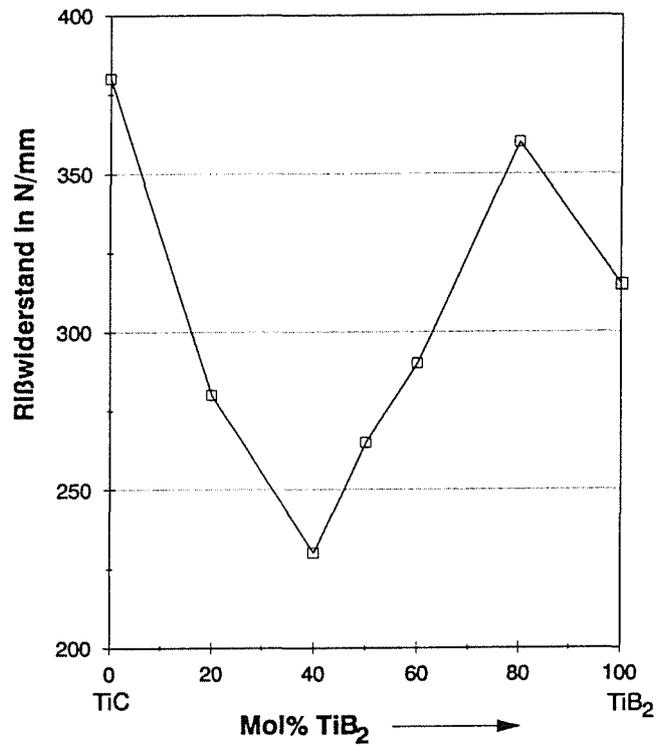


Abb. 70: Rißwiderstand (nach der Palmqvistmethode) bei direkt abgeschiedenen Schichten für unterschiedliche molare Zusammensetzungen.

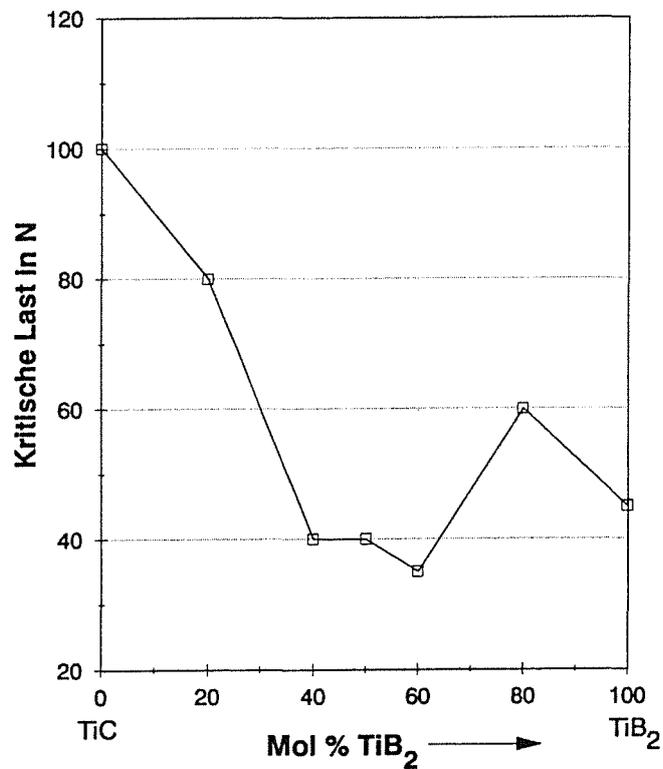


Abb. 71: Kritische Last (bei Hertz'scher Pressung) an direkt abgeschiedenen Schichten für unterschiedliche molare Zusammensetzungen.

Rißwiderstandes W bei Raumtemperatur an einem Gerät durchgeführt wurde, welches Prüflasten bis zu 100 N ermöglicht; in der Warmhärteapparatur sind es hingegen nur max. 10 N Prüflast.

Die Untersuchungen der Palmqvistrisse an den nachträglich geglähten Schichten gestaltete sich in Anlehnung an die verschiedenen Warmhärtezyklen aus Kapitel 4.2.3: Bei den 50g – Eindrücken traten im 1. Meßzyklus über den gesamten Temperaturbereich keine Risse auf, was mit dem Eigenspannungszustand der direkt abgeschiedenen Schichten zusammenhängt (Druckspannungen gem. **Abb. 54** für 0,4 Pa Argondruck ohne Bias.). In **Abb. 72a** sind die Raumtemperatureindrücke (50g) im direkt abgeschiedenen Zustand für die TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht exemplarisch dargestellt (Anm.: Die Schichten von Targets mit anderen Molverhältnissen weisen generell das gleiche Verhalten auf.). Nach erstmaligem Abkühlen von 1000°C auf Raumtemperatur entstehen nun Risse bei erneuter Einbringung von 50g – Eindrücken (**Abb. 72b**). Dies ist auf starke thermische Zugspannungen in der Schicht zurückzuführen, welche aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat zustande kommen. Diese Risse verschwinden wiederum bei einem 2. Meßzyklus ab ca. 400°C. Die Rißbildung an den 50g – Eindrücken der geglähten Schichten, die nachfolgend auf ihr Warmhärteverhalten hin untersucht wurden, entspricht der des 2. Meßzyklus und wird deshalb nicht explizit aufgeführt.

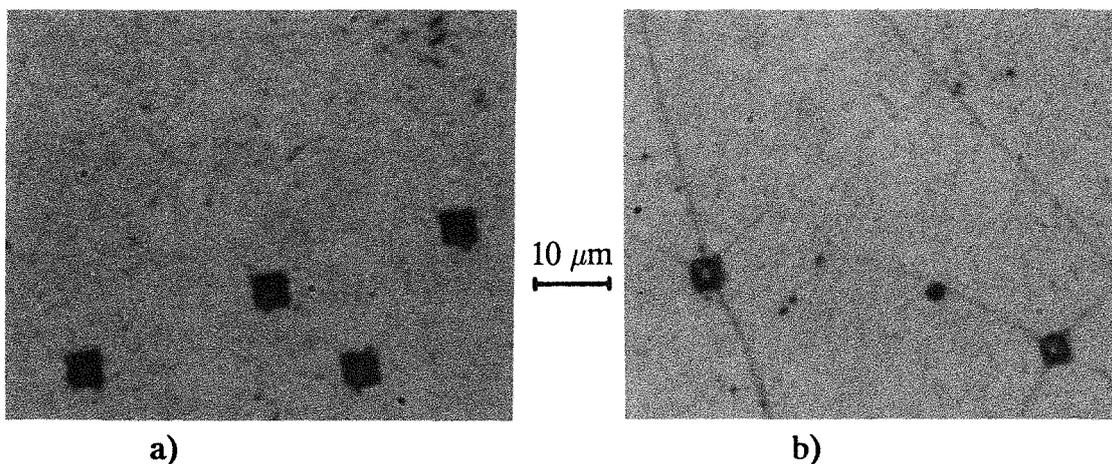


Abb. 72: Vickershärteeindrücke (Prüflast: 50g) in einer TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht,
 a) aufgenommen bei RT im 1. Meßzyklus,
 b) aufgenommen bei RT im 2. Meßzyklus.

Die Hertz'sche Pressung an der TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht ergibt im 1. Meßzyklus bei Raumtemperatur einen kreisförmigen Oberflächenriß, dem eine definierte kritische Prüflast zugeordnet werden kann (Abb. 73a). Zu Beginn des 2. Meßzyklus treten nun bei einer erneuten Hertz'schen Pressung bei Raumtemperatur sowohl radial verlaufende, endlose Risse als auch kreisförmige Risse auf (Abb. 73b). Die Energie zur Rißbildung spaltet sich hier in diese beiden Rißformen auf, so daß die kritische Prüflast L_c per Definition /107/ nicht mehr für einen Vergleich an diesen Schichten herangezogen werden kann. Es kann festgehalten werden, daß bei Schichten, in welchen starke Zugspannungen vorliegen, ein anderes Kriterium bei diesem Verfahren zur Beurteilung der Schichtzähigkeit sinnvoller wäre (z.B. eine charakteristische Last beim erstmaligen Auftreten eines Risses.).

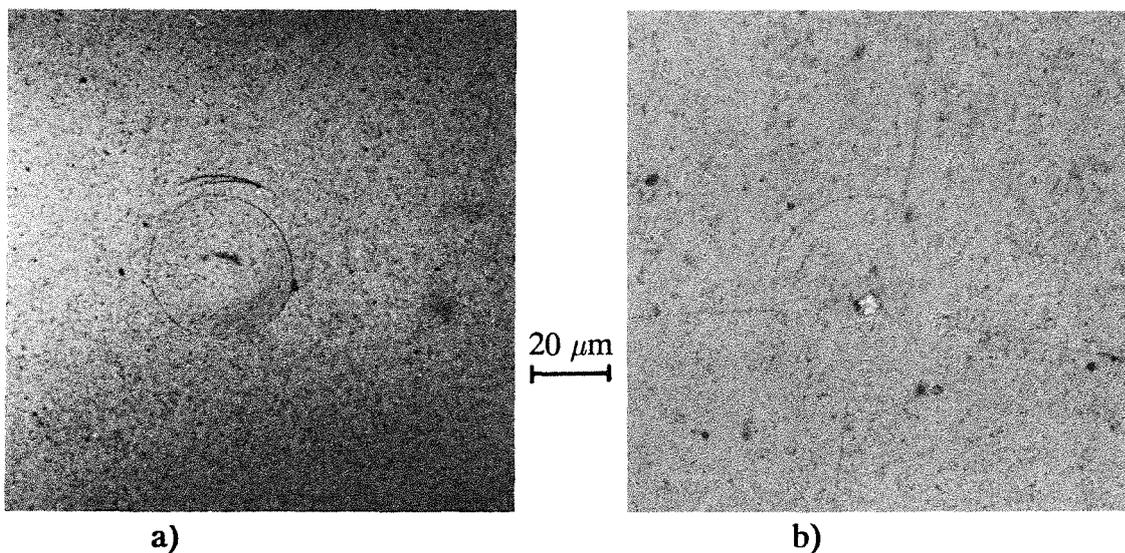


Abb. 73: Hertz'sche Pressung in einer TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht,
 a) aufgenommen bei RT im 1. Meßzyklus,
 b) aufgenommen bei RT im 2. Meßzyklus.

In Abb. 74 sind die 1000g – Härteeindrücke stellvertretend für eine TiC/TiB₂ – Schicht aus dem eutektischen Bereich dargestellt. Ein Vergleich der beiden RT – Eindrücke im 1. bzw. 2. Meßzyklus (Abb. 74a,b) deutet wieder auf dasselbe Rißmuster hin, wie dies bereits für die 50g – Eindrücke in Abb. 72a,b aufgezeigt wurde (Anm.: Die Schichten von Targets mit anderen Molverhältnissen weisen bei den 1000g – Raumtemperatureindrücken das gleiche Verhalten auf.). Die Rißbildung an den 1000g – Raumtemperatureindrücken der geglähten Schichten, welche nachfolgend auf ihr Warmhärteverhalten hin untersucht wurden, entspricht der

bei Raumtemperatur im 2. Meßzyklus und wird deshalb nicht explizit aufgeführt. Im 2. Meßzyklus verschwinden die Risse jetzt bei den 1000g – Eindrücken, im Gegensatz zu den 50g – Eindrücken, nicht mehr ab ca. 400°C, sondern bleiben über den gesamten Temperaturbereich bestehen; bei den nachträglich wärmebehandelten Schichten gilt für die 1000g – Eindrücke der gleiche Sachverhalt. In **Abb. 74c,d** sind die 800°C – Aufnahmen von Vickerseindrücken des 1. Meßzyklus in

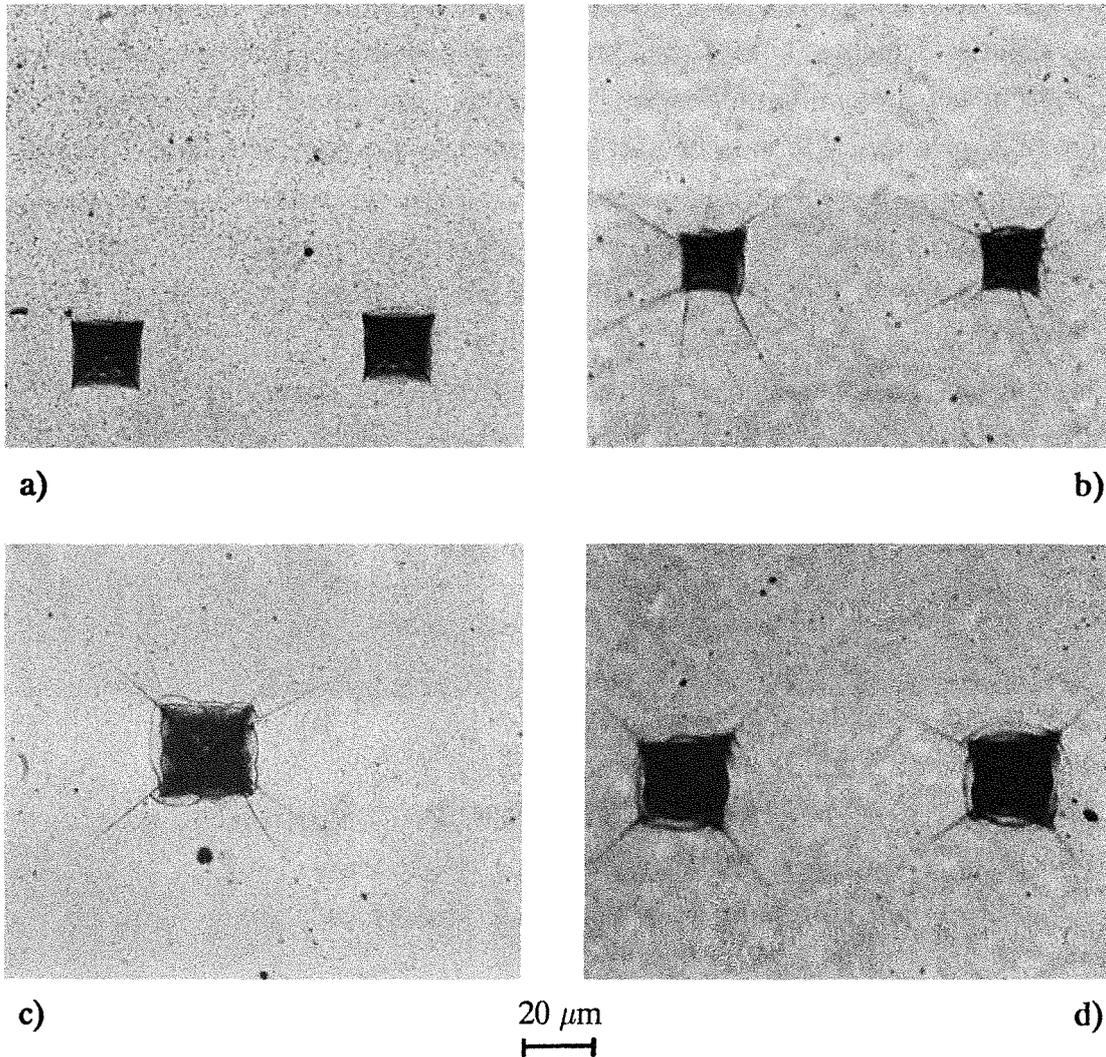


Abb. 74: Vickerhärteeindrücke (Prüflast: 1000g) in einer TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht,
 a) aufgenommen bei RT im 1. Meßzyklus,
 b) aufgenommen bei RT im 2. Meßzyklus,
 c) aufgenommen bei 800°C im 1. Meßzyklus,
 d) aufgenommen bei 800°C; zuvor bei 1100°C/2h geglüht.

direkt abgeschiedenen Schichten bzw. in $1100^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ geglühten Schichten ersichtlich. Diese Temperatur wurde hier speziell ausgewählt, um eventuell Korrelationen zum Drehverhalten herstellen zu können (Kapitel 5.2). Die Eindrücke zeigen deutliche Palmqviststrukturen. Die Risslängen werden durch eine nachträgliche Glühung kürzer, was auf ein besseres Zähigkeitsverhalten schließen läßt.

Eine quantitative Auswertung der Rißlängen anhand dieser Fotos ist zu ungenau, da die lichtoptische Vergrößerung des integrierten Mikroskopes in der Warmhärteapparatur nur max. $400\times$ beträgt. Die Benutzung eines externen Mikroskopes mit 1250facher Vergrößerung nach Abkühlung auf Raumtemperatur kann zur quantitativen Auswertung dieser Rißlängen ebensowenig herangezogen werden, da eine Rißlängenveränderung (–verlängerung) durch den Abkühlvorgang (Initiation von thermischen Zugspannungen in der Schicht!) stattfindet.

Aus **Abb. 75a,b** lassen sich für eine ausgewählte Schicht aus dem Randbereich des Systems Ti–C–B die 800°C – Aufnahmen im 1. Meßzyklus bzw. nach der $2\text{h}/1100^{\circ}\text{C}$ – Glühung entnehmen. Hier sind im Gegensatz zu den 'eutektischen'

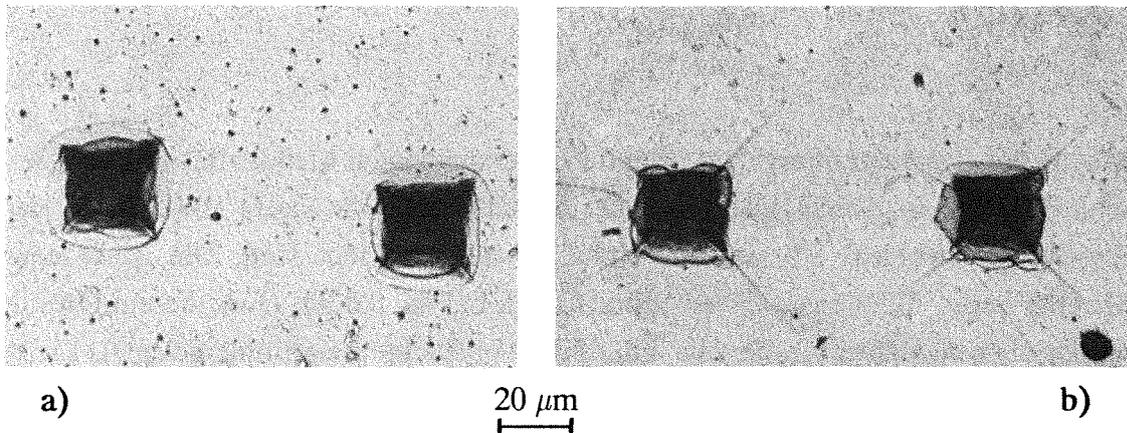


Abb. 75: Vickershärteeindrücke (Prüflast: 1000g) in einer TiC/TiB_2 (20/80 mol%) – Schicht,
 a) aufgenommen bei 800°C im 1. Meßzyklus,
 b) aufgenommen bei 800°C ; zuvor bei $1100^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ geglüht.

Schichten im 1. Meßzyklus keine Palmqvistrisse vorhanden, sondern nur kreisförmige Risse um den Eindruck. Nach einer $2\text{h}/1100^{\circ}\text{C}$ – Wärmebehandlung verschwindet diese Rißstruktur; es treten nun Palmqvistrisse auf, deren Rißlängen größer sind, als die der eutektischen TiC/TiB_2 (50/50 mol%) – Schicht im entsprechenden Warmhärtestadium (siehe **Abb. 75b** im Vergleich zu **Abb. 74d**).

4.3 Verschleißverhalten

4.3.1 Zerspanung

Im trockenen Schnitt wurden sowohl lamellarer Grauguß (GG 30) als auch weichgeglühter Stahl (CK 45) zerspannt.

a) GG 30

In Anlehnung an allgemeine Richtwerte für das Schruppdrehen von Gußwerkstoffen im kontinuierlichen Schnitt /65/ wurden die Schnittdaten für die grundlegenden Untersuchungen an den TiC/TiB₂ – beschichteten Wendeschneidplatten zunächst fix vorgegeben:

Schnittzeit:	10 min
Schnittgeschw.:	125 m/min
Schnitttiefe:	2 mm
Vorschub:	0,2 mm/U

Mit diesen Parametern ergaben primäre Untersuchungen Meßwerte bzgl. der Verschleißbeträge in Abhängigkeit von der Schichtdicke, wie sie in **Abb. 76** für den Freiflächenverschleiß VB und die Kolkttiefe aufgezeichnet sind. Die gefundenen Minima liegen für die gewählten Schnittdaten bei ca. 5,0 µm (Aus diesem Grunde wurde diese Schichtdicke für alle TiC/TiB₂ – Schichten zugrunde gelegt!). Lichtmikroskopische Betrachtungen ergaben keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf Schichtabplatzungen, Aufbauschneidenbildungen und dergleichen, so daß die Befunde in **Abb. 76** eine Interpretation durch veränderte Zerspankraftbedingungen nahelegen. Nach /126/ wird die Zerspankraft einerseits durch den Scherwiderstand verursacht, der beim Spanen eines Werkstoffes zu überwinden ist, und andererseits durch die Reibungskräfte, die zwischen Werkstück und Werkzeug wirken. Eine veränderte Schnittfläche aufgrund einer unterschiedlichen Schichtdicke könnte hier durchaus als ein möglicher Einflußfaktor auf die Schnittkraft wirken und damit die Diskrepanzen in **Abb. 76** verursachen. So wurde beispielsweise in /143/ festgestellt, daß unterschiedliche Schichtkombinationen mit TiN als äußere Schicht unterschiedliche Anfangswerte der Schnittkraft aufweisen.

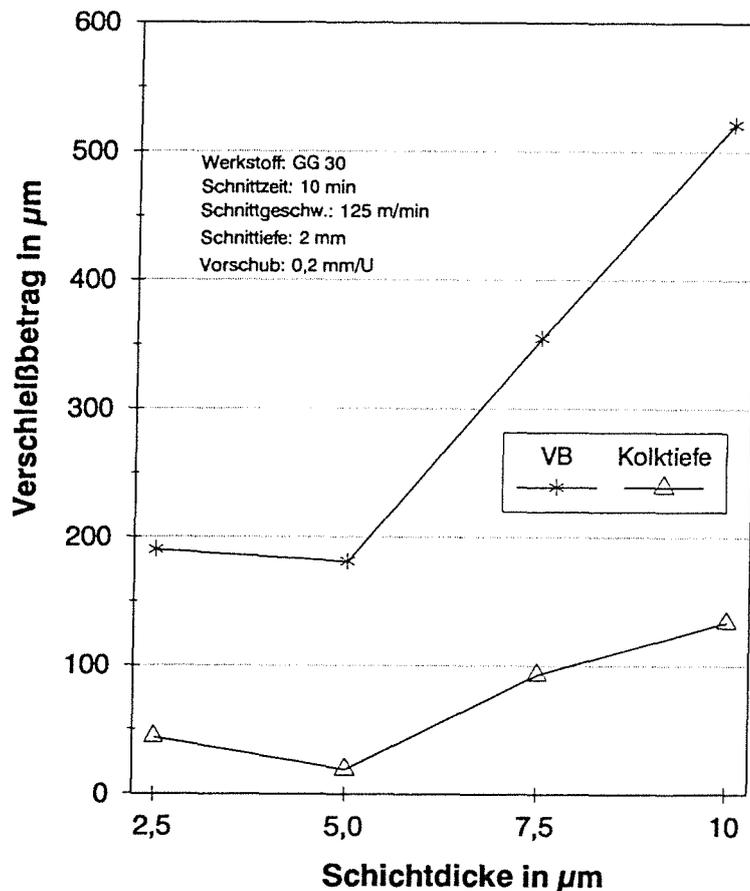


Abb. 76: Freiflächenverschleiß VB und Kolktiefe an TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – beschichteten Wendeschneidplatten (2h/1100°C geätzt) in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

In **Abb. 77** sind die Drehergebnisse für eine direkt abgeschiedene (bei 0,4 Pa Argondruck und 500 W Sputterleistung), eine heißgesputterte (bei 900°C) sowie diverse nachträglich wärmebehandelte TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – beschichtete Hartmetalle graphisch aufgezeichnet und dem unbeschichteten Hartmetall H2 (Bezeichnung gem. Kapitel 3.1) gegenübergestellt. Sämtliche direkt abgeschiedenen Schichten (incl. der Biasvariationen) zeigten sowohl im Freiflächenverschleiß als auch im Kolk keine nennenswerte Verbesserung. Bei den heißgesputterten Proben wurde eine deutliche Verbesserung erst ab 900°C Substrattemperatur festgestellt (Anm.: Die begrenzte max. Heizleistung der zur Verfügung gestellten Heizungsanlage ermöglicht während der erforderlichen Probenvertikallage zur Freiflächenbeschichtung höchstens 900°C.). Die nachträglich wärmebehandelten Proben ergaben bei 1100°C/2h ein deutliches Minimum sowohl in der Verschleißmarkenbreite als auch in der Kolkentiefe.

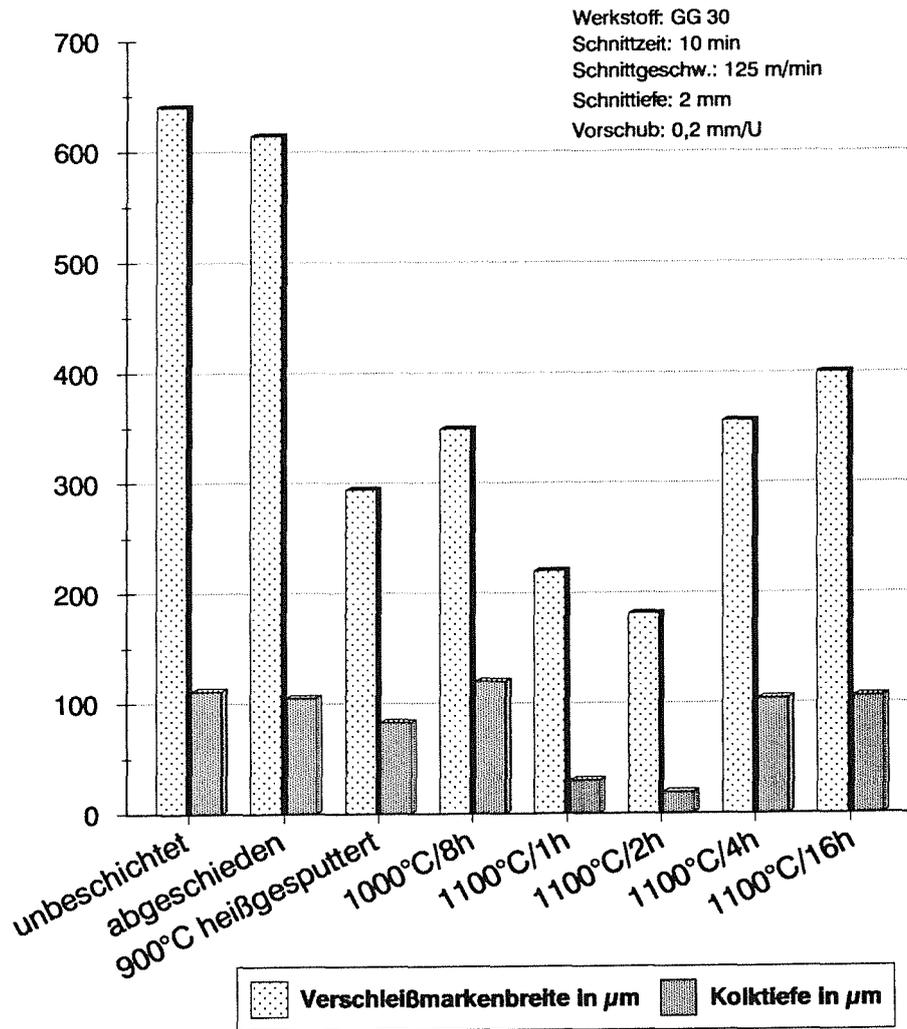


Abb. 77: Freiflächenverschleiß und Kolk an unterschiedlich hergestellten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – beschichteten Wendeschneidplatten.

Der Kolkverschleiß bestimmt beim Zerspanen von Grauguß nicht die Standzeit, da ein Abfließen der Späne hier nicht stattfindet (wie dies z.B. bei CK 45 der Fall ist), es tritt vielmehr ein Abbrechen der Späne von der Schichtoberfläche auf. Dabei entsteht der für spröde Werkstoffe typische Reißspan, der in Form von Bröckel- oder Nadelspänen in Erscheinung tritt. Die Ursache liegt in den Graphitlamellen, die als innere Kerben den metallischen Zusammenhang der Grundmasse unterbrechen und deshalb die Zähigkeit reduzieren /127/.

Der Kolkverschleiß wird nicht von einem, sondern von mehreren Faktoren verursacht. Nach Untersuchungen von Dearnley und Trent /128/ sind sowohl ein diffusionsbedingter Materialverlust als auch eine plastische Deformation die Haupt-

gründe für den Kolkverschleiß. In /129,130/ ist von chemischen Reaktionen (Diffusionsvorgängen), Abrasion und Adhäsion als dominierende Verschleißmechanismen die Rede. Inwieweit der eine oder andere Mechanismus den größten Anteil am Kolkverschleiß besitzt, hängt letztendlich auch von dem zu zerspanenden Werkstoff und den dabei auftretenden Temperaturen an der Spanfläche ab. So wurde in /165/ festgestellt, daß ab ca. 900°C der Anteil des Diffusionsverschleißes auf den Kolk mit steigender Temperatur merklich zunimmt. Ferner ergaben Untersuchungen in /166/, daß verschiedene Schneidwerkstoffe ebenso die einzelnen Verschleißmechanismen mehr oder weniger stark begünstigen können.

Der Hauptverschleißmechanismus für den Freiflächenverschleiß wird in der Literatur als gesichert angesehen; es ist die Abrasion /129 – 133/. Die Carbidskörner brechen aufgrund der hohen Schubspannungen aus dem Carbidskelett des Hartmetalles heraus, werden von der Schnittfläche des Werkstückes mitgerissen und bewirken so eine Riefen – und Mikrospanbildung auf der Freifläche. In **Abb. 78** sind diese für die Abrasion typischen Furchen in der Verschleißfläche der Schicht nach 10 – minütigem Drehen zu erkennen. Die Begrenzung der Verschleißmarkenbreite verläuft fast geradlinig, so daß sich die Fehlerbreite bei der Ermittlung des Freiflächenverschleißes für Grauguß mit ca. 5 µm genau angeben läßt.

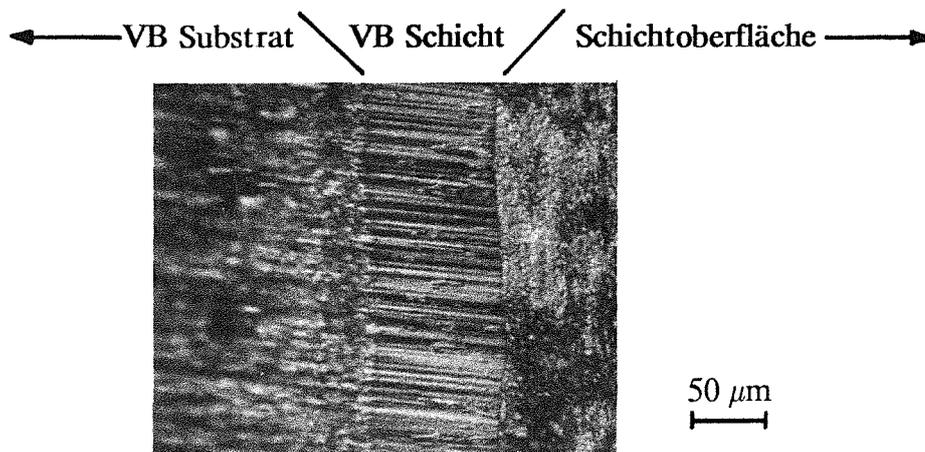


Abb. 78: Freiflächenverschleiß VB an einem 11 µm dicken TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – beschichteten Hartmetall (2h/1100°C geglüht) nach 10 – minütigem Drehen von GG 30 (Freiwinkel $\alpha = 6^\circ$).

Untersuchungen zur Zerspanntemperatur wurden in der Literatur vorwiegend an der Freifläche beim Drehen von Stahl durchgeführt. Je nach Schnittbedingungen werden in /133 – 135, 174/ für CK 45 max. Temperaturen von 700 – 900°C an der Freifläche angegeben. Die max. Temperaturen auf der Spanfläche liegen je–

doch um ca. 200 – 300°C über denen an der Freifläche /132,136,175/. Dies hängt zum einen damit zusammen, daß aufgrund des kurzen Reibungsweges die erzeugte Wärmemenge in der Kontaktzone Werkstück/Freifläche geringer ist als in der Kontaktzone Span/Spanfläche und zum anderen die Möglichkeiten der Wärmeabfuhr an der Freifläche erheblich günstiger sind. Bei der Zerspaltung von Grauguß liegen die max. Temperaturen an der Freifläche um ca. 100°C unter denen für CK 45 /130/. Auch hier üben die Schnittgrößen wie Vorschub oder Schnittgeschwindigkeit einen entscheidenden Einfluß auf die Werkzeugtemperatur aus. Die niedrigeren Temperaturen im Vergleich zu CK 45 basieren bei Grauguß auf der guten thermischen Leitfähigkeit von Graphit und der geringeren Reibfläche auf der Kolkseite infolge der Reißspanbildung.

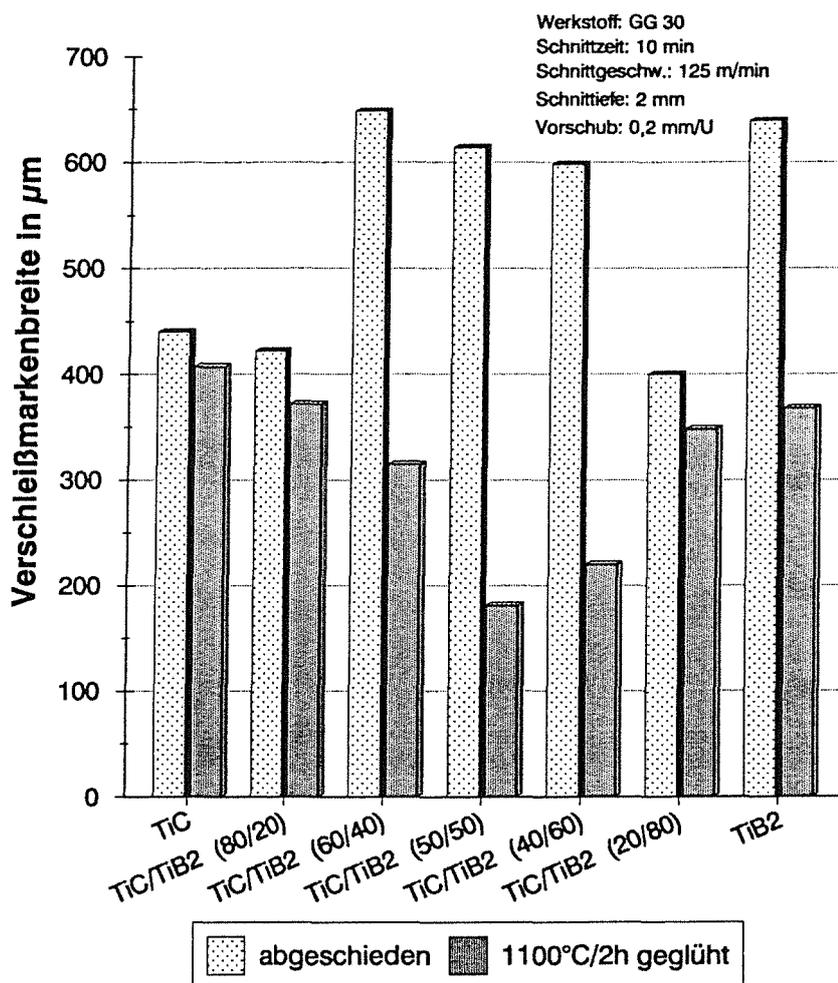


Abb. 79: Freiflächenverschleiß an direkt abgeschiedenen sowie 2h/1100°C geglähten TiC/TiB₂ – beschichteten Wendeschneidplatten; gesputtert von Targets mit unterschiedlichen Molverhältnissen.

Zur Beurteilung des Einflusses von unterschiedlichen molaren Schichtzusammensetzungen auf den Verschleiß beim Drehen wurden sowohl direkt abgeschiedene, als auch bei 1100°C/2h gegläute Proben für die Graugußzerspanung herangezogen. Die Ergebnisse für den Freiflächenverschleiß sind in **Abb. 79** dargestellt. Im direkt abgeschiedenen Zustand weisen die Schichten, welche von Targets mit einer Zusammensetzung aus dem eutektischen Bereich stammen (incl. der reinen, schwach kristallinen TiB_2 – Schicht), die höchsten Verschleißwerte auf. Die Interpretation dieser Befunde ist aus Kapitel 5.1 bzw. 5.2 zu entnehmen. Die nachträgliche Wärmebehandlung bewirkt nun eine deutliche Reduzierung der Verschleißmarkenbreite. Die geringsten Verschleißbeträge werden jetzt bei Schichten verzeichnet, welche von Targets aus dem eutektischen Bereich stammen (Reduzierung um einen Faktor bis 3,5 zum direkt abgeschiedenen Zustand). In Bezug auf den Kolkverschleiß liegt bei den gegläuhten Schichten das Minimum in der gleichen Lage (20 μm), für die direkt abgeschiedenen Schichten jedoch bei reinem TiC (70 μm).

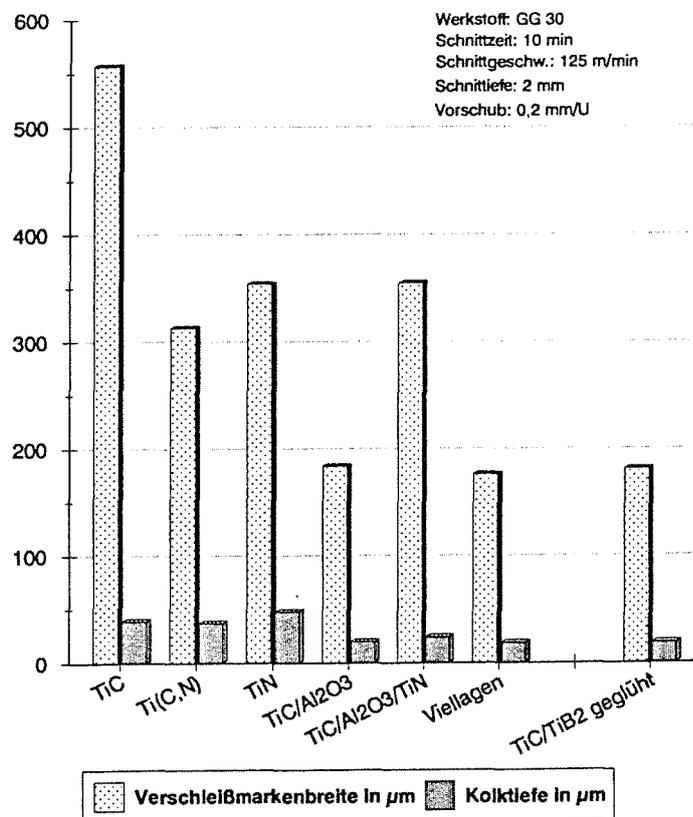


Abb. 80: Vergleich beim Drehen zwischen kommerziellen, CVD – beschichteten Hartmetallen und der TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – beschichteten Wendeschneidplatte (2h/1100°C gegläht).

In einer weiteren Versuchsreihe wurde untersucht, ob die optimale TiC/TiB₂ – beschichtete Wendeschneidplatte aus Abb. 79 einem Vergleich zu kommerziellen, CVD – beschichteten Hartmetallen Stand hält. Hierfür wurden verschiedenartige, derzeit verfügbare Schichtsysteme ausgewählt und unter identischen Schnittbedingungen zerspant. Die Ergebnisse sind aus Abb. 80 ersichtlich. Sowohl im Freiflächenverschleiß als auch im Kolk besitzt die TiC/TiB₂ – Probe Werte, welche den besten der kommerziellen, beschichteten Wendeschneidplatten gleichkommen.

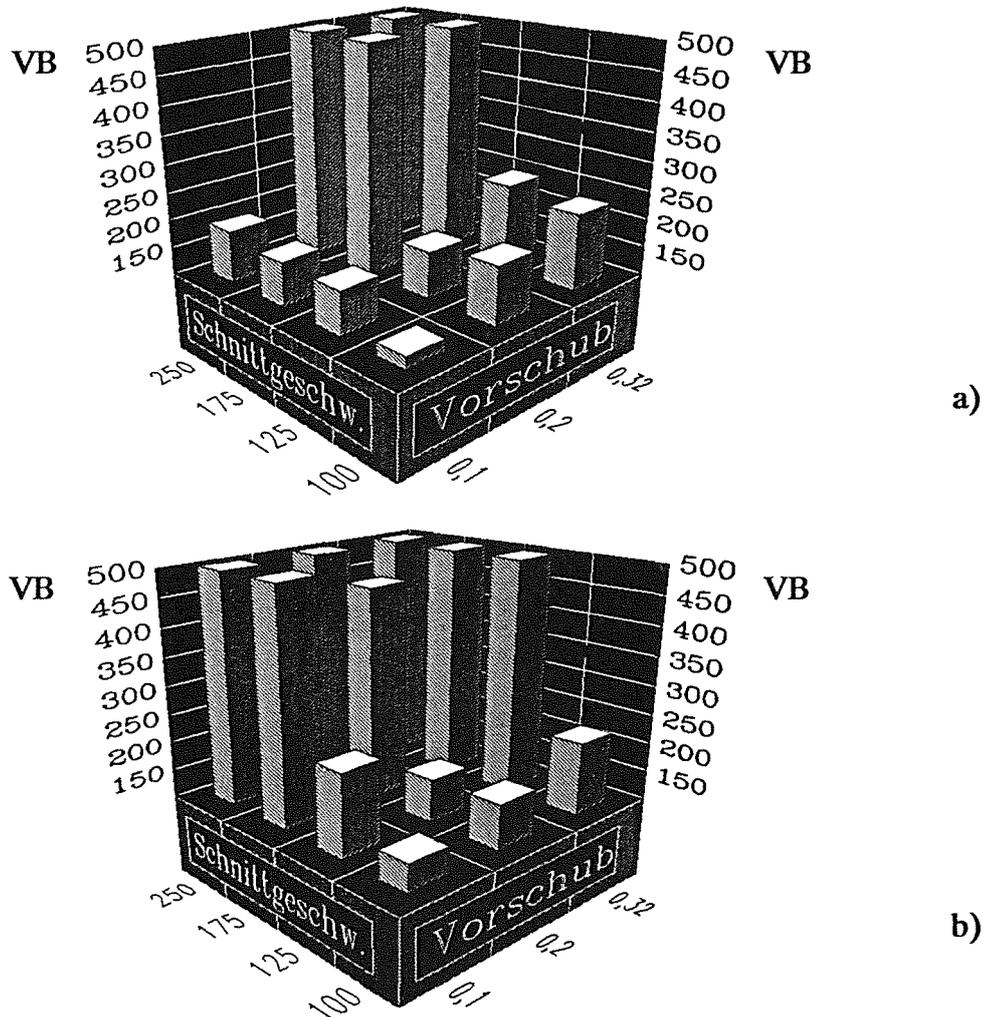


Abb. 81: Freiflächenverschleiß VB (in μm) beim Drehen von GG 30 (Schnittzeit: 10 min; Schnitttiefe: 2 mm) in Abhängigkeit von der Schnittgeschwindigkeit (in m/min) und dem Vorschub (in mm/U)
a) für die TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Beschichtung (geglüht bei 2h/1100°C),
b) für die kommerzielle Viellagenbeschichtung (bestehend aus 7 Lagen) in Abb. 80 .

In einer abschließenden Versuchsreihe wurde nun der Einfluß der Schnittgeschwindigkeit bzw. des Vorschubes auf den Verschleiß beim Drehen von GG 30 untersucht. In **Abb. 81a** sind die Resultate für den Freiflächenverschleiß an TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Wendeschneidplatten (2h/1100°C geglüht) dreidimensional dargestellt. In Ergänzung hierzu ist in **Abb. 81b** der Freiflächenverschleiß für die beste kommerzielle, CVD – beschichtete Hartmetallwendeschneidplatte aus **Abb. 80** gegenübergestellt. Man sieht, daß die Vorzüge einer TiC/TiB₂ – Beschichtung bei geringen Vorschüben (und moderaten Schnittgeschwindigkeiten) liegen; ein Bereich, welcher typisch für das Schlichtdrehen ist. Der Kolk liegt in diesem Gebiet für die TiC/TiB₂ – beschichtete Wendeschneidplatte unter 10 µm, wohingegen er für die kommerzielle, beschichtete Hartmetallprobe deutlich darüber liegt. Im Bereich für das Schruppdrehen (hoher Vorschub und hohe Schnittgeschwindigkeiten) weisen beide Beschichtungen (gem. **Abb. 81a** und **b**) ein ungünstiges Verhalten auf. Hier sind wiederum Al₂O₃ – Schneidkeramiken vorteilhaft, wie weitergehende Untersuchungen gezeigt haben.

Die Wahl eines optimalen Schneidwerkstoffes für Zerspanungsoperationen setzt primär Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen voraus. So stellen die Werkzeugkosten je Standzeit K_{wt} eine entscheidende Einflußgröße für die Wahl des Schneidstoffes dar /137,138/:

$$K_{wt} = \frac{K_{wa}}{n_t} + K_{ww} (+ K_{ws})$$

mit: K_{wt} = Werkzeugkosten je Standzeit
 K_{wa} = Anschaffungskosten des Werkzeuges
 n_t = Zahl der Standzeiten (bei Wendepplatten Zahl der Schneidkanten)
 K_{ww} = Kosten für das Wechseln des gestumpften Werkzeuges
 K_{ws} = Kosten für das Nachschleifen des Werkzeuges (entfällt bei Wendeschneidplatten).

Unter Zugrundelegung dieser Gleichung hängt ein wirtschaftlich sinnvoller Einsatz von TiC/TiB₂ – beschichteten Hartmetallen davon ab, inwieweit der Kostenteil K_{wa} sich durch die Beschichtung und die nachträgliche Glühung soweit in Grenzen halten läßt, daß eine Anwendung zum Schlichtdrehen von z.B. Grauguß ökonomisch attraktiv erscheint.

b) CK 45

Beim Zerspanen von CK 45 treten Spiralspäne bzw. Spanlocken auf. Diese Spanformen bedingen im Vergleich zu GG 30 ein wesentlich stärkeres Abfließen auf der Spanfläche. Dies hat weiterhin eine deutlich höhere Temperatur aufgrund der größeren Reibfläche zur Folge. In /139,140/ werden für die Stahlzerspanung sogar Temperaturen auf der Spanfläche bis zu 1400°C angegeben. Solche veränderten Gegebenheiten bedingen bei CK 45 (im Gegensatz zu GG 30) eine prozentuale Verschiebung der Anteile der mitwirkenden Verschleißmechanismen am Kolk zugunsten des diffusionsbedingten Materialtransportes (siehe auch /154/). In /141,142/ wird über die Löslichkeit von TiB₂, TiC und TiN in γ -Fe berichtet. TiB₂ besitzt bei Temperaturen um 1250°C eine um zwei Größenordnungen höhere Löslichkeit als TiN, während TiC wiederum eine Größenordnung höhere Löslichkeit im Vergleich zu TiN aufweist. Dies legt die Vermutung nahe, daß beim Zerspanen von CK 45 die TiC/TiB₂ – Beschichtung auf der Spanfläche möglicherweise keinen ausreichenden Schutz gegen Kolkverschleiß bietet.

Orientierende Versuche mit TiC/TiB₂ (50/50 mol%) auf der Frei- und Spanfläche ergaben sowohl im direkt abgeschiedenen Zustand als auch im nachträglich geglähten Zustand Standzeiten, welche nicht über 3 min hinausragten. Die Standzeit wurde ausschließlich durch die hohen Kolk-tiefen verursacht, was die eingangs dargelegten Vermutungen erhärtet. Für die weiteren Versuche wurde deshalb (in Anlehnung an Abb. 4) TiN als chemisch sehr resistenter Hartstoff für die Spanfläche gewählt, während auf der Freifläche die entsprechenden TiC/TiB₂ – Schichten beibehalten wurden.

In Abb. 82 sind die Verschleißmarkenbreiten für eine direkt abgeschiedene (bei 0,4 Pa Argondruck und 500 W Sputterleistung), eine heißgesputterte (bei 900°C) sowie diverse nachträglich wärmebehandelte TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – beschichtete Wendeschneidplatten zu sehen. Auch hier liegt ein Minimum (in Anlehnung an Abb. 77 für GG 30) für 2h/1100°C vor (VB – Reduzierung um einen Faktor bis 5 zum direkt abgeschiedenen Zustand.). Das unbeschichtete Hartmetall H2 (siehe Abb. 26) besaß eine Standzeit von nur 2 min. Die Kolk-tiefen für die TiN – Beschichtungen auf der Spanfläche lagen bei ca. 15 – 20 μ m; der Freiflächenverschleiß (siehe Abb. 82) lag bei TiN etwas über dem für die 1000°C/8h – geglähte TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Probe.

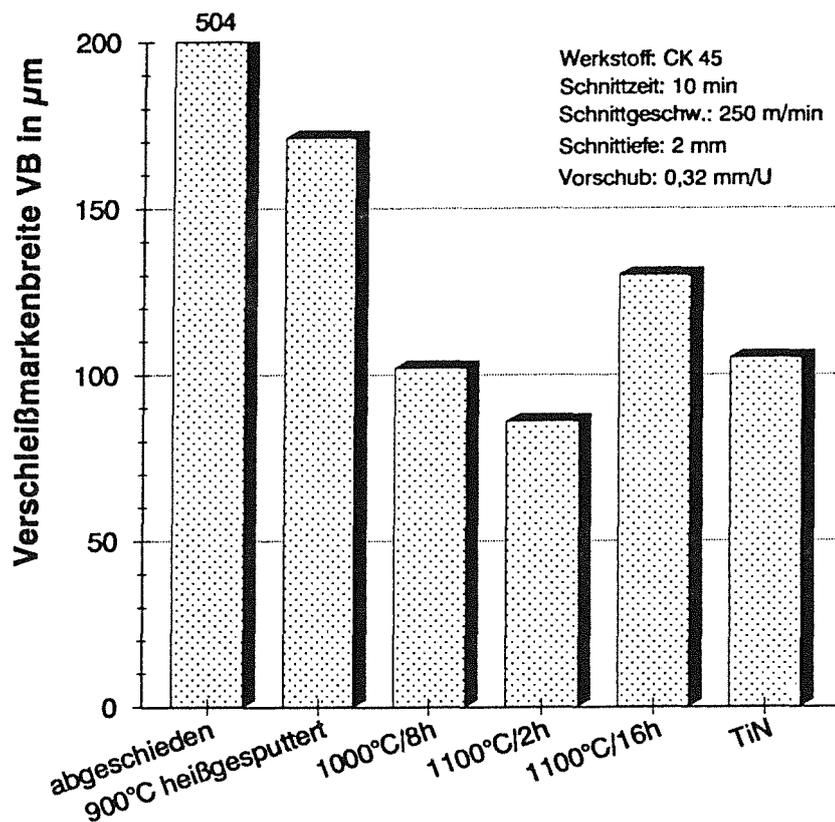


Abb. 82: Freiflächenverschleiß VB an unterschiedlich hergestellten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – beschichteten Wendeschneidplatten; Spanfläche: TiN.

Die Ergebnisse für den Freiflächenverschleiß an direkt abgeschiedenen sowie nachträglich wärmebehandelten TiC/TiB₂ – Schichten mit unterschiedlichen molaren Ausgangszusammensetzungen (Targetzusammensetzungen) liefert **Abb. 83**. Auch hier besteht wiederum eine eindeutige Analogie zu den entsprechenden Resultaten in **Abb. 79** für die Zerspanung von GG 30. Die geringeren Absolutwerte sind einerseits auf veränderte Schnittbedingungen zurückzuführen und andererseits auf die unterschiedliche Härte der zu zerspanenden Werkstoffe:

Ck 45: HB 170

GG 30: HB 220

Der Freiflächenverschleiß ist hier etwas unregelmäßiger ausgeprägt als bei GG 30 in **Abb. 78**; aus diesem Grunde liegt die Fehlerbreite bei ca. 10 μm .

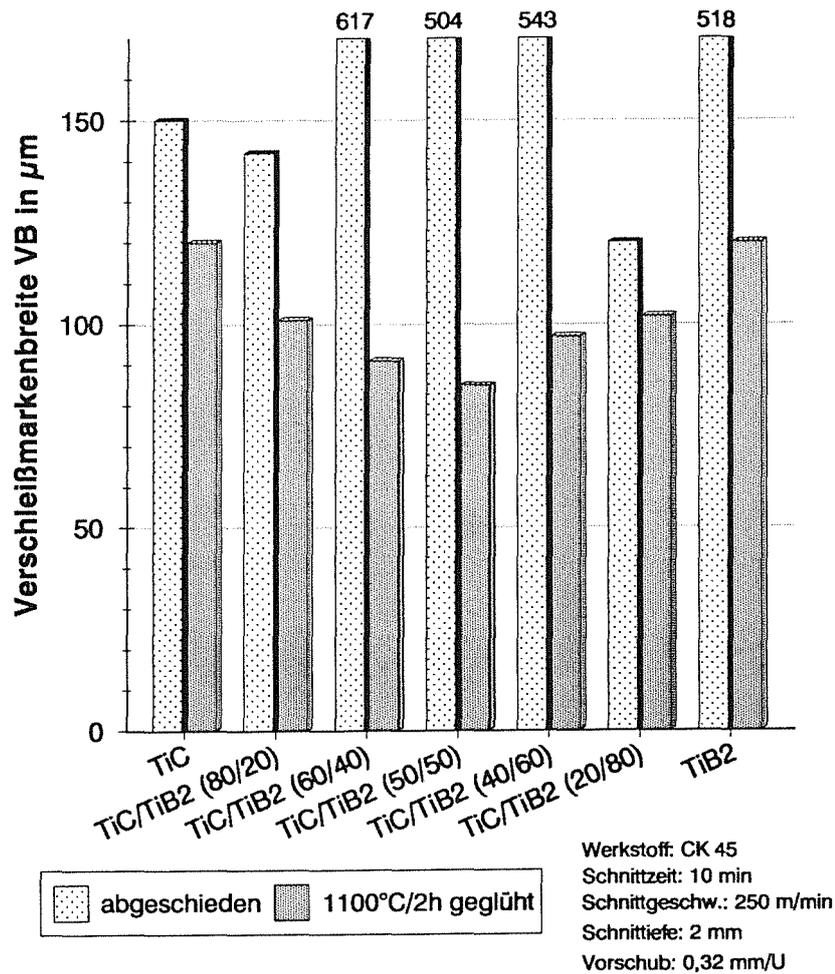


Abb. 83: Freiflächenverschleiß von direkt abgeschiedenen sowie 2h/1100°C wärmebehandelten TiC/TiB₂ – beschichteten Wendeschneidplatten; gesputtert von Verbundtargets mit unterschiedlichen Molverhältnissen (Spanfläche: TiN).

Abschließend wurde auch beim Zerspanen von CK 45 das Verhalten der optimalen TiC/TiB₂ – Probe aus **Abb. 83** im Vergleich zu kommerziellen, CVD – beschichteten Hartmetallen untersucht. Die Befunde in **Abb. 84** zeigen, daß eine 2h/1100°C geglühte TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – beschichtete Wendeschneidplatte (allerdings mit der Voraussetzung von TiN auf der Spanfläche) unter den gewählten Schnittbedingungen einen niedrigeren Freiflächenverschleiß aufweist als kommerzielle, beschichtete Hartmetallwendeschneidplatten.

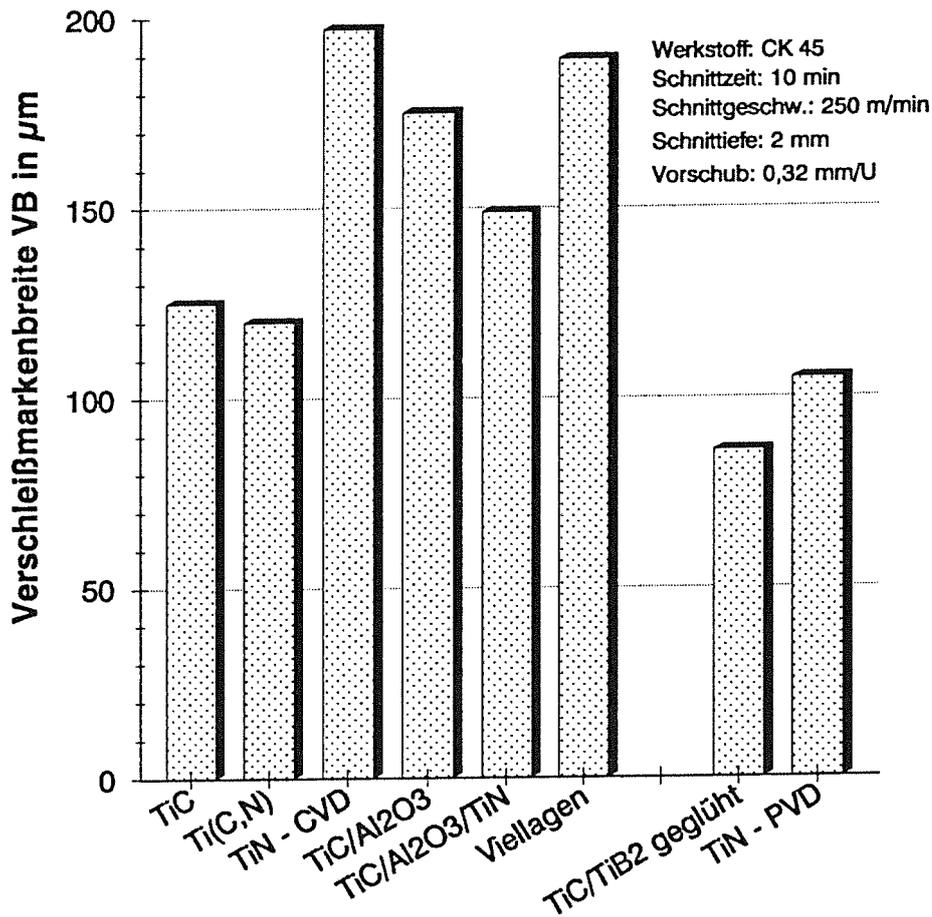


Abb. 84: Vergleich beim Drehen zwischen kommerziellen, CVD – beschichteten Hartmetallen und der TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – beschichteten Wendschneidplatte (2h/1100°C gegläht); Spanfläche: TiN.

Zähigkeitsuntersuchungen mit Hilfe des Leistendrehtests nach Fabry /108/ wurden zusätzlich mit den nachträglich geglähten TiC/TiB₂ – Proben an CK 45 durchgeführt. Hierbei ergaben sich jedoch großflächige Schichtabplatzungen auf der Freifläche durch die schlagende Beanspruchung, welche nach AES – Untersuchungen aller Voraussicht nach von der CoWB – Reaktionszone herrühren. Auf eine Darstellung der Drehergebnisse wird aus diesem Grunde verzichtet.

4.3.2 Pin/Disc – Tribometer

Es wurden orientierende Versuche mit Hilfe des Modell – Tribometers durchgeführt, um generelle Aussagen über das Reibungs– und Verschleißverhalten gewinnen zu können. Hierbei interessierte in erster Linie der Vergleich von direkt abgeschiedenen, amorphen TiC/TiB₂ – Schichten mit geglähten, zweiphasig kristallinen TiC/TiB₂ – Schichten. Die Parametereinstellungen am Tribometer (Werte siehe Kapitel 3.3.3) wurden aus der Literatur /109,145,153/ entnommen, um evtl. Veränderungen zu bestehenden Ergebnissen an CVD – Hartstoffschichten, welche mit dem gleichen Gerät durchgeführt worden sind, aufzeigen zu können. Als Gegenkörper fanden 100Cr6 – Kugeln Verwendung (Anm.: CK 45 als Gegenkörper ergab bzgl. der Ergebnisse keine signifikanten Unterschiede.). Die Flächenpresung lag anfangs bei ca. 900 N/mm²; sie verringerte sich jedoch während des Versuches aufgrund des zunehmenden Verschleißes an der Kugel. Da es sich lediglich um orientierende Versuche handelte und der Vergleich zur Literatur bewahrt bleiben sollte, wurde ein konstruktiver Geräteumbau zwecks konstanter Flächenpresung nicht vorgenommen.

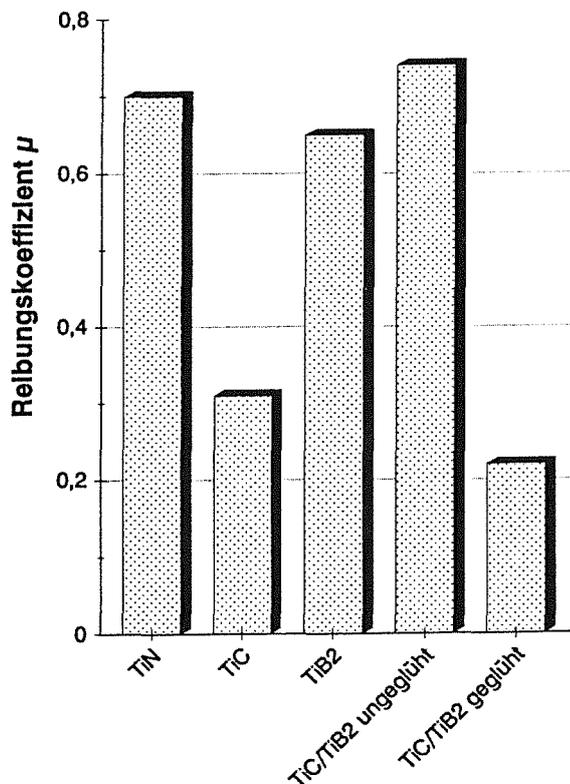


Abb. 85: Reibungskoeffizient μ für unterschiedliche Beschichtungen bei 100Cr6 – Gegenkörper.

In Abb. 85 ist der Reibungskoeffizient μ für verschiedene Beschichtungen dargestellt. Die direkt abgeschiedene TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht (bei 0,4 Pa Argondruck und 500 W Sputterleistung) weist einen um den Faktor 3 höheren Wert auf als die bei 1100°C/2h geblühte TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht. Die Reibwerte für die entsprechenden Schichten mit Bias liegen in etwa bei 0,75 ; für die bei 900°C heißgesputterte TiC/TiB₂ – Schicht bei 0,83. Der relativ hohe Reibwert bei TiN in Kombination mit 100Cr6 wird bei Habig /146/ mit einer Oxidschichtbildung durch Tribooxidation erklärt. Es wird weiterhin darauf hingewiesen, daß diese Erklärung nicht auf die Verhältnisse in Zerspanungsoperationen übertragen werden kann, da dort zum einen höhere Temperaturen vorliegen und zum anderen veränderte Reibungsvorgänge an den Schneidkanten bestehen.

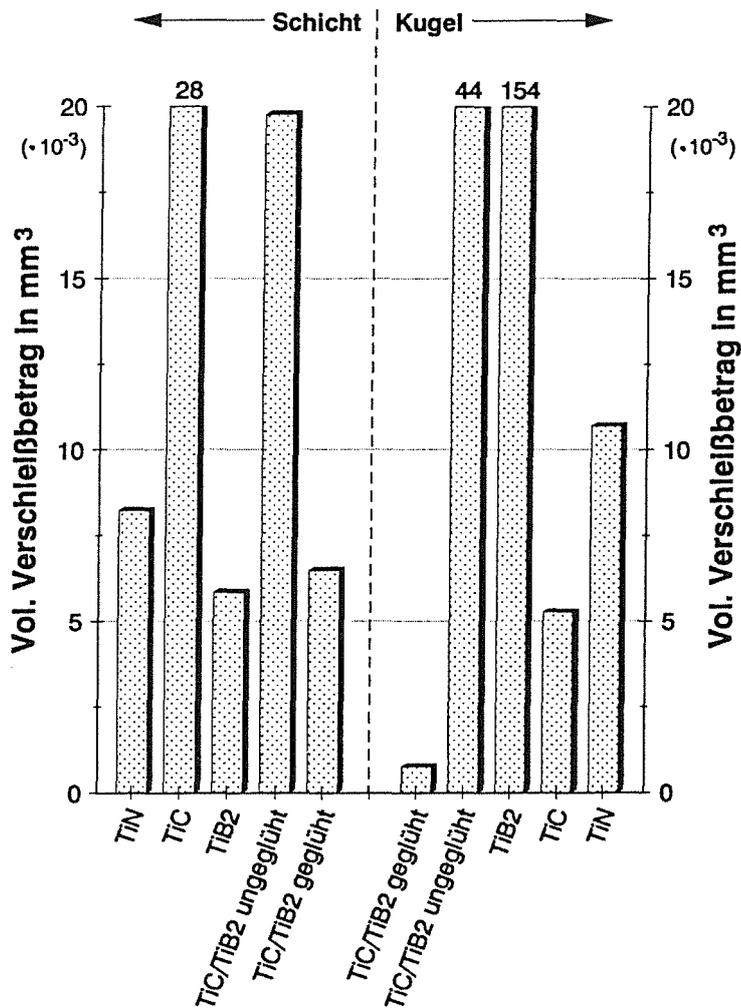


Abb. 86: Volumetrische Verschleißbeträge für unterschiedliche Schichten und für 100Cr6 – Kugeln als Gegenkörper.

Die volumetrischen Verschleißbeträge für die einzelnen Schichten und für die 100Cr6 – Kugeln als Gegenkörper kann aus **Abb. 86** entnommen werden. Eine deutliche Verschleißreduzierung von der direkt abgeschiedenen TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht (bei 0,4 Pa Argondruck und 500 W Sputterleistung) zur geglähten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht (bei 1100°C/2h) ist hier unverkennbar. Die Werte für die Schichten mit Bias liegen bei dem für die direkt abgeschiedene Schicht in **Abb. 86**; für die 900°C heißgesputterte Schicht wurden Verschleißbeträge ermittelt, welche für die Schicht und die Kugel jeweils $7 \cdot 10^{-3}$ mm³ betragen. Ein Vergleich mit den Literaturwerten für CVD hergestellte Hartstoffschichten bei 100Cr6 – Gegenkörpern zeigt /109,145,153/, daß die geglähte TiC/TiB₂ – Schicht im Reibungs- und Verschleißverhalten etwa gleiche Werte besitzt. Zur Interpretation der Ergebnisse aus **Abb. 85** und **86** wurde bei der direkt abgeschiedenen TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht, der geglähten TiC/TiB₂ (2h/1100°C; 50/50 mol%) – Schicht sowie bei den dazugehörigen 100Cr6 – Kugeln REM – und AES – Untersuchungen durchgeführt (Anm.: Die Laufrichtung der Disc ist in den folgenden Abbildungen jeweils mit einem Pfeil markiert):

a) 100Cr6 Kugel – TiC/TiB₂ (50/50 mol%) Schicht ungeglüht

In **Abb. 87a** ist die abgeriebene Kugeloberfläche als REM – Aufnahme zu sehen. Es sind hier deutliche Riefen längs zur Laufrichtung erkennbar. Die dazugehörigen Elementverteilungsbilder für Ti, O und C sind in **Abb. 87b – d** dargestellt. Die Bereiche für Ti und O überlappen vollständig; Kohlenstoff tritt nur in geringfügigem Maße auf. Die starke Präsenz von O legt hier den Schluß nahe, daß die Reaktionsschichten einen stark oxidischen Charakter besitzen (Anm.: Diverse Punktanalysen konnten dies erhärten.). Neben O, Ti und C liegt ferner auch Fe in diesen Stellen vor, wie weitergehende AES – Punktmessungen gezeigt haben. Der Fe – Anteil dürfte in etwa dem für Ti entsprechen. Bor konnte in der Abriebfläche nicht detektiert werden.

Abb. 88a zeigt einen Teil der Reibspur in der ungeglühten TiC/TiB₂ – Schicht. Eine dazugehörige Ausschnittsvergrößerung ist in **Abb. 88a** markiert und in **Abb. 88b** vergrößert dargestellt. Die Reaktionsschicht bedeckt die Schichtreibfläche nicht vollständig. In **Abb. 88b** sieht man, daß sowohl Quer – und Längsrisse als auch grubchenförmige Ausbrüche in der schlecht haftenden Reaktionsschicht existieren. AES – Punktanalysen auf der Reaktionsschicht ergaben die gleiche Zusammensetzung wie auf der Kugelabriebfläche; Bor ist nicht vorhanden.

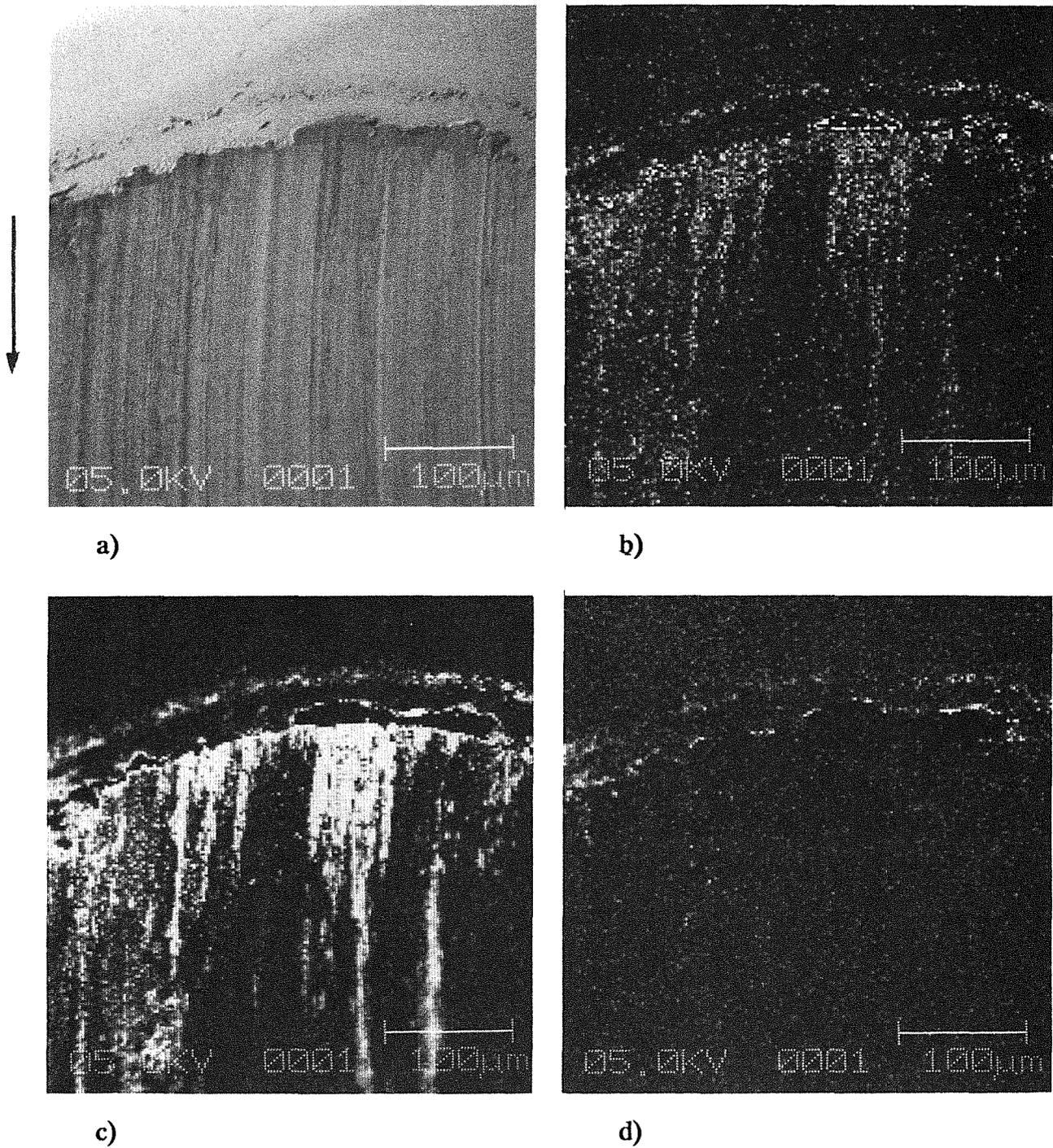


Abb. 87: Abgeriebene Kugeloberfläche der Paarung 100Cr6 – TiC/TiB₂ (50/50 mol%) ungeglüht,
 a) REM – Aufnahme,
 b) Ti – Elementverteilungsbild,
 c) O – Elementverteilungsbild,
 d) C – Elementverteilungsbild.

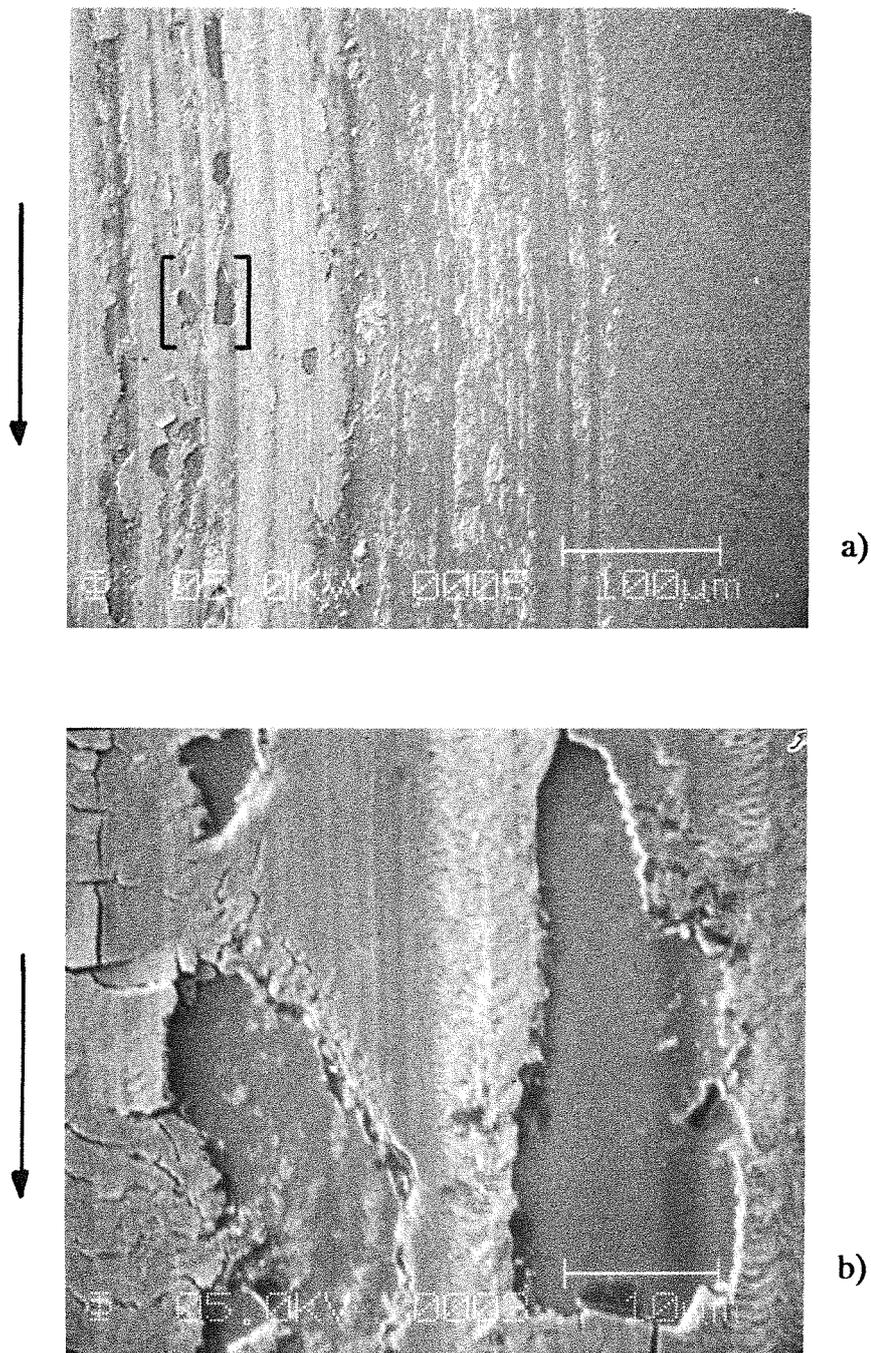


Abb. 88: a) Abgeriebene Schichtfläche der Paarung 100Cr6 – TiC/TiB₂ (50/50 mol%) ungeglüht,
b) Ausschnittsvergrößerung gem. Markierung in a).

b) 100Cr6 Kugel – TiC/TiB₂ (50/50 mol%) Schicht geglüht (1100°C/2h)

Die abgeriebene Kugeloberfläche ist in **Abb. 89a** als REM – Aufnahme zu sehen; die Elementverteilungsbilder für Ti, O und C in den **Abb. 89b – d**.

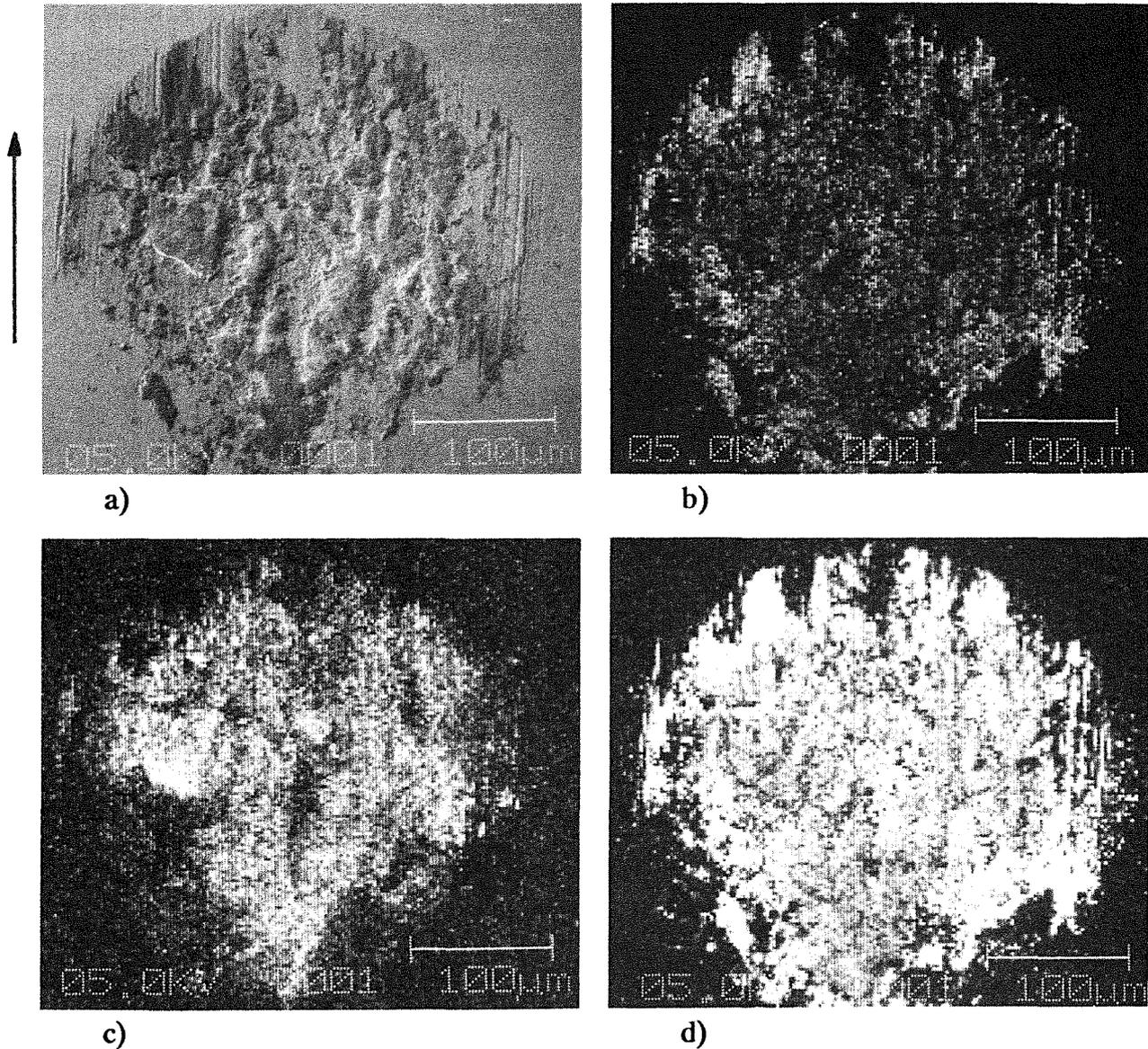


Abb. 89: Abgeriebene Kugeloberfläche der Paarung 100Cr6 – TiC/TiB₂ (50/50 mol%) geglüht (1100°C/2h),
 a) REM – Aufnahme,
 b) Ti – Elementverteilungsbild,
 c) O – Elementverteilungsbild,
 d) C – Elementverteilungsbild.

Im Gegensatz zur glatten, abgeriebenen Kugeloberfläche für die 'ungeglühte' Paarung (Abb. 87a) sind hier Reaktionsschichten feststellbar, welche sich in unterschiedlichen Dicken in der Kugelabriebzone an verschiedenen Stellen gebildet haben und offensichtlich auf dem Fe – Substrat gut haften. Desweiteren sind auch Längsfurchen sichtbar, wie aus einer dazugehörigen Detailvergrößerung in Abb. 90 deutlich hervorgeht. Die Bereiche für Ti (Abb. 89b) überlagern sich mit denen für C (Abb. 89d); eine eindeutige Überlappung der Bereiche Ti und O ist, wie in den Abb. 87b und c für die 'ungeglühte' Paarung festgestellt wurde, hier nicht gegeben. Aufgrund der starken Präsenz von Kohlenstoff (Anm.: Diverse Punktanalysen belegten dies.) dürfte die Reaktionsschicht bei der 'geglühten' Paarung einen stärker carbidischen Charakter haben, während sie bei der 'ungeglühten' Paarung mehr oxidischer Natur ist. Durch AES – Punktmessungen konnte ferner nachgewiesen werden, daß in der Reaktionsschicht erstmals auch in gewissem Maße Bor und sehr wenig Fe als weitere Elemente vorhanden sind.

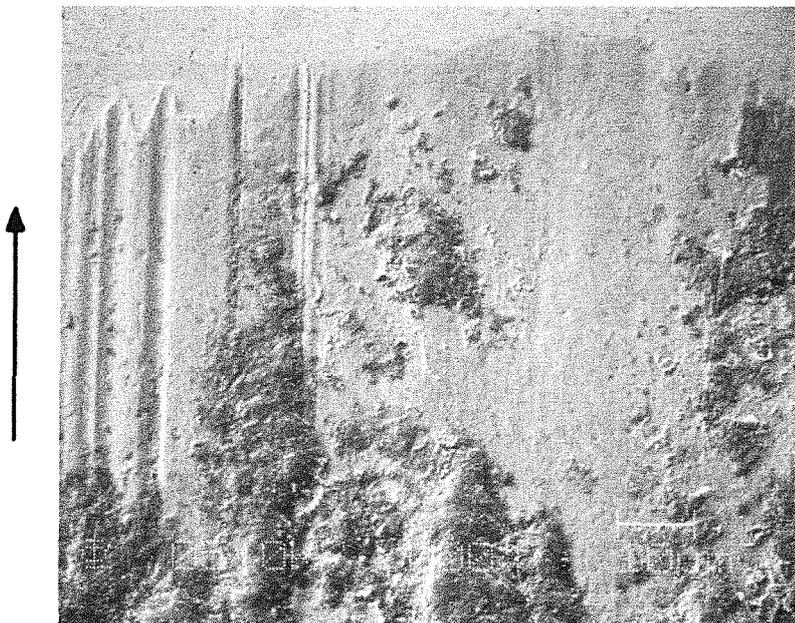


Abb. 90: Detailvergrößerung der abgeriebenen Kugelfläche aus Abb. 89a.

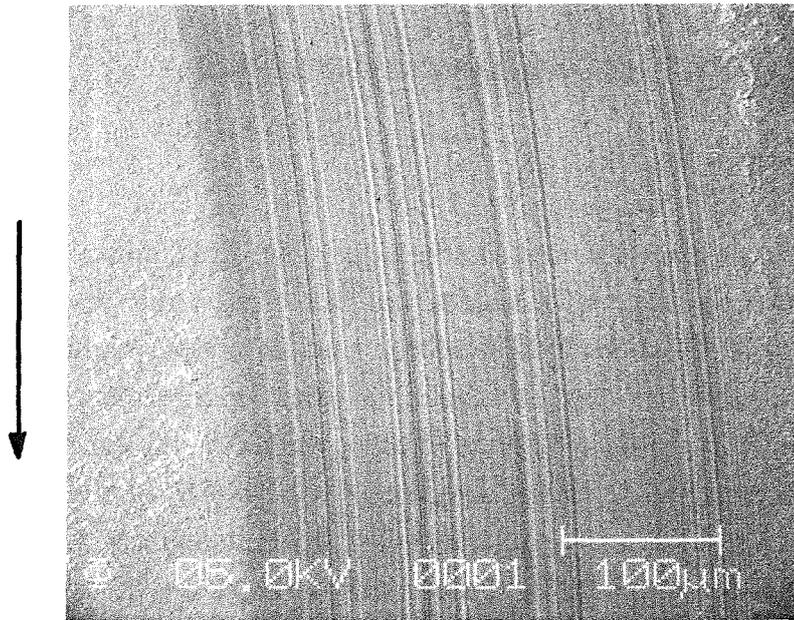


Abb. 91: Abgeriebene Schichtfläche der Paarung 100Cr6 – TiC/TiB₂ (50/50 mol%) geglüht (1100°C/2h).

In Abb. 91 ist die Abriebspur in der geglühten TiC/TiB₂ – Schicht zu sehen. Sie ist frei von tribochemischen Oxidationsprodukten (Anm.: AES – Punktanalysen konnten dies bestätigen.). Furchen parallel zur Laufrichtung prägen hier das Verschleißbild.

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1 Beziehungen zwischen Schichtaufbau und Eigenschaften

a) Schichtkonstitution

In Abschnitt 4.1 wurden die mikroanalytischen Untersuchungen anhand von TiC/TiB₂ – Schichten dargestellt, welche von dem Target mit der äquimolaren Zusammensetzung 50/50 abgeschieden worden sind. Röntgenographische Phasenidentifikationen ergaben bei den Schichten mit Bias keine eindeutige Trennung der TiC (200) und TiB₂ (101) – Ebenen. Ebenso wurde dies für die heißgesputterten Schichten bis einschließlich 900°C festgestellt. Ab 1000°C wird eine eindeutige Separierung dieser Ebenen und damit auch die Bestimmung von Gitterparametern in heißgesputterten Schichten möglich. Vergleicht man z.B. das Röntgendiffraktogramm für die 1000°C heißgesputterte TiC/TiB₂ – Schicht (Abb. 33) mit denen für die nachträglich geblühten TiC/TiB₂ – Schichten (Abb. 34), so stellt man fest, daß für einen gleichen röntgenographischen Kristallisationsgrad (unter Zugrundelegung der Halbwertsbreiten als Vergleichskriterium) die Depositionstemperatur bei heißgesputterten TiC/TiB₂ – Schichten in etwa um 100°C tiefer liegt als die Glühtemperatur bei einer nachträglichen Wärmebehandlung. Beispielsweise entspricht die bei 1100°C/1h geblühte Probe in ihrem TiC – und TiB₂ – Kristallisationsverhalten in etwa der 1000°C heißgesputterten Probe, welche ebenfalls eine Haltezeit (= Sputterzeit) von ca. 1h aufweist.

Die Glühparameterkombinationen 1000°C/8h, 1000°C/16h, 1000°C/32h, 1100°C/1h und 1100°C/2h liefern in etwa identische Gitterparameter bei TiB₂ und bei TiC (Abb. 37 und 38), wobei die geringfügigen Abweichungen zu den Werten aus der Powder Diffraction File – Kartei sich innerhalb des Meßfehlers bewegen. Mit den Mikrosondenergebnissen in Abb. 47 für die Kombinationen 1000°C/8h, 1100°C/1h und 1100°C/2h kann hier geschlossen werden, daß wahrscheinlich eine zweiphasige Kristallitstruktur aus stöchiometrischem TiC_{1.0} und TiB_{2.0} (im thermodynamischen Gleichgewicht) vorliegt. Die TEM – Untersuchungen in Abb. 52 für die 1100°C/2h geblühte TiC/TiB₂ – Probe erhärten diese Überlegungen.

Bei der Glühparameterkombination $1100^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ liegt ein anderer Sachverhalt vor. Die stärkeren Gitterparameterabweichungen in **Abb. 37** müssen in Zusammenhang mit den Diffusionsvorgängen an der Grenzfläche Schicht/Substrat gesehen werden. In Kapitel 4.1.2 wurde erwähnt, daß Bor bei extremen Glühungen stärker ins Substrat diffundiert und im Gegenzug C in die Schicht (Die Verschiebungen der prozentualen Atomverhältnisse von Ti, C und B für die $1100^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ – Kombination in **Abb. 47** sind ein Indiz dafür.). In Bezug auf die Gitterparameter für TiB_2 in **Abb. 37** heißt dies, daß die größeren Abweichungen auf die Entmischung der TiB_2 – Struktur zurückzuführen sind; d.h. es kommt zu einer nichtstöchiometrischen Ti–B Struktur. Der Gitterparameter für TiC (**Abb. 38**) ist hiervon nicht betroffen; die Konstanz des Gitterparameters a für TiC (bezogen auf Kombinationen wie z.B. $1100^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ oder $1100^{\circ}\text{C}/2\text{h}$) zeigt, daß TiC aller Voraussicht nach als stöchiometrisches $\text{TiC}_{1.0}$ in der Schicht weiterhin vorliegen dürfte. Bei der Glühparameterkombination $1100^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ kann der Begriff metastabil nicht mehr ohne weiteres Verwendung finden, da durch die Überglühung ein zuvor zweiphasig erzeugter Zustand (welcher sich thermodynamisch im Gleichgewicht befunden hat) einer Entmischung durch Diffusion mit einem 'externen Werkstoff' (in diesem Fall ist der Substratwerkstoff gemeint) unterworfen wird.

Bislang wurden die Ergebnisse anhand der TiC/ TiB_2 – Schichten, welche von dem Target mit der molaren Zusammensetzung 50/50 herrühren, diskutiert. Es besteht nun die Frage, inwieweit auch Aussagen über die Konstitution von Schichten mit unterschiedlichen Molverhältnissen gemacht werden können, welche z.B. bei den Warmhärteuntersuchungen Verwendung fanden. Zur Beantwortung dieser Frage müssen zunächst die Röntgendiffraktogramme der Schichten nach den unterschiedlichen Behandlungszuständen betrachtet werden. In den **Abb. 92 – 98** sind die Röntgendiffraktogramme im unbehandelten, direkt abgeschiedenen Zustand (bei 0,4 Pa Argondruck und 500 W Sputterleistung), nach dem 1. Warmhärtezyklus (bis 1000°C) sowie vor der Warmhärtemessung an den nachträglich geglühten Proben bei $1100^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ dargestellt. Zu ergänzen ist hier, daß nach einem durchgeführten Warmhärtezyklus bei einer geglühten Probe ebensowenig Veränderungen im Röntgendiffraktogramm auftreten, wie nach dem 2. Warmhärtezyklus. Auf diese Darstellungen wurde deshalb verzichtet.

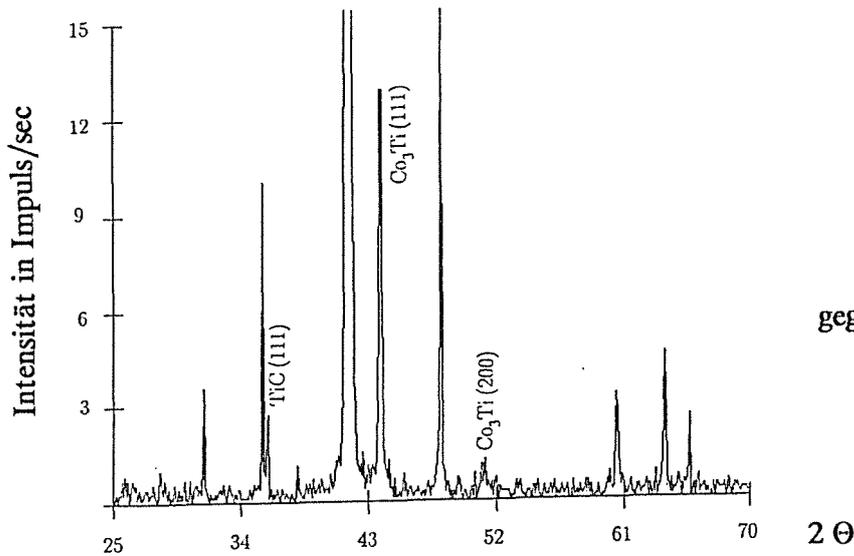
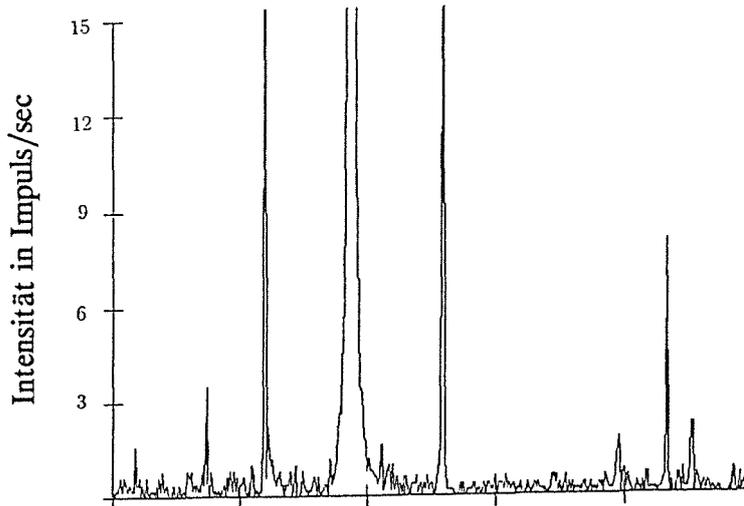
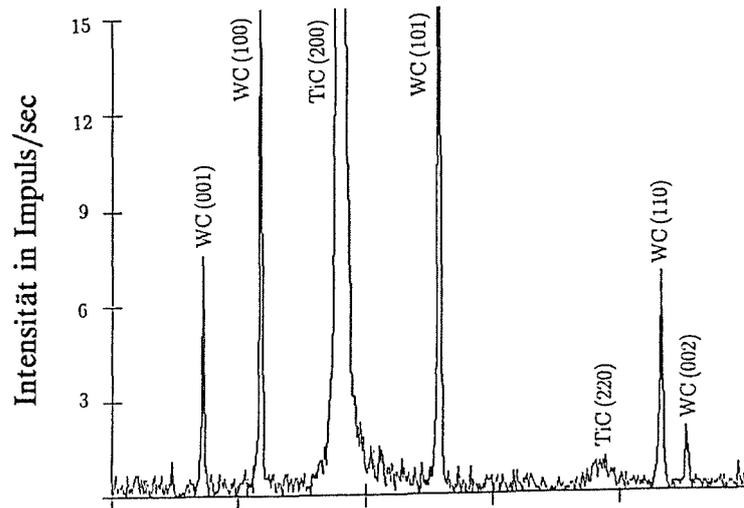


Abb. 92: Röntgendiffraktogramme der TiC – Schicht nach unterschiedlichen Behandlungszuständen.

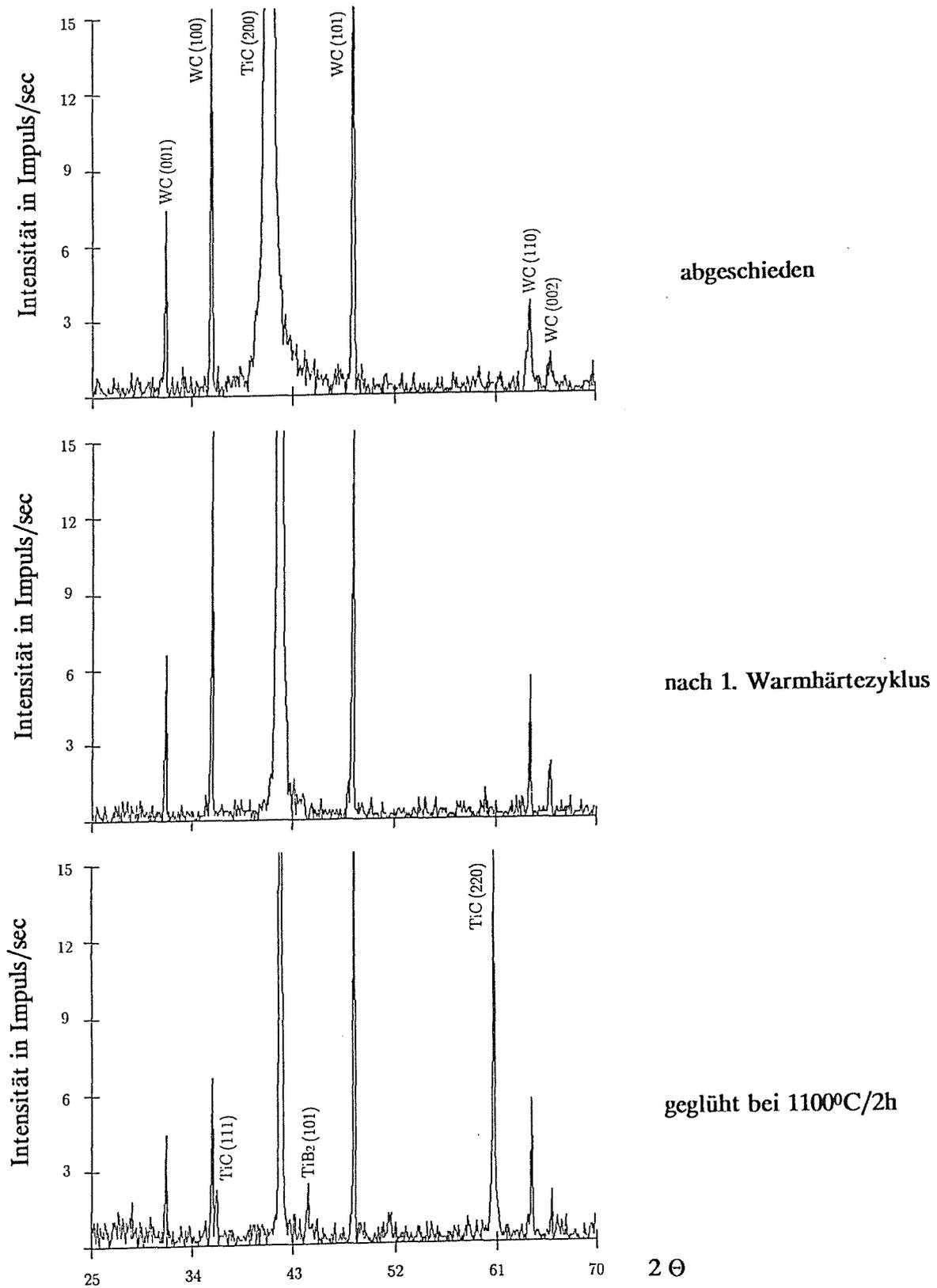


Abb. 93: Röntgendiffraktogramme der TiC/TiB₂ (80/20 mol%) – Schicht nach unterschiedlichen Behandlungszuständen.

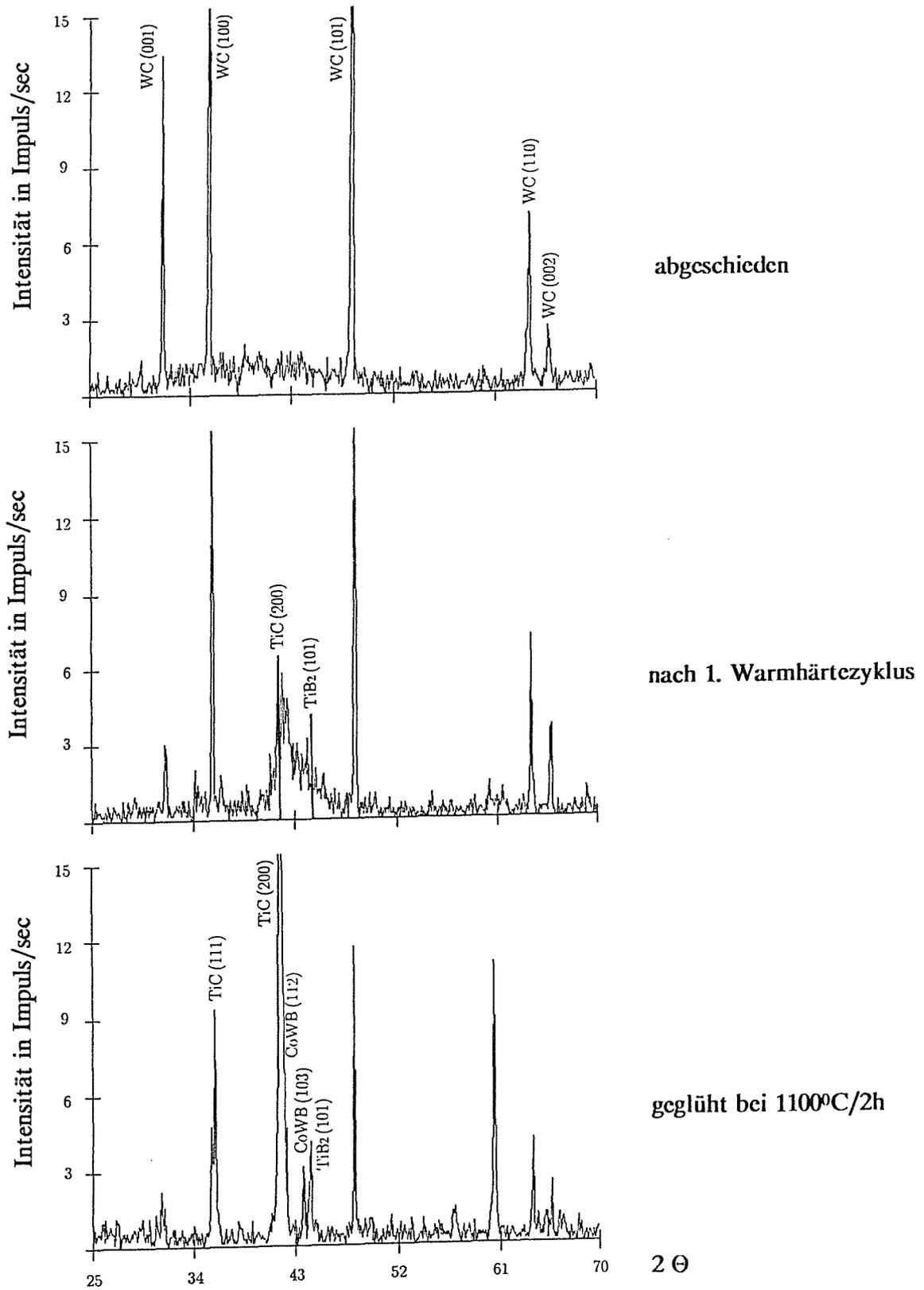


Abb. 94: Röntgendiffraktogramme der TiC/TiB₂ (60/40 mol%) – Schicht nach unterschiedlichen Behandlungszuständen.

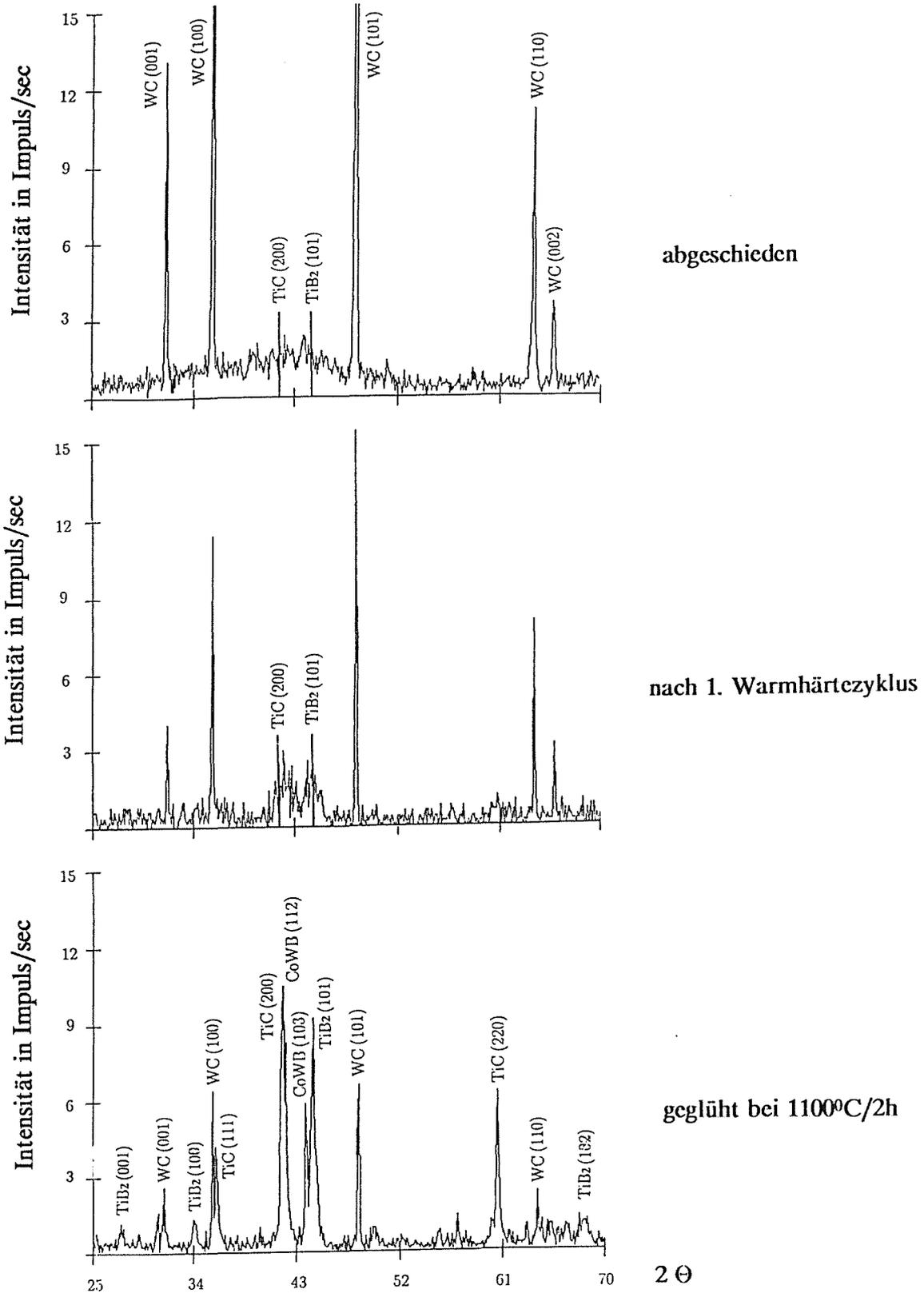


Abb. 95: Röntgendiffraktogramme der TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht nach unterschiedlichen Behandlungszuständen.

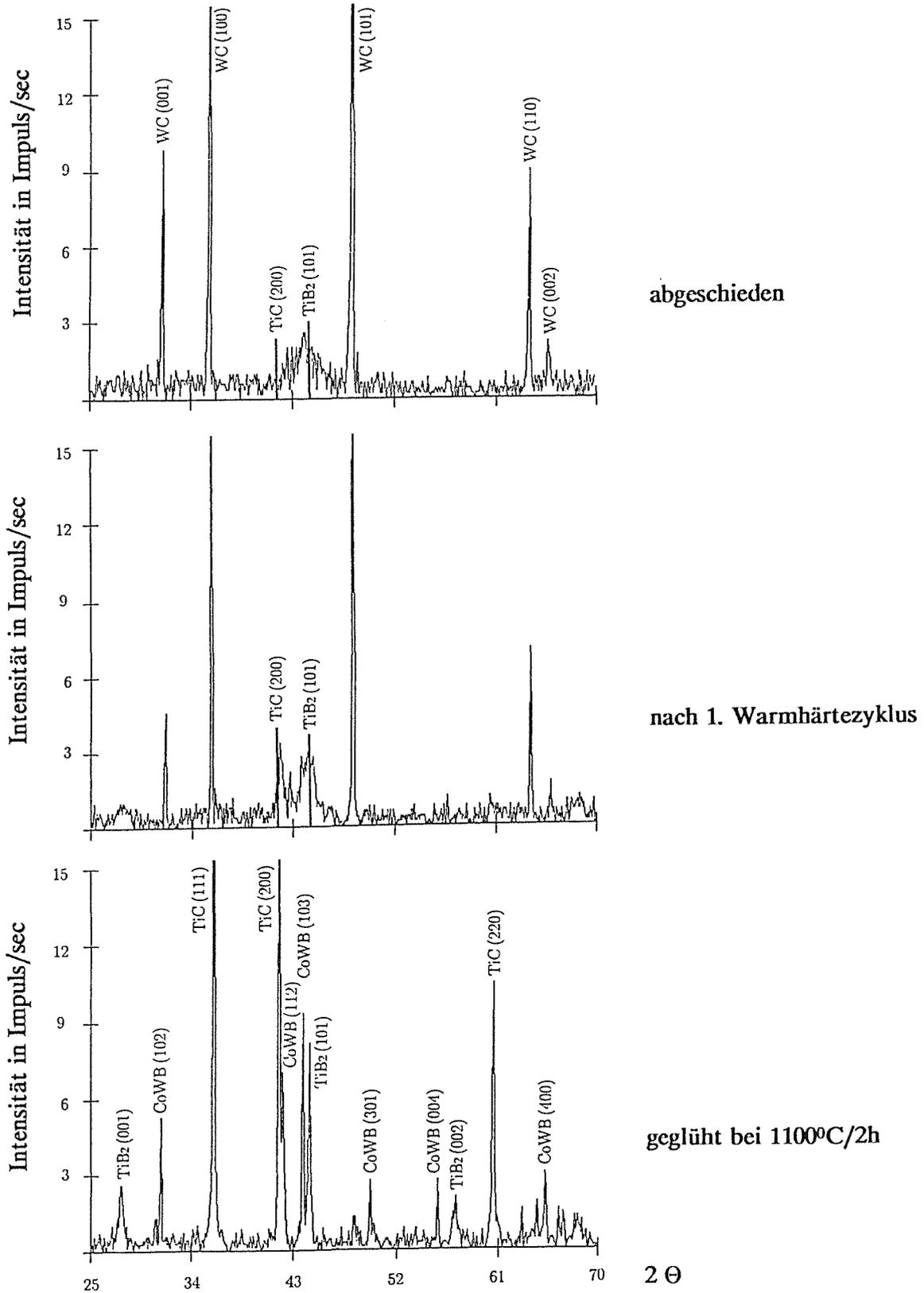


Abb. 96: Röntgendiffraktogramme der TiC/TiB₂ (40/60 mol%) – Schicht nach unterschiedlichen Behandlungszuständen.

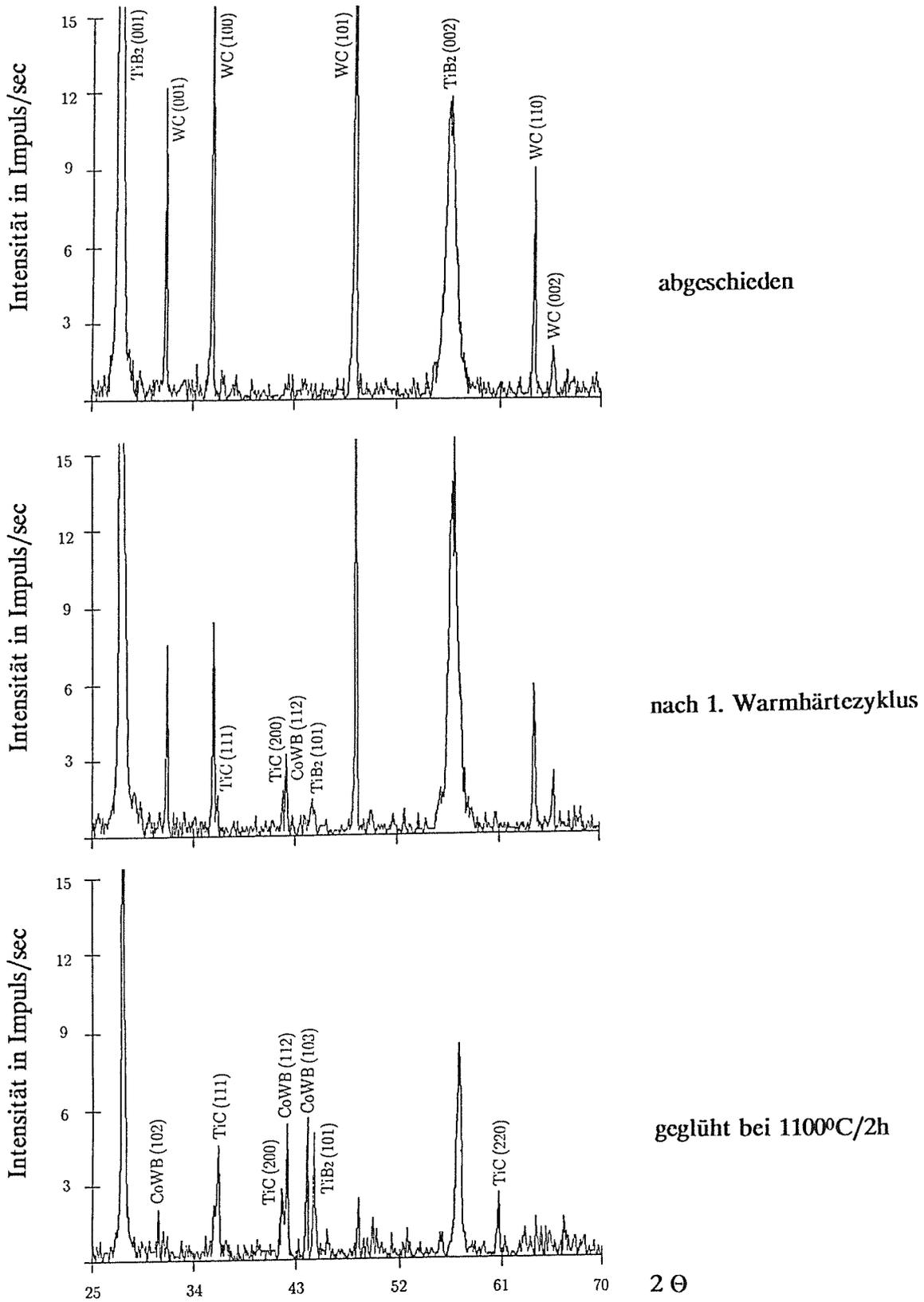


Abb. 97: Röntgendiffraktogramme der TiC/TiB₂ (20/80 mol%) – Schicht nach unterschiedlichen Behandlungszuständen.

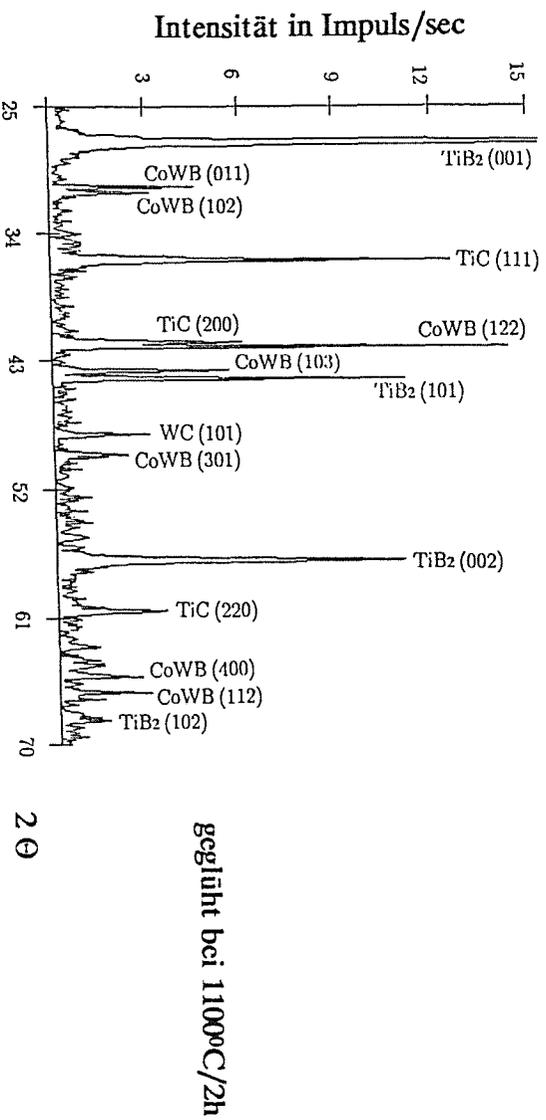
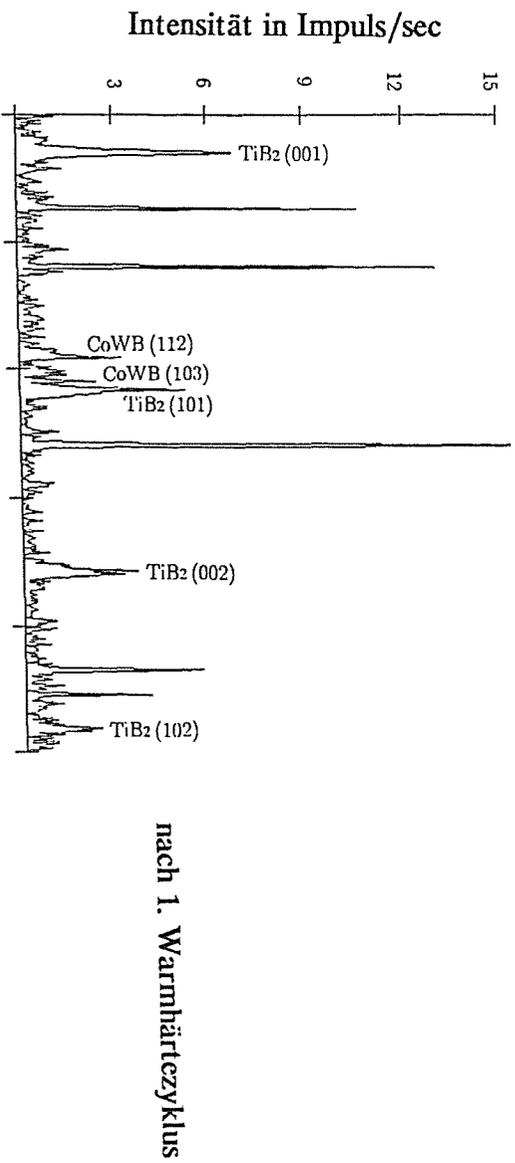
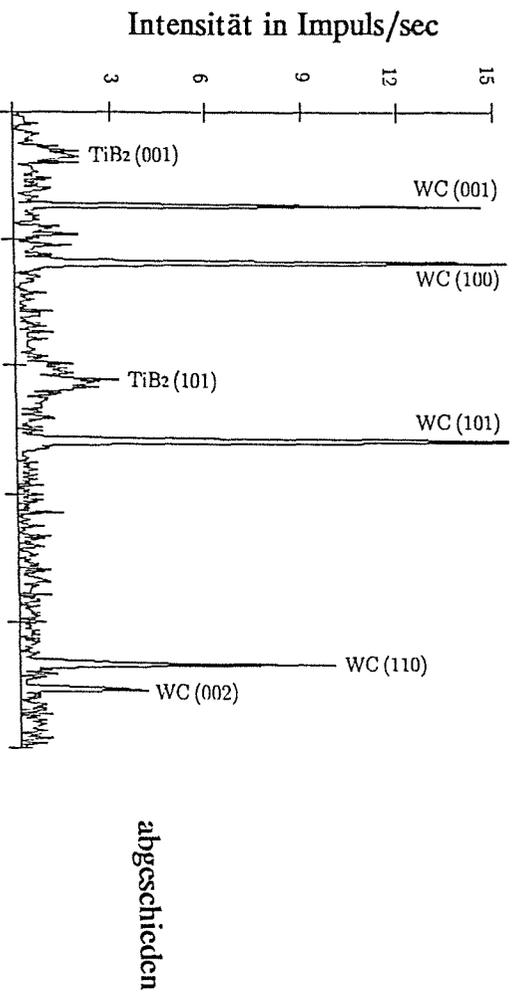


Abb. 98: Röntgendiffraktogramme der TiB_2 – Schicht nach unterschiedlichen Behandlungszuständen.

Für TiC und TiC/TiB₂ (80/20 mol%) sind Verschiebungen in der Lage des TiC (200) – Reflexes zu höheren Winkeln erkennbar, wenn man den direkt abgeschiedenen Zustand mit dem Zustand nach dem 1. Warmhärtezyklus oder dem nachträglich geglühten Zustand vergleicht (Abb. 92 und 93). Ferner nimmt die Halbwertsbreite dieses Reflexes z.B. nach dem 1. Warmhärtezyklus hin zum geglühten Zustand deutlich ab, was auf steigende Korngrößen schließen läßt. Eine Kristallisation in verschiedenen TiC – Ebenen wird bei diesen Schichten erst nach der Glühung festgestellt. Der TiB₂ (101) – Reflex tritt bei der TiC/TiB₂ (80/20 mol%) – Schicht ebenfalls erst nach einer 2h/1100°C – Glühung auf.

Im Gegensatz hierzu zeigen die TiB₂ – reichen Schichten ein verändertes Verhalten. Auffallend ist bei der reinen TiB₂ (Abb. 98) sowie der TiC/TiB₂ (20/80 mol%) – Schicht (Abb. 97), daß bereits die geringfügige Wärmebehandlung des 1. Warmhärtezyklus (ca. 0,5h bei 1000°C Maximaltemperatur) zu Diffusionsreaktionen an der Grenzfläche Schicht/Substrat führt. Dies ist auf den höheren Boranteil in diesen Schichten zurückzuführen. Die TiC – Reflexe werden bei der TiC/TiB₂ (20/80 mol%) bereits nach dem 1. Warmhärtezyklus registriert (siehe Abb. 97), bei den TiB₂ – Schichten nach der 1100°C/2h – Glühung (siehe Abb. 98). Letzteres ist ein Indiz dafür, daß in der reinen TiB₂ – Schicht eine merkliche TiC – Reaktionsschicht zwischen TiB₂ und der CoWB – Reaktionszone vorliegen muß, was mit Augerelektronenspektroskopie (Kapitel 4.1.2) an der Grenzfläche festgestellt wurde. Die Erfassung von TiC – Reflexen in der TiC/TiB₂ (20/80 mol%) – Schicht (Abb. 97) kann somit nicht eindeutig auf TiC – Kristallite in der Schicht zurückgeführt werden; die Informationen könnten möglicherweise auch von einer TiC – Reaktionsschicht an der Grenze Schicht/Substrat herrühren. Der relativ niedrige Kristallisationsgrad im direkt abgeschiedenen Zustand der reinen TiB₂ – Schicht (Abb. 98) basiert darauf, daß während der Beschichtung zum einen eine fixe Lage unter einem relativ kleinen Target ($\phi = 75$ mm) vorgegeben wurde (Erosionsgraben) und zum anderen ein geringer Argondruck (0,4 Pa) bei einer Leistung von 500 W Verwendung fand. Die geringfügige Wärmebehandlung durch den 1. Warmhärtezyklus genügt vollständig, um einwandfreie TiB₂ – Reflexe in der (001) – bzw. (002) – Ebene zu erzielen.

Die TiC/TiB₂ – Schichten von Targets aus dem eutektischen Bereich zeigen im direkt abgeschiedenen Zustand ein röntgenamorphes Verhalten (siehe Abb. 94 – 96). Lediglich bei der TiC/TiB₂ (40/60 mol%) – Schicht ist ein Reflexansatz lokalisierbar, welcher in etwa mit dem TiB₂ (101) – Wert aus der Powder Diffraction File – Kartei koinzidiert. Dies zeigt, daß während dem Sputterprozeß bei einem

60% – igen Molanteil von TiB_2 im Target der Kristallisationsgrad zur Bildung einer hexagonalen Ti–B Struktur größer ist, als vergleichsweise für einen 60% – igen Molanteil von TiC im Target zur Bildung einer kubischen Ti–C Struktur (vgl. **Abb. 94** mit **Abb. 96** bzgl. der Röntgendiffraktogramme im direkt abgeschiedenen Zustand). In Analogie zu diesem Befund wird bei den heißgesputterten TiC/TiB_2 (50/50 mol%) – Schichten bis einschl. 900°C sowie den Schichten mit Bias ebenfalls eine bevorzugte Kristallisation einer hexagonalen Ti–B Struktur festgestellt (siehe **Abb. 31, 32** und **33**). Inwieweit bei diesen Schichten metastabile Strukturen vorliegen, konnte mit der Methode der Gitterparameterbestimmung nicht geklärt werden.

Die Erfassung der Gitterparameter bei TiB_2 und TiC ergab in den **Abb. 37** und **38** für die nachträglich geglähten TiC/TiB_2 (50/50 mol%) – Schichten einen Aufschluß über die möglichen Phasenzustände in diesen Schichten. In den **Abb. 99** und **100** sind die Gitterparameter, soweit sie aus den entsprechenden Netzebenenabständen berechnet werden konnten, für TiB_2 und TiC in Abhängigkeit von den molaren Zusammensetzungen der Schichten und den unterschiedlichen Behandlungszuständen dargestellt. Auffallend sind in diesen Diagrammen die starken Gitterparameterabweichungen zu den Werten aus der Powder Diffraction File – Kartei im direkt abgeschiedenen Zustand sowohl auf der TiC – reichen Seite als auch auf der TiB_2 – reichen Seite. Eine nachträgliche Wärmebehandlung, sei es durch einen Warmhärtezyklus oder durch eine nachträgliche Glühung reduziert diese Abweichungen auf Werte, welche innerhalb der Toleranzgrenzen der Meßwerterfassung liegen.

Die gegenläufige Tendenz der stärkeren Gitterparameterabweichungen für die a – und c – Achse (bis max. 10 pm) bei reinem TiB_2 (**Abb. 99**) im direkt abgeschiedenen Zustand ist ein Indiz für veränderte Stöchiometrien. Hier dürfte unter Einbeziehung der Mikrosondenergebnisse in **Abb. 44** ein überstöchiometrisches TiB_{2+x} in der Schicht vorliegen, was laut Phasendiagramm im entsprechenden kompakten Ti–B System in der Form keinen Bestand hat. Unter Zugrundelegung des PVD – Diagrammes für TiC/TiB_2 (siehe **Abb. 16b**) könnte somit möglicherweise eine einphasige, metastabile, hexagonale Ti–B Struktur bestehen. Diese Gegebenheiten lassen sich vielleicht auch auf die direkt abgeschiedenen TiC/TiB_2 (20/80 mol%) – Schichten übertragen [Die hohen Härtewerte bei Raumtemperatur im direkt abgeschiedenen Zustand deuten sowohl bei reinen TiB_2 – Schichten als auch bei TiC/TiB_2 (20/80 mol%) – Schichten auf eine gebundene Form des Bors hin; siehe

Abb. 62]; die starke Texturierung im Röntgendiffraktogramm (siehe Abb. 97) verhindert jedoch die Erfassung des Gitterparameters für die a – Achse von TiB_2 [in der TiC/TiB_2 (20/80 mol%) – Schicht]. Aus diesem Grunde lassen sich auch keine Aussagen bezüglich der Beeinflussung der induzierten Druckspannungen auf die Gitterparameter in dieser Schichtkombination treffen.

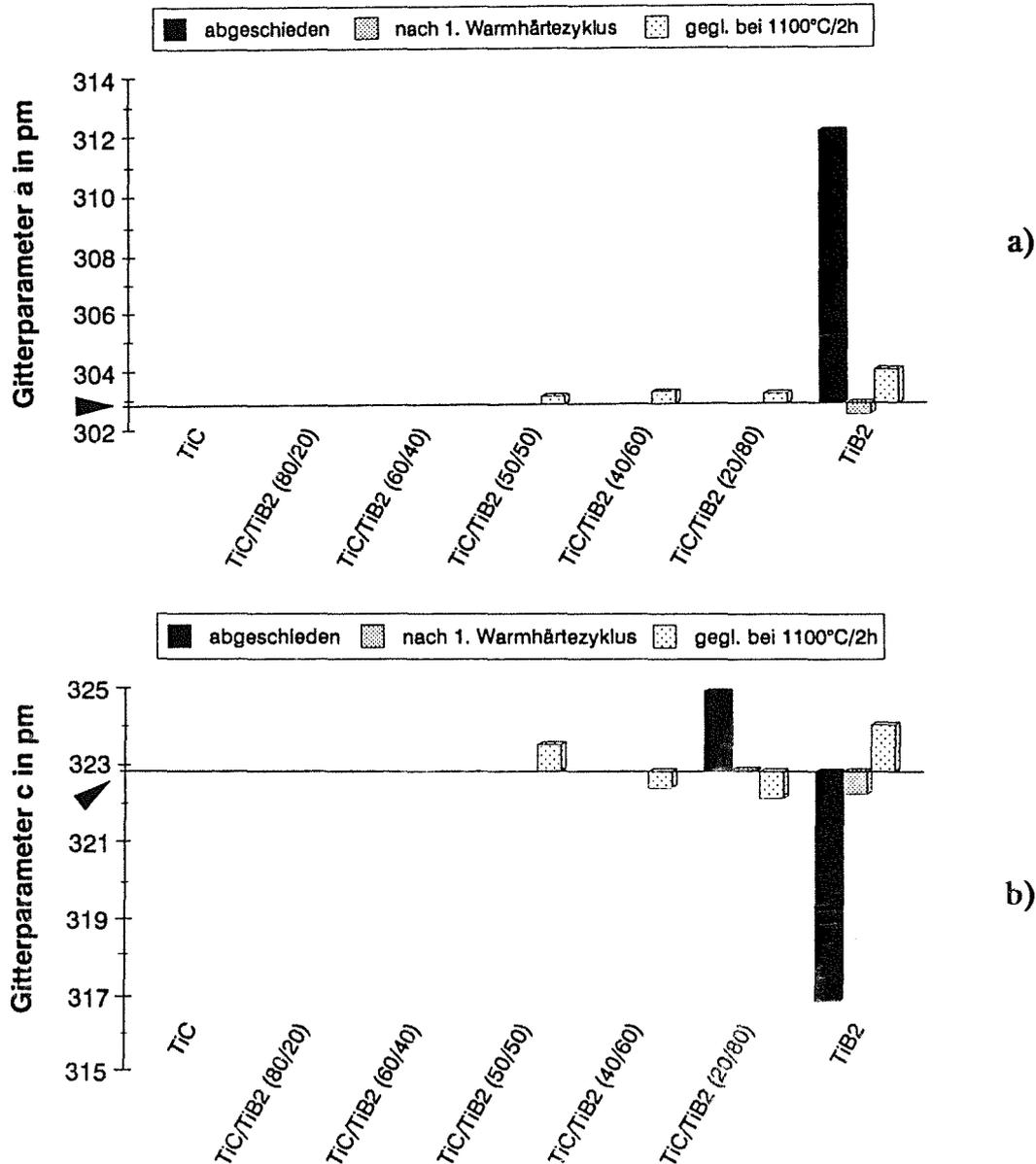


Abb. 99: TiB_2 – Gitterparameter für TiC/TiB_2 – Schichten (gesputtert von Targets mit unterschiedlicher molarer Zusammensetzung) nach unterschiedlichen Behandlungszuständen (Pfeil = PDF – Wert),
 a) für die a – Achse,
 b) für die c – Achse.

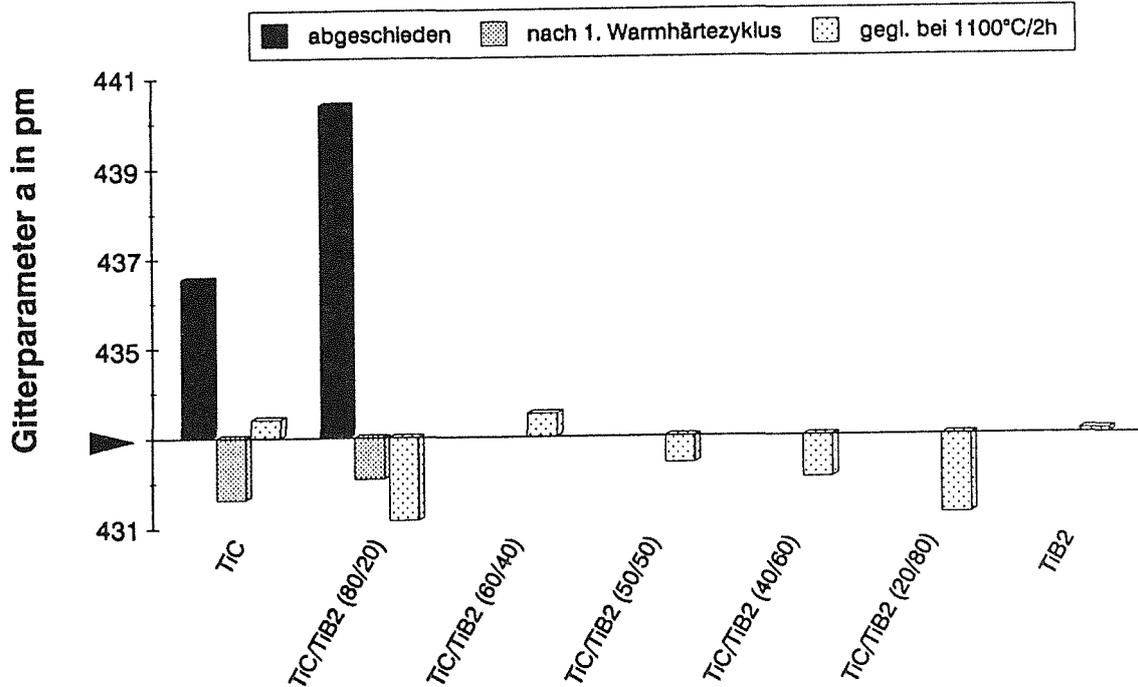


Abb. 100: TiC – Gitterparameter der a – Achse für TiC/TiB₂ – Schichten (gesputtert von Targets mit unterschiedlicher molarer Zusammensetzung) nach unterschiedlichen Behandlungszuständen (Pfeil = Wert aus der PDF – Kartei).

Die Befunde für TiC in **Abb. 100** deuten möglicherweise auch auf Stöchiometrieabweichungen im direkt abgeschiedenen Zustand für reine TiC und TiC/TiB₂ (80/20 mol%) – Schichten hin. Hier muß allerdings noch in Betracht gezogen werden, daß die induzierten Druckspannungen in abgeschiedenen Schichten ebenfalls eine positive Gitterparameterabweichung zu dem Wert aus der Powder Diffraction File – Kartei bewirken. Aus diesem Grunde kann nicht definitiv gesagt werden, welcher Betrag den Spannungen zuzuschreiben ist und welcher den möglichen Stöchiometrieabweichungen. Unterstellt man einmal mehr ähnliche Gegebenheiten wie auf der TiB₂ – reichen Seite, so könnten (mit den Mikrosondenergebnissen in **Abb. 44** für reine TiC – Schichten) gem. dem PVD – Diagramm in **Abb. 16b** metastabile, einphasige kubische Strukturen vorliegen. Die relativ hohen Härtewerte in **Abb. 62** bei Raumtemperatur für den direkt abgeschiedenen Zustand sprechen für eine gebundene Form des Kohlenstoffs.

b) Härte

Die Augeruntersuchungen in Kapitel 4.1.2 haben gezeigt, daß bei nachträglich ge-
glühten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten an der Grenzfläche zwischen Schicht
und Substrat eine CoWB – Diffusionszone auftritt, welche durch Reaktion von
Elementen aus der Schicht und dem Substrat entstanden ist. Mit Hilfe der Ergeb-
nisse aus **Abb. 58** wurde bei einer vorgegebenen Schichtdicke von 5,0 µm ein Här-
tegrenzwert von 2700 HV 0,5 festgestellt, unterhalb dessen keine reine Schichthär-
te, sondern vielmehr eine Verbundhärte erfaßt wird. Da bei höheren Temperatu-
ren aufgrund der abnehmenden Härtewerte dieser Grenzwert fast immer unter-
schritten wird, müssen speziell bei den geprüften Schichten die Warmhärte-
werte (bei der gerätebedingten min. Prüflast von 0,5 N) als Verbundhärte-
werte aus Schicht und Substrat angesehen werden, wobei die CoWB – Diffusionszone diese
Werte beeinflusst. Es stellt sich somit die Frage, inwieweit die Reaktionsschichten
(hier ist speziell die CoWB – Diffusionszone gemeint) eine Erhöhung oder Ernied-
rigung der Warmhärte von TiC/TiB₂ – Schichten auf WC/Co – Hartme-
tallen bewirken.

Um die für die weitere Interpretation der Warmhärte notwendigen Aussagen zu
erhalten, wurden in der Schräge (ca. 10°) eines Kalotteneindrucks von der Ober-

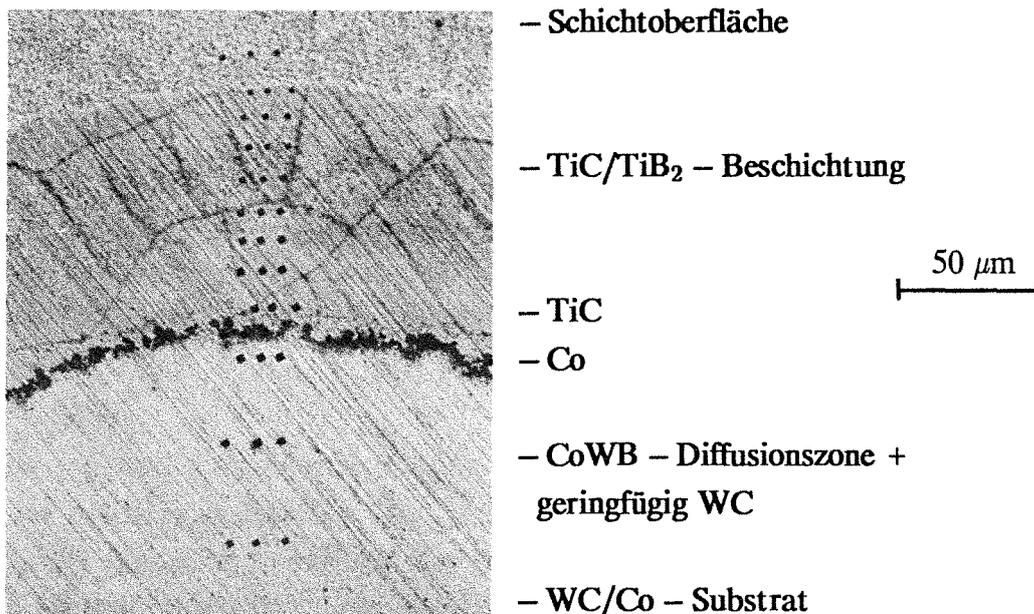


Abb. 101: Härteeindrücke in einen Kalotteneindruck einer 1100°C/16h
geglühten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – beschichteten Probe.

fläche der Schicht [TiC/TiB₂ (50/50 mol%); geglüht bei 1100°C/16h] bis ins Substrat (WC/Co Hartmetall H1 gem. Abb. 26) 50g – Vickersindrücke in definierten Abständen eingebracht. Diese Härteeindrücke sind in Abb. 101 zu sehen. Ihre Auswertung ergab den in Abb. 102 dargestellten Verlauf.

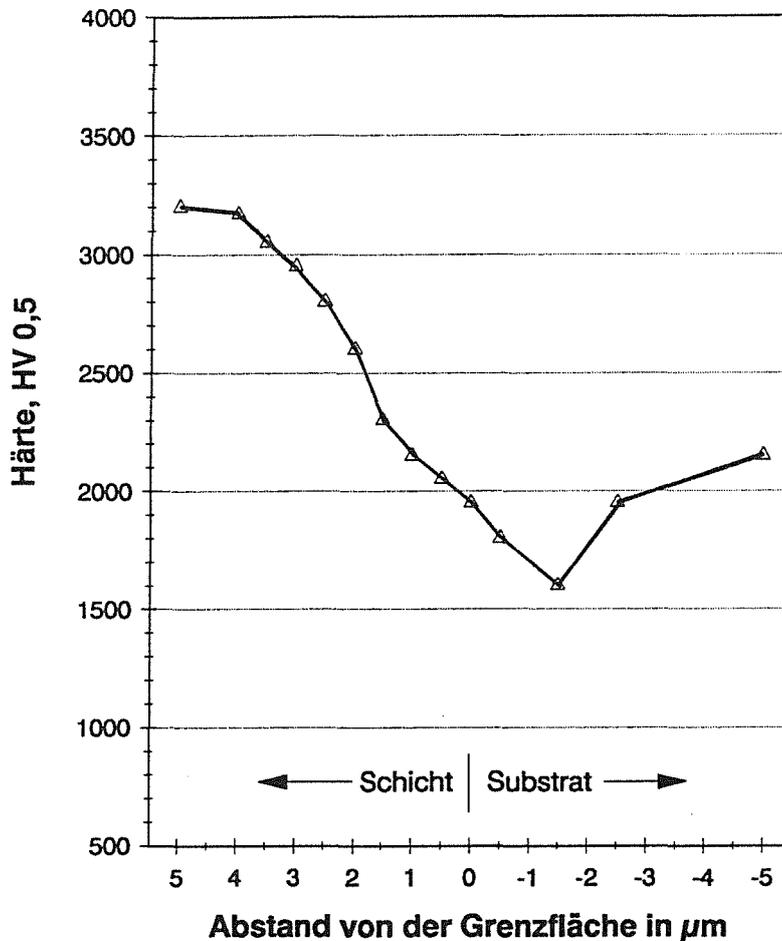


Abb. 102: Härtetiefenprofil (Prüflast: 50g) bei Raumtemperatur in einem bei 1100°C/16h geglühten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – beschichteten Hartmetall (WC/Co).

Es zeigt sich, daß ein Härteminimum direkt in dem Bereich auftritt, wo die CoWB – Reaktionsschicht (mit geringfügigen WC – Anteilen) existiert. Es handelt sich hier offensichtlich um eine weiche, möglicherweise auch zähe Diffusionszone. Der verhältnismäßig hohe Substrathärtewert von 2100 HV 0,5 (im Vergleich zu 1500 HV 100 in Abb. 26) ist darauf zurückzuführen, daß hier 50g als Prüflast gewählt werden mußte, so daß bei einem 94% igen WC – Hartmetall bei Härteeindruckdiagonalen von wenigen μm fast ausschließlich die Härte von WC – Kör-

nern, welche ebenfalls nur einige μm groß sind, erfaßt werden. Weiterhin muß angemerkt werden, daß die 16h/1100°C gegläute Probe im Vergleich zur 2h/1100°C gegläuten Probe (siehe auch **Abb. 43**) wesentlich ausgeprägtere Diffusionszonen besitzt, so daß die CoWB – Zone hier ca. 2,5 μm dick ist. Der in der **Abb. 101** auffällige, dunkle Streifen besteht aus Co, welches in dieser Deutlichkeit nur bei der extremen Wärmebehandlung von 16h/1100°C auftritt.

Mit den Erkenntnissen aus **Abb. 102** steht nun fest, daß die 50g – Warmhärtewerte der geglühten Proben in **Abb. 64** und **66** nur ein verzerrtes Bild mit niedrigeren Härtewerten über den untersuchten Temperaturbereich wiedergeben. Aus diesem Grunde ist es sinnvoller, für die Bewertung der gegläuten Proben die 1000g – Warmhärtewerte heranzuziehen. Sie werden zwar ebenfalls über den gesamten Temperaturbereich vom Substrat und den Reaktionsschichten beeinflusst, jedoch beträgt zum Beispiel bei einer angenommenen, mittleren Härte von 1400 HV (bei höheren Temperaturen) der Anteil einer 1 μm dicken CoWB – Zone an der Eindruckbeeinflussungstiefe ($^{6/7} \cdot d \approx 31 \mu\text{m}$) nur etwa 3%. Im Vergleich dazu liegt dieser Prozentsatz für die 50g – Eindrücke bei gleicher Härte ($^{6/7} \cdot d \approx 7,0 \mu\text{m}$) mit ca. 14 % wesentlich höher.

Die Schichthärte für 0,4 Pa Argondruck nimmt mit steigender Biasspannung zu (**Abb. 59**). Da induzierte Druckeigenstressungen in diesen Schichten vorliegen, welche sich ebenfalls mit zunehmender Biasspannung erhöhen (siehe **Abb. 54**), könnte hier (gem. /38/) ein Zusammenhang bestehen. Größere Veränderungen in den Röntgendiffraktogrammen wurden weder bei der 0,4 Pa – Reihe noch bei der 2,0 Pa – Reihe mit unterschiedlichem Bias festgestellt (**Abb. 31** und **32**). Somit dürfte eine veränderte Schichtkonstitution nicht die Ursache für die fallenden Härtewerte der 2,0 Pa – Reihe mit steigendem Bias in **Abb. 59** sein; die Eigenstressungen scheiden hier als Erklärung ebenfalls aus. In /38/ wird berichtet, daß mit zunehmendem, streifenden Teilcheneinfall eine Zunahme der Fehlstellen in amorphen Hartstoffschichten stattfindet. Dies könnte möglicherweise auch bei hohen Argondrücken (wie 2,0 Pa) für die Schichten mit Bias vorliegen, wobei die Fehlstellen mit steigender Biasspannung zunehmen und die Härtewerte infolgedessen abnehmen.

Der Härteverlauf von heißgesputterten TiC/TiB₂ – Schichten (**Abb. 60**) zeigt ein Maximum für 900°C. Dies kann evtl. in Zusammenhang mit veränderten Druckeigenstressungen stehen, da röntgenographische Untersuchungen bei 800°C und

900°C keine merklichen Unterschiede in der Schichtkonstitution ergaben (Abb. 33). Eine quantitative Bestimmung der Eigenspannungen konnte aus apparativen Gründen (wie in Kapitel 4.2.1 bereits erwähnt wurde) nicht durchgeführt werden. Der starke Härteabfall bei 1080°C deutet darauf hin, daß gem. dem Röntgendiffraktogramm in Abb. 33 die weiche CoWB – Diffusionszone hier einen starken Einfluß ausübt.

Die Ergebnisse aus den einzelnen Warmhärtezyklen (siehe Kapitel 4.2.3) lassen sich unter Einbeziehung der Schichtkonstitution wie folgt diskutieren:

Im direkt abgeschiedenen Zustand ergeben sich unter 50g Last im Bereich von RT bis ca. 400°C für die 'eutektischen' molaren Schichtzusammensetzungen (60/40 bis 40/60) die geringsten Warmhärtewerte (Abb. 62). Analog hierzu deuten die Röntgenanalysen (Abb. 94 – 96) auf eine röntgenamorphe Schichtkonstitution (Abb. 94 und 95) bzw. eine schwach kristalline Konstitution (Abb. 96) hin. Die hohen Härtewerte von ca. 3000 HV 0,5 bei Raumtemperatur hängen hauptsächlich mit den herstellungsbedingten Druckspannungen zusammen (Die induzierten Druckspannungen beeinflussen natürlich auch die RT – Härtewerte sämtlicher direkt abgeschiedener Schichten in Abb. 62).

Die reine TiB₂ – Schicht zeigt in Abb. 98 schwache Röntgenreflexe für den direkt abgeschiedenen Zustand. Hier wurde durch Gitterparameteruntersuchungen (Abb. 99) festgestellt, daß es sich vielleicht um eine einphasige, metastabile, hexagonale Ti–B Struktur (mit verändertem B/Ti – Verhältnis) handeln könnte. Die reine TiB₂ – Schicht bewirkt offenbar einen höheren RT – Härtewert als dies beispielsweise für die 'eutektische' Kombination TiC/TiB₂ (40/60 mol%) mit in etwa gleichem Kristallisationsgrad (unter Zugrundelegung der Halbwertsbreiten; siehe Abb. 96) im direkt abgeschiedenen Zustand der Fall ist. Möglicherweise könnten verschiedene Druckspannungen für die Diskrepanz verantwortlich sein.

Die TiC – reichen Schichten (100/0 mol% und 80/20 mol%) sowie die TiC/TiB₂ (20/80 mol%) – Schicht ergaben im direkt abgeschiedenen Zustand gem. den röntgenographischen Untersuchungen deutliche Reflexe (siehe Abb. 92, 93 und 97). Hier dürften sowohl die ausgebildeten Schichtstrukturen als auch die induzierten Druckspannungen für die sehr hohen Härtewerte bei Raumtemperatur (siehe Abb. 62) verantwortlich sein.

Die Warmhärtewerte des 2. Meßzyklus (**Abb. 63**) zeigen gegenüber dem 1. Meßzyklus (**Abb. 62**) deutliche Veränderungen. Die Härtewerte der TiC – reichen Schichten (100/0 mol% und 80/20 mol%) fallen gegenüber denen der 1. Messung im gesamten Temperaturbereich ab. Ein Grund liegt mit Sicherheit darin, daß die induzierten Druckspannungen im direkt abgeschiedenen Zustand nun als thermische Zugspannungen im 2. Meßzyklus vorliegen. Die damit verbundene Härteminderung dürfte durch eine parallel auftretende Kornvergrößerung [verringerte Halbwertsbreiten der TiC (200) – Reflexe] noch verstärkt werden.

Die höheren Warmhärtewerte der 'eutektischen' Kombinationen (60/40 mol% bis 40/60 mol%) in **Abb. 63** im Vergleich zu **Abb. 62** müssen in Zusammenhang mit den einsetzenden Kristallisationsvorgängen in diesen Schichten gesehen werden. So wurde in einem isothermen Langzeitversuch bei 1100°C (Haltezeit: 2h) an einer direkt abgeschiedenen TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – beschichteten Probe festgestellt, daß die Härteeindrücke, welche in Intervallen von 15 Minuten mit z.B. 1000g Prüflast eingebracht wurden, in ihren Werten degressiv zunehmen. Damit kann festgehalten werden, daß trotz des Überganges von Druckspannungen in thermische Zugspannungen und einer damit verbundenen, zwangsläufigen Härtereduzierung im 2. Warmhärtezyklus dennoch höhere Härtewerte bei den 'eutektischen' Kombinationen gemessen werden, für die die zunehmenden Kristallisationsvorgänge in diesen Schichten verantwortlich sind (Anm.: Aufgrund der geringen Wärmebehandlung bei 1000°C mit einer max. Haltezeit von 30 min finden im 1. oder 2. Warmhärtezyklus noch keine Diffusionsvorgänge statt, die die Härtewerte merklich reduzieren könnten.).

Die Härte der 80% – igen TiB₂ – Schicht bleibt im Gegensatz zur 80% – igen TiC – Schicht während des 1. und 2. Meßzyklus unverändert. Der Grund könnte hier darin liegen, daß bei der TiC/TiB₂ (20/80 mol%) – Schicht keine Verringerung der Halbwertsbreite mit der damit verbundenen Kristallitvergrößerung durch den 1. Warmhärtezyklus stattfindet (siehe **Abb. 97**).

Die Härtewerte der reinen TiB₂ – Schicht haben gemäß **Abb. 63** im Vergleich zu **Abb. 62** eher zunehmende Tendenz. Der Grund könnte in der vollständigen Kristallisation dieser Schicht durch den 1. Warmhärtezyklus zu suchen sein (siehe **Abb. 98**), wobei noch zu berücksichtigen ist, daß gem. den Gitterparameteruntersuchungen in **Abb. 99** keine überstöchiometrische, hexagonale Ti–B Struktur mehr vorliegen dürfte, sondern möglicherweise ein stöchiometrisches TiB_{2.0}, welches thermodynamisch stabil ist (Anm.: Bor diffundiert gem. dem Röntgendiffraktogramm in **Abb. 98** bereits während des 1. Meßzyklus in geringem Umfang an die

Schicht/Substrat – Grenzfläche zur Bildung von CoWB.). In /170/ wurde in diesem Zusammenhang festgestellt, daß die Härte bei stöchiometrischen $TiB_{2.0}$ – Schichten deutlich höher ist als bei nicht – stöchiometrischen Ti–B Schichten.

Die Warmhärtewerte an nachträglich geglühten TiC/TiB_2 – Schichten zeigen gegenüber denen des 2. Meßzyklus nochmals eine deutliche Veränderung.

Bei den 50g – Warmhärtewerten der 2h/1100°C geglühten Proben (Abb. 64) fallen die Härtewerte der reinen und 80% – igen TiC sowie die der reinen und 80% – igen TiB_2 – Beschichtung im gesamten Temperaturbereich gegenüber denen des 2. Meßzyklus ab. In den entsprechenden Röntgendiffraktogrammen (Abb. 92, 93, 97 und 98) liegen geringere Halbwertsbreiten vor. Dies deutet wiederum auf steigende Kristallitgrößen hin, was als eine Ursache für die Härteminderung anzusehen ist (Anm.: Es bestehen sowohl im 2. Warmhärtezyklus als auch nach der Glühung in etwa gleiche Zugspannungsbeträge.). Als zweite Ursache sind die Diffusionsvorgänge an den Grenzflächen zu sehen. In Abb. 64 ist sehr deutlich zu erkennen, daß der kritische Grenzwert (gestrichelte Linie) bei diesen Proben im gesamten Temperaturbereich fast ausnahmslos unterschritten wird. Dies bedeutet unter Berücksichtigung der Ergebnisse an der CoWB – Reaktionszone (siehe Abb. 102), daß die Schichthärtewerte dieser Kombinationen durch die weichen Diffusionszonen reduziert werden.

Die 'eutektischen' Schichtzusammensetzungen (60/40 mol% bis 40/60 mol%) besitzen über den gesamten Temperaturbereich die höchsten Warmhärtewerte. Im Vergleich zum 2. Meßzyklus kann hier eine erneute Härtesteigerung verzeichnet werden, die allerdings nur oberhalb der Grenzwertlinie in Abb. 64 stattfindet. Darunter ist wieder die härtemindernde Beeinflussung der Diffusionszone gegeben. Betrachtet man nun die Röntgendiffraktogramme für diese Schichtkombinationen (siehe Abb. 94 – 96), so findet man stets verschiedene TiC und TiB_2 – Reflexe. Die TEM – Untersuchungen in Kapitel 4.1.5 ergaben identische, regelmäßige Korngrößen für TiC und TiB_2 von ca. 100 nm bei einer 1100°C/2h – Glühung. Damit liegt die Vermutung nahe, daß die hohen Härtewerte von kristallinen TiC/TiB_2 – Schichten aus dem eutektischen Bereich mit den Korngrößen und inneren Grenzflächen gekoppelt sind, da die zweiphasig kristallinen TiC/TiB_2 – Schichten aus den TiC – bzw. TiB_2 – Randbereichen des Ti–B–C Systemes vergleichsweise geringere Härtewerte aufweisen.

Aus den 50g – Warmhärtemessungen an unterschiedlich geglühten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten (Abb. 66) weist die 8h/1000°C – Probe ab 400°C die höchsten Warmhärtewerte auf. Dies liegt daran, daß diese Schicht noch keine merkliche CoWB – Diffusionszone besitzt (siehe auch Kap. 4.1.2), wie dies bei den 'intensiver' geglühten Proben (2h/1100°C und 16h/1100°C) der Fall ist. Der Warmhärteverlauf mit einer Prüflast von 1000g ergibt im Gegensatz nun die höchsten Härtewerte für die 2h/1100°C geglühte Schicht (Abb. 67). Hier kommen die eingangs dieses Kapitels erarbeiteten Ergebnisse über die CoWB – Zone zum Tragen, wonach der härtemindernde Einfluß der Diffusionszonen bei den 1000g – Eindrücken im Meßfehler untergeht und deshalb die Eignung der 1000g – Warmhärteverläufe (Abb. 65 und 67) für weitergehende Interpretationen sinnvoller erscheint.

Mit den Ergebnissen in Abb. 64 wurde auf einen positiven Einfluß der Korngrößen und der inneren Grenzflächen durch die hohen Härtewerte von 'eutektischen' Schichtzusammensetzungen (welche bei 1100°C/2h geglüht wurden) geschlossen. Bei Betrachtung verschiedener Glühparameter für eine fixe, eutektische TiC/TiB₂ – Kombination mit der molaren Zusammensetzung von 50/50 wurden wiederum sehr hohe Warmhärtewerte festgestellt, wobei sich die höchsten Härtewerte über den gesamten Temperaturbereich bei 1100°C/2h ergaben (Abb. 67). Die TEM – Untersuchungen in Kapitel 4.1.5 lieferten gleichmäßige Kristallitgrößen von 100 nm bei 1100°C/2h sowie 50 nm bei 1000°C/8h. Dies zeigt, daß ein definiertes Grenzflächenvolumen durch definierte TiC – und TiB₂ – Kristallitgrößen für ein gutes Warmhärteverhalten entscheidend sein muß. Die Gitterparameteruntersuchungen (in Abb. 37 und 38) und Mikrosondenergebnisse (in Abb. 47) deuteten auf stöchiometrisches TiC_{1.0} und TiB_{2.0} bei 1100°C/2h – Proben hin, was für die Ausbildung dieser Grenzflächen sicherlich von zusätzlicher Bedeutung ist. Es kann somit festgehalten werden, daß ein optimales Warmhärteverhalten bei TiC/TiB₂ – Hartstoffschichten einerseits von einer definierten Grenzflächenmenge (durch entsprechende Kristallitgrößen) und andererseits von einer gezielten Grenzflächenausbildung geprägt wird.

Die Härtewerte im direkt abgeschiedenen Zustand und in den wärmebehandelten Zuständen für unterschiedliche molare Zusammensetzungen wurden in diesem Kapitel mit den Ergebnissen aus den Schichtkonstitutionsuntersuchungen korreliert. Es konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der Härte und der Konstitution

der auftretenden Phasen festgestellt werden. Unter Zugrundelegung des PVD – Diagrammes für das System TiC–TiB₂ (siehe Abb. 16b) lassen sich nun die Ergebnisse für z.B. die einzelnen Raumtemperaturwerte des direkt abgeschiedenen Zustandes und des nachträglich geblühten Zustand (1100°C/2h) schematisch in die entsprechenden Phasenfelder einzeichnen, wie dies in Abb. 103 durchgeführt worden ist.

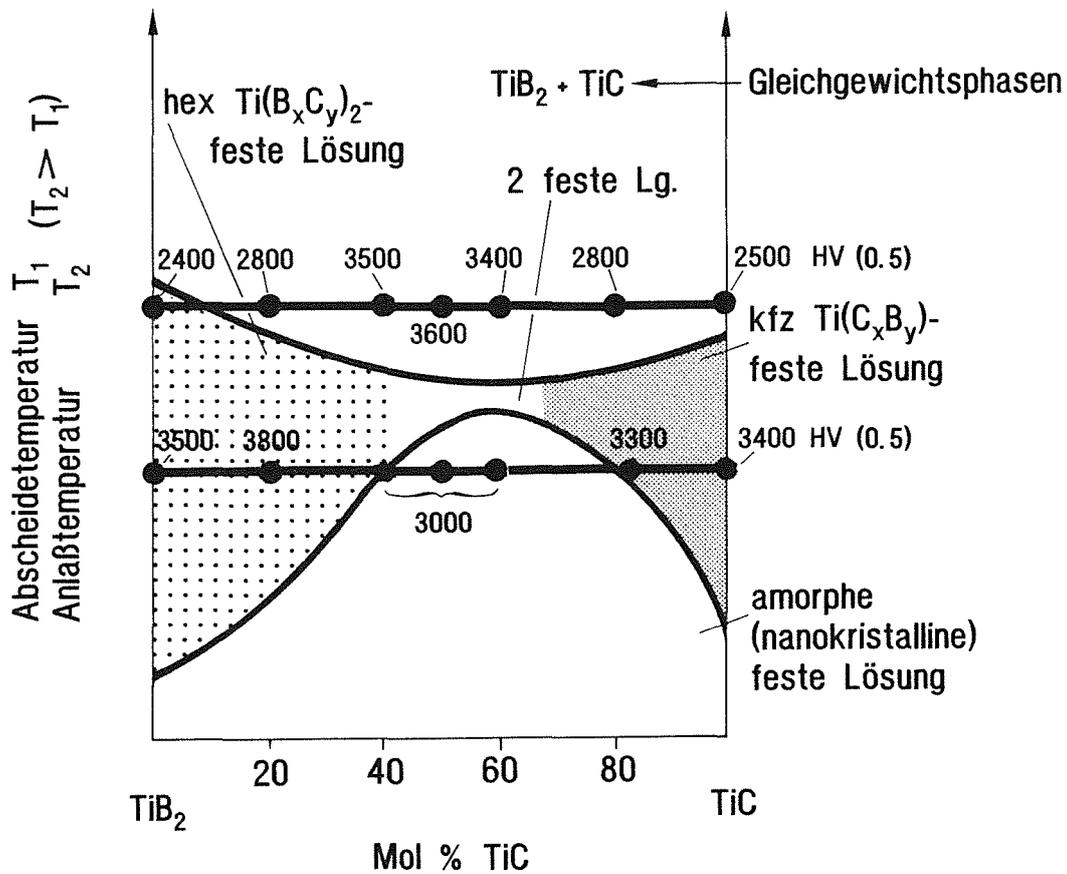


Abb. 103: PVD – Diagramm (schematisch) für das System TiC–TiB₂ mit den eingezeichneten Raumtemperatur – Härtewerten aus Abb. 62 und 64 /156/.

c) 'Zähigkeit'

In den **Abb. 68** und **69** wurde dargestellt, daß sowohl der Reißwiderstand beim Palmqvistverfahren als auch die kritische Last bei Hertz'scher Pressung mit zunehmender Biasspannung ansteigen. Dies steht im Einklang mit dem Verlauf der Eigenspannungen an diesen Schichten (**Abb. 54**). Hier dürfte ein direkter Zusammenhang bestehen. An dieser Stelle muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Eigenspannungsermittlung mittels der Durchbiegung beschichteter Titanfolien keine exakten Werte, sondern nur Näherungswerte liefert, da der E – Modul der Schicht aus Unkenntnis mit dem des Substrates gleichgesetzt werden muß. Zur Bestimmung von Absolutwerten an dünnen Hartstoffschichten wären röntgenographische Spannungsanalysen sinnvoller. Für Details sei auf /157 – 163/ verwiesen. Neuerdings wird in Untersuchungen /164/ erstmals über eine dreidimensionale Finite – Element – Methode berichtet, mit welcher die inneren Spannungen in thermisch gespritzten ZrO_2 – und Al_2O_3 – Schichten bestimmt werden können.

Der Reißwiderstand beim Palmqvistverfahren und die kritische Last bei Hertz'scher Pressung an direkt abgeschiedenen Schichten wurden für die unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen in den **Abb. 70** und **71** dargestellt. Hier dürfte nicht nur eine Abhängigkeit von den Eigenspannungen (gem. /38/), sondern auch von der Schichtkonstitution bestehen. Beispielsweise besitzt die reine TiB_2 – Schicht trotz niedrigerer Druckspannungen im Vergleich zur eutektischen TiC/TiB_2 (50/50 mol%) – Schicht (siehe Kapitel 4.2.1) höhere Reißwiderstände und höhere Werte für die Hertz'sche Pressung. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die reine TiB_2 – Schicht wahrscheinlich eine kristalline, einphasige, metastabile Struktur aufweist (**Abb. 98** und **99**), wohingegen die TiC/TiB_2 (50/50 mol%) – Schicht amorph ist (**Abb. 51** und **95**).

Es kann weiterhin angenommen werden, daß eine kristalline TiC/TiB_2 (50/50 mol%) – Schicht höhere Werte besitzt als eine amorphe TiC/TiB_2 (50/50 mol%) – Schicht. Dies wird dadurch bekräftigt, daß eine schwach kristalline TiC/TiB_2 (50/50 mol%) – Schicht mit 400V Biasspannung und 2,0 Pa Argondruck in **Abb. 68** schon einen Reißwiderstand von annähernd 800 N/mm aufweist, wobei die Druckeigenspannungen gem. **Abb. 54** mit 1000 N/mm² deutlich unter denen für die amorphe TiC/TiB_2 (50/50 mol%) – Schicht ohne Bias mit 0,4 Pa Argondruck (und 1500 N/mm²) liegen.

Nach einer Wärmebehandlung liegen in den Schichten hohe thermische Zugspannungen vor. Eine Ermittlung der Palmqvistrisse an Härteeindrücken sowie der kritischen Last (bei Hertz'scher Pressung) ist bei Raumtemperatur aus bereits genannten Gründen in Kapitel 4.2.4 nicht mehr möglich. Qualitative Aussagen über die Rißstrukturen an Warmhärteeindrücken wurden mit den Abb. 74 und 75 vorgenommen. Dabei ergab sich eine Verkürzung der Palmqvistrisse an den 800°C – Eindrücken für TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten vom 1. Warmhärtezyklus zum Warmhärtezyklus nach einer 1100°C/2h – Glühung. Dies deutet auf eine höhere Warmrißzähigkeit für die zweiphasig kristalline TiC/TiB₂ – Schicht im Vergleich zur amorphen Schicht hin. Im Gegensatz zu dieser eutektischen Schicht ergibt eine TiC/TiB₂ (20/80 mol%) – Schicht nach einer Glühung bei 1100°C/2h an den 800°C – Eindrücken größere Palmqvistrisse als im 1. Warmhärtezyklus. Diese Risse sind wiederum länger als vergleichsweise die bei der TiC/TiB₂ (1100°C/2h; 50/50 mol%) – Probe im gleichen Warmhärtezyklus.

Zusammenfassend läßt sich aus den qualitativen Ergebnissen an den wärmebehandelten TiC/TiB₂ – Proben festhalten, daß zweiphasige TiC/TiB₂ – Schichten aus dem eutektischen Bereich ein besseres Zähigkeitsverhalten bei höheren Temperaturen besitzen als die zweiphasigen Schichten aus dem Randbereich des Systemes Ti–C–B. Dies könnte mit der Menge und Ausbildung der Grenzflächen in Zusammenhang stehen. Um hier jedoch konkrete Aussagen treffen zu können, müßte die vorhandene, ungenaue mikroskopische Auswerteinheit (max. 400fache Vergrößerung) in der Warmhärteanlage wesentlich verbessert werden, so daß z.B. eine quantitative Erfassung der Rißlängen bei höheren Temperaturen möglich wird.

5.2 Beziehungen zwischen Schichtaufbau, Eigenschaften und Anwendungs- verhalten

a) Verschleiß beim Drehen

Die Zerspanungsergebnisse für Grauguß haben in **Abb. 76** gezeigt, daß die geringsten Verschleißwerte für TiC/TiB₂ – Schichten bei einer definierten Schichtdicke (ca. 5,0 µm) erzielt werden. Diese Schichtdicke diente in den weiteren Zerspanungsoperationen als Basiswert, um einen direkten Absolutwertvergleich im Freiflächenverschleiß und Kolk mit kommerziellen, beschichteten Hartmetallwendschneidplatten durchführen zu können. Zur Untersuchung möglicher Korrelationen zwischen Schichtkonstitution und Eigenschaften (Kapitel 5.1) mit dem Anwendungsverhalten beim Drehen mußte diese Schichtdicke auch z.B. bei den röntgenographischen Phasenanalysen oder der Warmhärte beibehalten werden. Die eingehende Diskussion der Diffusionszonen bei den nachträglich geglähten TiC/TiB₂ – Schichten in den vorangegangenen Kapiteln war somit unumgänglich.

Beim Zerspanen von Grauguß mit direkt abgeschiedenen TiC/TiB₂ – Schichten wurden in **Abb. 79** erhebliche Unterschiede im Freiflächenverschleiß festgestellt. Stellt man die röntgenographischen Messungen an diesen unterschiedlichen molaren Schichtzusammensetzungen im direkt abgeschiedenen Zustand gegenüber (**Abb. 92 – 98**), so ergeben die Kombinationen mit röntgenamorphen Strukturen [TiC/TiB₂ (60/40 mol%) und TiC/TiB₂ (50/50 mol%)], bzw. 'niedrigem Kristallisationsgrad' [hier sind die molaren Kombinationen TiC/TiB₂ (40/60) sowie die reine TiB₂ (100/0) gemeint] die höchsten Verschleißwerte. Im Gegensatz dazu weisen die übrigen molaren Kombinationen [TiC (100/0), TiC/TiB₂ (80/20) und TiC/TiB₂ (20/80)] in den Röntgendiffraktogrammen deutliche Kristallisationsreflexe auf und analog hierzu deutlich geringere Verschleißwerte. Korreliert man diese Zusammenhänge nun weiterhin mit dem Warmhärteverhalten (**Abb. 62**), so ergeben bei einer angenommenen, mittleren Freiflächentemperatur von ca. 700°C (siehe Kapitel 4.3.1) die höchsten Warmhärtewerte die geringsten Freiflächenverschleißbeträge bei Schichten, welche im direkt abgeschiedenen Zustand den 'höchsten Kristallisationsgrad' aufweisen. Im Gegensatz hierzu bewirken Schichten mit einem 'schwachen Kristallisationsgrad' die geringsten Warmhärtewerte bei ca. 700°C und die höchsten Verschleißwerte beim Drehen. Hier besteht offensichtlich ein direkter Zusammenhang, welcher auch für den Freiflächenverschleiß beim Zer-

spanen von CK 45 gilt (Abb. 83). Eine zahlenmäßige Korrelation zwischen Warmhärte und Freiflächenverschleiß kann jedoch nicht angegeben werden, da zum einen eine gewisse Fehlerbreite bei der Meßwerterfassung der Warmhärte (zufälliger und systematischer Fehler) vorhanden ist (siehe Abb. 61) und zum anderen die Wahl von kleineren Temperaturschritten für einen exakteren Warmhärteverlauf (z.B. 100°C – Schritte) erforderlich wäre.

Der Freiflächenverschleiß für die nachträglich geglähten Schichten liefert identische Korrelationen wie bei den direkt abgeschiedenen Schichten (Abb. 79). Auch hier ergeben hohe Warmhärtewerte in Abb. 65 geringe Freiflächenverschleißbeträge in Abb. 79 (Aufgrund der Diffusionszonen werden die 1000g – Warmhärtewerte, wie bereits in Kapitel 5.1 diskutiert wurde, zur Interpretation herangezogen.). Die bei 1100°C/2h geglähte TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht besitzt von allen untersuchten Proben die geringsten Verschleißwerte und die höchsten Warmhärtewerte. Hier liegt der Gedanke nahe, daß die Ausbildung und Menge der Grenzflächen in dieser zweiphasigen, kristallinen TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht den positiven Einfluß ausüben. Dies erhärtet sich, wenn man die Freiflächenverschleißwerte für die unterschiedlich geglähten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten (Abb. 77) sowie die entsprechenden Warmhärtewerte bei ca. 700°C (Abb. 67) betrachtet. Die Korrelation zwischen Freiflächenverschleiß und Warmhärte hat hier ebenfalls Bestand (Dies gilt nicht nur für das Zerspanen von GG 30, sondern auch für CK 45 gem. Abb. 82.); das Optimum liegt bei der Kombination TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – gegläht bei 1100°C/2h. Unter Einbeziehung der TEM – Untersuchungen in Kapitel 4.1.5, der Mikrosondenuntersuchungen in Kapitel 4.1.3 und der Röntgenuntersuchungen in Kapitel 4.1.1 bedeutet dies, daß eine definierte Grenzflächenmenge (durch entsprechende Kristallitgrößen an TiC und TiB₂) in direkter Beziehung mit der Warmhärte und dem Freiflächenverschleiß steht.

Abschließend muß noch die Frage geklärt werden, ob auch der Kolkverschleiß mit der Warmhärte und der Schichtkonstitution korreliert. Bei Betrachtung der Kolk-tiefen in Abb. 77 für z.B. 1000°C/8h, 1100°C/2h und 1100°C/16h sieht man, daß eine Verbindung mit den entsprechenden Warmhärtewerten zwischen 700°C und 1000°C in Abb. 67 nicht hergestellt werden kann. Dies dürfte deshalb nicht möglich sein, weil der Kolkverschleiß von mehreren Verschleißmechanismen in unterschiedlichem Maße verursacht wird (siehe Kapitel 4.3.1), während hingegen der Freiflächenverschleiß hauptsächlich durch die Abrasion entstanden ist (siehe auch Abb. 78), wo ein unmittelbarer Zusammenhang mit der Warmhärte gegeben ist.

b) Verschleiß am Pin/Disc – Tribometer

Beim Pin/Disc – Tribometer handelt es sich um einen Modell – Verschleißtest, bei dem (nicht zuletzt auch unter kostengünstigen Aspekten) erste Aussagen über das tribologische Verhalten von Werkstoff – Paarungen gewonnen werden. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf mögliche Einsatzgebiete in der Praxis ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, da ein verändertes Beanspruchungskollektiv neue Randbedingungen schafft, die im Normalfall von denen im Modellversuch abweichen. Eine Prüfung ist für jeden Einzelfall daher unumgänglich. Die Interpretation der Ergebnisse aus Kapitel 4.3.2 wird im nachfolgend unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes durchgeführt.

Die hohen Reibungs – und Verschleißwerte der ungeglühten TiC/TiB₂ – 100Cr6 Paarung im Vergleich zu der geglühten TiC/TiB₂ – 100Cr6 Paarung (Abb. 85 und 86) haben ihre Ursache in erster Linie in der veränderten Konsistenz der tribochemischen Reaktionsschicht. Der stärker oxidische Charakter dieser Reaktionsschicht bewirkt eine schlechte Haftung auf der amorphen TiC/TiB₂ – Schicht, so daß die beiden Verschleißmechanismen

- Abrasion, gekennzeichnet durch Furchungen von ritzenden Partikeln in der Kugelreibfläche (siehe Abb. 87a)
- und Oberflächenzerrüttung, gekennzeichnet durch Risse und grubchenförmige Ausbrüche in der Schichtreibfläche (siehe Abb. 88b)

wirksam werden. Nach Zum Gahr /147/ unterscheidet man beim abrasiven Verschleiß drei verschiedene physikalische Vorgänge der Werkstoffabtragung: Mikropflügen, Mikrozerspanen und Mikrobrechen. Welche der drei Formen jeweils auftritt, hängt von der Härte, der Geometrie und dem Angriffswinkel der abrasiven Teilchen sowie von der Duktilität des verschleißenden Werkstoffes ab. Nach den Befunden in Abb. 87a zu urteilen, dürfte hier möglicherweise eine Kombination aus Mikropflügen und Mikrospanen vorliegen.

Die Ergebnisse in Kapitel 4.3.2 haben weiterhin gezeigt, daß bei der Paarung 100Cr6 – TiC/TiB₂ ungeglüht die Reaktionsschichten auf Schicht und Kugel gleiche Zusammensetzungen aufweisen (Ti, Fe, C und O). Hier kommt zusätzlich ein adhäsiver Verschleißmechanismus zum Tragen. In /148/ wird berichtet, daß der adhäsive Übertrag in der Regel vom weicheren Werkstoff auf den härteren stattfindet, wenn beide Kontaktpartner aus verschiedenen Werkstoffen bestehen. Die übertragenen Partikel werden häufig tribochemisch oxidiert, bevor sie durch Ab-

rasion und Oberflächenzerrüttung als Verschleißpartikel aus den tribologisch beanspruchten Oberflächenbereichen abgetrennt werden. In Bezug auf die hier untersuchte Paarung würde dies bedeuten, daß Eisen zunächst auf die Schicht übertragen wird und dort dann mit den anwesenden Schichtelementen zu Oxidationsprodukten reagiert. Ein nachfolgender, adhäsiver Übertrag dieser Reaktionsprodukte auf die Kugellauffläche dürfte nach den vorliegenden Ergebnissen stattfinden. Bor scheint in diesen Verbindungen nicht aufzutreten; hier besteht die Annahme, daß sich Bor aus der Kontaktzone in Form von Boroxid entfernt. Nach Untersuchungen in /78,149/ entsteht B_2O_3 durch die Oxidation von TiB_2 (ab ca. $700^{\circ}C$) und könnte so möglicherweise als Schmierstoff in den tribologisch beanspruchten Zonen wirken. Andere Autoren /150,151/ berichten wiederum von niedrigen Reibungskoeffizienten und geringen Verschleißwerten bei TiO_2 , das sich aufgrund der erforderlichen Aktivierung von Gleitsystemen jedoch erst bei Temperaturen weit über $700^{\circ}C$ auswirkt. Inwieweit B_2O_3 bei der in dieser Arbeit untersuchten Paarung gebildet wird und als Schmierstoff fungiert, konnte mit den zur Verfügung gestandenen, apparativen Möglichkeiten jedoch nicht geklärt werden. Auch die Existenz von reinen TiO_2 – Bestandteilen in den Reaktionsschichten konnte mit der AES – Methode nicht einwandfrei nachgewiesen werden.

Die Paarung 100Cr6 – TiC/ TiB_2 gegläht besitzt deutlich geringere Reibungs – und Verschleißwerte (Abb. 85 und 86). Hier werden die tribochemischen Reaktionsprodukte (Ti, Fe, C, O und B als Bestandteile) mit ihrem stark carbidischen Charakter nur auf der Kugelabriebfläche angetroffen. Aufgrund des Verschleiß – Erscheinungsbildes (siehe Abb. 89a und Abb. 90) kann davon ausgegangen werden, daß diese Reaktionsschichten auf 100Cr6 sehr gut haften und weiterhin sehr hart sein müssen, da nicht zuletzt auch die Furchen in der Kugelabriebfläche an den Stellen enden, wo die Reaktionsschichten auftreten (siehe Abb. 90). Die abrasiv entstandenen Furchen in der Kugelfläche (Abb. 90) und Schichtfläche (Abb. 91) dürften wahrscheinlich durch Loslösen von einzelnen Partikel aus der harten Reaktionsschicht auf der Kugelabriebfläche herrühren.

Ein sich ständig wiederholender Kreislauf der Bildung und Entfernung von tribochemischen Reaktionsschichten auf Kosten der Reibpartner (wie dies bei der Paarung 100Cr6 – TiC/ TiB_2 ungegläht der Fall war) ist bei dieser Paarung nur in sehr geringem Maße möglich. Die tribochemisch gebildeten Reaktionsschichten mit ihrem stark carbidischen Charakter scheinen eine schützende, den Verschleiß mindernde Wirkung zu besitzen.

Die Adhäsion zwischen keramischen Werkstoffen ist geringer als bei metallischen Werkstoffen. Dies liegt daran, daß hier hohe kovalente Bindungsanteile bestehen, die die Elektronen weitgehend lokalisieren. Adhäsive Bindungen können erst dann entstehen, wenn sehr große Aktivierungsenergien aufgebracht werden /148/. Dies könnte ein Grund dafür sein, warum kristalline TiC/TiB₂ – Schichten mit ihren gerichteten Bindungen eine deutlich geringere Neigung zur Adhäsion und der damit verbundenen Reaktionsschichtbildung zeigen als dies vergleichsweise für amorphe TiC/TiB₂ – Schichten der Fall ist. Eine durch die Aktivierungsenergie in kleinerem Umfang dennoch auftretende Reaktionsschicht liegt bei der Paarung mit kristallinem TiC/TiB₂ weniger oxidisch, sondern mehr carbidisch (mit gewissen Boridanteilen) vor, was Rückschlüsse auf die atomaren Bindungskräfte in dieser geglähten Schicht zuläßt. So stellte Mordike /152/ bei Reibungsuntersuchungen an TiC – TiC bzw. TiB₂ – TiB₂ Paarungen fest, daß bei Temperaturen < 800°C der Reibungskoeffizient von den Korngrenzenfestigkeiten abhängt.

Bei kristallinen TiC/TiB₂ – Schichten stellt sich nun die Frage, ob die Grenzflächen die Werte für die Reibung und den Verschleiß bei Tribometerversuchen in ähnlicher Weise positiv beeinflussen, wie dies beispielsweise beim Drehen von GG 30 für die Freiflächenverschleißwerte nachgewiesen werden konnte. Zur Beantwortung dieser Frage müßten in weitergehenden Tribometeruntersuchungen sowohl die unterschiedlichen Molverhältnisse als auch die unterschiedlich geglähten TiC/TiB₂ – Schichten (bei RT und höheren Temperaturen) getestet werden. Ferner sind Oxidationsversuche erforderlich, da sie möglicherweise den Schlüssel zur Interpretation dieser Ergebnisse liefern. Eine Korrelation der tribologischen Befunde in Kapitel 4.3.2 mit den Drehergebnissen wird in Einklang mit Habig /146/ nicht vorgenommen, da beim Zerspanen einerseits veränderte Temperaturen bestehen und andererseits veränderte Reibungsverhältnisse und Verschleißmechanismen an den Schneidkanten vorliegen, welche von denen in den Tribometeruntersuchungen abweichen.

5.3 Vergleich des Einflusses innerer Grenzflächen in kompakten TiC/TiB₂ – Materialien und in mehrphasigen TiC/TiB₂ – Schichten

Die bisher dargestellten Ergebnisse an TiC/TiB₂ – Schichten weisen Gemeinsamkeiten mit den Ergebnissen aus früheren Untersuchungen an kompakten TiC/TiB₂ – Materialien auf, wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen.

Die Warmhärteuntersuchungen an kompakten TiC/TiB₂ – Materialien ergaben in **Abb. 21**, daß die Proben nahe der eutektischen Zusammensetzung im Temperaturbereich zwischen 400°C und 800°C die höchsten Härtewerte besitzen. Ferner wurde in **Abb. 22** gezeigt, daß kompakte TiC/TiB₂ – Materialien im Bereich der eutektischen Zusammensetzung den geringsten Freiflächenverschleiß beim Zerspanen von CK 45 aufweisen. Hier besteht offensichtlich dieselbe Korrelation zwischen Warmhärte und Freiflächenverschleiß, wie sie bereits bei den TiC/TiB₂ – Schichten in Kapitel 5.2 eingehend dargelegt wurde. Die Tatsache, daß sowohl bei kompakten TiC/TiB₂ – Materialien als auch bei kristallinen TiC/TiB₂ – Schichten im Bereich der eutektischen Zusammensetzung die optimalen Werte für die Warmhärte und den Freiflächenverschleiß gefunden werden, könnte auf eine gute Grenzflächenfestigkeit bei höheren Temperaturen hindeuten.

In **Abb. 25** wurden die Kohärenzen zwischen TiC – und TiB₂ – Kristallflächen als ein wahrscheinlicher Schlüssel für das gute mechanische Verhalten von kompakten TiC/TiB₂ – Materialien beschrieben. Versucht man nun, diese Kohärenzmöglichkeiten auf die kristallinen TiC/TiB₂ – Schichten zu übertragen, so ergibt sich folgendes Bild:

Die optimale TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht bzgl. der Eigenschaften und des Anwendungsverhaltens wurde mit einer Glühung bei 1100°C/2h gefunden. Hier liegen identische, regelmäßige Kornformen für TiC und TiB₂ mit einer Korngröße von ca. 100 nm vor; die Gitterparameteruntersuchungen in **Abb. 37** und **38** ergaben mit den Mikrosondenuntersuchungen in **Abb. 47** stöchiometrisches TiC_{1,0} und TiB_{2,0}. Im Röntgendiffraktogramm (**Abb. 34**) wurden verschiedene TiC – und TiB₂ – Kristallebenen detektiert, wobei im Vergleich zur z.B. 1100°C/1h – geglühten Probe (**Abb. 35b**) erstmals auch die TiB₂ (100) – Ebene auftritt. Die ersten 5 Beziehungen aus **Abb. 25**, welche aufgrund der hohen Packungsdichten und der geringen Differenzen für die Ti – Atomabstände auf den sich berührenden Flächen der beiden Phasen die besten Kohärenzmöglichkeiten darstellen, könnten gem. **Abb. 34** in der 1100°C/2h geglühten TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schicht

durchaus vorliegen, wohingegen bei 'geringeren' Glühparametern (z.B. 1100°C/1h) die Beziehung Nr. 2 aus **Abb. 25** aufgrund des fehlenden TiB₂ (100) – Reflexes nicht möglich ist. Dies trifft ebenfalls auf 1100°C/2h gegläute Schichten mit den Zusammensetzungen 60/40 mol% und 40/60 mol% zu, bei denen der TiB₂ (100) – Reflex auch nicht vorhanden ist (siehe **Abb. 94** und **96**). Bei 'höheren' Glühparametern (z.B. 1100°C/4h) liegen für TiC/TiB₂ (50/50 mol%) gem. **Abb. 34** zwar alle Ebenen (wie bei 1100°C/2h) vor, jedoch ist hier in Betracht zu ziehen, daß TiC und TiB₂ in den Kristallitgrößen zunehmen, was wiederum ein verändertes Grenzflächenvolumen bedeutet.

Zusammenfassend kann damit festgehalten werden, daß sowohl bei den kompakten TiC/TiB₂ – Materialien als auch bei den TiC/TiB₂ – Schichten aller Voraussicht nach identische Korrelationen zwischen Schichtkonstitution, Warmhärte und Freiflächenverschleiß vorliegen. Der Schlüssel für das gute mechanische Verhalten liegt in der Menge und der Ausbildung der inneren Grenzflächen. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Grenzflächenuntersuchungen an kompakten TiC/TiB₂ – Materialien auf TiC/TiB₂ – Schichten scheint durchaus gegeben zu sein.

Abschließend soll noch auf das Zähigkeitsverhalten von TiC/TiB₂ – Schichten und kompakten TiC/TiB₂ – Materialien eingegangen werden. In Kapitel 4.2.4 wurde gezeigt, daß nach einer Wärmebehandlung in den Schichten hohe Zugspannungen vorliegen, welche eine Anwendung des Palmqvistverfahrens bzw. der Hertz'schen Pressung in der bislang üblichen Form nicht mehr zulassen. Somit können keine Korrelationen mit den gefundenen Maxima in **Abb. 20** für die Bruchzähigkeit für Proben nahe der eutektischen Zusammensetzung aufgezeigt werden. Die qualitativen Befunde in Kapitel 4.2.4 für die Palmqviststrukturen bei höheren Temperaturen (800°C) ergaben ein besseres Zähigkeitsverhalten für zweiphasige TiC/TiB₂ – Schichten aus dem eutektischen Bereich im Vergleich zu zweiphasigen Schichten aus den Randbereichen des Systemes Ti–C–B. Dies könnte evtl. ein erstes Indiz dafür sein, daß hier ähnliche Gegebenheiten wie in **Abb. 20** für die Bruchzähigkeit an kompakten TiC/TiB₂ – Materialien bei 1000°C vorliegen. Um jedoch exaktere Aussagen darüber gewinnen zu können, müßten in weitergehenden Arbeiten Biegebruchversuche an TiC/TiB₂ – beschichteten Biegeproben sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen durchgeführt werden.

6. Zusammenfassende Schlußbemerkungen und Ausblick

a) Schlußbemerkungen

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der nichtreaktiven Magnetronkathodenzerstäubung mehrphasige Schichten aus TiC und TiB₂ auf Hartmetall in einer Dicke von 5 µm abgeschieden, wobei heißgepreßte Targets mit verschiedenartigen Molverhältnissen aus TiC und TiB₂ Verwendung fanden. In Anlehnung an kompakte, mehrphasige TiC/TiB₂ – Hartstoffe (wo günstige Phasengrenzflächen eine Verbesserung in den Eigenschaften und im Anwendungsverhalten bewirken) wurden TiC/TiB₂ – Schichten auf ihre Eigenschaften und ihr Anwendungsverhalten hin untersucht. Folgende wesentliche Ergebnisse konnten ermittelt werden:

1) Das nichtreaktive Magnetronkathodenzerstäuben bietet 3 verfahrenstechnische Möglichkeiten, um mehrphasige TiC/TiB₂ – Schichtstrukturen herzustellen (direkte Beschichtung, Beschichtung mit integrierter Wärmebehandlung, Beschichtung mit nachträglicher Wärmebehandlung). Die Ergebnisse aus verschiedenen Untersuchungsmethoden bzgl. der Schichtkonstitution (wie z.B. die Röntgendiffraktometrie oder die Transmissionselektronenmikroskopie) zeigten, daß von diesen 3 Varianten nur die Beschichtung mit nachträglicher Wärmebehandlung eine Erzeugung von zweiphasigen, thermodynamisch stabilen TiC/TiB₂ – Kristallstrukturen ermöglicht. Die beiden anderen Varianten führten (je nach vorgegebenen Beschichtungsparametern und verwendeten Targets) zu Schichtstrukturen, welche einem amorphen metastabilen Stadium oder einem einphasigen metastabilen Mischkristall zugeordnet werden konnten.

2) In den Eigenschaften ergaben Härteuntersuchungen bei Temperaturen bis 1000°C, daß einphasig metastabile Mischkristallschichten [gesputtert von z.B. einem TiC/TiB₂ (20/80 mol%) – Target] deutliche Erhöhungen in den Warmhärtewerten im Vergleich zu amorphen metastabilen Schichten aufweisen. Zweiphasig kristalline TiC/TiB₂ – Schichten im thermodynamischen Gleichgewicht mit molaren Zusammensetzungen im eutektischen Bereich führten ebenfalls zu diesen Verbesserungen in den Warmhärtewerten, wobei hier eine eindeutige Abhängigkeit von der TiC – und TiB₂ – Kristallitgröße festgestellt werden konnte. So wurde für die zweiphasig kristallinen TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Schichten ein Optimum im Warmhärteverhalten (höchste Warmhärtewerte) bei einer TiC – bzw. TiB₂ –

Kristallitgröße von 100 nm ermittelt (Diese Schicht wurde nachträglich bei 1100°C/2h wärmebehandelt.). Es konnte geschlossen werden, daß eine definierte Grenzflächenmenge (durch entsprechende Kristallitgrößen) und eine gezielte Grenzflächenbildung für das sehr gute Warmhärteverhalten von zweiphasig kristallinen TiC/TiB₂ – Hartstoffschichten entscheidend sind.

3) Zähigkeitsuntersuchungen wurden (in Anlehnung an die Verfahren bei kompakten Materialien) bei den TiC/TiB₂ – Schichten mit Hilfe der Palmqvistmethode und der Hertz'schen Pressung durchgeführt. Es zeigte sich, daß bei den direkt abgeschiedenen Schichten mit unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen eine Abhängigkeit von den Druckspannungen und der Schichtkonstitution besteht. Eine nachträgliche Wärmebehandlung bewirkt in diesen Schichten (aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat) thermische Zugspannungen. Erste qualitative Untersuchungen der Rißstrukturen an Warmhärteeindrücken bei 800°C ergaben kürzere Palmqvistrisse bei zweiphasig kristallinen TiC/TiB₂ – Schichten mit der eutektischen Zusammensetzung 50/50 mol% im Vergleich zu zweiphasigen Schichten aus dem Randbereich des Systemes Ti–C–B. Dies dürfte mit den inneren Grenzflächen in Zusammenhang stehen.

4) Im Anwendungsverhalten wurden Drehversuche im kontinuierlichen Schnitt an lamellarem Grauguß (GG 30) und weichgeglühtem Stahl (CK 45) durchgeführt. Es konnte eine Korrelation zwischen dem Freiflächenverschleiß, der Warmhärte und der Schichtkonstitution ermittelt werden, welche nicht nur bei TiC/TiB₂ – Schichten, sondern möglicherweise auch bei Hartstoffschichten aus anderen Systemen Bestand hat. Für z.B. eine mittlere Freiflächentemperatur von 700°C beim Zerspanen von GG 30 wurden bei TiC/TiB₂ – Schichten, welche im direkt abgeschiedenen Zustand eine röntgenamorphe Struktur bzw. einen 'niedrigen Kristallisationsgrad' besitzen, geringe Warmhärte- und hohe Freiflächenverschleißwerte ermittelt. Im Gegensatz hierzu lagen bei TiC/TiB₂ – Schichten mit einem 'hohen Kristallisationsgrad' im direkt abgeschiedenen Zustand die höchsten Warmhärte- und die geringsten Freiflächenverschleißwerte vor. Bei den nachträglich geblühten, zweiphasig kristallinen TiC/TiB₂ – Schichten ergaben hohe Warmhärte- und ebenfalls geringe Freiflächenverschleißwerte. Die Schichten aus dem eutektischen Bereich besaßen dabei die höchsten Härte- und die geringsten Verschleißwerte. Unterschiedliche Glühparameter bei der eu-

tektischen Kombination TiC/TiB₂ (50/50 mol%) deuteten auf ein Optimum (höchster Warmhärtewert und geringster Freiflächenverschleißwert) für eine nachträgliche Glühung bei 1100°C/2h hin. Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus den festkörperphysikalischen Verfahren ist eine definierte Grenzflächenmenge (bei einer TiC – und TiB₂ – Kristallitgröße von 100 nm) für dieses sehr gute Verhalten verantwortlich. Im Vergleich zu Drehuntersuchungen an kommerziellen, CVD – beschichteten Hartmetallwendeschneidplatten haben Parameterstudien gezeigt, daß die Vorzüge dieser optimierten, zweiphasig kristallinen TiC/TiB₂ (50/50 mol%) – Beschichtung eindeutig beim Schlichtdrehen von Grauguß liegen.

5) Ein Vergleich der Ergebnisse aus früheren Untersuchungen an kompakten TiC/TiB₂ – Materialien mit den Ergebnissen dieser Arbeit an TiC/TiB₂ – Schichten zeigt deutliche Parallelen auf. So bestehen beispielsweise bei kompakten TiC/TiB₂ – Materialien im Bereich der eutektischen Zusammensetzung ebenfalls optimale Werte für die Warmhärte und den Freiflächenverschleiß. Die bestehenden Kohärenzen zwischen TiC – und TiB₂ – Kristallflächen in kompakten TiC/TiB₂ – Materialien, welche der wahrscheinliche Schlüssel für das gute mechanische Verhalten dieser kompakten Werkstoffe sind, können die Verhältnisse in zweiphasig kristallinen TiC/TiB₂ – Schichten nahezu vollständig beschreiben. Damit hat sich einmal mehr erwiesen, daß eine Übertragbarkeit des in den letzten Jahrzehnten stark angewachsenen Wissens über kompakte Hartstoffe auf das doch relativ junge Gebiet der dünnen Hartstoffschichten durchaus gegeben ist. Dies könnte der Praxis die künftigen Entwicklungsarbeiten von neuen Schichtsystemen für diverse Anwendungen erleichtern.

b) Ausblick

Die Schichtcharakterisierung ist derzeit noch nicht vollständig entwickelt. Für die Bestimmung der Schichtzähigkeit wurden deshalb mit der Palmqvistmethode und der Hertz'schen Pressung Anleihen bei den gängigen Verfahren an kompakten Werkstoffen gemacht. Es stellte sich heraus, daß an dünnen TiC/TiB₂ – Hartstoffschichten mit Zugeigenspannungen diese Kriterien nur sehr bedingt anwendbar sind. Aus diesem Grunde (sowie apparativen Restriktionen der Warmhärteanlage) konnten bei Schichten wie z.B. den geglühten, zweiphasig kristallinen

TiC/TiB₂ – Schichten nur qualitative Aussagen bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen getroffen werden. Um genauere Kenntnisse über das Zähigkeitsverhalten von TiC/TiB₂ – Schichten gewinnen zu können, müßten deshalb für weitergehende Arbeiten andere Verfahren (wie z.B. Biegebruchuntersuchungen) herangezogen oder aber neuartige schichtspezifische Untersuchungsmethoden entwickelt werden.

Untersuchungen beim Zerspanen von CK 45 ergaben, daß aufgrund der höheren Temperaturen (im Vergleich zu GG 30) auf der Spanfläche durch die auftretenden Spanformen eine starke Diffusion von Bor in Fe auftritt, so daß ein ausreichender Schutz der TiC/TiB₂ – Beschichtung gegen Kolkverschleiß nicht mehr gewährleistet ist. Aus diesem Grunde wäre (unter technischen Aspekten gesehen) eine allseitige, zweilagige Beschichtung der Wendeschneidplatten mit kristallinem TiC/TiB₂ (zur Verringerung des Freiflächenverschleißes) und z.B. TiN (zwecks Reduzierung des Kolkverschleißes) für die CK 45 – Zerspanung sinnvoller. Inwieweit dies auch ökonomisch relevant erscheint, müßten weitergehende Untersuchungen zeigen.

Eine Erweiterung des Einsatzgebietes für kristalline TiC/TiB₂ – Schichten (wie z.B. für den unterbrochenen Schnitt oder das Schruppdrehen von Grauguß) läßt sich möglicherweise realisieren, wenn es gelingt, die Diffusionsvorgänge an der Grenzfläche Schicht/Substrat zu unterbinden. In diesem Fall wäre mit den zweiphasig kristallinen TiC/TiB₂ – Schichten noch eine weitere Verschleißminderung bei dem ohnehin schon sehr guten Verschleißverhalten (beim Schlichtdrehen von Grauguß) denkbar. Es bieten sich hierfür die folgende Konzepte an:

- In Anlehnung an Untersuchungen in /64/, wo sehr hohe Biasspannungen (bis 1500 V durch veränderte Substrattellergeometrien) im System Ti–Si–C zu kristallinen, einphasig metastabilen Schichtstrukturen führen, könnte möglicherweise auch im System Ti–B–C auf diese Weise der Kristallisationsgrad erhöht werden. Da es sich bei TiC–TiB₂ um ein System mit 2 metallischen Hartstoffen handelt, welche leichter kristallisieren als beispielsweise ein metallischer und ein kovalenter Hartstoff (TiC–SiC), wäre bei diesen hohen Biasspannung eine zweiphasige TiC/TiB₂ – Schichtstruktur im thermodynamischen Gleichgewicht durchaus denkbar. Inwieweit allerdings die zwangsweise erhöhte Substrattemperatur durch den stärkeren Ionenbeschuß (bei Biasspannungen über 1000 V) zu Diffusionszonen an der Grenzfläche führt, bleibt offen.

- Die Heißsputtertechnik könnte dahingehend verbessert werden, daß zum einen eine wirksame Diffusionsbarriere in Form einer Zwischenschicht zwischen Substrat und TiC/TiB₂ – Schicht eingebracht wird und zum anderen die Abscheiderraten bei den Temperaturen (um ca. 1000°C) deutlich erhöht werden, so daß die Bor – Diffusion ins Substrat unterbunden werden kann. Das Heißsputterverfahren hat im Vergleich zur direkten Beschichtung oder der Beschichtung mit nachträglicher Wärmebehandlung den entscheidenden Vorteil, daß kristalline TiC/TiB₂ – Schichten sich mit dem nichtreaktiven Magnetronkathodenzerstäuben in einem Einschrittverfahren wesentlich kostengünstiger herstellen lassen würden.
- Eine weitere Möglichkeit bestünde darin, den Sputterprozeß teilreaktiv oder reaktiv durchzuführen. Dem stehen allerdings Berichte aus der Literatur entgegen (siehe Kapitel 2.2), wonach nur ein metastabiles Kristallstadium erreicht werden kann. Gegebenenfalls müßte hier der Weg einer Beschichtung mit gekoppelter Substratbeheizung eingeschlagen werden.
- Denkbar wären ferner auch andere PVD – Verfahren wie z.B. das Lichtbogenverdampfen (mit eventueller Substratbeheizung) zur Herstellung der kristallinen TiC/TiB₂ – Schichten im thermodynamischen Gleichgewicht.
- Jüngste Forschungsergebnisse in /182/ berichten über eine erfolgreiche Kristallisation von SiC – Schichten durch eine gezielte Nd/YAG – Laserbehandlung, ohne daß Diffusionserscheinungen an der Grenzfläche zum Substrat hin aufgetreten sind. Die Schichten wurden im PVD – Verfahren amorph abgeschieden. Hier bietet sich ein interessantes Konzept an, um amorphe TiC/TiB₂ – Schichten in den zweiphasig kristallinen Zustand zu überführen. Dabei müßte es gelingen, die Laserenergie in diesen Experimenten so zu steuern, daß einerseits die thermische Energie in der Schichttiefe vollständig ausreicht, um TiC – und TiB₂ – Kristallite zu erzeugen und andererseits die kritische Temperatur von 1000°C an der Grenzfläche zum Substrat (ab dieser Temperatur beginnt nämlich die merkliche CoWB – Reaktionsschichtbildung) nicht überschritten wird.

7. Literatur

- /1/ Holleck, H. Zeitschrift Werkstofftechnik,
17 (1986), S. 334 – 341
- /2/ Kienel, G.; Meyer, B.;
Münz, W.D. Vakuun Technik,
8 (1981), S. 236 – 246
- /3/ König, U.; Dreyer, K.;
Reiter, N.; Kolaska, J. Techn. Mitt. Krupp, Forsch. – Ber.,
Band 39 (1981) H.1
- /4/ Ertürk, E. VDI – Zeitschrift,
Band 129 (1987) Nr. 1/2; S. 89 – 94
- /5/ Freller, H. 5. Int. Conf. Surf. Tech., 1989, Berlin,
C. Hanser Verl., München, 1989
S. 133 – 141
- /6/ Rie, K. – T.; Lampe, T.;
Strämke, S. Zeitschrift Werkstofftechnik,
17 (1986), S. 109 – 114
- /7/ König, U.;
Berg, van den H. 12. Int. Plansee Sem., Reutte/Tirol,
1989; Proceedings, Vol. 3, S. 13 – 15
- /8/ Hintermann, H.E.;
Boving, H. Die Technik,
33 (1978), S. 387 – 393
- /9/ Vogel, J. in: Kontakt + Stud., Expert – Verl.;
1985, Band 188, S. 173 – 199
- /10/ Holleck, H. J. Vac. Sci. Technol. A,
4 (6) Nov./ Dec. 1986, S. 2661 – 2669
- /11/ Holleck, H. Zeitschrift Metall,
43 (1989) 7, S. 614 ff.

- /12/ Kieffer, R.;
Benesovsky, F. Hartstoffe
Springer Verlag, Wien, 1963
- /13/ Holleck, H. 1. Europ. East – West Symposium on
Mat. and Processes, MatTech 1990,
Helsinki, June 1990;
Proceedings, in press
- /14/ Hume – Rothery, W. The Structure of Metals and Alloys,
Inst. of Metals Monograph,
London, 1936, S. 52 ff.
- /15/ Holleck, H. Binäre und ternäre Carbid– und Ni–
tridsysteme der Übergangsmetalle;
Gebr. Bornträger Verlag, Berlin, 1984
- /16/ Holleck, H. Chemiker – Zeitung,
106. Jahrgang (1982), Nr. 5,
S. 213 – 224
- /17/ Fenske, G. R.;
Kaufherr, N. Thin Solid Films,
153 (1987), S. 159 – 168
- /18/ Bolens, S.; Veltrop, H. Surface and Coatings Technology,
33 (1987), S. 63 – 71
- /19/ Reiter, N. 2. Int. Tagung PVD' 86, Darmstadt,
Proceedings, S. 29 – 51
- /20/ König, U. Tribologie – Dokumentation, Band 9,
Springer Verlag, Berlin, 1985
- /21/ Knotek, O.; Atzor, M.
Barimani, A. 1. Int. Conf. on Plasma Surface Eng.,
1988, Garmisch – Partenkirchen,
Proceedings, S. 643 – 647

- /22/ Nimmagadda, R.;
Bunshah, R. F. Thin Solid Films,
45 (1977), S. 447 ff.
- /23/ Knotek, O.; Barimani, A. Thin Solid Films,
174 (1989), S. 51 – 56
- /24/ Steinmann, P. A.;
Hintermann, H. E. J. Vac. Science Technology A,
3 (6), Nov./ Dec. 1985, S. 2394 – 2400
- /25/ Tobioka, M.; Nomura, T.;
Yamagata, K. 12. Int. Plansee Sem., Reutte/ Tirol,
1989, Proceedings, Vol. 3, S. 27 – 36
- /26/ Randhawa, H.;
Gabriel, H. M. 1. Int. Conf. Plasma Surf. Eng.,
1988, Garmisch – Partenkirchen,
Proceedings, S. 547 – 552
- /27/ Jindal, P. C.;
Quinto, D. T. 12. Int. Plansee Sem., Reutte/ Tirol,
1989, Proceedings, Vol. 3, S. 391 ff.
- /28/ Archer, N. J. Thin Solid Films,
80 (1981), S. 221 ff.
- /29/ Knotek, O.; Bosch, W. Met. Pow. Rep.,
Vol. 39 (1984), S. 406 ff.
- /30/ Erhart, H.; Bastian, S.;
Petersen, H. 1. Int. Conf. Plasma Surf. Eng.,
1988, Garmisch – Partenkirchen,
Proceedings, S. 603 – 607
- /31/ Schintlmeister, W.;
Pacher, O. Planseeberichte für Pulvermet.,
Band 23 (1975), S. 260 – 274
- /32/ Oldewurtel, A. 5. Int. Conf. Surf. Tech., 1989, Berlin,
Carl Hanser Verlag, München, 1989,
S. 105 – 114

- /33/ Fella, R.; Holleck, H.; Surf. and Coatings Techn.,
36 (1988), S. 257 ff.
- /34/ Schintlmeister, W.; Wear,
Wallgram, W. 100 (1984), S. 153 ff.
- /35/ Quinto, D. T. 1. Int. Conf. Plasma Surf. Eng.,
1988, Garmisch – Partenkirchen,
Proceedings, S. 191 – 198
- /36/ Nagarajan, G.; in George, N. T. (Ed.):
Sadananda, K. Powder Metallurgy Products,
Pow. Met. Ass. of India,
(1984), S. 21 ff.
- /37/ Bryant, W. A.; 12. Int. Plansee Sem., Reutte/ Tirol,
Battaglia, F. B. 1989, Proceedings, Vol. 3, S. 187 ff.
- /38/ Schulz, H. Dissertation 1987,
Universität Karlsruhe
- /39/ Holleck, H.; Schulz, H. Surf. and Coatings Techn.,
36 (1988), S. 707 ff.
- /40/ Holleck, H.; Lahres, M.; Surface and Coatings Technology,
Woll, P. 41 (1990), S. 179 – 190
- /41/ Holleck, H. Surface and Coatings Techn.,
36 (1988), S. 151 ff.
- /42/ Jehn, H. A.; Hofmann, J. Vac. Science Techn. A,
S.; Rückborn, V.E. 4 (6), 1986, S. 2701 ff.
- /43/ Knotek, O.; Atzor, M.; 12. Int. Plansee Sem. Reutte/ Tirol,
Jungblut, F. 1989, Proceedings, Vol. 3,
S. 49 – 62

- /44/ Holleck, H. 12. Int. Plansee Sem., Reutte/Tirol, 1989; Proceedings, Vol. 3, S. 1 – 12
- /45/ Gu, Z.; Jiang, C. 1. Int. Conf. Plasma Surf. Eng., 1988, Garmisch – Partenkirchen, Proceedings, S. 535 ff.
- /46/ Knotek, O.; Atzor, M. 1. Int. Conf. Plasma Surf. Eng., 1988, Garmisch – Partenkirchen, Proceedings, S. 579 ff.
- /47/ Hakansson, G.; Sundgren, J. – E. Thin Solid Films, 153 (1987), S. 55 – 65
- /48/ Jehn, H.; Hofmann, S. Thin Solid Films, 153 (1987), S. 45 – 53
- /49/ Leyendecker, T. Dissertation 1985, Rheinisch Westfälisch Technische Hochschule Aachen
- /50/ Holleck, H. Deutsches Patent, P 3811907.2 (1989)
- /51/ Hahn, B. H.; Jun, J. H. 1. Int. Conf. Plasma Surf. Eng., 1988, Garmisch – Partenkirchen, Proceedings, S. 541 ff.
- /52/ Ertürk, E.; Heuvel, H. 5. Int. Conf. Surf. Tech., 1989, Berlin, Carl Hanser Verlag, München, 1989, S. 77 – 84
- /53/ Jehn, H.; Hofmann, S.; Münz, W. – D. Metall, 7 (1988), S. 658 ff.

- /54/ Münz, W. – D. J. Vac. Science Techn. A,
4 (6), 1986, S. 2717 – 2725
- /55/ Lahres, M.; Holleck, H. 5. Int. Conf. Surf. Tech., 1989, Berlin,
Carl Hanser Verlag, München, 1989,
S. 187 ff.
- /56/ Barimani, A. Dissertation 1989,
Rheinisch Westfälisch Technische
Hochschule Aachen
- /57/ Qiu, X.; Gyarmati, E. Thin Solid Films,
151 (1987), S. 223 – 233
- /58/ Fella, R., Holleck, H. 2. Int. Conf. on Plasma Surf. Eng.,
1990, Garmisch – Partenkirchen,
Proceedings, in press
- /59/ Hilz, G. Dissertation 1992 (in Vorbereitung),
Universität Karlsruhe
- /60/ Reiter, N.;
Kolaska, H. 11. Int. Plansee Sem., Reutte/Tirol,
1985, Proceedings, Vol. 2,
S. 335 – 376
- /61/ Buljan, S. T.; Sarin, V. 2. Int. Conf. Science Hard Materials,
Rhodos, 1984, Proc., S. 873 – 882
- /62/ Holleck, H.; Kühl, Ch. 11. Int. Plansee Sem., Reutte/Tirol,
1985, Proceedings, Vol. 1, S. 913 ff.
- /63/ Holleck, H. 17. Int. Conf. Metal. Coatings and
8. Int. Conf. Thin Solid Films,
San Diego, Kalifornien, 1990;
Proceedings, Vol. 1, S. 245 – 258

- /64/ Fella, R. Dissertation 1992 (in Vorbereitung),
Universität Karlsruhe,
- /65/ – Richtwerte für das Drehen von Eisen-
werkstoffen,
Tabellenbuch, Krupp Widia, Essen
Nr. 0000 0503 10W 388
- /66/ Schedler, W. Österreichisches Patent, 1958,
Nr. 199886
- /67/ Holleck, H.; Leiste, H.;
Schneider, W. Int. Journal of Refractory and
Hard Materials,
6 (1987), S. 149 ff.
- /68/ Ordan'yan, S.S.;
Unrod, V.I.,
Avgustinik, A.I. Soviet Powder Metallurgy and Metal
Ceramics,
Vol. 14, Nr. 7 (1975), S. 729 – 731
- /69/ Holleck, H. 8. Int. Conf. Solid Comp. of Trans.
Elements, Wien, 1985,
Extended Abstracts, Nr. 07
- /70/ Spivak, I.I.; Klimenko,
V.V.; Andrievskii, R.A. Soviet Powder Metall. and Met. Cer.,
Vol. 13, Nr. 7 (1974), S. 617 ff.
- /71/ de Mestral, F.;
Thevenot, F. 12. Int. Plansee Sem., Reutte/Tirol,
1989, Proceedings, Vol. 2, S.557 – 575
- /72/ Tkachenko, Yu. G.;
Ordan'yan, S.S. Neorgan. Mat.,
1979, Vol. 15, Nr. 1, S. 549 – 553
- /73/ Tkachenko, Yu. G.;
Ordan'yan, S.S.;
Yurchenko, D.Z.;
Yulyugin, V.K. Soviet Powder Metallurgy and Metal
Ceramics, 1983,
Vol. 22, Nr. 1 (241), S. 137 – 141

- /74/ Tkachenko, Yu. G.;
Ordan'yan, S.S.;
Yulyugin V.K.;
Yurchenko, D.S.; Unrod, V. Journal of the Less – Common Met.,
67 (1979), S. 437 – 441
- /75/ Kumashiro, Y.; Itoh, A. Journal of Mat. Science,
12 (1977), S. 595 – 601
- /76/ Kohlstedt, D.L. Journal of Mat. Science,
8 (1973), S. 777 – 786
- /77/ Das, G.; Mazdiyasi,
K.S.; Lipsitt, H.A. Journal of the American Cer. Soc.,
65 (2), 1982, S. 104 – 110
- /78/ Enomoto, Y; Umeda, K.;
Mizuhara, K.; Shobu, K.
Watanabe, T.; Tsuya, Y. Inst. of Mechanical Engineers,
1985, 5. Vol. 2, S. 615 – 619
- /79/ Leiste H. Persönliche Mitteilung, 1990,
Kernforsch. Karlsruhe
- /80/ Holleck, H.; Leiste, H.;
Schneider, W. 6. CIMTEC, Mailand, 1986,
Proceedings, Part C, S. 2609 ff.
- /81/ Nold, E.; Holleck, H.;
Leiste, H. Zeitschrift für Analytische Chemie,
333 (1989), S. 492 – 497
- /82/ Hamminger,R.; Grathwohl,
G.; Thümmler, F. Journal of Materials Science,
18 (1983), S. 353 – 364
- /83/ Hamminger,R.; Grathwohl,
G.; Thümmler, F. Journal of Materials Science,
18 (1983), S. 3254 – 3160
- /84/ Hilz, G.; Leiste, H.;
Holleck, H. DGM – Hauptversammlung, 1989,
Karlsruhe, Kurzfassung der Vorträge
S. 282

- /85/ Florjancic, M.; Mader, W.; Rühle, M.; Turwitt, M. Int. Conf. on Structure and Properties of Internal Interfaces, Irsee, 1984, in: Journal de Physique, 46 (1985), C4, S. 129 ff.
- /86/ Morozumi, S.; Kikuchi, M. Journal of Mat. Science, 16 (1981), S. 2137 – 2144
- /87/ Mader, W. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 21 (1990), S. 139 – 141
- /88/ Aivazov, M.I.; Domashiev, I.A. Neorgan. Mat., Vol. 7, No. 9, 1971, S. 1554 – 1556
- /89/ Cantarel, J.Y.; Pastor, H.; Meyer, R. 8. Int. Plansee Sem., Reutte/Tirol, 1974, Vorabdrucke, Vol. 2, Nr. 39
- /90/ Aivazov, M.; Stenashkina, T.A. Neorgan. Mat., Vol. 11, No. 5, 1975, S. 1044 ff.
- /91/ Peytavy, J.-L.; Lebugle, A. High Temperatures – High Pressures, 1978, Vol. 10, S. 341 – 345
- /92/ Peytavy, J.-L.; Lebugle, A. Wear, 52 (1), 1979, S. 89 – 94
- /93/ Li Shizhi; Shi Yulong 1. Int. Conf. Plasma Surf. Eng., 1988, Garmisch – Partenkirchen, Proceedings, Vol. 1, S. 155 – 162
- /94/ Karner, H.; Laimer, J.; Störi, H. 12. Int. Plansee Sem., Reutte/Tirol, 1989, Proceedings, Vol. 3, S. 495 ff.

- /95/ Roth, D.; Erler, H.-J. 1. Int. Conf. Plasma Surf. Eng.;
1988, Garmisch – Partenkirchen,
Vol. 2, S. 869 – 875
- /96/ Mitterer, C.;
Rödhammer, P. Journal of Vac. Sci. Technol. A,
Vol. 7, No. 4, 1989, S. 2646 – 2651
- /97/ Mitterer, C.; Rauter, M.;
Rödhammer, P. 12. Int. Plansee Sem., Reutte/Tirol,
1989, Proceedings, Vol. 3, S. 411 ff.
- /98/ Rödhammer, P. 5. Int. Conf. Surf. Tech., 1989, Berlin,
Carl Hanser Verlag, München, 1989,
S. 115 ff.
- /99/ Jacobson, B.E. Thin Solid Films,
63 (1979), S. 333 – 339
- /100/ Jamal, T.;
Nimmagadda, R.;
Bunshah, R. F. Thin Solid Films,
73 (1980), S. 245 – 254
- /101/ Holleck, H. Deutsches Patent, 1988,
Nr. DE 3512986 C2
- /102/ Lange, D. Dissertation 1985,
Universität Karlsruhe
- /103/ Kleykamp, H. Beitr. Elektronenmikroskop. Direkt-
abb. Oberfl.,
22 (1989), S. 133 – 138
- /104/ Yamamoto, T. US – Patent 1980, Nr. 4239536
- /105/ Hoffman, R.W. in: C.H.S. Dupuy, A. Cachard (ed.);
Plenum Press, New York – London,
1977, S. 273 – 353

- /106/ Palmqvist, S. Arch. Eisenhüttenwesen,
33 (1962), S. 1 – 6
- /107/ Warren, R. Acta Metallurgica,
26 (1978), S. 1759 – 1769
- /108/ Fabry, F.J. Dissertation 1984,
Rheinisch Westfälisch Technische
Hochschule Aachen
- /109/ Hintermann, H.E. in: Kontakt + Studium,
Expert – Verlag, 1985,
Band 188, S. 51 – 81
- /110/ Glocker, R. Materialprüfung mit Röntgen-
strahlen,
5. Auflage, 1971,
Springer Verlag, Berlin
- /111/ Neff, H. Grundlagen und Anwendung der
Röntgenfeinstruktur – Analyse,
2. Auflage, 1962, Oldenburg Verlag,
München
- /112/ Bosch, W. Forschungsberichte VDI,
Reihe 5: Grund – und Werkstoffe,
Nr. 106; VDI – Verlag, 1984
- /113/ Chollet, L.; Perry, A.J. Thin Solid Films,
123 (1985), S. 223 – 234
- /114/ Thornton, J.A.;
Hoffman, R.W. Journal Vacuum Science Tech. A3,
(1977), S. 303 – 307

- /115/ Ertürk, E.; Heuvel, H.J. 14. Int. Conf. Metal. Coatings,
San Diego, California, 1987,
in: Thin Solid Films,
153 (1987), S. 135 ff.
- /116/ Hibbs, M. K.;
Sundgren, J. E. Acta Metallurgica,
Vol. 33, Nr. 5 (1985),
S. 797 – 803
- /117/ – DIN 50133,
Feb. 1985
- /118/ Jehn, H.A.; Kopacz, U. 11. Int. Plansee Sem.,
Reutte/Tirol, 1985,
Proceedings, Vol.1, S. 737 – 755
- /119/ Dubiel, D. Praktische Metallographie,
Band 19, 1988, S. 93 – 102
- /120/ Mehrotra, P.K.;
Quinto, D.T. High Temperatures – High Pressures,
1986, Vol. 18, S. 199 – 210
- /121/ Mehrotra, P.K.;
Quinto, D.T. Journal Vac. Sci. Technol. A3,
1985, S. 2401 – 2405
- /122/ Shimada, M. Journal Soc. Mater. Sci.
Japan. Zairyo., Tokyo;
31 (1982) 349, S. 967 – 972
- /123/ Westbrook, J. H. Rev. Hautes Temper. et Refract.,
3 (1966), S. 47 – 57
- /124/ Preikschat, H. Dissertation 1984,
Universität Karlsruhe

- /125/ Lawn, B.; Wilshaw, R. Journal of Mat. Sci.,
10 (1975), S. 1049 – 1081
- /126/ – Informationsdruck Nr. I 18,
Deutsches Kupferinstitut
- /127/ Domke, W. Werkstoffkunde und Werkstoff-
prüfung,
10. Auflage, 1987,
Cornelsen Verlag, Düsseldorf
- /128/ Dearnley, P.A.; Metals Technology,
Trent, E. M. Vol. 9, Feb. 1982, S. 60 – 75
- /129/ Müller, M. Zerspankraft, Werkzeugbeanspru-
chung und Verschleiß beim Fräsen.
mit Hartmetall,
Springer Verlag, Berlin, 1982
- /130/ Ludwig, H. R. Dissertation 1989,
Universität Karlsruhe
- /131/ Jonsson, H. Werkstatt und Betrieb,
116 (1983), S. 491 ff.
- /132/ Vieregge, G. Zerspanung der Eisenwerkstoffe,
Verlag Stahleisen,
Düsseldorf, 1970
- /133/ Ehmer, H. – J. Dissertation 1970,
Rheinisch Westfälisch Technische
Hochschule Aachen
- /134/ Beyer, H. Dissertation 1972,
Technische Universität Berlin

- /146/ Habig, K. – H. J. Vac. Sci. Technol. A,
4 (6), Nov./Dec. 1986,
S. 2832 – 2843
- /147/ Zum Gahr, K. – H. Abrasiver Verschleiß metallischer
Werkstoffe,
Fortschr. – Bericht, Reihe 5,
Nr. 57, 1981, VDI – Verlag,
Düsseldorf
- /148/ Habig, K. – H. Verschleiß und Härte von Werkstoffen
Carl Hanser Verlag, München, Wien,
1980
- /149/ Zeman, K. P.;
Coffin, L. F. Tribology of Ceramics,
Vol. 1, 1987, S. 182 ff.
presented at: Annual Meeting of
ASLE, Cincinnati, Ohio, 1960
- /150/ Steijn, R. P. Tribology of Ceramics,
Vol. 1, 1987, S. 54 ff.
presented at: Conf. of ASME/ ASLE,
Atlantic City, New Jersey,
Oct. 1968
- /151/ Gardos, M. N. Tribology Transactions,
Park Ridge,
31 (1988) H4, S. 427 – 436
- /152/ Mordike, B. L. Wear,
3 (1960), S. 374 – 387
- /153/ Habig, K. – H.;
Evers, W. Zeitschrift Werkstofftechnik,
11 (1980), S. 182 – 190

- /154/ Kunz, H. in: Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen, (Hrg.: K. – H. Zum Gahr); 1986, S. 221 ff., DGM – Verlag, Oberursel
- /155/ Knotek, O.; Breidenbach, R.; Jungblut, F.; Löffler, F. 17. Int. Conf. on Met. Coatings and 8. Int. Conf. on Thin Films, San Diego, California, 1990, Proceedings, Vol. 1, S. 107 – 115
- /156/ Holleck, H.; Lahres, M. 2. Int. Conf. on Plasma Surf. Eng.; Garmisch – Partenkirchen, 1990, Proceedings, in press
- /157/ Krause, H.; Jühe, H. H. Härtereie – Technische Mitteilungen, 32 (1977) 6, S. 302 ff.
- /158/ Eigenmann, B.; Scholtes, B.; Macherauch, E. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 20 (1989), S. 314 – 325, 356 – 368
- /159/ Eigenmann, B. Härtereie – Technische Mitteilungen, 43 (1988) 4, S. 208 – 211
- /160/ Kämpfe, B.; Wieghardt, G. Neue Hütte, 25 (1980) 7, S. 263 ff.
- /161/ Chollet, L.; Boving, H. J. Materials for Energy Systems, Vol. 6, No. 4, 1985, S. 293 – 299
- /162/ Perry, A. J.; Jagner, M. Surface and Coatings Technology, Vol. 39/40, (1989), S. 387 ff.

- /163/ Chollet, L. in: Hartstoffschichten zur Verschleißminderung (Hrg.: H. Fischmeister; H. Jehn), 1987, S. 247 – 265, DGM – Verlag, Oberursel
- /164/ Elsing, R.; Knotek, O.; Balting, U. 17. Int. Conf. on Met. Coatings and 8. Int. Conf. on Thin Solid Films, San Diego, California, 1990, Proceedings, Vol. 1, S. 416 – 425
- /165/ Childs, T. H. C.; Maekawa, K. Wear, 139 (1990), S. 235 – 250
- /166/ Hong Xiao Wear, 139 (1990), S. 439 – 451
- /167/ Hibbs, M. K.; Sundgren, J.E.; Jacobson, B.E. Thin Solid Films, 107 (1983), S. 149 – 157
- /168/ Hilz, G.; Holleck, H. 2. Int. Conf. on Plasma Surf. Eng., Garmisch – Partenkirchen, 1990, Proceedings, in press
- /169/ Rickerby, D. S. Surface and Coatings Technology, 39/40, (1989), S. 397 – 408
- /170/ Shikama, T.; Sakai, Y. Thin Solid Films, 156 (1988), S. 287 – 293
- /171/ Pierson, H. O.; Mullendore, A. W. Thin Solid Films, 72 (1980), S. 511 – 516
- /172/ Pierson, H. O. Thin Solid Films, 95 (1982), S. 99 – 104

- /173/ Sundgren, J. E.;
Johansson, B.O. Thin Solid Films,
105 (1983), S. 367 – 384
- /174/ Lenz, E. Maschinenmarkt Würzburg,
28 (1963), S. 30 – 45
- /175/ Bartsch, S. Dissertation 1988,
Universität Hannover
- /176/ Rohde, S.L.; Petrov, I.;
Sproul, W.D.;
Barnett, S.A. 17. Int. Conf. Met. Coatings and 8.
Int. Conf. Thin Films,
San Diego, California, 1990,
Proceedings, Vol. 2, S. 117 – 126
- /177/ Sundgren, J. E.;
Jacobson, B.E.;
Hibbs, M.K. Zeitschrift Metallkunde,
Bd. 75 (1984) H. 11, S. 855 ff.
- /178/ Scholz, B. Dissertation 1974,
Universität Karlsruhe
- /179/ Bull, S.J.;
Rickerby, D. S. 17. Int. Conf. on Met. Coatings
and 8. Int. Conf. on Thin Films,
San Diego, California, 1990,
Proceedings, Vol. 1, S. 732 – 744
- /180/ Memarian, H.; Budhani,
R.C.; Karim, A.A.;
Doerr, H.J.; Bunshah, R. Journal of Vacuum Science Tech.,
A3 (6), Nov/ Dec, 1985,
S. 2434 – 2438
- /181/ Budhani, R. C.; Doerr,
H.J.; Memarian, H. Thin Solid Films,
118 (1984), S. 293 ff.
- /182/ Knotek, O.; Loeffler, F. 2. Int. Conf. on Plasma Surf. Eng.,
Garmisch – Partenkirchen, 1990,
Proceedings, in press