



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5686

**Herstellung, Aufbau,
Eigenschaften und
Verschleißverhalten von
magnetrongesputterten
Viellagenschichten aus
metallischen und
kovalenten Hartstoffen**

V. Schier

Institut für Materialforschung

Dezember 1995

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5686

**Herstellung, Aufbau, Eigenschaften und Verschleiß-
verhalten von magnetrongesputterten Viellagenschichten
aus metallischen und kovalenten Hartstoffen**

Veit Schier

Institut für Materialforschung

**Von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1995**

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Mittels Magnetronspütern wurden neuartige Viellagenschichten, bestehend aus metallischen und kovalenten Hartstoffen, hergestellt. Die Schichten wurden bezüglich Aufbau, Eigenschaften und Anwendungsverhalten untersucht. Dabei stand zunächst die Charakterisierung der verwendeten Lagenmaterialien im Vordergrund. Um Zusammenhänge zwischen Aufbau, Eigenschaften und Anwendungsverhalten von Viellagenschichten deuten zu können, wurden unterschiedliche Viellagenschichten realisiert:

- mehrlagige Schichten mit maximal 7 Lagen aus metallischen Hartstoffmaterialien,
- 100-lagige Schichten aus metallischen und kovalenten Hartstoffmaterialien,
- TiN-TiC-Viellagenschichten mit Variation der Lagenzahl zwischen 10 und 1000,
- 150-lagige Viellagenschichten, basierend auf TiN-TiC-Schichten, mit dünnen Zwischenlagen (< 10 nm) aus kovalenten Hartstoffen (BN, B₄C, AlN, SiC, a:C, Si₃N₄, SiAlON).

Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß die sowohl reaktiv als auch nichtreaktiv hergestellten einlagigen metastabilen Ti(B,N)-, Ti(B,C)- und Ti(B,C,N)-Schichten trotz unstöchiometrischer Zusammensetzungen kristalline einphasige Gefüge aufweisen. Diese Schichten zeigen hervorragende mechanische Eigenschaften (z.B. Härten bis ≈ 6000 HV_{0,05}), die sowohl auf Verspannungen im Gitteraufbau als auch auf atomare Bindungszustände zurückzuführen sind, die denen in c:BN und B₄C ähnlich sind. Das gute tribologische Verhalten bei Stift-Scheibe-Versuchen gegen 100Cr6- und Al₂O₃-Kugeln ist auf die sehr hohen Härten dieser Schichten zurückzuführen.

Bei den mehrlagigen Schichten mit geringer Zahl an Lagen aus metallischen Hartstoffen werden vor allem gute Ergebnisse im Anwendungsverhalten beim Zerspanen von Stahl Ck45 erreicht. Dies ist auf die gegenüber einlagigen Hartstoffschichten deutlich verbesserten mechanischen Eigenschaften (Härte, Zähigkeit) zurückzuführen, die aus dem Einbau sehr harter Lagenmaterialien und der damit verbundenen Abstützung der weniger harten Lagen in der Gesamtschicht resultieren.

Bei Viellagenschichten aus kovalenten und metallischen Hartstoffen wird ein Zusammenhang zwischen den mechanischen und den tribologischen Eigenschaften festgestellt. Hohe Schichthärte sowie Schichtzähigkeit, bedingt durch die hohe Anzahl an Grenzflächen, wirken sich in den Stift-Scheibe-Versuchen verschleißmindernd gegenüber einlagigen Schichten aus.

An TiN-TiC-Viellagenschichten werden gegenüber einlagigen TiN-Schichten höhere Härten und deutlich verbessertes Verhalten beim Zerspanen von Stahl Ck45 beobachtet. Dies ist vor allem auf den hohen Grenzflächenanteil in den Viellagenschichten zurückzuführen. Bei den Stift-Scheibe-Versuchen werden niedrige Reibungskoeffizienten ($\approx 0,2$) gegen 100Cr6 und Al_2O_3 gemessen. Diese im Vergleich zu entsprechenden Reibungskoeffizienten von TiN- und TiC-Schichten günstigen Werte werden durch einen sauerstoffhaltigen Ti(N,C)-Film auf den Reibflächen der Kugeln verursacht, der durch Materialübertrag von Schichtpartikeln auf die Kugel zu Beginn der Tests gebildet wird. Dies bedingt eine Verschleißminderung gegenüber einlagigen TiN- und TiC-Schichten. Durch die Einbindung kovalenter Hartstoffe in das aus den metallischen Hartstoffen TiN und TiC bestehende Viellagensystem sind gegenüber TiN-TiC-Schichten Verbesserungen bei den mechanischen Eigenschaften und dem Anwendungsverhalten beim Zerspanen von Stahl realisierbar. Dabei sind Zusammenhänge zwischen der mittels TEM und AES untersuchten Konstitution der inneren Grenzflächen in Abhängigkeit der Lagenmaterialien und dem Verschleißverhalten beim Zerspanen von Stahl zu erkennen: Schichten mit geringer Durchmischung der Phasengrenzen der kovalenten mit den metallischen Hartstoffen zeigen geringere Standzeiten, während bei Schichten mit hoher Durchmischung der Phasengrenzen des kovalenten Hartstoffes die höchsten Standzeiten beobachtet werden.

Abstract

STRUCTURE, PROPERTIES AND WEAR BEHAVIOUR OF MULTILAYER COATINGS CONSISTING OF METALLIC AND COVALENT HARD MATERIALS, PREPARED BY MAGNETRON SPUTTERING

Novel multilayer coatings with metallic and covalent layer materials were prepared by magnetron sputtering and characterised concerning structure, properties and application behaviour. At first single layer coatings were deposited for the determination of the material properties. To evaluate relations between structure and properties of the multilayer coatings, different multilayer concepts were realised:

- coatings consisting of at most 7 layers of metallic hard materials,
- 100-layer coatings consisting of metallic and covalent hard materials,
- TiN-TiC multilayer coatings with different numbers of layers (between 10 and 1000),
- 150-layer coatings, based on TiN-TiC multilayers, with thin ($<10\text{nm}$) intermediate layers consisting of covalent hard materials (BN, B_4C , AlN, SiC, a:C, Si_3N_4 , SiAlON).

X-rays and electron microscopic analysis indicate in spite of nonstoichiometric compositions single phase crystalline structures for nonreactively and reactively sputtered metastable single layer Ti(B,C)-, Ti(B,N)- and Ti(B,C,N)-coatings. These single layer coatings show excellent mechanical properties (e.g. hardness values up to 6000 HV0,05), caused by lattice stresses as well as by atomic bonding conditions similar to those in c:BN and B₄C. The good tribological properties shown in pin-on-disk-tests can be attributed to the very high hardness of the coatings.

The coatings consisting of at most 7 layers of metallic hard materials show good results mainly for the cutting of steel Ck45, due to the improved mechanical properties (e.g. hardness, toughness) of the multilayers compared to the single layer coatings. This improvement is caused by inserting the hard layer materials and the coherent reinforcement of the coatings.

For the multilayer coatings consisting of metallic and covalent hard materials a relation between the mechanical and tribological properties can be determined. High hardness and toughness (caused by the high amount of interfaces) cause better wear behaviour in pin-on-disk-tests for the multilayers than for the single layer coatings.

TiN-TiC multilayer coatings show higher hardness values and better cutting behaviour against steel Ck45 than single layer TiN coatings. The main reason for these improvements is the very high amount of interfaces in the multilayer coatings. Pin-on-disk-tests against 100Cr6- and Al₂O₃-balls show low sliding friction coefficients ($\approx 0,2$) and better wear behaviour compared to single layer TiN- or TiC-coatings. These effects are due to oxygen-containing Ti(C,N)-films, which are formed by material transfer on the friction surfaces of the balls at the beginning of the wear tests.

Compared to TiN-TiC multilayer coatings improvements in the mechanical properties and the application behaviour for cutting of steel Ck45 are possible by embedding covalent hard materials into the system of TiN-TiC multilayer coatings. For these multilayer coatings containing covalent hard materials, relations can be determined between the constitution of the interfaces (investigated by TEM and AES), depending on the layer materials, and the application behaviour for cutting of steel Ck45: Multilayer coatings with a minor phase mixing zone at the phase boundaries of the covalent with the metallic layer materials show smaller cutting tool life times, while coatings with strong phase mixing zones at the phase boundaries of the covalent hard materials show the highest tool life times.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Literaturübersicht	3
2.1	Anwendungsgebiete von Beschichtungen	3
2.2	Grundbegriffe der Tribologie	4
2.3	Beschichtungsverfahren	7
2.4	Schichtmaterialien	10
2.5	Schichtkonzeptionen	17
2.6	Einfluß der Sputterprozeßparameter auf den Schichtaufbau	20
3.	Experimentelles	23
3.1	Schichtherstellung	23
3.1.1	Beschichtungsanlagen	23
3.1.2	Targets	24
3.1.3	Substratvorbereitung	25
3.1.4	Prozeßparameter	25
3.2	Untersuchungen zu Schichtaufbau und -zusammensetzung	26
3.2.1	Röntgendiffraktometrie (XRD)	26
3.2.2	Mikrosondenuntersuchungen (EMPA)	27
3.2.3	Augerelektronenspektroskopie (AES)	27
3.2.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)	27
3.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	28
3.2.6	Photoelektronenspektroskopie (XPS)	29
3.2.7	Schichtdicke	29
3.3	Untersuchung der Schichteigenschaften	30
3.3.1	Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest)	30
3.3.2	Härte	30
3.3.3	Rißbildung und -ausbreitung (Zähigkeit)	31
3.3.4	Eigenspannungen	32
3.3.5	Verschleiß	33
3.3.6	Wärmebeständigkeit	35

4.	Ergebnisse	36
	4.1 Einlagige Schichten (Einzellagenmaterialien)	36
	4.1.1 Metallische Hartstoffe	36
	4.1.1.1 Schichtkonstitution	36
	4.1.1.2 Schichteigenschaften	49
	4.1.1.3 Verschleißverhalten	60
	4.1.2 Nichtmetallische Hartstoffe	66
	4.1.2.1 Schichtkonstitution	66
	4.1.2.2 Schichteigenschaften	69
	4.1.2.3 Verschleißverhalten	72
	4.2 Viellagenschichten	73
	4.2.1 Schichten mit geringer Lagenzahl	73
	4.2.1.1 Schichtkonstitution	73
	4.2.1.2 Schichteigenschaften	74
	4.2.1.3 Verschleißverhalten	79
	4.2.2 Schichten mit hoher Lagenzahl	82
	4.2.2.1 Schichtkonstitution	83
	4.2.2.2 Schichteigenschaften	85
	4.2.2.3 Verschleißverhalten	92
	4.2.3 TiC-TiN-Viellagenschichten	97
	4.2.3.1 Schichtkonstitution	98
	4.2.3.2 Schichteigenschaften	102
	4.2.3.3 Verschleißverhalten	107
	4.2.4 Viellagenschichten mit dünnen Zwischenlagen kovalenter oder heteropolarer Hartstoffe	114
	4.2.4.1 Schichtkonstitution	115
	4.2.4.2 Schichteigenschaften	123
	4.2.4.3 Verschleißverhalten	129
5.	Zusammenfassende Diskussion	133
6.	Ausblick	145
7.	Literatur	146

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die ständig steigenden Anforderungen in der Materialbearbeitung erfordern ein kontinuierlich verbessertes Angebot an leistungsfähigeren Schneidwerkzeugen. Ein großes Potential für die Optimierung von Werkzeugen ist in der Weiterentwicklung der Verschleißschutzbeschichtungen dieser Werkzeuge zu sehen.

Schon seit den frühen 70er Jahren werden PVD TiC- und TiN-Beschichtungen auf unterschiedlichen Bauteilen industriell genutzt. Um aber den sehr unterschiedlichen Anforderungen an Schichtsysteme gerecht werden zu können, setzte in den 70er Jahren die Entwicklung und Erprobung neuartiger Schichtmaterialien und später auch neuer Schutzschichtkonzeptionen ein. Da die erwünschten Eigenschaften wie beispielsweise gute Haftung, hohe Härte, Festigkeit, Zähigkeit und chemische Beständigkeit nicht in einem Material gleichzeitig realisiert werden können, entstand das Bestreben, verschiedene Materialien mit unterschiedlichen mechanischen, physikalischen oder chemischen Eigenschaften in einer Schicht zu kombinieren und damit Schichten mit verbesserten Gesamteigenschaften zu produzieren /1/. Die Ausnutzung positiver Eigenschaften unterschiedlicher Materialien erfordert Schichtkonzepte, die entweder mehrphasige Schichten, metastabile Materialien, gradierte Übergänge zwischen den Materialien oder einen Viellagenaufbau in einer Schicht vorsehen /2/ /3/ /4/. Neuere Untersuchungen und Arbeiten zeigen, daß gerade im Bereich der PVD-Verschleißschutzschichten bei Viellagenschichten gegenüber einlagigen Hartstoffschichten deutlich leistungsfähigere Schutzschichtsysteme zu erwarten sind /5/ /6/ /7/ /8/. Speziell der Erforschung von Viellagenschichten wird immer mehr Aufmerksamkeit gewidmet und es ist daher in Zukunft mit Neu- und Weiterentwicklungen bei Werkzeugbeschichtungen zur Verschleißminderung zu rechnen /9//10/.

Viellagenschichten („multilayer“) lassen sich nicht nur nach den beteiligten Lagenmaterialien, sondern auch nach der Anzahl der Lagen in der Schicht einteilen. Schichtsysteme, bestehend aus mindestens zwei Lagen, gliedern sich in der Literatur in mehrlagige Schichten (Lagenzahl < 10) und viellagige Schichten mit Lagenzahlen bis zu 1000 Einzellagen (Lagenzahl >10). Bei viellagigen Schichtsystemen mit alternierenden Lagenfolgen steht die hohe Zahl an Grenzflächen im Vordergrund /11/, während bei mehrlagigen Schichtsystemen mit geringer Lagenzahl Funktion und Eigenschaften jeder Lage in der Schicht dominieren /12/ /13/.

In dieser Arbeit werden Viellagenschichten aus metallischen und kovalenten Hartstoffen mittels Magnetronspütern hergestellt und bezüglich Aufbau, Eigenschaften und Anwendungsverhalten untersucht. Schwerpunkte bilden dabei zunächst die Entwicklung und Charakterisierung neuer

metastabiler Hartstoffe, die dann in Viellagenschichten verwendet werden sollen, und anschließend die Entwicklung und Untersuchung neuer Viellagensysteme bezüglich Aufbau, Zusammensetzung und Lagenkombinationen.

Zunächst werden die Lagenmaterialien, die für die Viellagenschichten Verwendung finden sollen, charakterisiert. Daneben sollen neue metastabile Lagenmaterialien mit verbesserten mechanischen und Verschleißeigenschaften entwickelt werden, die später in Viellagenschichten eingesetzt werden können. Im Anschluß daran werden Viellagenschichten auf der Basis der untersuchten und charakterisierten Lagenmaterialien entwickelt. Untersuchungen zum Aufbau der Schichten werden mit XRD, EMPA, DRAES, REM, EDX, TEM und XPS durchgeführt. Zur Beurteilung der mechanischen Eigenschaften werden die Mikrohärtigkeit nach Vickers, die Zähigkeit nach Palmqvist und Hertzscher Pressung, die Haftung mittels Scratchtest (Ritztest) sowie die Eigenspannungen gemessen. Die Verschleißeigenschaften sollen mit Stift-Scheibe-Modellversuchen sowie mit Drehtests von beschichteten Wendeschneidplatten beim Zerspanen von Stahl bewertet werden.

2. Literaturübersicht

2.1 Anwendungsgebiete von Beschichtungen

Die Nachfrage nach Beschichtungen wächst mit der ständig steigenden Zahl an Anwendungen für Schichten mit unterschiedlichen Herstellungsverfahren und Eigenschaften. Derzeit sind vier Bereiche zu unterscheiden, in denen hauptsächlich mit CVD- und PVD-Verfahren hergestellte Schichten zum Einsatz kommen. In der Mikrosystemtechnik besteht vor allem Interesse an dünnen Schichten mit definierten elektrischen und magnetischen Eigenschaften /14/ /15/ /16/. PVD-Verfahren sind in der Lage, bei niedrigen Temperaturen beispielsweise auch Platinen oder Aktuatoren zu beschichten. Hier sind auch mehrlagige Schichten mit funktionell unterschiedlichen Lagen im Einsatz.

In der Optik werden sowohl transparente und reflektierende Materialien als auch Verschleißschutzschichten vor allem auf Gläsern eingesetzt. Als Beispiel ist hier die Beschichtung von Glasfassaden gegen Sonneneinstrahlung zu nennen.

In steigendem Maße werden Schichten auch für dekorative Zwecke in der Schmuckindustrie verwendet. Hierbei werden die unterschiedlichen Farben verschiedener Materialien /17/ ebenso wie deren Verschleiß- bzw. Kratzfestigkeit ausgenutzt /18/ /19/. Bei Uhrengehäusen werden beispielsweise schon seit einiger Zeit „goldfarbene“ TiN-Beschichtungen eingesetzt.

Im Bereich der Werkzeugbeschichtungen werden die Aufgabenstellungen immer differenzierter. Um den komplexeren Problemen beim Bearbeiten unterschiedlicher Werkstoffe mit verschiedenartigen Werkzeugen gerecht zu werden, müssen sowohl die Werkzeuge, als auch deren Verschleißschutzbeschichtungen ständig weiterentwickelt werden. Bei den Beschichtungen geht daher der Trend hin zu mehrphasigen, metastabilen und mehrlagigen Schutzschichtsystemen.

2.2 Grundbegriffe der Tribologie

Unter Tribologie versteht man nach DIN 50323 /20/ die Wissenschaft und Technik von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung. Sie umfaßt das Gesamtgebiet von Reibung, Verschleiß und Schmierung und schließt entsprechende Grenzflächenwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern untereinander als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen ein. Ein tribologisches System ist nach DIN 50320 /21/ aus einem Grundkörper, Gegenkörper, Zwischenstoff und einem Umgebungsmedium aufgebaut (siehe Abb. 1). Diese an der tribologischen Beanspruchung unmittelbar beteiligten stofflichen Komponenten charakterisieren zusammen mit ihren Eigenschaften und Wechselwirkungen untereinander die Struktur

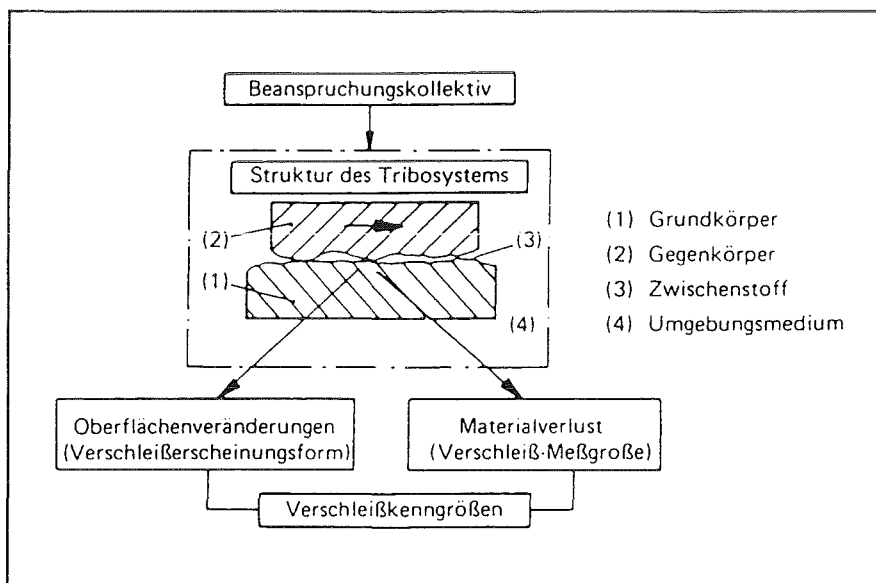


Abb. 1: Darstellung eines tribologischen Systems nach DIN 50320 /21/

des Tribosystems. Zu den Hauptaufgaben tribologischer Systeme gehört die Übertragung von Bewegung, Arbeit, Masse oder Information /22/ (siehe Abb. 2). Dabei beeinflussen die Störgrößen die Umsetzung von Eingangs- in Ausgangsgrößen und es tritt in Folge dessen Reibung und Verschleiß (Verlustgrößen) auf. Verschleißvorgänge sind dynamische und zeitabhängige Vorgänge, daher ändert sich die Struktur des Tribosystems im Lauf der Beanspruchung. Beispiele hierfür sind Einlaufvorgänge, aber auch das Versagen eines Systems. Reibung und Verschleiß sind keine Werkstoffeigenschaften, sondern systemabhängige Größen /23/. Unter Reibung versteht man nach DIN 50281 /24/ einen

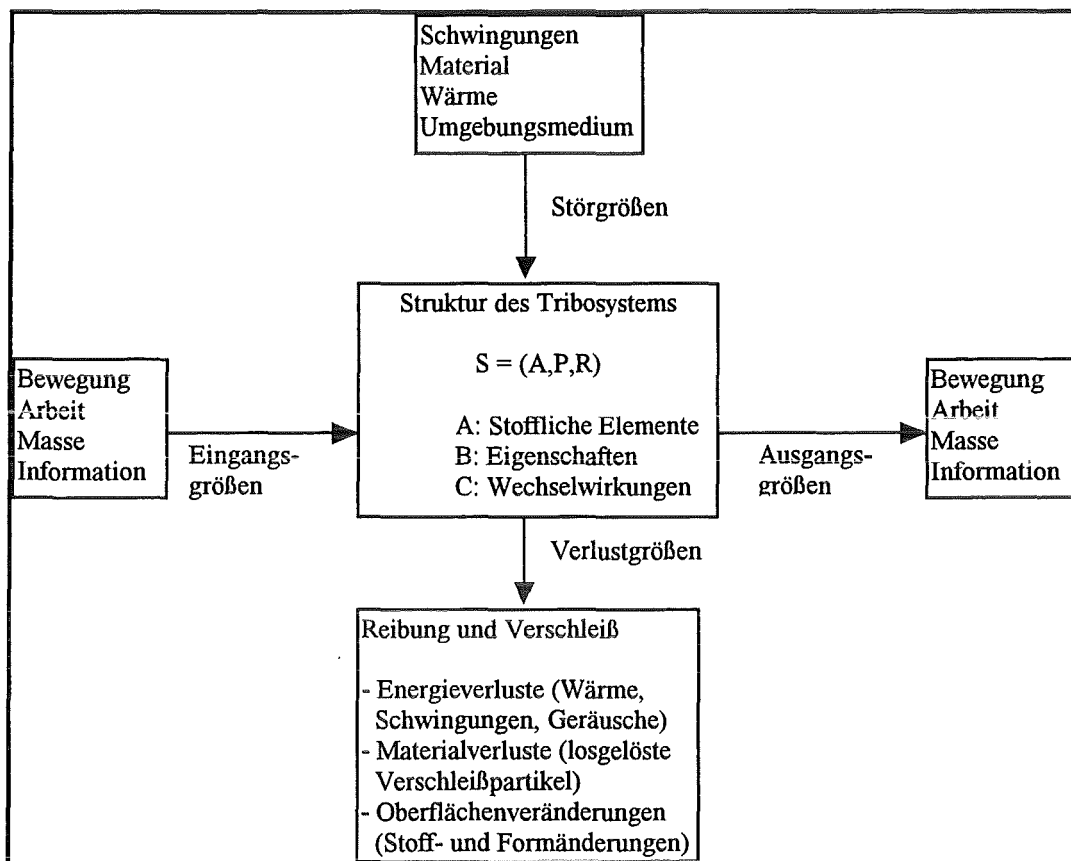


Abb. 2: Schematische Darstellung der Eingangs-, Ausgangs-, Stör- und Verlustgrößen in einem tribologischen System

mechanischen Widerstand, der der Relativbewegung zwischen zwei aufeinander gleitenden, rollenden oder wälzenden Körpern in der gemeinsamen Berührungsfläche entgegen wirkt. Der Vorgang der Reibung ist stets mit Verlust an mechanischer Energie gekoppelt. Als Maß der Reibung ist die Reibungszahl μ als Verhältnis von aufzubringender Tangentialkraft zu Normalkraft definiert.

Verschleiß ist nach DIN 50320 als fortwährender Materialabtrag von der Oberfläche eines Körpers als Folge der relativen Bewegung zu einem anderen Körper definiert /25/. Je nach Beanspruchung und Struktur des tribologischen Systems lassen sich verschiedene Verschleißarten unterscheiden /26/. Die verursachenden Hauptverschleißmechanismen werden in Adhäsion, Abrasion, tribochemische Reaktionen und Oberflächenzerrüttung unterteilt (siehe Abb. 3). In der Praxis tritt in den meisten tribologischen Systemen ein Zusammenwirken mehrerer Verschleißmechanismen gleichzeitig auf. Nach DIN 50321 ergeben sich abhängig von den

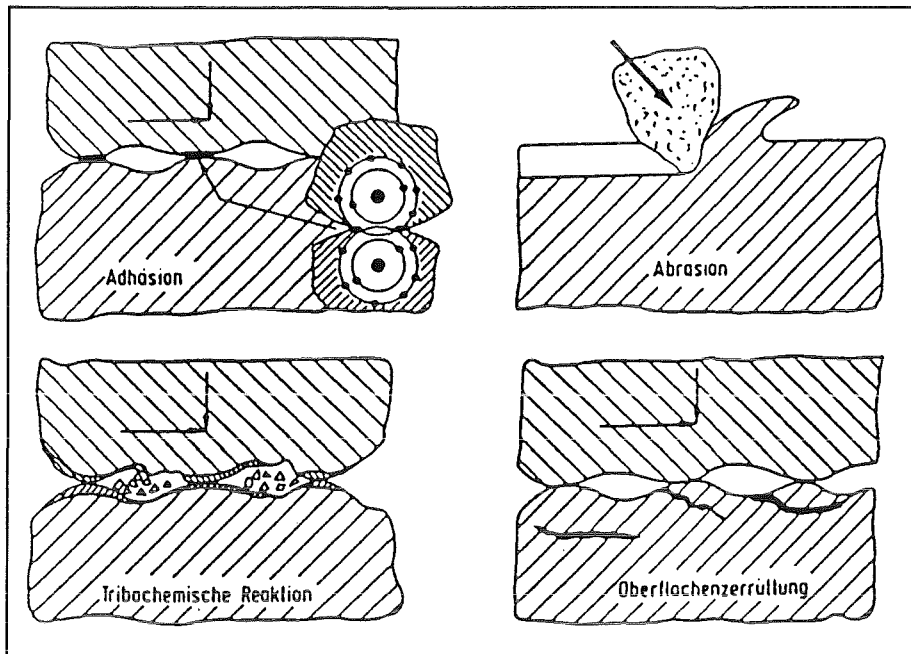


Abb. 3: Schematische Darstellung der vier Hauptverschleißmechanismen nach Zum Gahr /27/

tribologischen Bedingungen und den Zielen einer Untersuchung verschiedene Verschleißmeßgrößen zur Quantifizierung des Verschleißes /28/. Hierbei wird zwischen direkten (z.B. volumetrischer Verschleißbetrag), bezogenen (z.B. Verhältnis Verschleißvolumen/Zeit) und indirekten Verschleißmeßgrößen (z.B. zeitl. Dauer der Funktionstüchtigkeit eines Tribosystems) unterschieden.

Möglichkeiten zur Verringerung von Verschleiß bestehen vor allem in der Materialauswahl des gesamten Bauteils oder in der Modifizierung der beanspruchten Oberfläche, also dem Aufbringen einer Schutzschicht. Hierbei existieren Verfahren, die - wie z.B. das Ionenimplantieren - die Oberfläche nur im Aufbau, das Bauteil aber nicht maßhaltig verändern und Verfahren, die eine Schicht auf die Bauteiloberfläche aufbringen (z.B. PVD-Verfahren).

Unter dem weiten Begriff der Verschleißschutzschichten sind Bauteilbeschichtungen aus unterschiedlichen Anwendungsgebieten (z.B. Metall-, Holzbearbeitung, Turbinenbau) zusammengefaßt. Dabei differieren die verschleißspezifischen Anforderungen sehr stark. Während bei Turbinenschaufeln die Wärmedämmung, sowie die Beständigkeit gegen Erosion und Heißgaskorrosion /29/ /30/ im Vordergrund stehen, müssen Beschichtungen von Wendeschneidplatten in der Metallbearbeitung neben hoher Härte und Zähigkeit u.a. auch chemische Stabilität bei hohen Temperaturen aufweisen. Generell kann eine

Schichtauswahl nur dann zum Erfolg führen, wenn das Einsatzprofil sowie die Eigenschaften und das Anwendungsverhalten des Schicht-Substrat-Verbundes klar definiert sind.

2.3 Beschichtungsverfahren

Verschleißschutzschichten können mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren hergestellt werden. PVD- und CVD-Verfahren kommt dabei hinsichtlich der Herstellung besonders verschleißfester Hartstoffschichten eine außerordentlich wichtige Rolle zu. Im Bereich der Werkzeugbeschichtungen nehmen die CVD-Beschichtungen eine dominierende Stellung ein, wobei in zunehmendem Maße die PVD-Beschichtungen an Bedeutung gewinnen. CVD-Prozesse sind gegenüber PVD-Prozessen verfahrensbedingt in der Auswahl der Beschichtungsmaterialien und der Substratauswahl stark eingeschränkt. Bei den CVD-Verfahren müssen die entstehenden Abgase (z.B. HCl) in der Regel chemisch neutralisiert und gefiltert werden. PVD-Verfahren sind aufgrund des Beschichtungsprozesses (Kondensation der Beschichtungsatome aus der Gasphase) für die Herstellung metastabiler Schichten und Viellagenschichten sehr geeignet.

Bei *CVD* wird das Schichtmaterial aus gasförmigen (Metall-)Verbindungen auf der Oberfläche erhitzter Werkstücke bei Normaldruck oder vermindertem Druck abgeschieden und kann durch verschiedene Reaktionen wie Reduktion, Pyrolyse, Disproportionierung oder Reaktion mit an der Schichtbildung beteiligten Partnern erfolgen /31/. Diese Vorgänge finden meistens bei Temperaturen zwischen 700 °C und 1100 °C statt /32/, was zu einer starken Einschränkung der Substratauswahl führt. Deswegen gibt es heute verschiedene Modifikationen des Verfahrens, die niedrigere Substrattemperaturen zulassen. DC oder RF-Plasma-unterstützte CVD-Verfahren (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) ermöglichen die Herstellung von Hartstoffschichten im Temperaturbereich von 400 °C bis 600 °C /33/ /34/. Dabei wird den Reaktionspartnern durch das Plasma die zusätzliche Energie zugeführt, die durch die niedrigere Reaktionstemperatur allein nicht bereitgestellt wird.

Weitere Modifikationen sind das mittels Glühdraht thermisch unterstützte PACVD /35/, das Arc-unterstützte PACVD /36/, das LEIB-CVD (Low Energy Ion Beam Enhanced

CVD) /37/ /38/, Mikrowellenplasma CVD /39/ und das Niederdruck CVD (LPCVD) /40/, auf die im folgenden nicht weiter eingegangen werden soll.

Bei *PVD*-Verfahren wird das Schichtmaterial atomar oder in Clustern aus dem Target herausgelöst und aus der Gasphase abgeschieden. Zu den *PVD*-Verfahren zählen das Vakuumverdampfen, das Ionenplattieren und das Sputtern. Bei Vakuumverdampfschichten wird das Beschichtungsmaterial durch eine Heizung oder Elektronenstrahl- bzw. Laserbeschuss verdampft /41/ und auf den Substraten kondensiert (siehe Abb. 4). Eine Anwendung dieses Prinzips ist die Molecular Beam Epitaxy Technik (MBE) zur exakten Herstellung ultradünner Schichten /42/.

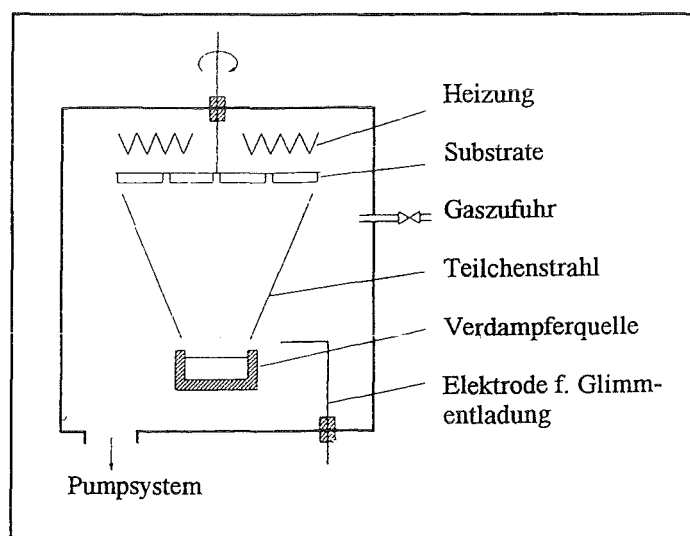


Abb. 4: Schematische Darstellung des Vakuumverdampfens

Beim Ionenplattieren (siehe Abb. 5) wird das Beschichtungsmaterial thermisch verdampft. Zwischen den als Kathode gepolten Substraten und dem als Anode gepolten Verdampfungsmaterial wird ein Plasma erzeugt, in dem das abgedampfte Beschichtungsmaterial ionisiert und zu den Substraten hin beschleunigt wird. Eine weit verbreitete und für die Werkzeugbeschichtung eingesetzte Modifikation des Ionenplattierens ist das aktivierte, reaktive Ionenplattieren (ARIP) /43/ /44/ /45/. Zusätzlich zum Grundprozeß wird mit Reaktivgas und einer Arc-Entladung zwischen Beschichtungsmaterial und Rezipient gearbeitet. Bei den Arc-Prozessen /46/ /47/ /48/ /49/ wird in Random Arc (RA), Steered Arc (SA) /50/ und Fine Spot Random Arc (FSRA) unterschieden /51/. Die Entwicklungen auf diesem Sektor konzentrieren sich vor allem auf die Vermeidung der für Arc-Prozesse typischen Tröpfchenbildung bzw.

Emission von Makropartikeln, die sich negativ auf den Aufbau und die Eigenschaften der Schichten auswirken. Weitere Modifikationen des Ionenplattierens wie aktiviertes, reaktives Verdampfen (ARE) und andere Verfahren sind in Moll et al. /43/, Dugdale /52/ und anderen näher beschrieben /53/ /54/ /55/.

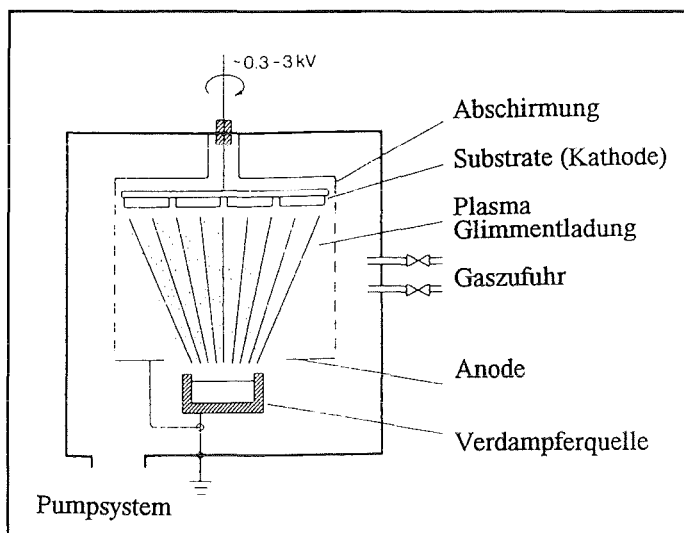


Abb. 5: Schematische Darstellung des Ionenplattierens

Beim Sputtern (siehe Abb. 6) wird das Beschichtungsmaterial (Target) als Kathode gepolt und zwischen Target und Rezipient eine Spannung angelegt. Elektronen, die zur Anode hin beschleunigt werden, bewirken durch Stöße mit den Gasatomen die Ionisierung des Sputtergases (z.B. Argon). Die positiv geladenen Gasionen werden zur Kathode hin beschleunigt und bewirken beim Auftreffen auf die Targetoberfläche das Ablösen von Beschichtungsatomen oder Atomverbunden. Die teilweise ionisierten Beschichtungsatome kondensieren im ganzen Rezipienten. Um die Sputterrate zu erhöhen, wird hinter dem Target ein Permanentmagnet angebracht, dessen Feldlinien bis in das Plasma hineinreichen (Magnetronsputtern). Dadurch werden die im Plasma befindlichen Elektronen vor dem Target konzentriert und es kommt zu einer erhöhten Stoßionisationsrate. Aus dem erhöhten Anteil an ionisierten Gasatomen im Plasma resultiert dann eine höhere Abtragsrate am Target. Bei Verwendung elektrisch leitender Targetmaterialien kann eine DC-Spannung verwendet werden, während bei nicht leitenden Materialien eine HF-Spannung an das Target angelegt wird.

Um die Ionendichte beim Magnetronsputtern zu erhöhen, können mit Hilfe von Spulen zusätzliche Magnetfelder (UBM, Unbalanced Magnetron) erzeugt werden, deren

Feldlinien weit in den Rezipienten hineinreichen. Der Anteil ionisierter Beschichtungs-
atome an der Substratoberfläche kann so beeinflusst werden /56/. Um eine zusätzliche

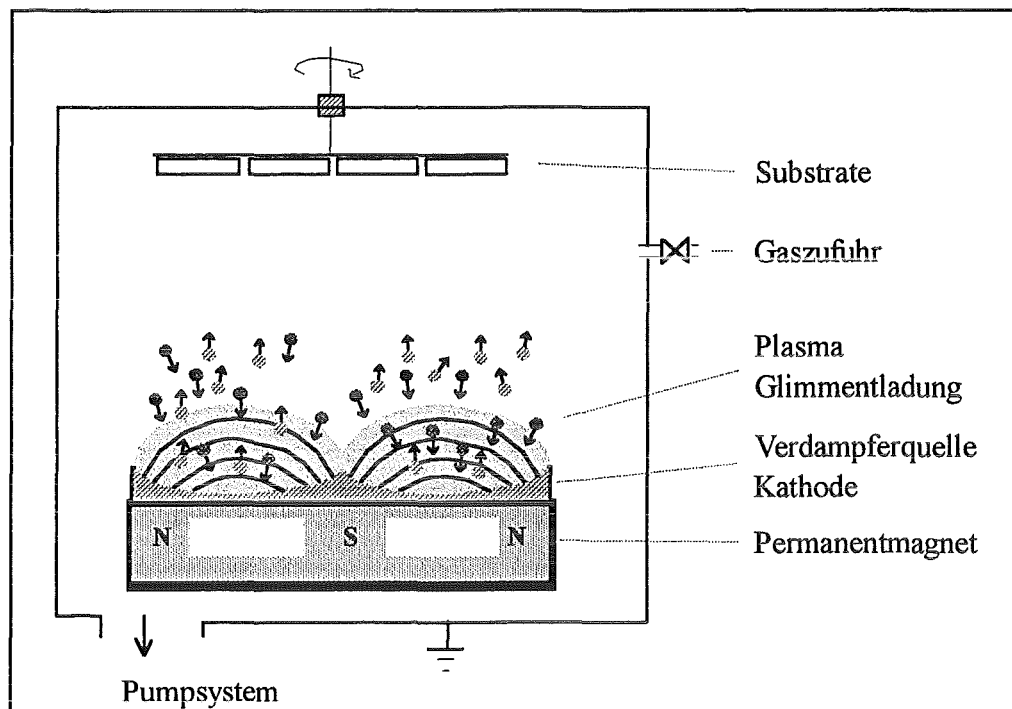


Abb. 6: Schematische Darstellung des Magnetronspüterns

Aktivierung des substratoberflächennahen Bereiches oder eine Ionenimplantation zu erreichen, werden auch Laser-, Elektronenstrahl- oder Ionenstrahlkanonen (IBAD, Ion Beam Assisted Deposition) /57/ /58/ /59/ /60/ /61/ eingesetzt. Neuere Entwicklungen versuchen auch durch Mikrowellenstrahlung bzw. durch ein Filament in Substratnähe zusätzliche Energie in das Plasma einzukoppeln /62/. Mit der gleichzeitigen Anwendung von Magnetronspütern und Ionenplattieren sollen die positiven Eigenschaften beider Verfahren optimal kombiniert werden (z.B. Arc Bond Sputtering, ABS) /63/ /64/. Monaghan et al. /65/ berichtet von einem Prozeß, der Magnetronspütern (UBM) mit einem CVD-Prozeß (low pressure PECVD) zur verbesserten Herstellung von Hartstoffschichten verbindet.

2.4 Schichtmaterialien

Auf dem Gebiet der Verschleißschutzschichten sind heute sehr unterschiedliche Lagenmaterialien für verschiedene Einsatzbedingungen bekannt (z.B. TiC, TiN,

(Ti,Al)N, Al₂O₃). Die prinzipiellen Kriterien für eine Materialauswahl und die Anforderungen an den Schicht-Substrat-Verbund sind in Abb. 7 dargestellt. Um beispielsweise eine hohe chemische Stabilität an der Schichtoberfläche zu erreichen, wird als oberstes Lagenmaterial oft Al₂O₃ verwendet. Zum Erzielen hoher Härte und Zähigkeit werden metallische Hartstoffe mit kovalenten Bindungsanteilen oder metastabile Materialien eingesetzt. Durch das Aufbringen einer TiC-Zwischenlage wird die Haftung zwischen Hartmetallsubstraten und den nachfolgenden Lagenmaterialien erhöht. Grundsätzlich lassen sich aber nicht alle gewünschten Materialeigenschaften wie Härte, Zähigkeit, Festigkeit und chemische Stabilität in einem kompakten Stoff vereinigen. Die Eigenschaften eines Materials sind sehr stark von den vorliegenden chemischen Bindungsarten abhängig. Eine schematische Unterteilung der Hartstoffe nach ihren unterschiedlichen, chemischen Bindungsarten ist in Abb. 8 gegeben. Aus Abb. 9 wird ersichtlich, welche Einflüsse auf die schutzschichtspezifischen Eigenschaften von den verschiedenen Bindungsarten eines Schichtmaterials zu erwarten sind. Hartstoffe mit vorwiegend metallischen Bindungsanteilen sind in der Regel zäher und weniger hart als kovalente Hartstoffe, die aber eine schlechtere Haftung auf (metallischen) Substraten besitzen. Materialien mit hauptsächlich heteropolaren Bindungsanteilen sind dagegen chemisch stabiler als kovalente oder metallische Hartstoffe.

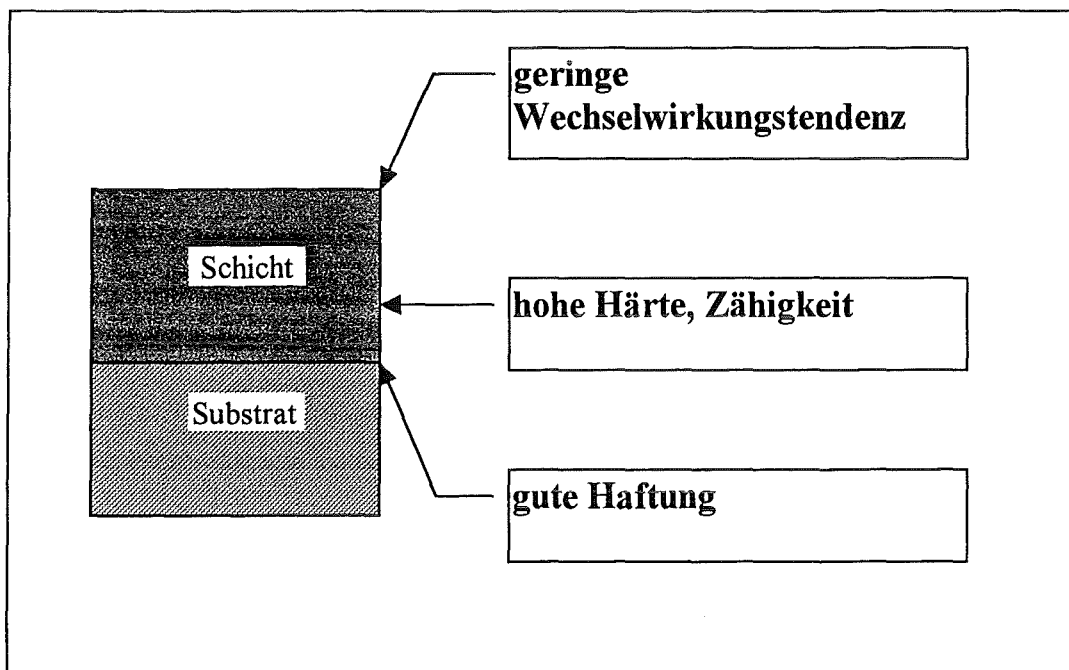


Abb. 7: Kriterien für eine Materialauswahl des Schicht-Substrat-Verbundes, nach Holleck /66/

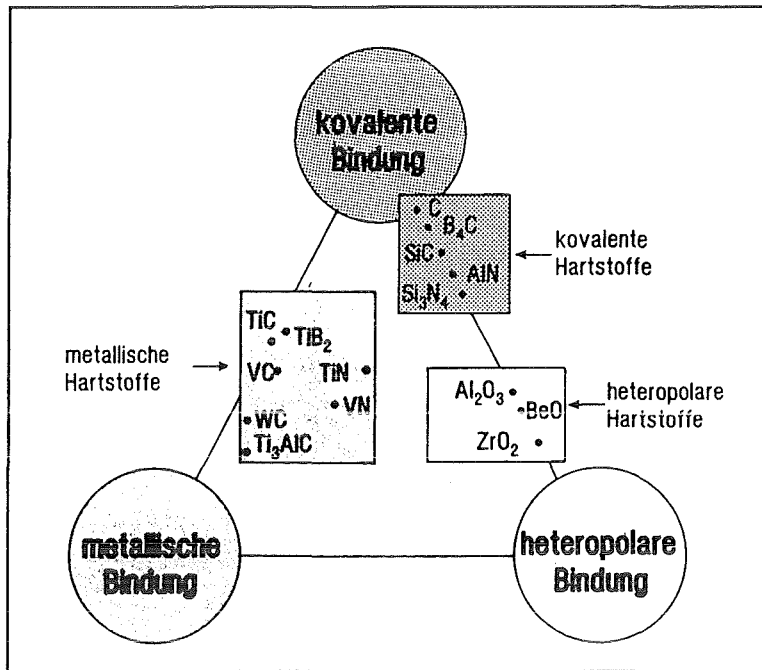


Abb. 8: Unterteilung der Hartstoffe aufgrund ihrer unterschiedlichen, chemischen Bindungsarten und Strukturen /66/

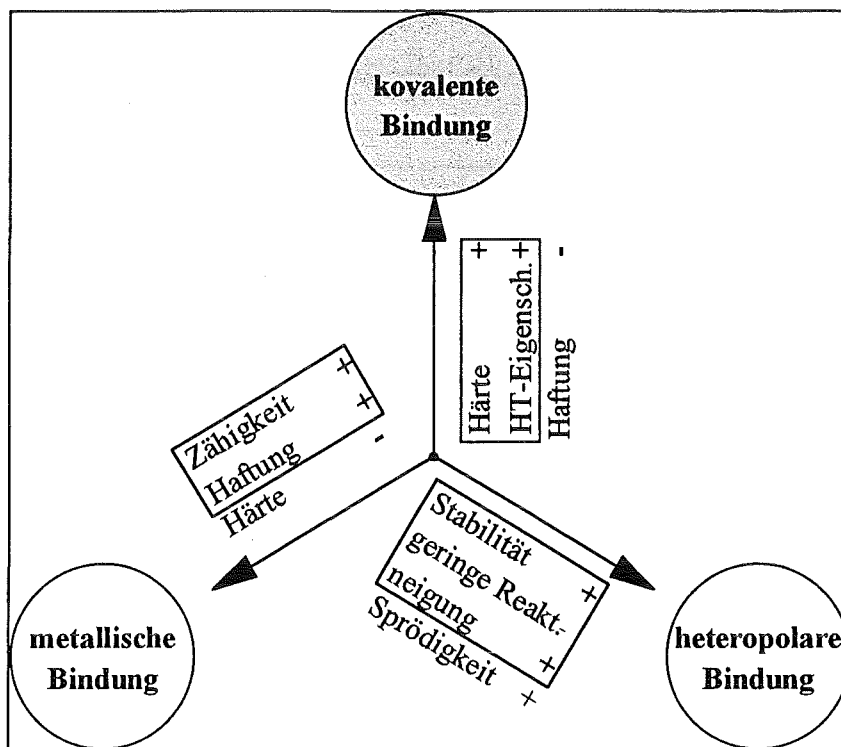


Abb. 9: Einfluß der Bindungsarten auf die schutzschichtspezifischen Eigenschaften bei Hartstoffen /66/; „+“ bedeutet zunehmende, „-“ abnehmende Tendenz für die jeweilige Eigenschaft in Pfeilrichtung

Metallische Hartstoffe

TiC, TiN und TiCN sind die verbreitetsten metallischen Hartstoffschichtmaterialien, die auf dem Gebiet des Verschleißschutzes für vielfältige Anwendungen eingesetzt werden. TiC besitzt einen weiten Homogenitätsbereich zwischen $\text{TiC}_{0,28}$ und $\text{TiC}_{1,0}$ und ist bis 800°C an Luft stabil /67/. TiN (δ -Phase) bildet sich nach Sundgren /68/ ab 33 at% Stickstoff (TiN_x mit $x \geq 0,5$) in der Schicht. Als Schichthartstoff wird TiC bei CVD-Verfahren aus den Gasen TiCl_4 und CH_4 , TiN entsprechend mit Stickstoff reaktiv gebildet. TiC, TiN und TiCN werden mit allen PVD-Verfahren (reaktiv und nichtreaktiv) hergestellt, wobei die physikalischen und mechanischen Eigenschaften stark differieren können. TiC, TiCN und TiN kristallisieren in der kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur (siehe Abb. 10).

TiAlN ist ein metastabiler Hartstoff, der in den vergangenen Jahren vor allem als Verschleißschicht auf Werkzeugen der metallbearbeitenden Industrie an Bedeutung gewonnen hat. Das mit unterschiedlichen PVD-Verfahren herstellbare einphasige TiAlN besitzt ein kfz. Mischkristallgitter, in dem Al-Atome Ti-Gitterpositionen besetzen, und zeichnet sich neben hoher Härte und Haftung auf metallischen Substraten auch durch bessere Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu TiN aus /45/ /69/.

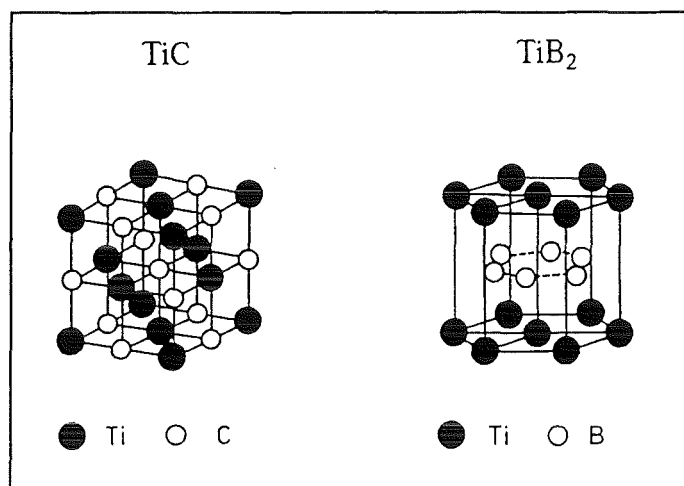


Abb. 10: Kristallstruktur von TiC und TiB_2

TiB_2 besitzt eine hexagonale Gitterstruktur (siehe Abb. 10) und ist wegen seiner Härte, seinem hohen Schmelzpunkt, chemischen Stabilität und hohen Korrosionswiderstand

auch als Schichtmaterial interessant. Mögliche Anwendungsbereiche sind die Werkzeugbeschichtung /70/, aber auch die Mikroelektronik (z.B. als Diffusionsbarriere) /71/ /72/. Die Herstellung von kristallinem TiB_2 kann mit CVD-Verfahren /73/ und verschiedenen PVD-Verfahren reaktiv unter Verwendung von Boranen (Gase B_xH_y) oder nichtreaktiv /74//75/ erfolgen.

Zunehmend gewinnen ternäre und quaternäre metallische Hartstoffmaterialien an Bedeutung, wie z.B. Schichten der Zusammensetzung ($[Ti,M],[C,N]$) mit $M= Cr, Zr, Hf, V, Ta, W$ /64/ /76/ /77/. Weitere Arbeiten befassen sich mit ein- und mehrphasigen PVD- und CVD-Hartstoffschichten aus den Systemen Ti-B-C /78/ /79/ /80/ /81/ und Ti-B-C-N /82/.

Physikalische und mechanische Kenngrößen der wichtigsten metallischen Hartstoffe sind in Tab. 1 und Tab. 2 dargestellt.

	TiC	TiN	TiCN	$Ti_{0,5}Al_{0,5}N$	TiB_2
Kristallgitter, Gitterkonstante in nm	kfz. 0,432	kfz. 0,424	kfz. 0,424 - 0,432	kfz. 0,420	hex. c = 0,322 a = 0,303
Bildungsenthalpie bei 25°C in kJ/Mol	-180	-310	-	-300	-293
Schmelzpunkt in °C	3357	2950	-	-	2790
elektr. Widerstand in Ωcm	$\approx 300 \cdot 10^{-6}$	$\approx 200 \cdot 10^{-6}$	$\approx 400 \cdot 10^{-6}$	$\approx 1200 \cdot 10^{-6}$	-
Dichte in g/cm^3	4,93	5,30	4,9-5,3	-	4,45

Tab. 1: Physikalische Eigenschaften von metallischen Hartstoffen /45/ /67/ /68/ /69/ /73/ /80/ /83/ /84/ /85/ /86/, a und c stehen für Netzebenenabstände in Richtung der a- bzw. c-Achse

	TiC	TiN	TiCN	$Ti_{0,5}Al_{0,5}N$	TiB_2
Härte HV0,05	3200	2700	3300	3300	3400
E-Modul in GPa	470	590	-	-	560

Tab. 2: Mechanische Eigenschaften von metallischen Hartstoffen /67/ /48/ /87/ /69/ /86/

Kovalente Hartstoffe

Hartstoffe mit hauptsächlich kovalenten Bindungsanteilen zeichnen sich durch hohe Härten und gute Hochtemperatureigenschaften (z.B. Warmhärte, Warmfestigkeit) aus. Die Nachteile dieser Materialien sind vor allem in der schlechten Haftung auf metallischen Substraten sowie geringer Zähigkeit zu sehen. Kovalente Hartstoffe sind in der Regel schlechte elektrische Leiter. Die Abscheidung kristalliner kovalenter Hartstoffe ist mit Magnetronspütern ohne Hilfsmittel meistens (z.B. Ionenstrahl, Heizung, s.o.) nicht zu erreichen.

So kann unter Verwendung von CVD-Verfahren bei Temperaturen über 1000°C aus den Gasen $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ (kristallines) B_4C hergestellt werden /88/ /89/ /90/ /91/. Wegen der hohen Abscheidetemperatur ist die Substratwahl (z.B. Graphit) aber sehr eingeschränkt. B_4C besitzt sowohl in kristalliner als auch in amorpher Form eine sehr hohe Härte von 4500 HV - 5000 HV (siehe Tab. 3) /89//92/. Allerdings oxidiert B_4C an Luft oberhalb 800 °C.

SiC zeichnet sich durch gute Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen, gute chemische Beständigkeit und geringen thermischen Ausdehnungskoeffizient aus /93/. Neben der Eignung als Halbleitermaterial für elektronische Bauteile /94/ werden SiC -Schichten auch hinsichtlich der Anwendung in den Gebieten Verschleiß- /95/ /96/, Oxidations- /97/ und Korrosionsschutz /98/ untersucht. SiC -Schichten können vor allem mit CVD-Verfahren /99/, aber auch mit PVD-Verfahren /100/ /101/ /102/ /103/ oberhalb 700 °C kristallin abgeschieden werden.

AlN kann sowohl mit CVD- als auch mit PVD-Verfahren bei Temperaturen um 700 °C epitaktisch abgeschieden werden /104/ /105/. Es existieren nur wenige Arbeiten, die von sowohl mit CVD-Verfahren bei Temperaturen um 450 °C /106/, als auch mit PVD-Verfahren bei niederen Temperaturen hergestellten kristallinen AlN -Schichten berichten /107/. Neben der schlechten elektrischen Leitfähigkeit von AlN wird das Material auf Grund seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit als Hitzeschutzschicht eingesetzt /108/.

Si_3N_4 -Schichten besitzen hohe thermische und chemische Stabilität und werden daher als Oxidations- und Korrosionsschutz beispielsweise in der Mikroelektronik eingesetzt /93/ /109/. Als Kompaktwerkstoff wird Si_3N_4 ebenso wie auch mit Zusätzen von Oxiden („ SiAlON “) wie z.B. Al_2O_3 , SiO_2 oder ZrO_2 als Schneidkeramik eingesetzt. In der Bearbeitung von Stählen kann Si_3N_4 aber wegen seiner hohen Affinität zu Eisen nicht eingesetzt werden.

BN existiert in der hexagonalen und der kubischen Phase. Während bislang nur in wenigen Arbeiten über die Herstellung von kubischem Bornitrid mittels PVD-Verfahren berichtet wird /110/ /111/ /112/ /113/, kann hexagonales BN bei erhöhten Temperaturen (ca. 400 °C) abgeschieden werden /114/. Bei niederen Temperaturen bildet sich amorphes BN mit einer Härte von max. 2500 HV_{0,05}. Kubisches BN (c-BN) ist vor allem wegen seiner hohen Härte von ≈ 6000 HV_{0,05} interessant. c-BN wird zur Zeit vor allem mit modifizierten CVD-Verfahren bei Temperaturen um 1000 °C (Ion-Beam, Mikrowelle, Filament) hergestellt /115/, während hexagonales BN bei ca. 500 °C abgeschieden werden kann /116/. Problematisch sind allerdings die herstellungsbedingt hohen Schichteigenspannungen mit daraus resultierender schlechter Substrathftung, die eine breite Anwendung von c-BN-Schichten im Bereich des Verschleißschutzes bisher verhindert haben /117/.

Kohlenstoff besitzt zwei kristalline Phasen, die hexagonale Graphitstruktur und die Diamantstruktur. Diamant eignet sich aufgrund seiner extrem hohen Härte als Verschleißschutzschicht, ist aber thermisch nur bis 400 °C stabil. Diamantschichten können mit modifizierten CVD-Verfahren (Hot Filament, Wasserstoff) bei Temperaturen um 1000 °C abgeschieden werden. Mit PVD-Verfahren ist bislang nur die Herstellung von diamantähnlichen Schichten (DLC, Diamond-Like Carbon) gelungen /118/ /119/ /120/ /121/. Der in der Literatur auftretende Begriff „amorpher Diamant“ /122/ soll hier erwähnt, aber nicht näher erläutert werden. Graphitschichten besitzen einen niedrigen Reibungskoeffizient gegen sehr viele Materialien.

	B ₄ C	SiC	BN	AlN	Si ₃ N ₄	Diamant	Al ₂ O ₃
Kristallgitter	rhombo.	kub.	kub.	hex.	hex.	kub.	hex.
Schmelzpunkt in °C	2450	2760	2730	2250	1900	3800	2054
elektr. Widerstand in Ωcm	0,5*10 ⁵	10 ⁵	10 ¹⁸	10 ¹⁵	10 ¹⁸	10 ²⁰	10 ²⁰
Dichte in g/cm ³	2,5	3,2	3,5	3,3	3,2	3,5	4,0
Härte HV	5000	2700	6000	1230	1720	>9000	1300
E-Modul in GPa	441,5	480	660	350	210	1000	400

Tab. 3: Eigenschaften von kovalenten und heteropolaren Hartstoffen /118/ /123/
/124/ /125/ /126/

Heteropolare Hartstoffe

Al_2O_3 wird bei PVD-Verfahren unterhalb 800 °C röntgenamorph abgeschieden. Es besitzt hervorragende Isolatoreigenschaft mit hoher Durchschlagsfestigkeit. Trotz geringer Härte (1300 HV_{0,05}) und hoher Sprödigkeit wird das Material zunehmend im Verschleiß- bzw. Korrosionsschutz, meist in Verbindung mit metallischen haftungs- und härtesteigernden Zwischenlagen, eingesetzt /127/.

2.5 Schichtkonzeptionen

Um Schichtsysteme den unterschiedlichsten Anforderungen entsprechend optimieren zu können, sind verschiedene Konzeptionen entwickelt worden (siehe Abb. 11). Die Entwicklung neuer metastabiler Werkstoffe mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Härte, Zähigkeit oder Festigkeit stellt dabei eine Möglichkeit dar /69/ /128/ /129/ /130/. Durch die Mischkristallverfestigung kann ebenfalls eine Verbesserung der mechanischen, aber auch der chemischen und physikalischen Eigenschaften herbeigeführt werden. Nanokristalline Werkstoffe stellen wegen des sehr hohen Anteils an inneren Grenzflächen eine eigene Materialklasse dar. Lahres /78/ untersuchte nanokristalline einlagige TiC/TiB₂-Schichten, die sehr gute Verschleißigenschaften zeigten. Nach Sundgren /131/ ist bei metallischen Materialien, wie beispielsweise TiN/VN, auch die Herstellung von Schichten mit Übergitterstrukturen („Superlattice“) mit neuartigen physikalischen Eigenschaften für Anwendungen auf dem Gebiet des Verschleißschutzes von Interesse. Fella et al. /132/ konnte verschleißarme Gradientenschichten der Zusammensetzung WC-TiC-TiN mittels Magnetronspütern herstellen. Ein erfolgversprechendes Konzept, optimale verschleißfeste Schichten herzustellen, stellen die Mehrlagenschichten dar /2/. In Mehrlagenschichten lassen sich metallische, kovalente und heteropolare Hartstoffe mit unterschiedlichsten Eigenschaften zu einer Gesamtschicht kombinieren. Dabei können die positiven Eigenschaften der metallischen Materialien (Haftung, Zähigkeit) ebenso wie hohe Härte und chemische Stabilität von keramischen Materialien in eine Mehrlagenschicht eingehen /4/. Zusätzlich können Grenzflächen in die Schicht eingebracht werden, die starken Einfluß auf die Eigenschaften und das Verschleißverhalten der Gesamtschicht haben /133/.

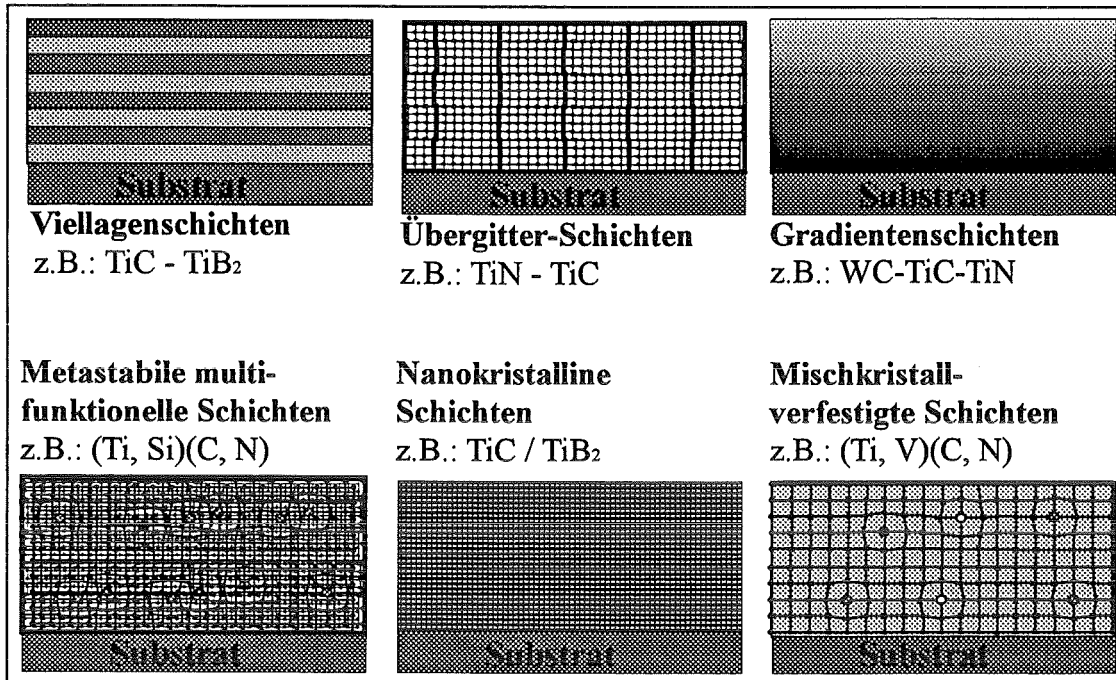


Abb. 11: Unterschiedliche Schichtkonzeptionen für PVD-Hartstoffschichten

Es besteht ein prinzipieller Unterschied zwischen Viellagenschichten („Multilayer“) mit lediglich geringer und hoher Lagenzahl (siehe Abb. 12). Mehrlagenschichten mit nur wenigen Lagen bestehen in der Regel aus bis zu 10, teilweise unterschiedlichen, Lagen von Hartstoffen.

Jou et al. /126/ beschreibt eine Mehrlagenschicht bestehend aus SiO₂-Si-SiO₂-HfB₂-Si₃N₄-SiC, die hohe mechanische und thermische Spannungen an der Oberfläche eines Bauteils abbauen soll. Hultman et al. /134/ berichtet über dreilagige Diffusionsschutzschichten. Bei diesen Schichten stehen die unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Lagen wie z.B. gute Haftung, Härte, chemische Beständigkeit im Vordergrund, den Grenzflächen zwischen den Lagen kommt keine besondere Bedeutung zu. Mehrlagenschichten der beschriebenen Art werden auch in der Mikroelektronik /135/ und der Metallbearbeitung /136/ /137/ /138/ /139/ verwendet. Es gibt in der Regel keine alternierenden Lagenfolgen.

Viellagenschichten mit hoher Lagenzahl bestehen oft aus einer haftungsverbessernden ersten Lage, einer alternierenden Folge aus mehreren Lagen und einer abschließenden Lage, die z.B. dem Oxidationsschutz dienen kann. Im Vordergrund stehen aber nicht nur die Lagenmaterialien und deren Eigenschaften, sondern auch insbesondere die hohe Zahl

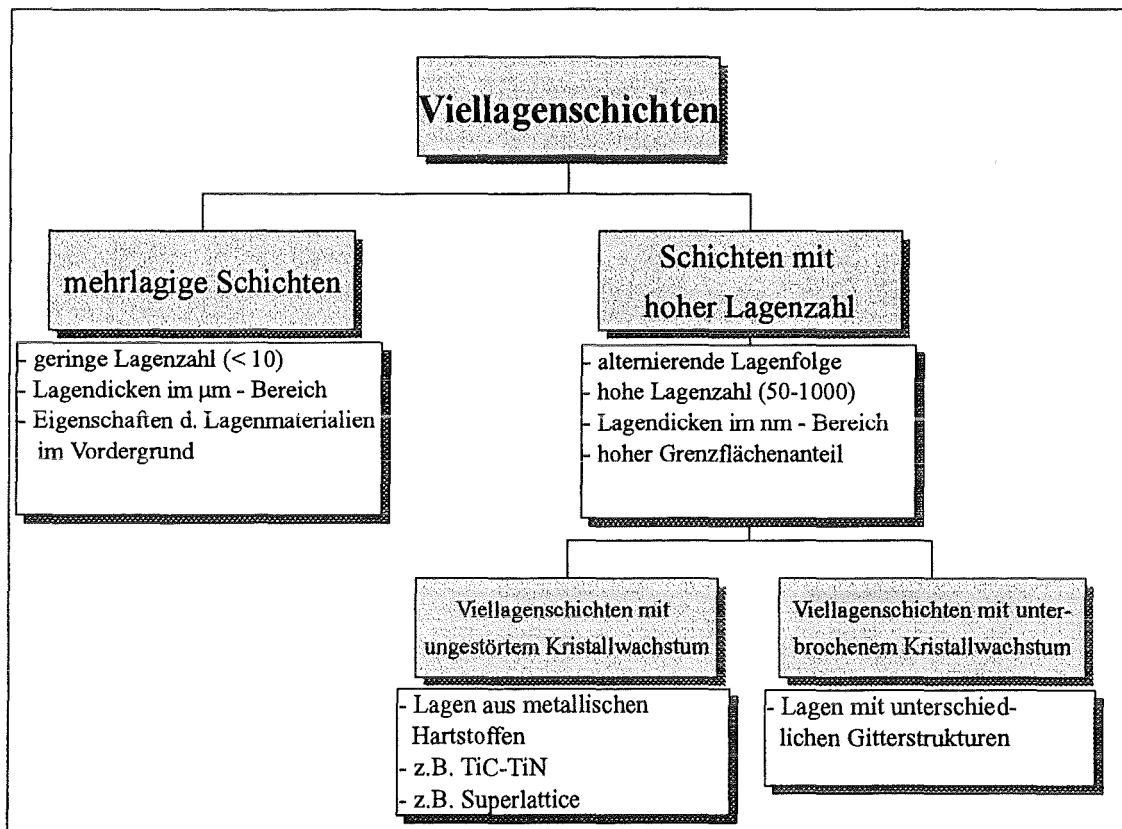


Abb. 12: Unterteilung von mehrlagigen Schichten nach der Lagenzahl

an Grenzflächen, die starken Einfluß auf die Eigenschaften der Schichten haben. So ist von einem starken Einfluß der Grenzflächen auf die Reißfähigkeit einer Viellagenschicht durch mögliche Reißablenkung an den Lagengrenzen auszugehen (siehe Abb. 13) /5/.

Untersuchungen existieren zu Aufbau und Eigenschaften von Viellagenschichten, bestehend sowohl aus Lagenkombinationen von metallischen und keramischen /140/ /141/ /142/ /143/, als auch ausschließlich metallischen Hartstoffen /2/ /6/ /11/ /144/ /145/ /146/ /147/, hauptsächlich aus den Anwendungsbereichen Mikroelektronik, Mikrosystemtechnik und Metallbearbeitung.

Viellagenschichten lassen sich durch Verwendung unterschiedlicher Targets oder Materialquellen und/oder durch Verwendung unterschiedlicher Reaktivgase herstellen. Daher gibt es große Unterschiede in der Beschaffenheit der Grenzflächen bzw. Lagenübergänge und dementsprechend können auch Aufbau, Eigenschaften und Anwendungsverhalten von Viellagenschichten stark differieren.

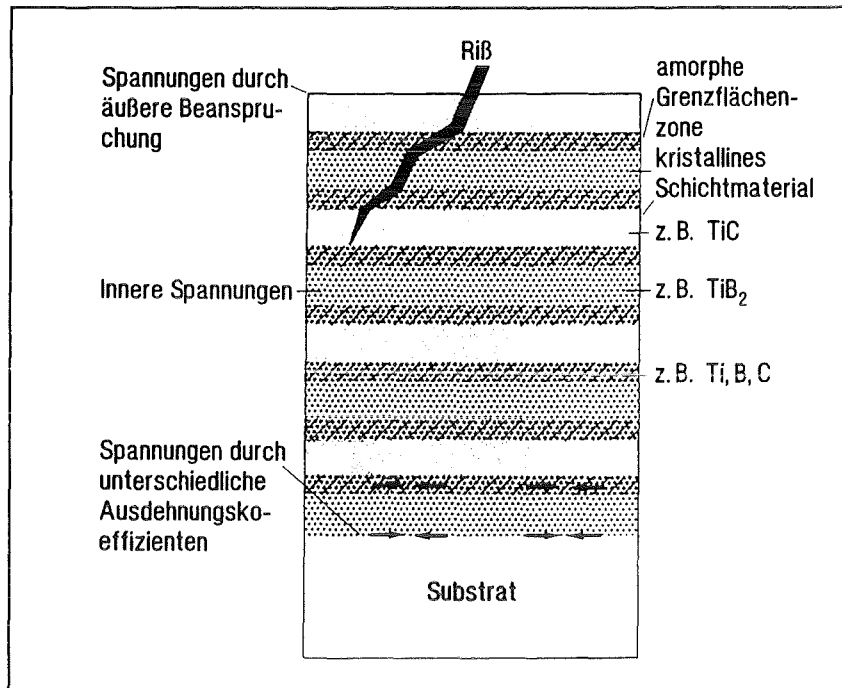


Abb. 13: Mögliche Rißableitung und Abbau von Spannungen in Viellagschichten /5/

2.6 Einfluß der Sputterprozeßparameter auf den Schichtaufbau

Zwischen den Herstellungsparametern des Sputterprozesses bestehen bestimmte Zusammenhänge und Abhängigkeiten. Aus dem *Sputterdruck* resultiert die mittlere freie Weglänge der Atome im Plasma. Nach Thornton /148/ /149/ besteht für Metallfilme eine Abhängigkeit der Gefügestruktur vom Inertgasdruck und der *Abscheidetemperatur* (siehe Abb. 14). Schulz /70/ und andere Autoren /150/ /151/ bestätigen Zusammenhänge zwischen Druck und Gefügestruktur, Eigenspannungen und weiteren Sputterparametern auch für metallische Hartstoffschichten wie TiC, TiN und TiB₂. Mit dem Sputterdruck kann auch die chemische Zusammensetzung der Schicht beeinflusst werden. Hiltz /133/ stellt bei magnetrongesputterten TiC-Schichten mit abnehmendem Argondruck steigenden C-Überschuß fest. Ebenso ist bei TiC-Schichten mit steigendem Argondruck eine Abnahme des Argongehalts in der Schicht zu beobachten /133/ /152/.

Die *Sputterleistung* ist Haupteinflußgröße sowohl für die Beschichtungsrate als auch für die Schichteigenspannungen. Mit steigender Leistung wächst auch die Substrattemperatur durch steigenden Elektronen-, Ionen- und Neutralteilchenbeschuß an

/153/. Bei reaktiven Beschichtungsprozessen kann mit der Sputterleistung auch die Stöchiometrie der Schichten beeinflusst werden.

Die Abscheidetemperatur spielt nach Movchan und Demchishin /154/ eine wichtige Rolle für das Gefüge und die Dichte der Schichten. Bei zunehmender Temperatur nimmt wegen der zunehmenden Oberflächendiffusion die Dichte der Schicht zu. Die bei steigender Temperatur erhöhte Beweglichkeit der Atome auf der Schichtoberfläche führt zu Kornvergrößerung bzw. Verringern des

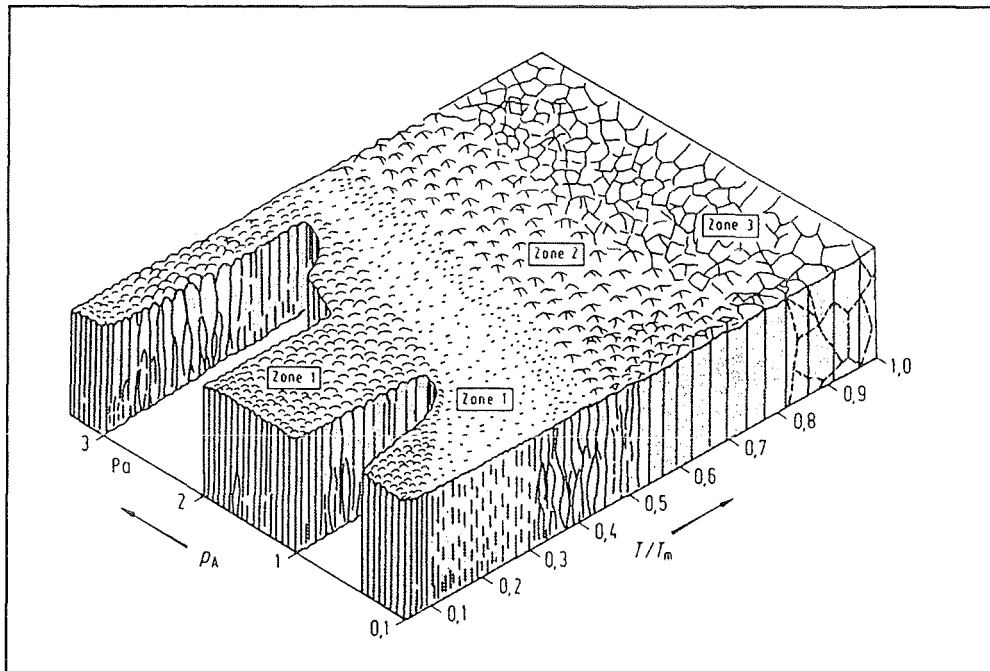


Abb. 14: Mikrostrukturzonendiagramm nach Thornton /149/ für magnetrongesputterte Metallfilme

Korngrenzenanteils in der Schicht /155/ /156/. Sundgren /83/ beobachtet bei gesputterten TiN-Schichten eine Verdoppelung der Kristallitgröße bei der Erhöhung der Beschichtungstemperatur von 200 °C auf 400 °C. Hohe Substrattemperaturen zu Beginn einer Beschichtung wirken sich auch wegen des Reinigungseffekts an der Oberfläche positiv auf die Haftung zwischen Substrat und Schicht aus.

Bei Entladungsprozessen im Plasma liegt aufgrund höherer Mobilität der Elektronen gegenüber Ionen an den Substraten ein Potential, das sogenannte „self-bias“-Potential, an. Wird zusätzlich an die Substrate eine (negative) Spannung gelegt (Biasspannung), so hat dies starken Einfluß auf das Aufwachsen und das Gefüge der gesputterten Schichten. Durch Rücksputtereffekte wird bei zunehmender Biasspannung die Beschichtungsrate

verringert /130/. Ebenso tritt bei Abscheidung mit angelegter Biasspannung eine deutliche Abnahme der Kristallitgrößen auf /69/ /83/ /157/ /158/ /159/. Ein anderer wichtiger Effekt ist die Änderung der chemischen Zusammensetzung von Schichten durch Biassputtern. Sowohl beim Arc-Verfahren /160/ /161/ als auch beim Magnetronputtern /155/ /159/ /162/ ist dieser Effekt wohl hauptsächlich auf den sehr unterschiedlichen Ionisierungsgrad der Beschichtungsatome, woraus unterschiedliche Beschleunigungen resultieren, zurückzuführen. Oft besitzen biasgesputterte Schichten eine höhere Dichte als Schichten, die ohne zusätzliches Biaspotential hergestellt wurden /56/. Aufgrund der beschriebenen Effekte hat die Biasspannung auch starke Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften der Schichten. Hier sind vor allem mit der Biasspannung steigende Druckeigenstressungen /163/ /164/ und steigende Mikrohärtigkeiten /130/ /160/ zu nennen.

Bei reaktiven Sputterprozessen ist die Gaszusammensetzung im Plasma von entscheidender Bedeutung. Die Reaktivgasmenge ist Haupteinflußgröße für die Zusammensetzung und damit auch für Gefüge und mechanische Eigenschaften der entstehenden Schicht /165/ /166/.

3. Experimentelles

3.1 Schichtherstellung

3.1.1 Beschichtungsanlage

Für die Herstellung der ein- und mehrlagigen Schichten stand eine Laboranlage (Z550, Fa. Leybold) zur Verfügung, deren Aufbau in Abb. 15 schematisch dargestellt ist. An der Anlage steht eine HF-Biasversorgung mit einer maximalen Leistung von 1200 W zur Verfügung. Damit ist bei Verwendung eines Rundtellers eine

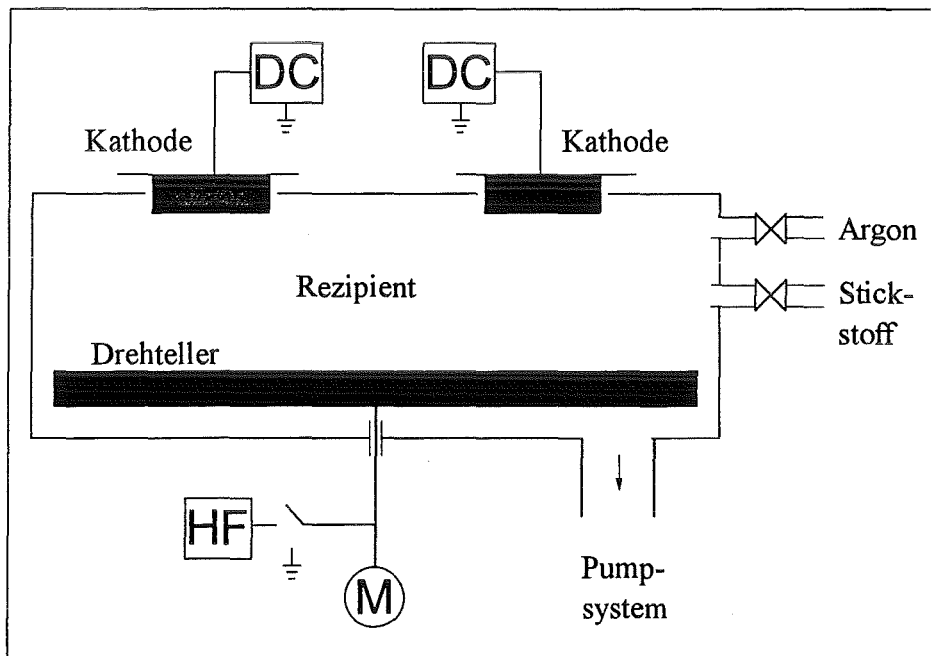


Abb. 15: Schematischer Aufbau der PVD-Laboranlage

Biasspannung von 400 V möglich. Die Targets können wahlweise an DC- oder HF-Stromversorgungen angeschlossen werden. Dabei werden die Targets mit 75 mm \varnothing mit einer Leistung von 500 W und die 150 mm \varnothing Targets in der Regel mit 1000 W betrieben. Mit einer Gasflußsteuerung für bis zu 4 Gase läßt sich der Sputterdruck im Bereich von 0,05 Pa bis 8 Pa einstellen. Als Reaktivgase stehen Stickstoff und Methan zur Verfügung. Die Substrattemperatur während eines Beschichtungsvorgangs liegt für

eine Sputterleistung von 500 W bei etwa 200 °C. Mittels Substratheizung kann die Substrattemperatur bis ca. 1000 °C gewählt werden. Der Drehteller der Sputteranlage wird über einen Rechner gesteuert. Die Substrate können hierbei mit frei wählbaren Haltezeiten unter den verschiedenen Targets positioniert werden. Dies ermöglicht die gezielte Herstellung von mehrlagigen Schichten mit unterschiedlichen Lagendicken und flexibler Gesamtlagenzahl in der Schicht. Der Rezipient der Anlage kann auf einen Restdruck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert werden.

3.1.2 Targets

An der Laboranlage wurden heißgepreßte, scheibenförmige Targets mit einem Durchmesser von 75 mm bzw. 150 mm verwendet. Die elektrisch leitenden Materialien wurden hierfür mit Silberleitkleber auf spezielle Targethalter aufgebondet und konnten dann im DC-Modus betrieben werden. Keramische Materialien wie B_4C wurden für den Betrieb im HF-Modus mit einem nichtleitenden Klebstoff fixiert. Die verwendeten Targetmaterialien sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Die Targets wurden zur Säuberung vor der Durchführung einer Beschichtung in reinem Argon (0,4 Pa) mit $11,32 \text{ W/cm}^2$ für 10 min. vorgespüttet.

Targetzusammensetzung	Betriebsart	Targetzusammensetzung	Betriebsart
TiN	DC	TiC-TiN 50:50 mol%	DC
TiC	DC	B_4C	HF
TiB_2	DC	AlN	HF
TiC- TiB_2 80:20 mol%	DC	SiC	HF
TiC- TiB_2 20:80 mol%	DC	Al_2O_3	HF
TiN- TiB_2 60:40 mol%	DC	SiAlON	HF
TiB_2 -C 70:30 mol%	DC		

Tab. 4: An der Laboranlage verwendete Targets mit zugehöriger Betriebsart

(DC-Modus: Gleichspannung; HF-Modus: Hochfrequenzwechselfspannung)

3.1.3 Substratvorbereitung

Als Substratmaterial für die Beschichtung dienten Hartmetallwendschneidplatten (WC94Co6) der Geometrie SNUN 120408 (K10, P20, M10). Für zusätzliche Untersuchungen wurden die Schichten auch auf Si-Wafer abgeschieden.

Die Hartmetallwendschneidplatten wurden vor der Beschichtung mit Diamantscheiben (30µm und 15µm) vorgeschliffen und anschließend auf hartem Tuch mit Diamantpaste (7µm und 1µm) poliert. Die Rauhtiefe R_z der Substrate nach dem Polieren betrug $0,08 \pm 0,04$ µm. Nach dem Säubern unter Leitungswasser wurden die Proben mit Aceton vorgereinigt und anschließend in reinem Aceton im Ultraschallbad 15 min. gereinigt. Nach dem Bad wurden die Platten getrocknet und direkt in die Beschichtungsanlage eingebaut. Vor Beginn der Beschichtung wurden die Platten in reinem Argon bei einem Druck von 0,2 Pa und einer Spannung von 400 V (spez. Leistung: $0,63 \text{ W/cm}^2$) für 10 min. geätzt.

3.1.4 Prozeßparameter

Für die Herstellung der Schichten wurden die folgenden Parameterbereiche (siehe Kap. 2.6) gewählt:

Targetleistung in W	Druck in Pa	Substrattemperatur in °C	Biasspannung in Volt	Reaktivgase	Anzahl der Lagen
500 ^{*)}	0,05 - 0,8	≈ 200	0 - 1500	N ₂ , CH ₄	1 - 1000

*) 1000 W bei Rundquellen 150 mmØ

Tab. 5: Herstellungsparameter für unterschiedliche Beschichtungen auf der PVD-Laboranlage

Dabei wurde die Leistung für jedes Target konstant gehalten. Biaspotentiale wurden angelegt, um das Kristallisieren eines Materials zu begünstigen. Bei ausgewählten

Materialien wurden Versuche im Druckbereich von 0,05 - 0,1 Pa Argon durchgeführt, um die Beschichtungsteilchen mit einer maximalen Energie auf das Substrat aufzubringen. Die mittlere freie Weglänge der Teilchen liegt bei diesen Drücken in der Größenordnung des Abstands Target - Substrat. Der Großteil der Beschichtungen fand im Druckbereich 0,2 - 0,4 Pa nichtreaktiv in reinem Argon statt.

3.2 Untersuchungen zu Schichtaufbau und -zusammensetzung

3.2.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Bestimmung der abgeschiedenen Phasen, der Gitterkonstanten und vorhandener Aufwachstexturen wurden die Schichten röntgenographisch untersucht. Hierfür standen Diffraktometer (Seiffert PAD II) mit Cu K α -Strahlung zur Verfügung, die sowohl im 2 Θ -Modus, als auch mit streifendem Einfall betrieben werden können. Die Netzebenenabstände wurden nach der Bragg'schen Gleichung

$$\sin \Theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (1)$$

berechnet, wobei Θ der halbe Beugungswinkel, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung (0,1540598 nm), n eine ganze Zahl und d der Gitterparameter ist. Aus der Halbwertsbreite der Reflexe wurde nach der Formel von Jenkins et al. /167/

$$K \sin \Theta = D (B-0,33) \quad (2)$$

die mittlere Kristallitgröße in den Schichten abgeschätzt. Dabei ist Θ der halbe Beugungswinkel, B die Halbwertsbreite des Peaks, K eine Gerätekonstante und D die mittlere Kristallitgröße /167/ /168/. Die Defektstruktur sowie die Eigenspannungen in der Schicht sind ebenfalls Einflußgrößen auf die Halbwertsbreite B , die aber in der obigen Abschätzung nicht berücksichtigt werden

3.2.2 Elektronenmikrosondenanalyse (EMPA)

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde mittels einer Elektronenstrahl-Mikrosonde (Cameca Microbeam) gemessen. Die Proben werden dabei mit einem primären Elektronenstrahl beschossen und erzeugen Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung) mit einem dem Schichtmaterial entsprechendem charakteristischen Röntgenspektrum. Die Röntgenstrahlung wird über Spektrometer detektiert und die einzelnen Elemente anhand ihrer charakteristischen Strahlung identifiziert. Die laterale Auflösung liegt bei 1-2 μm , während die von Beschleunigungsspannung und Probenmaterial abhängige Informationstiefe des Elektronenstrahls in der Größenordnung von wenigen μm liegt /169/.

Für quantitative Analysen wird die Röntgenintensität des zu analysierenden Elementes mit der Intensität der Röntgenstrahlung eines Standards verglichen und anschließend unter Berücksichtigung von Korrekturfaktoren (Absorption, Fluoreszenz, Ordnungszahl) computerunterstützt ausgewertet.

3.2.3 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung oberflächennaher Bereiche bietet sich die Augerelektronenspektroskopie an. Aufgrund der geringen Austrittstiefe der Augerelektronen beschränken sich Analysen auf ca. 1 nm Tiefe /170/. Durch gleichmäßiges Abtragen mit einem Ionenstrahl können Tiefenprofile der Schichten erstellt werden /171/. Damit kann die Elementverteilung in einer Schicht in Aufwachsrichtung ebenso wie die Breite der Durchmischungszone an der Grenzfläche zwischen einzelnen Lagen ermittelt werden. Die Eindringtiefe von implantierten Ionen in ein Substrat kann mit dieser Methode ebenfalls bestimmt werden. Die Messungen wurden mit einem hochauflösenden Scanning-Augerelektronenspektroskop (Perkin Elmer 600) durchgeführt.

3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

An Bruchflächen gesputterter Schichten sollten erste Aussagen über die Schichtmorphologie getroffen werden. Dabei sind Kristallisation, Korngrößen und

eventuelle Aufwachstexturen von Interesse. Das Verfahren wurde auch zur Untersuchung der Reibbahnen bei Verschleißtests und zur Bestimmung der Versagensmechanismen herangezogen. Die Aufnahmen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ JSM 840 aufgenommen. Das laterale Auflösungsvermögen von Rasterelektronenmikroskopen liegt bei 10 nm /172/. Die EDX-Analysen wurden an dem selben Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Dabei wird das Spektrum der durch einen Elektronenstrahl in der Probe hervorgerufenen elementspezifischen Röntgenstrahlung aufgenommen und analysiert. Die Methode liefert mit kurzen Meßzeiten qualitative Ergebnisse bezüglich der chemischen Zusammensetzung einer Probenoberfläche.

3.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie besitzt gegenüber der Rasterelektronenmikroskopie ein deutlich höheres Auflösungsvermögen ($\approx 0,19$ nm). Neben Hellfeldaufnahmen besteht bei TEM die Möglichkeit, Kristallite nur einer bestimmten Orientierung abzubilden (Dunkelfeldaufnahme). Außerdem ist mit Elektronenbeugung im Vergleich zur Röntgenbeugung ein Nachweis wesentlich kleinerer Kristallite möglich. Mittels TEM können Aussagen über Kristallitgrößen, Kristallitstrukturen, Texturen sowie auftretende Phasen gewonnen werden /173/. Um ein Maximum an Information zu erhalten, darf die Probe an der zu untersuchenden Stelle maximal 10 nm dick sein. Für die Untersuchung von Beschichtungen hat sich die sogenannte Querschnittspräparation als sehr günstig erwiesen. Dabei werden die Proben in dünne Streifen ($\approx 0,3$ mm) geschnitten, quer geschnitten, anschließend auf eine Dicke von ca. 10 μ m geschliffen und abschließend durch Ionendünnen auf eine durchstrahlbare Dicke gebracht /174/. Das verwendete Verfahren ist ausführlich in Hilz /133/ erläutert und basiert auf älteren Arbeiten von Helmersson et al. /175/ und Newcomb et al. /176/. Die TEM-Untersuchungen wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop der Firma Jeol (JEM-2000FX) bei einer Beschleunigungsspannung von 200kV sowie an einem hochauflösenden TEM-Gerät der Firma Philips (Philips CM30) durchgeführt. Bei einlagigen Materialien standen die Untersuchungen zu Anzahl der auftretenden Phasen sowie Kristallitgrößen im Vordergrund, während bei den mehrlagigen Schichten der Aufbau der Grenzflächen bzw. Lagenübergänge von Interesse waren.

3.2.6 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Untersuchung der Bindungszustände der in der Schicht vorhandenen Atome wurden XPS-Messungen an einlagigen Schichten durchgeführt. In den kristallinen metastabilen Materialien sollten damit zusätzliche Informationen über die Positionen der Atome im Kristallgitter gewonnen werden. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie beruht auf der Ausnutzung des Photoeffekts. Hierbei werden Atome durch monochromatische Röntgenstrahlen ionisiert und die Energien der emittierten Photoelektronen gemessen. Dabei gilt folgender Zusammenhang zwischen gemessener Energie des Photoelektrons und Bindungsenergie des Elektrons im Atom /177/:

$$E_B = h\omega - E_a - E_k \quad (3) \quad \text{mit } E_B = \text{Bindungsenergie des Elektrons im Atom,}$$
$$h\omega = \text{Photonenenergie,}$$
$$E_a = \text{Austrittsarbeit des Elektrons,}$$
$$E_k = \text{kinetische Energie des Photoelektrons.}$$

Die kinetische Energie der emittierten Elektronen läßt Rückschlüsse auf ihre Bindungsenergie im Atom zu. Da die Bindungsenergie eines Atoms durch seine Umgebung beeinflusst wird, gibt die Photoelektronenergie aus den beobachteten chemischen Verschiebungen („chemical shifts“) direkt Auskunft über die Bindungszustände der emittierenden Atome /178/. Dabei besitzen die verschiedenen Atomsorten unterschiedliche Photoelektronen-Wirkungsquerschnitte. Aufgrund der geringen freien Weglänge der emittierten Photoelektronen liegt die Informationstiefe von XPS bei maximal 5 nm /179/. Für die XPS-Messungen wurden die zu analysierenden Schichten auf elektropolierte Si-Einkristalle abgeschieden.

3.2.7 Schichtdicke

Zur Messung der Schichtdicke wurde mit einer rotierenden Stahlkugel (\varnothing 30 mm), die mit Diamantpaste bestrichen war, eine Kugelkalotte in die Schicht bis in das Substrat eingerieben. Unter dem Lichtmikroskop werden bei 100-facher Vergrößerung die Radien der abgetragenen Kugelkappen ausgemessen und damit bei gegebenem Kugelradius die Schichtdicke errechnet. Als Quotient aus Schichtdicke und Beschichtungsdauer ergibt sich die Beschichtungsrate.

3.3 Untersuchung der Schichteigenschaften

3.3.1 Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest)

Mit einem Scratchtester vom Typ Revetest der Firma CSEM wurden die kritischen Lasten L_C des Versagens gemessen. Ein Rockwelldiamant mit 0,2 mm Spitzenradius wird mit kontinuierlich steigender Last (100 N/min) bei konstantem Vorschub (4,7 mm/min) über die Schicht bewegt. Bei Versagen der Schicht in Form von Rissen oder Abplatzungen treten akustische Emissionen auf, die mittels eines piezoelektrischen Aufnehmers aufgezeichnet werden können. Zusätzlich wird auch die Normalkraft über der aufgetragenen Last aufgetragen. Als kritische Last L_C beim Scratchtest wird diejenige Last bezeichnet, bei der erste Schädigungen der Schicht auftreten. Wichtig ist die Angabe der Versagensart (kohäsiv: Ausbrechen der Schicht; adhäsiv: Abplatzungen entlang der Grenzfläche Substrat-Schicht). Die kritische Last L_C des Versagens ist abhängig von unterschiedlichen Parametern (z.B. Schichtdicke, Schichtrauheit, Härte) und kann daher nur zum Vergleich zwischen ähnlichen Beschichtungssystemen herangezogen werden. Die Auswertung der Tests erfolgte unter dem Lichtmikroskop bei 100-facher Vergrößerung. Es wurden jeweils 2 Scratchtests pro Schicht durchgeführt. Wurde bei den gemessenen kritischen Lasten L_C aufgrund von Unregelmäßigkeiten in der Schichtoberfläche eine Abweichung größer als 10 N beobachtet, wurden weitere Tests durchgeführt. Unter Ausschluß fehlerbehafteter Messungen lag damit die Streuung der kritischen Lasten für alle Schichten unter 10 N.

3.3.2 Härte

Mikrohärte

Die Messung der Mikrohärte wurde mit einem Vickersdiamanten (120° Spitzenwinkel) durchgeführt. Fünf Eindrücke mit einer Last von 0,49 N wurden nebeneinander in die Schicht eingebracht und deren Diagonalenlängen anschließend bei 1250 facher Vergrößerung am Lichtmikroskop ausgemessen. Aufgrund der optischen Auswertung der Eindrücke liegt die Streuung der Meßwerte bei gemessenen Härten von 2000 HV_{0,05} bei ca. 40 HV, während sie bei gemessenen Härten von 4000 HV_{0,05} auf 400 HV ansteigt.

Die Vickershärte errechnet sich nach der Formel

$$HV = \frac{0,1891 \cdot F}{s^2} \quad (4)$$

wobei F die Prüflast in N und s die Länge der Eindruckdiagonale in mm darstellt.

Warmhärte

Die Messung der Mikrohärtigkeit bei höheren Temperaturen bis 1000 °C im Vakuum wurde an einem Hochtemperatur-Mikrohärteprüfgerät (Nikon QM) mit einer Prüflast von 0,49 N durchgeführt. Dazu wurde die Probe in 200 °C-Schritten aufgeheizt und jeweils fünf Eindrücke bei konstanter Temperatur eingebracht. Nach dem Abkühlen wurden die Härteeindrücke wie oben bei 1250-facher Vergrößerung unter dem Lichtmikroskop ausgewertet.

3.3.3 Rißbildung und -ausbreitung (Zähigkeit)

Zur Beurteilung der Zähigkeit der Schichten wurden zwei Verfahren angewendet.

Bei der Methode nach *Palmqvist* wurden mit einem Vickersdiamanten bei den Lasten 40 N, 60 N, 80 N und 100 N jeweils drei Härteeindrücke in den Schicht-Substrat-Verbund eingebracht. Bei entsprechend hoher Last bilden sich an den Eindrückecken sogenannte *Palmqvist-Risse*. Zwischen der Summe der Rißlängen aller Ecken und der Prüflast besteht im allgemeinen ein linearer Zusammenhang. Als Rißausbreitungswiderstand wird der Reziprokwert der Steigung einer Korrelationsgeraden der Rißlängensummen über der Prüflast bezeichnet. Der Rißausbreitungswiderstand ist ein Maß für die Schichtzähigkeit. Dieses Verfahren stammt aus dem Bereich der Kompaktwerkstoffe und ist nicht problemlos auf Schichten zu übertragen. Bei sehr harten und zähen Schichten kommt es oftmals zu keiner Rißbildung, sondern zu Schichtabplatzungen bei Steigerung der Prüflast. Auf Hartstoffschichten ist das beschriebene Verfahren daher oft nicht anwendbar.

Als weitere Methode zur Beurteilung der Schichtzähigkeit wurde die *Hertzsche Pressung* herangezogen. Mit einem Rockwelldiamanten (Spitzenradius 0,2 mm) wurden Eindrücke mit definierter Prüflast in die Schicht eingebracht. Die Last wurde solange in 5 N-

Schritten gesteigert, bis sich ein kreisförmiger Oberflächenriß am Eindruckrand bildete. Als kritische Last L_H wird diejenige Last bezeichnet, bei der sich gerade noch kein vollständig geschlossener Riß gebildet hat. Die Auswertung der Eindrücke erfolgte am Lichtmikroskop bei 500-facher Vergrößerung.

3.3.4 Eigenspannungen

Eigenspannungen in Schichten setzen sich aus einem thermischen und einem wachstumsbedingten Anteil zusammen. Während die thermischen Eigenspannungen von der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat abhängen, werden die wachstumsbedingten Eigenspannungen durch die Beschichtungsparameter (z.B. Beschichtungstemperatur, Argondruck) beeinflusst. Um eine Aussage über die Eigenspannungen machen zu können, werden Ti-Folienstreifen (25x5x0,1 mm), die 2 Stunden bei 700°C im Vakuum spannungsarm gegläht wurden, mit ca. 2 µm beschichtet. Anschließend wird die Durchbiegung des Ti-Streifens ausgemessen und die Eigenspannungen ES errechnen sich folgendermaßen:

$$ES = \frac{4 \delta E d_s^2}{3 (1 - \nu) D_s l_s^2} \quad (5)$$

mit	δ	Durchbiegung in Folienmitte (in mm)
	E	Elastizitätsmodul des Ti-Streifens (110 GPa)
	ν	Querkontraktionszahl des Ti-Streifens (0,33)
	d_s	Dicke des Streifens (in mm)
	l_s	Länge des Streifens (in mm)
	D_s	Schichtdicke (in µm)

3.3.5 Verschleiß

Tribologischer Modellversuch Pin-on-Disk

Zur modellhaften Untersuchung des Verschleißverhaltens der Schichten wurden mit einem Pin-on-Disk-Tribometer der Fa. CSEM sogenannte Stift-Scheibe Versuche durchgeführt. Dabei wird die Schicht im Kreis unter einem definierten Gegenkörper (hier eine Kugel) mit konstanter Auflagelast bewegt (siehe Tab. 6). An jeder Schicht wurden jeweils 2 Verschleißversuche durchgeführt. Ausgewertet wurden anschließend die Verschleißvolumina der Kugel und der Schicht unter Zuhilfenahme eines Profilometers (4 Messungen jeweils um 90° versetzt), sowie die Verschleißmechanismen mittels REM und EDX. Zur Ermittlung der Flächen A_S der Bahnquerschnitte wurden die Profile der Reibbahnen mittels Digitalisiertableau auf einen Rechner übertragen und ausgewertet. Zur Berechnung der Volumina wurden folgende Formeln verwendet:

$$\text{Verschleißvolumen } V_K \text{ der Kugel: } V_K = \frac{\pi}{3} (R-x)^2 (2R-x) \quad (6)$$

$$\text{mit } x = \sqrt{R^2 - r_K^2}$$

R = Kugelradius

r_K = gemittelter Radius der Kugelkappe

$$\text{Verschleißvolumen } V_S \text{ der Schicht: } V_S = 2 \pi r A_S \quad (7)$$

$$\text{mit } r = \text{Bahnradius}$$

A_S = gemittelte Querschnittsfläche der
Reibbahn.

In den Diagrammen sind das arithmetische Mittel sowie die Streuung (Minimal- und Maximalwert) der jeweiligen Messungen angegeben.

Die Reibungskoeffizienten (siehe Abb. 16) zeigten nach einer Einlaufphase von 40-80 m ein konstantes Niveau. Für die getesteten Schichten wurden die nach der Einlaufphase gemessenen Reibungskoeffizienten im folgenden (siehe Kap. 4) wiedergegeben.

Last	10 N
Kugelradius R	3 mm
Kugelmateriale	Stahl 100Cr6, geläpft, Oberflächenrauheit $R_z = 0,17 \mu\text{m}$ Keramik Al_2O_3 , geläpft, Oberflächenrauheit $R_z = 0,16 \mu\text{m}$
Schmierung	trocken
Weg	1000 m
Bahnradius r	4 mm
Geschwindigkeit	3 cm/s
Umgebungsmedium	Laborluft, rel. Luftfeuchtigkeit 30-50%
Temperatur	25-30 °C

Tab. 6: Testbedingungen und Parameter für Pin-on-Disk-Versuche

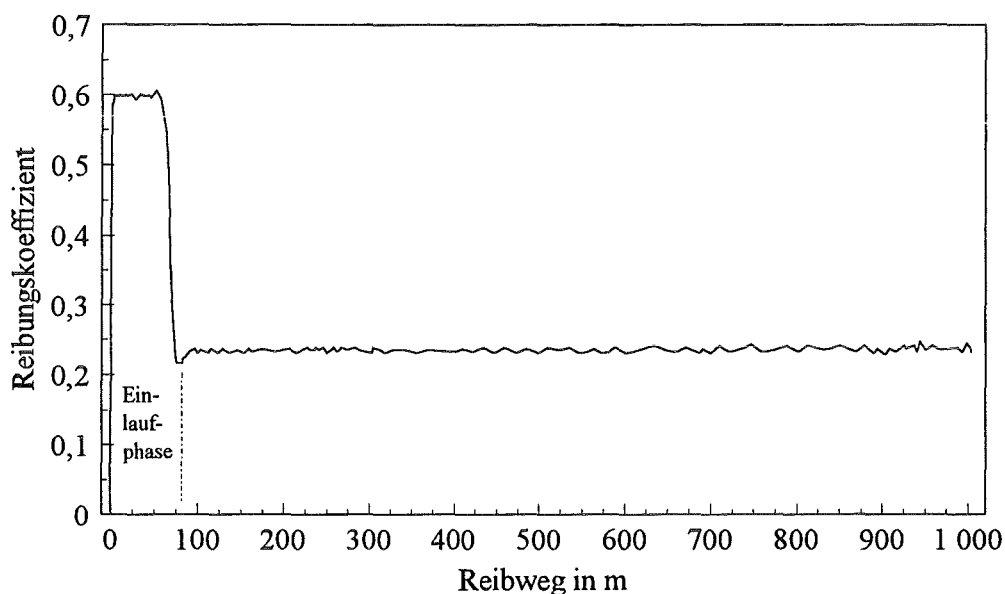


Abb. 16: Skizzierter Verlauf des Reibungskoeffizienten über dem Reibweg bei einem Pin-on-Disk-Versuch mit einer TiC-TiN-100-Lagenschicht gegen eine 100Cr6-Kugel; die Einlaufphase erstreckt sich in Abhängigkeit der Reibpaarung auf 40-80 m.

Zerspanen von Stahl Ck45

Mit beschichteten Hartmetallwendschneidplatten (SNUN 120408, Qualität M10) wurden Drehversuche ohne Kühlung an Stahl Ck45N durchgeführt (siehe Tab. 7). Es handelt sich hierbei um einen bei 840-880 °C normalgeglühten Stahl mit der Brinellhärte

207 HB. Gemessen wurde die Standzeit der jeweiligen Platten. Standzeitkriterium war das Versagen der Wendeschneidplatte durch den Bruch der Schneidkante aufgrund hohen Kolkverschleißes. Der Bruch der Kante bewirkt eine plötzliche, signifikante Änderung des Spanablaufes und des Drehbildes.

Schnittgeschwindigkeit	250 m/min
Schnitttiefe	2 mm
Vorschub	0,32 mm/U

Tab. 7: Bedingungen beim Zerspanen von Stahl Ck45

3.3.6 Wärmebeständigkeit

Ausgewählte Proben wurden in einem Vakuumofen zwei Stunden bei Temperaturen bis 1200 °C geglüht. Bei einem Vakuum von 10^{-4} mbar wurden die Proben innerhalb von zwei Stunden auf die Glühtemperatur erhitzt. Die Abkühlzeit im Vakuum betrug vier Stunden. Anschließende röntgenographische Untersuchungen gaben Aufschluß über die Stabilität von in den Schichten enthaltenen Phasen, die Neubildung kristalliner Phasen aus amorphen Phasen und über die Diffusion von chemischen Elementen innerhalb der Schicht oder einzelner Lagen.

4. Ergebnisse

Die für die Herstellung von Viellagenschichten verwendeten Materialien wurden zunächst als einlagige Schichten hergestellt und charakterisiert. Im folgenden werden zunächst die Untersuchungen der einlagigen Schichten (Kap. 4.1) und anschließend die Ergebnisse der Viellagenschichten (Kap. 4.2) wiedergegeben. Die einlagigen Schichten sind in binäre sowie ternäre und quaternäre Hartstoffschichten unterteilt.

4.1 Einlagige Schichten (Einzellagenmaterialien)

4.1.1 Metallische Hartstoffe

Die in dieser Arbeit verwendeten metallischen Hartstoffe gehören alle dem Vierstoffsystem Ti-B-C-N an. Dabei wurden sowohl binäre, als auch neuartige ternäre und quaternäre Materialien hergestellt.

4.1.1.1 Schichtkonstitution

Röntgendiffraktometrie

Binäre Hartstoffe

TiC, TiN und TiB₂ wurden auf der Laboranlage nichtreaktiv bei 0,4 Pa Argon ohne Biasspannung hergestellt. TiC und TiN kristallisieren im kfz. Gitter und zeigen im Röntgendiffraktogramm (siehe Abb. 17 a, b) (111)- und (200)-orientierte Kristallite. Die abgeschätzten Kristallitgrößen betragen nach Jenkins (siehe Kap. 3.1) 30 - 50 nm in guter Übereinstimmung mit früheren Arbeiten /133/. TiB₂ kristallisiert im hexagonalen Gitter und zeigt Reflexe für (101)- und (001)-orientierte Kristallite (siehe Abb. 17 c). Dabei dominieren die (001)-orientierten Kristallite, die in c-Richtung Durchmesser von 50 - 70 nm haben. Die aus den Diffraktogrammen errechneten Gitterabstände sind in Tab. 8 aufgeführt. Als Ursachen für Differenzen zwischen den gemessenen Werten und Literaturdaten kommen Abweichungen in der Stöchiometrie und Gitterspannungszustände in Frage. Beide Effekte lassen sich aber nicht eindeutig trennen, so daß auf die Differenzen zwischen theoretischen und gemessenen Gitterparametern nicht näher eingegangen wird.

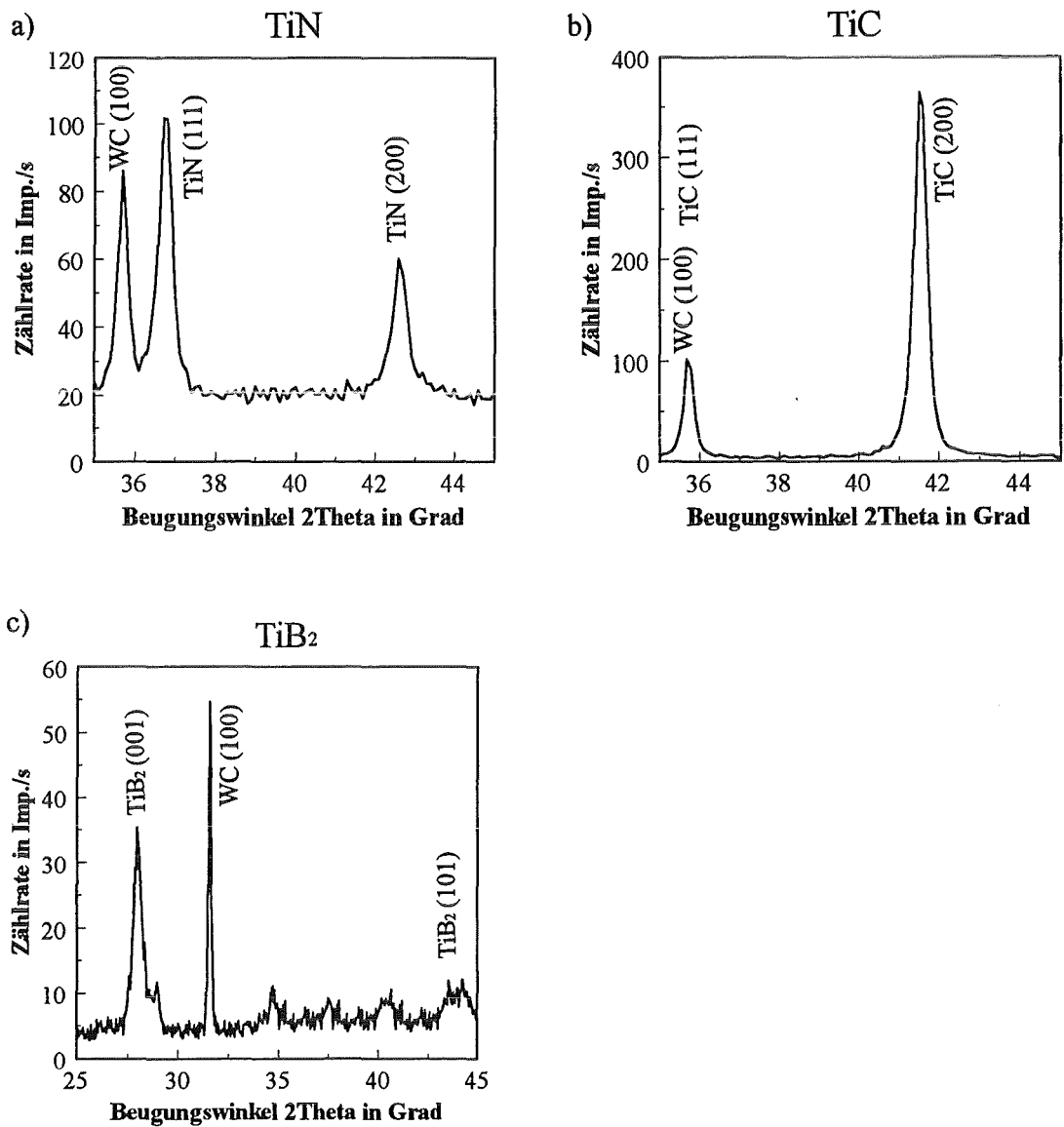


Abb. 17: Röntgendiffraktogramme von a) TiN-, b) TiC- und c) TiB₂-Schichten
(Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

	TiC	TiN	TiB ₂
Gitterstruktur	kfz.	kfz.	hex.
Netzebenenabstand in nm	0,218	0,212	0,322 (c-Achse)
Kristallitgröße in nm	40 ± 10	40 ± 10	60 ± 10

Tab. 8: Gitterparameter, -struktur und Kristallitdurchmesser von
TiC-, TiN- und TiB₂- Schichten

Ternäre und quaternäre Hartstoffe

Von dem Target TiN-TiB₂ 60:40 mol% wurden bei 0,2 Pa Argon bei unterschiedlichen Biasspannungen im HF- und DC-Modus Ti(B,N)-Schichten gesputtert. Das Ziel war die Herstellung harter, kristalliner Ti(B,N)-Schichten, wie sie ähnlich auch in anderen Arbeiten /34/ /82/ beschrieben sind. Die im DC-Modus abgeschiedenen Schichten wachsen alle röntgenamorph auf. Bei den im HF-Modus hergestellten Schichten wächst das Material ohne Bias amorph auf und läßt bei 100 V Biasspannung eine kfz. (200)-Textur erkennen (siehe Abb. 18). Bei Erhöhung der Spannung auf über 150 V Bias werden die Schichten wieder röntgenamorph. Im folgenden werden nur die im HF-Modus hergestellten Ti(B,N)-Schichten behandelt. Der Netzebenenabstand beträgt für die kristalline Ti(B,N)-Schicht 0,2145 nm, was gegenüber den Netzebenenabständen von 0,212 nm bei TiN eine Aufweitung um 1,2% ergibt. Die Kristallitgrößen betragen nur um 10 nm. Bei ohne Bias gesputterten Schichten reicht die Energie an der Oberfläche der wachsenden Schicht nicht aus, um das überstöchiometrische Angebot an B- und N-Atomen in ein Gitter einzubauen. Bei der Biasspannung von 100 V reicht die Energie der Teilchen aus, überstöchiometrische B- und N-Atome auf Zwischengitterplätze und in das Gitter hineinzudrängen und dadurch eine Aufweitung des Gitters zu bewirken. Es ist anzunehmen, daß bei höheren Biasspannungen aufgrund des hohen Ionenbeschusses sich kein Gitter mehr ausbilden kann.

Ti(C,N) wurde von einem geteilten TiC/TiN Target bei 0,4 Pa ohne Reaktivgase und ohne Bias gesputtert. Die Schichten kristallisieren im kfz. Gitter der binären Randphasen TiC und TiN. Die Gitterabstände liegen mit 0,214-0,215 nm zwischen denen von TiC und TiN. Die Kristallitdurchmesser betragen 30 - 50 nm (siehe Tab. 9).

Von einem TiB₂:C 70:30 mol% Target wurden bei 0,2 Pa ohne Bias Schichten hergestellt. Die nichtreaktiv gesputterten TiB₂-C-Schichten kristallisieren im hexagonalen TiB₂-Gitter (siehe Abb. 18) und wachsen in einer (001)-Textur auf. Die Kristallitgrößen werden auf 100 nm (c-Achse) abgeschätzt (siehe Tab. 9). Die Gitterabstände betragen 0,326 nm in c-Richtung. Dies ergibt eine Aufdehnung um 1% gegenüber 0,322 nm bei TiB₂ und wird vermutlich durch den Einbau überstöchiometrischer C-Atome in das hexagonale Gitter verursacht. Die Variation der Biasspannung ergibt keine Änderungen der Kristallitstrukturen.

Bei von dem TiB₂-C 70:30 mol% Target bei 100 V Bias gesputterten Schichten klappt bei Zugabe von Stickstoff (1,5 sccm) zum Sputtergas das hexagonale Gitter in ein kfz. Gitter um. Bei diesen Ti(B,C,N)-Schichten kommt es aufgrund des N₂-Angebotes an der

Schichtoberfläche bei der angelegten Biasspannung zu einer bevorzugten Bildung des kfz. TiN-Gitters, das durch das Überangebot an B-, C- und N-Atomen stark verspannt aufwächst. Durch das stark behinderte Kornwachstum ergeben sich im Vergleich zu den nichtreaktiven Schichten mit 10 - 20 nm deutlich kleinere Kristallitgrößen.

Schichtmaterial	TiN:TiB ₂ 60:40	Ti(C,N)	TiB ₂ :C 70:30	TiB ₂ :C 70:30 + N ₂
Gitterstruktur	kfz.	kfz.	hex.	kfz.
Netzebenenabstand in nm	0,2145	0,214	0,326	≈0,214
Kristallitgröße in nm	10 ± 5	40 ± 10	100 ± 10	15 ± 5

Tab. 9: Gitterparameter, -struktur und Kristallitdurchmesser von Ti(B,N), Ti(C,N), Ti(B,C)- und Ti(B,C,N)-Schichten

Von einem TiC:TiB₂ 80:20 Target wurden bei unterschiedlichen Drücken mit und ohne Bias nichtreaktiv Schichten hergestellt. Die Schichten kristallisieren unabhängig von der Biasspannung zwischen 0 - 200 V in Übereinstimmung mit Lahres /78/ im kfz. Gitter und zeigen eine (200)-Textur. Bei Zugabe von 3 sccm Stickstoff zum Sputtergas steigt die Intensität der Röntgenreflexe an und es kommt zur Ausbildung eines kfz. Ti(B,C,N) Gitters mit (200)-Textur (siehe Abb. 19). Es treten keine weiteren kristallinen Phasen auf.

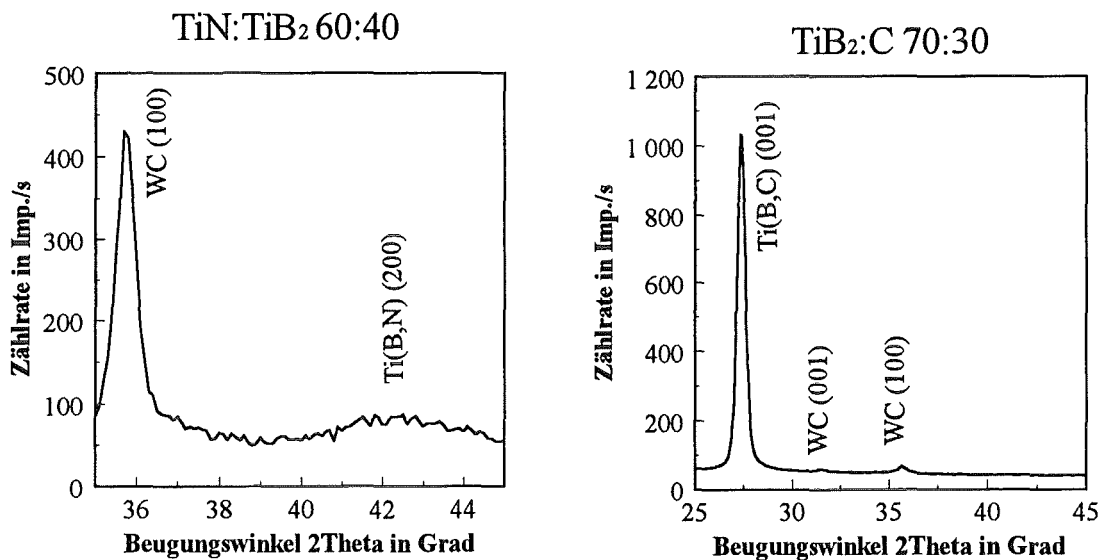


Abb. 18: Röntgendiffraktogramme der Ti(B,N)- und der nichtreaktiv gesputterten Ti(B,C)-Schichten (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

Die von einem TiC:TiB₂ 50:50 gesputterten Schichten werden ohne Bias bei Argondrücken zwischen 0,08 Pa und 0,8 Pa röntgenamorph abgeschieden. Bei Anlegen einer Biasspannung von 100 V kristallisieren die Schichten in einem kfz. Gitter mit sehr kleinen Kristallitgrößen um 10 nm. Bei Zugabe von N₂ zum Sputtergas werden die Schichten ebenfalls kristallin in der kfz. Struktur, obwohl zu erwarten ist, daß durch das zusätzliche Angebot an Reaktivgas das Metall/Nichtmetallverhältnis noch weiter von der stöchiometrischen Zusammensetzung 1:1 entfernt liegt. Die Kristallitdurchmesser betragen aber 10 ± 5 nm. Die Netzebenenabstände liegen bei 0,214 nm und damit zwischen den gemessenen Werten von TiC und TiN (siehe Tab. 10)

Bei von dem TiC:TiB₂ 20:80 Target gesputterten Schichten tritt unabhängig von einer Biasspannung zwischen 0 - 200 V eine (001)-Textur des hexagonalen TiB₂-Gitters auf. Bei Zugabe von 3 sccm Stickstoff zum Sputtergas steigt die Intensität des (001)-Röntgenreflexes an und es bildet sich hexagonales Ti(B,C,N) mit (001)-Textur (siehe Abb. 20). Die Gitterabstände und Kristallitgrößen der von TiC:TiB₂-Targets reaktiv gesputterten Schichten sind in Tab. 10 dargestellt.

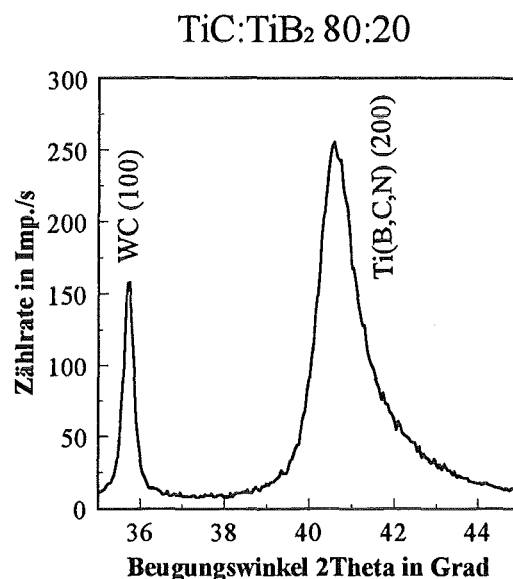


Abb. 19: Röntgendiffraktogramm der von einem TiC:TiB₂ 80:20 Target (0,2 Pa, 100 V Bias) reaktiv gesputterten Schicht (Substrat Hartmetall, Schichtdicke 5 µm)

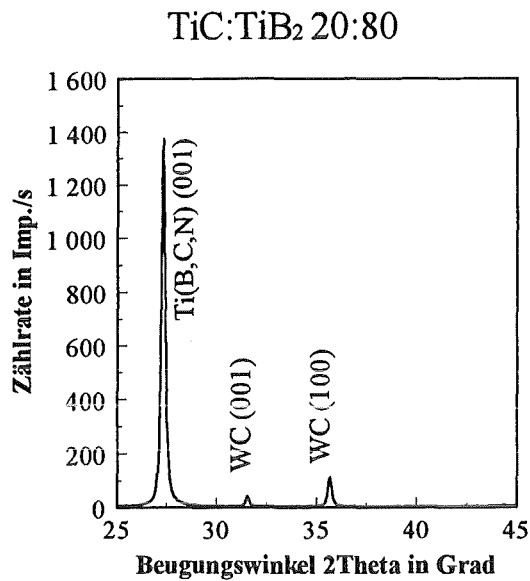


Abb. 20: Röntgendiffraktogramm der von einem TiC:TiB₂ 20:80 Target (0,2 Pa, 100 V Bias) reaktiv gesputterten Schicht (Substrat Hartmetall, Schichtdicke 5 µm)

Targetmaterial	TiC:TiB ₂ 80:20	TiC:TiB ₂ 50:50	TiC:TiB ₂ 20:80
Gitterstruktur	kfz.	kfz.	hex.
Netzebenen- abstand in nm	0,223	0,214	0,324
Kristallitgröße in nm	10-15	10	40-70

Tab. 10: Gitterparameter, -struktur und Kristallitdurchmesser der von den Targets TiC:TiB₂ 80:20, TiC:TiB₂ 50:50 und TiC:TiB₂ 20:80 bei 0,2 Pa reaktiv bei 100 V Bias gesputterten Schichten

Chemische Zusammensetzung

Binäre Hartstoffe

Mittels der Mikrosonde wurden quantitative Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung an ausgewählten Schichten durchgeführt. Die Ergebnisse für die binären Hartstoffe sind in Tab. 11 dargestellt.

	Ti	C	N	B	O	Rest
TiC	43,62	54,84	-	-	1,26	0,21
TiN	49,58	0,12	47,14	-	3,16	-
TiB ₂	29,22	1,39	-	66,17	3,2	0,02

Tab. 11: Chemische Zusammensetzung in Atom% der auf der Laboranlage hergestellten binären, metallischen Hartstoffe, gemessen mit der Mikrosonde

TiC zeigt einen deutlichen Kohlenstoffüberschuß, während bei TiN ein geringer Titan-Überschuß festgestellt wird. Die TiB₂-Schicht besitzt ein deutlich überstöchiometrisches Nichtmetall/Metall-Verhältnis von 2,26:1. Die TiN-Schicht zeigt den niedrigsten Sauerstoffanteil, während die TiB₂-Schicht den höchsten Verunreinigungsgrad (Elemente C, O) besitzt. Da die röntgenographischen Untersuchungen keine weitere kristalline Phase in der TiB₂-Schicht ergeben, können für die überstöchiometrischen Boratome keine Gitterpositionen angegeben werden.

Ternäre und quaternäre Hartstoffe

Die Analyse der TiN:TiB₂ 60:40-Schicht ergibt ein (B,N):Ti-Verhältnis von 1,14 (siehe Tab. 12). Auffallend bei den ternären Schichten ist der relativ hohe O₂-Anteil. Bei der reaktiv gesputterten TiB₂:C-Schicht wird der Anteil an O₂ stark reduziert. Es findet im wesentlichen ein Austausch von O- gegen N-Atome statt, verglichen mit der nichtreaktiv gesputterten TiB₂:C-Schicht.

	Ti	C	N	B	O	Rest
TiN:TiB ₂ 60:40	45,0	0,1	22,5	28,6	3,8	-
TiN:TiC	47,2	23,4	26,3	-	2,8	0,3
TiB ₂ :C 70:30	26,0	13,5	4,8	50,8	4,8	0,1
TiB ₂ :C 70:30 + N ₂	25,6	12,8	9,8	50,2	1,5	0,1

Tab. 12: Chemische Zusammensetzung in Atom% der ternären und reaktiv gesputterten quaternären metallischen Hartstoffe, gemessen mit der Mikrosonde

Die chemische Zusammensetzung der von unterschiedlichen TiC:TiB₂ Targets reaktiv gesputterten Schichten ist in Tab. 13 dargestellt. Dabei besitzt nur die TiC:TiB₂ 20:80-Schicht, die eine hexagonale Gitterstruktur aufweist, eine stöchiometrische Zusammensetzung (Ti:(B,C,N)=1:2,07). Dies läßt den Schluß zu, daß sich sämtliche Nichtmetallatome B, C und N auf Borigitterpositionen befinden.

	Ti	C	N	B	O	Rest
TiC:TiB ₂ 80:20 + N ₂	43,53	34,60	12,08	7,17	2,36	0,26
TiC:TiB ₂ 50:50 + N ₂	39,5	20,4	6,1	31,2	2,2	0,6
TiC:TiB ₂ 20:80 + N ₂	31,58	6,01	5,41	54,10	2,67	0,23

Tab. 13: Chemische Zusammensetzung in Atom% der bei 0,2 Pa, 100 V Bias reaktiv gesputterten quaternären metallischen Hartstoffe, gemessen mit der Mikrosonde

Bei allen anderen aufgeführten, reaktiv abgeschiedenen Schichten besteht die Tendenz zu einem überstöchiometrischen Anteil der Nichtmetallatome, bezogen auf die jeweils ausgebildete Gitterstruktur in den Schichten. Aus den röntgenographischen Untersuchungen lassen sich zwar Gitterdehnungen bei diesen Schichten nachweisen, jedoch können keine Aussagen über die genauen Gitterpositionen der überstöchiometrischen Nichtmetallatome gemacht werden.

Elektronenbeugungsuntersuchungen

Der Aufbau von TiC, TiN und TiB₂-Schichten ist in Arbeiten von Schulz /70/, Hiltz /133/ und Sundgren et al. /159/ eingehend untersucht worden. TiC-Schichten bestehen danach aus länglichen Kristalliten vorwiegend in (200)-Orientierung. TiN-Schichten wachsen bei 0,4 Pa stengelförmig auf und TiB₂-Schichten zeigen ausschließlich (001)-orientierte, stengelförmige Kristallite mit Längen zwischen 70 und 100 nm. TiC, TiN und TiB₂-Schichten werden nach diesen TEM-Untersuchungen als einphasig kristallin bezeichnet. Um Informationen über den Aufbau ternärer Schichten zu erhalten, wurden TEM-Untersuchungen an nichtreaktiv gesputterten TiB₂-C 70:30-Schichten durchgeführt.

In der Hellfeldaufnahme in Abb. 21a sind deutlich stengelförmige Kristallite zu erkennen, die Längen von über 300 nm und Durchmesser von bis zu 20 nm besitzen. Die Dunkelfeldaufnahme (siehe Abb. 21b) von (001)-orientierten Kristalliten bestätigt sowohl die röntgenographisch bestimmte Vorzugsorientierung, als auch die angegebenen Kristallitdimensionen.

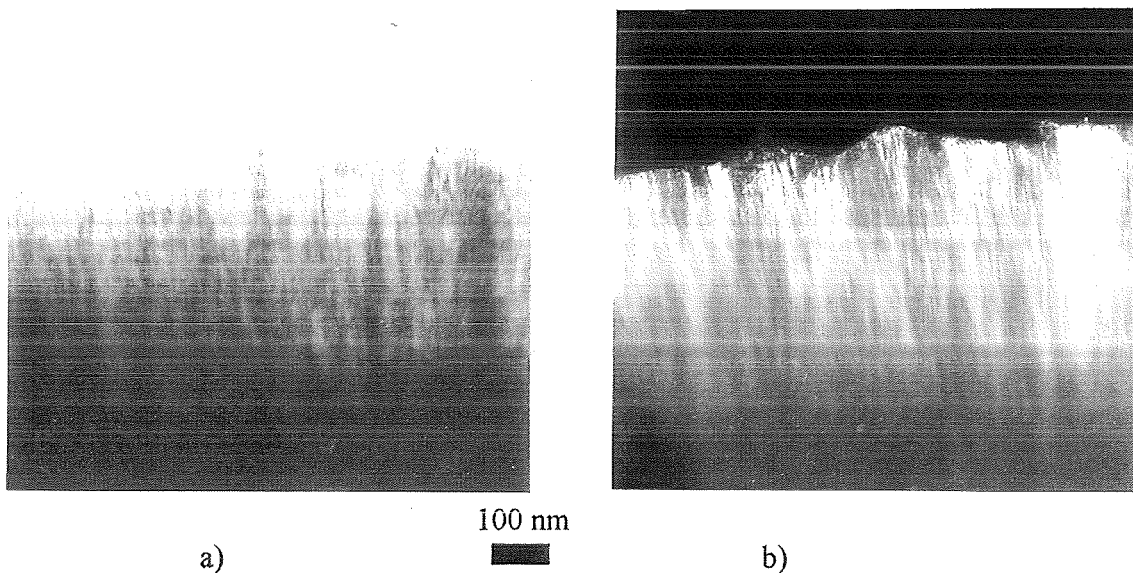
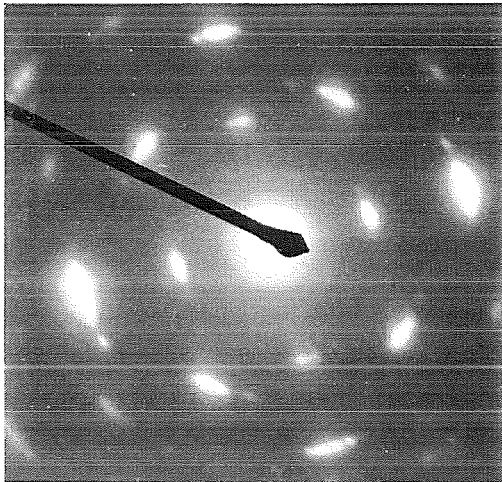
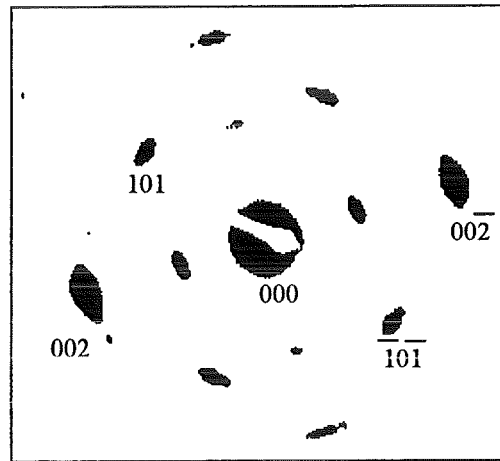


Abb. 21: TEM-Aufnahmen einer TiB₂:C 70:30-Schicht, a) Hellfeldbild, b) Dunkelfeldbild der (001)-orientierten Kristallite (Substrat Hartmetall, Schichtdicke 5 μ m)

Die Elektronenbeugung (siehe Abb. 22) bestätigt die ausschließliche Bildung einer (001)-Textur. Das Fehlen von zusätzlichen Ringen im Beugungsbild, die nicht TiB₂ zuzuordnen sind, läßt den Schluß zu, daß die TiB₂-C-Schicht einphasig kristallin und metastabil ist. In Abb. 23 ist mittels hochauflösender TEM (HRTEM) ein Ausschnitt eines (001)-orientierten Kristallites dargestellt. Dabei sind die Netzebenen des hexagonalen TiB₂-Gitters mit dem Abstand von 0,326 nm klar zu erkennen, was die röntgenographischen Messungen (siehe oben) bestätigt. Beachtlich ist auch die Tatsache, daß große Zonen der Schicht in Abb. 23 weitgehend ungestört aufwachsen. Obwohl nach der chemischen Zusammensetzung der Schicht zu erwarten war, daß das Überangebot an B- und C-Atomen das Kristallitwachstum stark behindern würde, weist die Ti(B,C)-Schicht gegenüber reinen TiB₂-Schichten größere Kristallite auf, in denen überschüssige B- und C-Atome gelöst vorliegen.

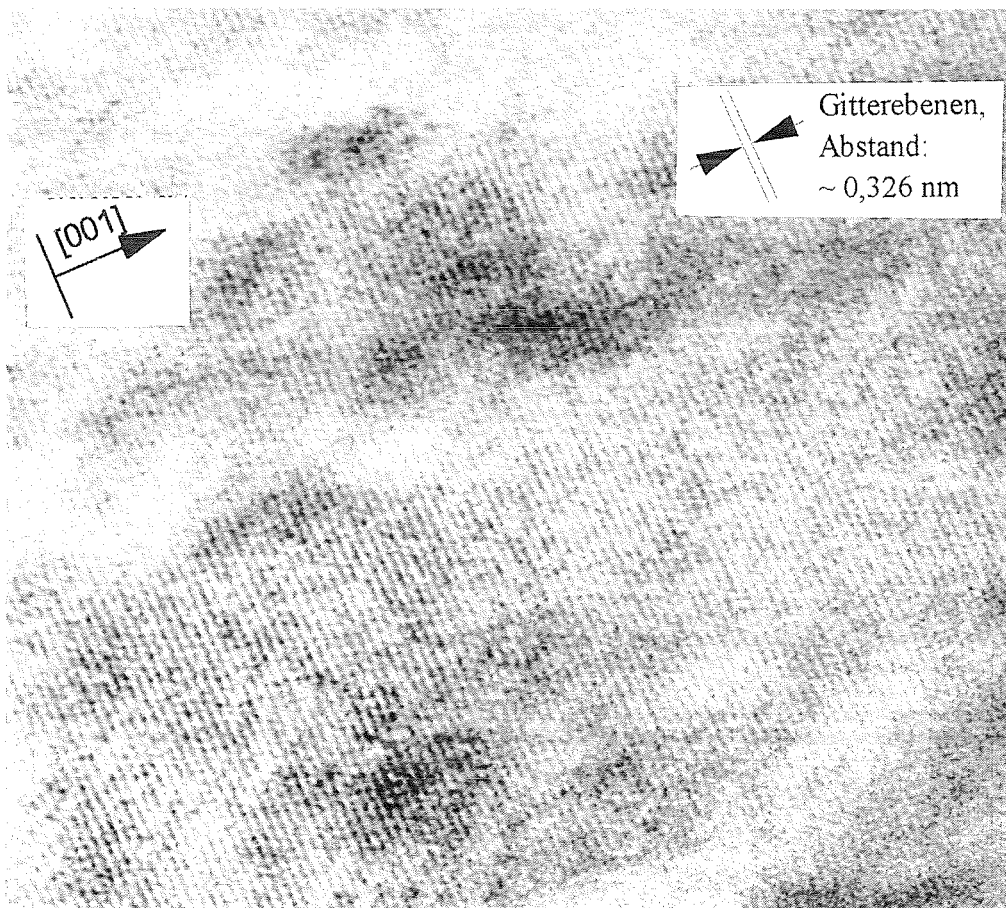


a)



b)

Abb. 22: a) Elektronenbeugungsbild einer $\text{TiB}_2\text{:C}$ 70:30-Schicht mit (001)-Textur und b) schematisches Beugungsbild



5 nm

Abb. 23: Hellfeldbild einer $\text{TiB}_2\text{:C}$ 70:30-Schicht mit (001)-Textur

Bindungszustände

Bei stöchiometrischen, chemisch stabilen binären Hartstoffmaterialien wie TiC oder TiN sind die Bindungsarten sowie die Positionen der Atome im jeweiligen Gitter weitgehend bekannt. Bei unstöchiometrischen oder metastabilen Materialien existieren oft keine Untersuchungen zu den Bindungszuständen der in der Schicht vorhandenen Atome. Um die Bindungszustände in metastabilen Materialien besser beschreiben zu können, wurden XPS-Messungen sowohl an TiC und TiB₂, als auch an metastabilen, ternären und quaternären Schichtmaterialien durchgeführt. Die Übersichtsspektren der untersuchten TiB₂- und TiB₂:C 70:30-Schichten sind in Abb. 24 und Abb. 25 dargestellt.

Die untersuchten TiC-Schichten wurden unstöchiometrisch abgeschieden (siehe Tab. 11). Die für TiC gemessenen Linien stimmen mit den theoretischen Referenzdaten überein und es können eindeutig (siehe Abb. 25) Ti-C Bindungen bei 454,8 eV in der Ti 2p-Linie und C-Ti Bindungen bei 281,9 eV in der C 1s-Linie nachgewiesen werden /179/ /180/. In der C 1s-Linie ist zusätzlich ein Peak bei 284,6 eV zu erkennen, der für die graphitische Oberflächenverschmutzung der Proben steht /181/ /182/ /183/ /184/. Die XPS-Messungen bestätigen die bisherigen Analyseergebnisse, die auf einphasig kristalline TiC-Schichten schließen lassen. Die XPS-Messungen lassen keine Rückschlüsse auf Positionen der überstöchiometrischen C-Atome zu, die mit der Mikrosonde gemessen wurden.

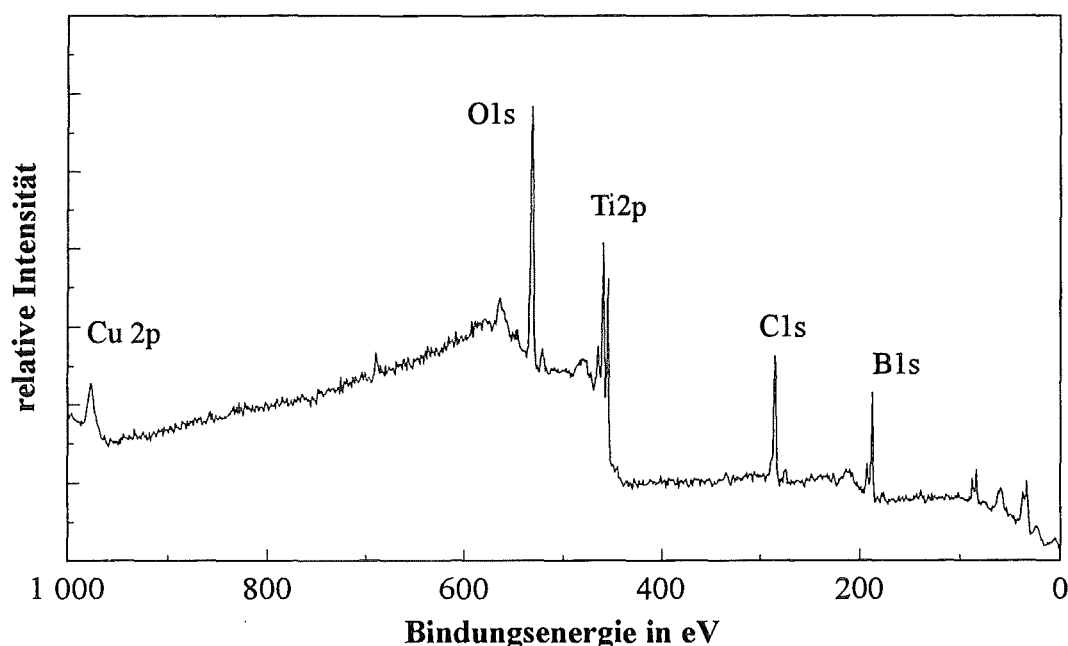


Abb. 24: XPS-Übersichtsspektrum (widescan) einer TiB₂-Schicht

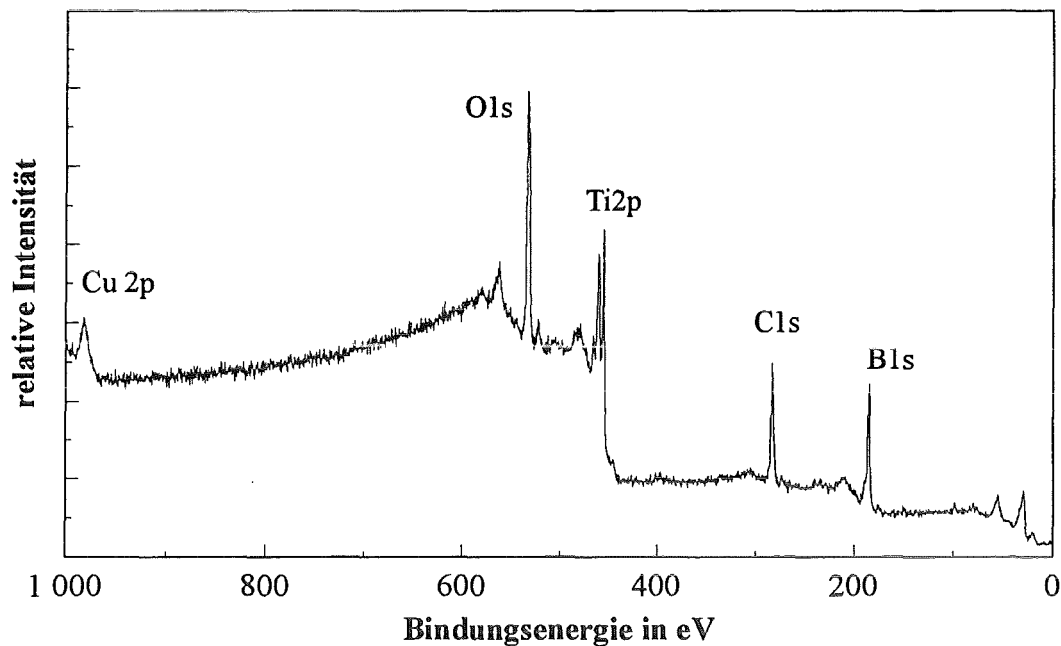


Abb. 25: XPS-Übersichtsspektrum (widescan) einer $\text{TiB}_2\text{:C}$ 70:30-Schicht

TiB_2 wurde überstöchiometrisch abgeschieden, zeigt aber keine Gitterdehnung bei der röntgenographischen Untersuchung. Es ist daher möglich, daß das überschüssige Bor an den Korngrenzen angelagert ist und nicht in das Kristallgitter eingebaut wird. Da reine Bor-Bindungen in der Bindungsenergie nur um 0,3 eV von Ti-B Bindungen getrennt liegen, können beide Bindungstypen im XPS-Spektrum nicht eindeutig getrennt werden. Es ist gegenüber einem Spektrum von Ti-B Bindungen mit einer Linienverbreiterung zu rechnen.

Die von dem Target mit der Zusammensetzung $\text{TiB}_2\text{-C}$ 70:30 mol% bei 0,4 Pa Argon gesputterte Schicht ist als einphasige, metastabile, kristalline Schicht mit hexagonaler Gitterstruktur (001)-texturiert aufgewachsen. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Schicht und der gemessenen Gitterdehnung muß ein Teil der überstöchiometrischen B- und C-Atome im Gitter gelöst vorliegen. Um eventuell auftretende B-C Bindungen identifizieren zu können, wurden an einer gesputterten B_4C -Schicht Referenzmessungen vorgenommen. Um Aussagen über die Bindungszustände der $\text{TiB}_2\text{-C}$ 70:30-Schicht machen zu können, wurden die Ti 2p-, die B 1s- und die C 1s-Linie sowohl für die Ti(B,C)-Schicht als auch für TiC , B_4C und TiB_2 gemessen. In Abb.

26 sind die XPS-Spektren der Ti 2p-, B 1s- und C 1s-Linie der unterschiedlichen Materialien aufgeführt.

Bei allen Proben ist in der C 1s-Linie der oben beschriebene graphitische, durch Oberflächenverunreinigungen hervorgerufene, Peak bei 284,6 eV zu sehen. Für B₄C ist bei 282,8 eV in der C 1s-Linie und bei 188,5 eV in der B 1s-Linie die B-C Bindung zu identifizieren /185/.

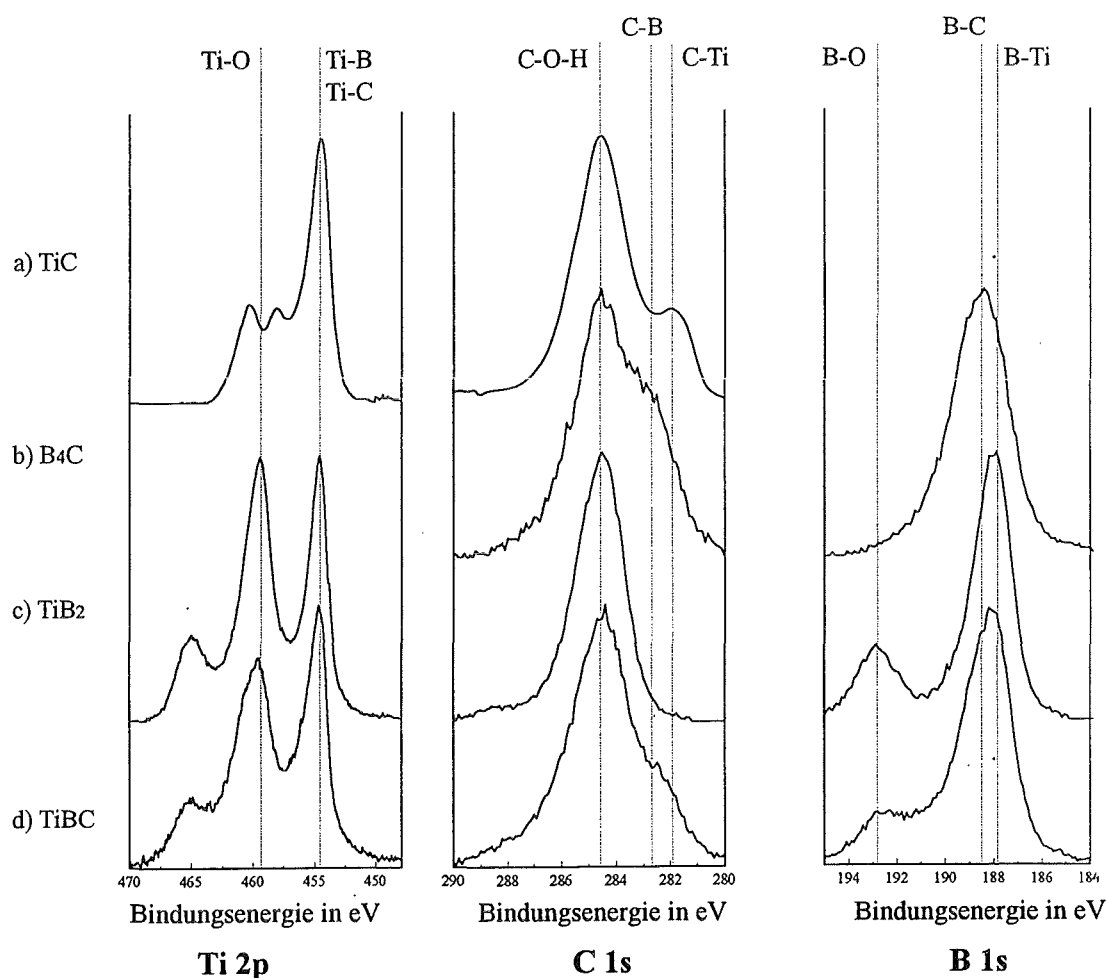


Abb. 26: XPS-Spektren der Ti2p-, B1s- und C1s-Linien von TiC-, TiB₂-, B₄C- und TiB₂:C 70:30-Schichten

Für TiB₂ lässt sich bei 454,6 eV in der Ti 2p-Linie die Ti-B Bindung nachweisen. In der B 1s-Linie ist bei 187,9 eV die zugehörige B-Ti Bindung und bei 192,9 eV eine B-O Bindung, die B₂O₃ repräsentiert, zu identifizieren. Der in der B 1s-Linie auftretende B-Ti

Peak besitzt eine Halbwertsbreite von 2 eV. Aus der Literatur sind XPS-Messungen an kompaktem, stöchiometrischem, pulvermetallurgisch hergestelltem TiB_2 bekannt, wo für den entsprechenden B-Ti-Peak eine Halbwertsbreite von 1,3 eV angegeben wird /180/. Da aber keine weiteren eigenen Messungen mit einem solchen Vergleichsmaterial durchgeführt wurden, kann die gemessene Peakverbreiterung bei TiB_2 aufgrund des amorphen überschüssigen Bors an den Korngrenzen nur als mögliche Erklärung gewertet werden.

Für die Spektren der TiB_2 -C-Schicht sind gegenüber den entsprechenden TiB_2 -Linien Unterschiede in der B 1s- und der C 1s-Linie zu erkennen. Der Peak in der B 1s-Linie hat eine höhere Halbwertsbreite und die zugehörige Bindungsenergie ist mit 188,2 eV deutlich höher als die des B-Ti Peaks für TiB_2 . Mit der Peakverschiebung hin zu B-C Bindungen und der Linienverbreiterung ist davon auszugehen, daß in der TiB_2 -C-Schicht sowohl Ti-B als auch B-C Bindungen existieren. Entsprechend ist auch in der C 1s-Linie ein Peak bei 282,5 eV zu beobachten, dessen Bindungsenergie zwischen denen von C-Ti (281,9 eV) und C-B (282,8 eV) liegt. Aufgrund der XPS-Messungen ist davon auszugehen, daß in der TiB_2 -C-Schicht neben dem Hauptanteil an Ti-B Bindungen auch Ti-C und B-C Bindungen existieren. Dies deutet darauf hin, daß die C-Atome nicht nur an den Grenzflächen liegen, sondern im Gitter Positionen einnehmen. Damit werden die röntgenographischen und TEM-Untersuchungen bestätigt.

4.1.1.2 Schichteigenschaften

Eigenspannungen

Die Messung der Schichteigenspannungen ergab ausschließlich Druckeigenspannungen für sämtliche Schichten. Dies stimmt überein mit Messungen von Schulz /70/ und Hiltz /133/, die bei binären Hartstoffen erst bei Drücken über 1 Pa einen Übergang von Druck- zu Zugspannungen feststellen. Die Zunahme der Druckeigenspannungen bei niederen Drücken erklärt sich durch den Beschuß der aufwachsenden Schicht mit energetischen Teilchen, die den Einbau von Gasatomen in das Gitter sowie eine höhere Keimdichte und Defektdichte zur Folge haben.

Für bei 0,4 Pa Argon gesputterte TiB_2 -Schichten gibt Schulz /70/ Druckeigenspannungen von 800 N/mm² in guter Übereinstimmung mit den eigenen

gemessenen Werten an (siehe Tab. 14). Bei TiC-Schichten werden hohe Eigenspannungen um 1700 N/mm^2 gemessen. Dies könnte durch die überstöchiometrischen C-Atome verursacht werden, die in das Gitter eingebaut werden. Das quasistöchiometrische TiN besitzt dagegen nur geringe Druckeigenspannungen von 200 N/mm^2 .

Die Schichten, die bei 100 V Bias von einem TiN:TiB₂ 60:40 Target abgeschieden wurden, besitzen nach der angegebenen Berechnungsmethode Druckspannungen von über 3500 N/mm^2 . Zum einen wird das kfz. Gitter durch den Einbau von zusätzlichen B-Atomen stark verspannt, zum anderen muß aber der hohe Zahlenwert in Frage gestellt werden, da die angelegte Biasspannung durch erhöhten Teilchenbeschuß zu einer deutlichen Erwärmung und Verformung der Folie und damit auch zu einer sehr ungleichmäßigen Beschichtung der Titanfolie führt. Daher ist der aus der Krümmung der Folie zu berechnende Wert der Eigenspannungen hier nicht aussagekräftig. Im folgenden wird daher auf die Auswertung der Eigenspannungen der mit angelegter Biasspannung hergestellten Schichten verzichtet.

Sowohl die von dem TiB₂:C 70:30 Target in Argon als auch die reaktiv mit Stickstoff gesputterte Schicht besitzen Eigenspannungen um 800 N/mm^2 . Damit besitzen diese Schichten etwa gleich hohe Druckeigenspannungen wie die TiB₂-Schicht. Vermutlich sind die amorphen Grenzflächenanteile in der TiB₂-Schicht und in der stickstoffhaltigen TiB₂:C-Schicht maßgeblich für die Spannungen verantwortlich, während in der TiB₂:C-Schicht der zusätzliche Einbau der C-Atome (siehe oben) auf Bor-Gitterplätzen und die damit verbundene Gitteraufdehnung für die Druckeigenspannungen verantwortlich sind.

	TiN	TiC	TiB ₂	TiB ₂ :C 70:30	TiB ₂ :C 70:30 + N ₂
Druckeigenspannungen in N/mm^2	200	1700	800	790	800

Tab. 14: Druckeigenspannungen von Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung, hergestellt bei 0,4 Pa ohne Bias

Mikrohärte nach Vickers bei Raumtemperatur

Die Ergebnisse der Vickershärtemessungen bei Raumtemperatur sind in Abb. 27, Abb. 28 und Abb. 29 dargestellt.

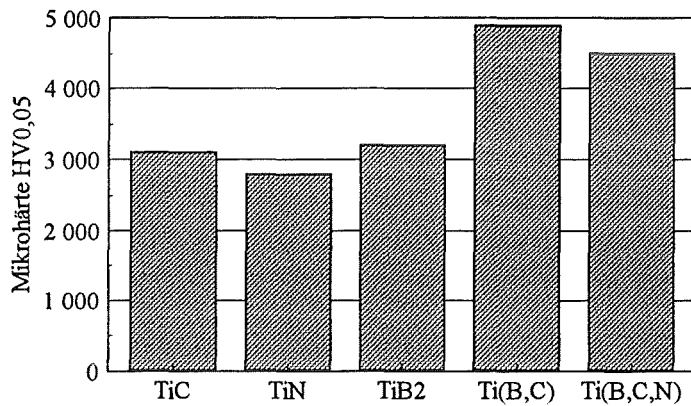


Abb. 27: Vickershärte HV_{0,05} bei Raumtemperatur von TiC, TiN, TiB₂ sowie nichtreaktiv und reaktiv gesputterten TiB₂:C 70:30-Schichten (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

Die Härtewerte für die binären Hartstoffe stimmen mit Angaben aus der Literatur überein. Danach ist TiB₂ geringfügig härter als TiC und TiN. Erstaunlich ist der hohe Härtewert der TiB₂:C-Schicht. Eine mögliche Erklärung aufgrund der obigen Untersuchungen wäre (siehe Kap. 4.1.1.1), daß in dem hexagonalen Gitter B- und C-Atome starke kovalente Bindungen ausbilden, die denen von B- und C-Atomen in kristallinem B₄C sehr ähnlich sind. Diese Bindungen sind in B₄C für die hohe Härte dieses Materials verantwortlich. Eine Härtesteigerung nur aufgrund einer Gitterverspannung erscheint unwahrscheinlich, da dann das Kristallitwachstum entgegen den TEM-Untersuchungen deutlich mehr gestört sein müßte.

Die unter Zugabe von Stickstoff hergestellte Schicht besitzt eine kfz. Gitterstruktur mit sehr kleinen Kristallitgrößen. Hier ist die relativ hohe Härte auf starke Gitterverspannungen in den Kristalliten, hervorgerufen durch überschüssige B- und C-Atome, zurückzuführen. Ob auch bei Schichten mit kfz. Gitterstruktur eine Härtesteigerung durch kovalente B-C Bindungen wie bei hexagonalen TiB₂:C Schichten auftritt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Derselbe Effekt ist auch bei TiN:TiB₂ 60:40-Schichten, die bei unterschiedlichen Biasspannungen hergestellt wurden, zu beobachten (siehe Abb. 28). Wie in Kap. 4.1.1.1 ausgeführt, wachsen die Schichten nur im Bereich von 100 - 150 V Bias kristallin auf. Während die feinkristallinen Schichten sehr hohe Härten aufweisen, zeigen die röntgenamorphen Schichten Härten, die nur wenig über der Härte von reinem TiN liegen. Die kristallinen Schichtmaterialien weisen ebenfalls gegenüber reinem TiN Gitterverspannungen auf, die für die Härtesteigerungen verantwortlich sind.

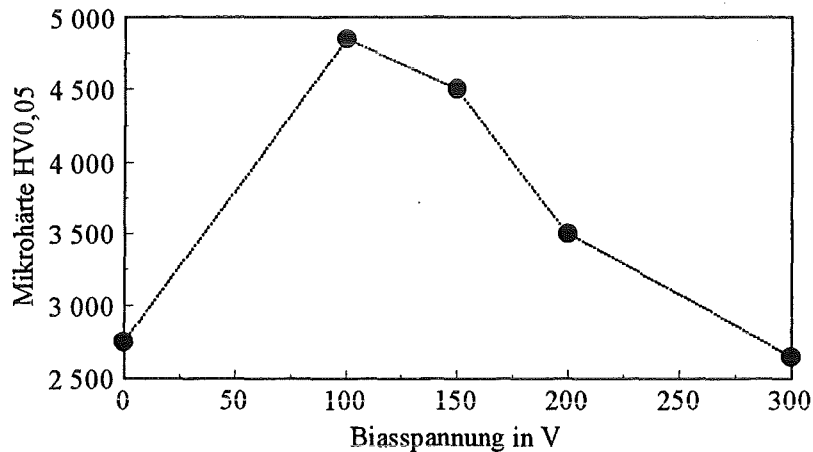


Abb. 28: Härteverlauf bei im HF-Modus hergestellten TiN:TiB₂ 60:40-Schichten in Abhängigkeit der angelegten Biasspannung (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Die Härtewerte der von TiC:TiB₂-Targets unterschiedlicher Zusammensetzung unter Variation von Bias und Gaszusammensetzung hergestellten Schichten sind in Abb. 29 dargestellt. Die TiB₂-reichen Schichten, die alle eine hexagonale Gitterstruktur besitzen, zeigen alle durchweg höhere Härten als die bei gleichen Bedingungen gesputterten TiC-reicheren Schichten.

Die ohne Bias amorph aufwachsenden TiC:TiB₂ 50:50-Schichten zeigen die niedrigsten Härtewerte. Selbst bei 100 V Bias wachsen die TiC:TiB₂ 50:50-Schichten nur schwach kristallin auf und besitzen einen hohen amorphen Anteil, der wohl für die niedrige Härte der Schichten verantwortlich ist. Die TiC:TiB₂ 20:80-Schichten weisen ohne Bias und in reinem Argon die geringste Härte auf, was auf die unterstöchiometrische Zusammensetzung der Schichten in der hexagonalen Gitterstruktur zurückzuführen sein dürfte. Bei Zugabe von Stickstoff werden N-Atome in das Gitter eingebaut und die Härte erhöht sich, da die Zusammensetzung sich der Stöchiometrie nähert. Bei gleichem N₂-Angebot und niedrigerem Gesamtdruck (0,08 Pa) wird die Schichtoberfläche durch die größere freie Weglänge im Plasma mit höherenergetischen Ionen beschossen und es findet eine begünstigte Kristallisation bei gleichzeitig erhöhtem Einbau von N₂ in die Schicht statt, was eine Härtesteigerung bewirkt. Derselbe Effekt wird bei 0,2 Pa Gesamtdruck durch Anlegen einer Biasspannung von 100 V erzielt. Durch den erhöhten

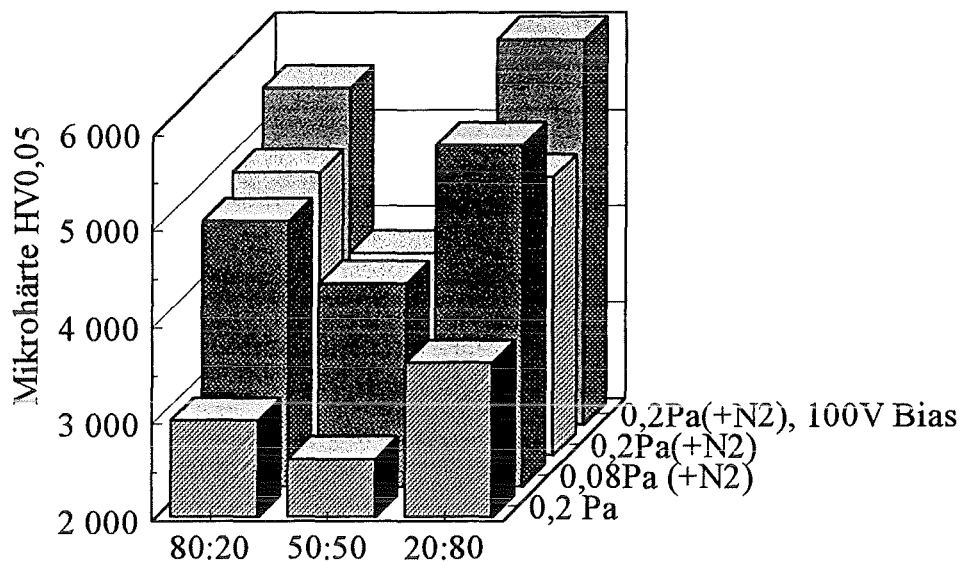


Abb. 29: Mikrohärteteilchen von TiC:TiB₂ Targets unterschiedlicher molarer Zusammensetzung reaktiv und nichtreaktiv gesputterter Schichten (chem. Zusammensetzung siehe Tab. 13, Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

Teilchenbeschuss der Schichtoberfläche findet eine begünstigte Kristallisation statt und es wird soviel Stickstoff in die Schicht eingebaut, daß sich mit einem Nichtmetall / Metall-Verhältnis von 2,07:1 eine geringe Überstöchiometrie ergibt (chem. Zusammensetzung siehe Tab. 13). Diese Schicht erreicht die höchste Härte von ca. 6000 HV_{0,05}. Ob für die sehr hohe Härte auch - ähnlich wie bei TiB₂:C 70:30 - starke B-C bzw. B-N Bindungen verantwortlich sein könnten, wie sie in B₄C und c-BN vorkommen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden.

Bei den TiC-reichen Schichten, die alle eine kfz. Gitterstruktur besitzen, sind vermutlich Gitterverspannungen die Hauptursache für die hohen Härtewerte. Die bei 100 V Bias mit Stickstoff bei 0,2 Pa Gesamtdruck gesputterte Schicht weist - ähnlich wie bei der TiN:TiB₂ 60:40-Schicht mit 1,26:1 - ein überstöchiometrisches (B,C,N):Ti -Verhältnis von 1,24:1 auf. Wahrscheinlich werden durch die angelegte Biasspannung die Nichtmetallatome in das Gitter hineingezwungen und so die starken Verspannungen verursacht, die sich auch in den hohen Gitterabständen abzeichnen. XPS-Messungen an diesen quaternären Materialien lassen aufgrund der vielfältigen Bindungszustände, die in einer in diesem Maße überstöchiometrischen Schicht auftreten, keine eindeutigen Zuordnungen und Aussagen zu. Andererseits können eine so extrem hohe Härte verursachende lokal auftretende Bindungen, wie sie in B₄C und c-BN vorkommen, in

diesen Schichten auch nicht ausgeschlossen werden. Auch Gissler et al. /186/ und andere Autoren machen keine exakten Angaben über die härteverursachenden Mechanismen in superharten Schichten.

Mikrowarmhärte nach Vickers bis 1000 °C

An ausgewählten binären und ternären Hartstoffschichten wurde die Warmhärte zwischen Raumtemperatur und 1000 °C in 200 °C-Schritten gemessen. Die Härteverläufe sind in Abb. 30 dargestellt. Ausgehend von den Mikrohärtungen bei RT um 3000 HV_{0,05} fallen die Warmhärten von TiN, TiC und TiB₂ ohne starke abrupte Einschnitte auf Werte knapp über 1000 HV_{0,05} bei 1000 °C. Die metastabile Ti(B,N)-Schicht zeigt ein signifikant unterschiedliches Verhalten. Nach zunächst ähnlichen Warmhärteverläufen wie bei reinem TiN verliert die Ti(B,N)-Schicht bei Temperaturen oberhalb 700 °C stark an Härte. Aus röntgenographischen Untersuchungen an im Vakuum bei 400 °C - 1000 °C geglühten Proben ergibt sich, daß die Ti(B,N)-Schicht mit kfz. Gitterstruktur bei Temperaturen ab

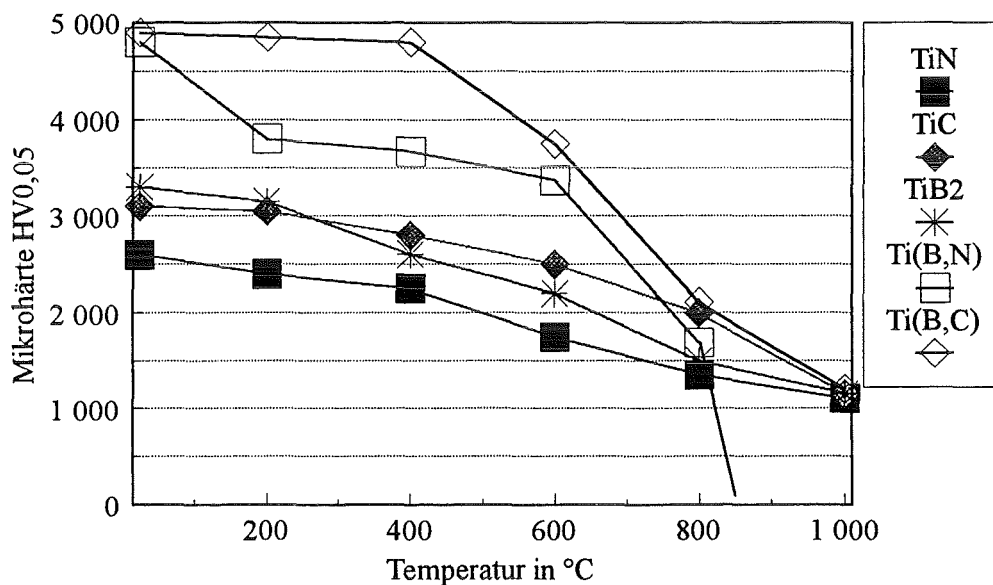


Abb. 30: Mikrowarmhärte von TiC, TiN, TiB₂, TiN:TiB₂ 60:40 und TiB₂:C 70:30 Schichten (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

700 °C in zwei unterschiedliche Phasen zu zerfallen beginnt. Es bildet sich ein sprödes Material aus TiN und TiB₂. In Gegenwart von Sauerstoff oxidiert die TiB₂-Phase und die gesamte Schicht platzt vom Substrat ab.

Die $\text{TiB}_2\text{:C}$ 70:30-Schicht zeigt eine wesentlich stabilere Mikrowarmhärte. Röntgenographische Untersuchungen an 2 Stunden im Vakuum geglühten Ti(B,C) -Schichten ergeben eine Abnahme der Netzebenenabstände im hexagonalen Gitter ab 500 °C (siehe Abb. 31). Bei höheren Temperaturen bis 1000 °C nehmen die Netzebenenabstände bis auf 0,322 nm ab und die

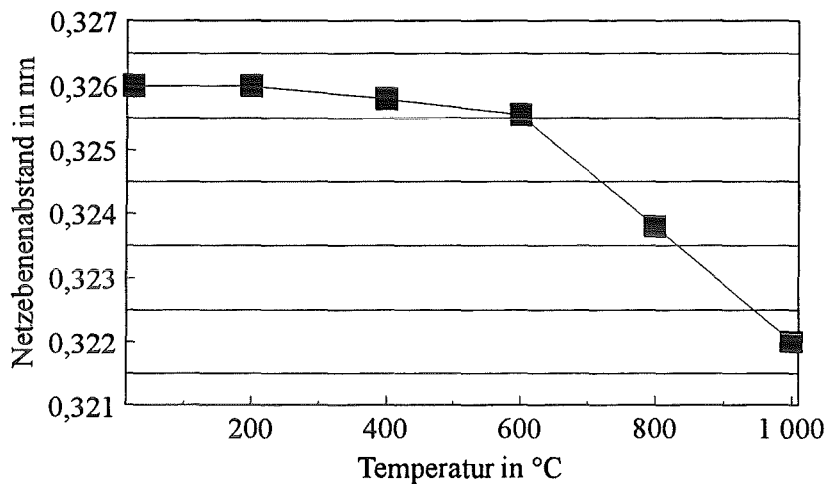


Abb. 31: Netzebenenabstände in Kristalliten von $\text{TiB}_2\text{:C}$ 70:30-Schichten in Abhängigkeit der Temperatur, Glühzeit: 2h

Härte des Materials nähert sich der einer TiB_2 -Schicht an. Offensichtlich entmischt sich der Kohlenstoff und TiB_2 bei Temperaturen oberhalb 500 °C. Der Kohlenstoff, der aus dem Gitter austritt, wird wahrscheinlich an den TiB_2 -Korngrenzen angelagert und beeinflusst so die Mikrowarmhärte der Schicht gegenüber reinen TiB_2 -Schichten nicht negativ.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die metastabilen Schichtmaterialien, wie zu erwarten, bei einer bestimmten Grenztemperatur ihre Gefügestruktur verlieren und in mehrere Phasen zerfallen. Abhängig von den sich bildenden Phasen ist mit einer negativen Auswirkung auf die Schichteigenschaften zu rechnen.

Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest)

Die mit dem Scratchtest gemessenen kritischen Lasten liegen für die binären Hartstoffschichten TiC , TiN und TiB_2 im Bereich zwischen 50 N und 60 N (siehe Abb.

32). Hilz /133/ findet ähnliche Werte für TiC- und TiB₂-Schichten, während Lahres /78/ für diese Schichtmaterialien kritische Lasten um 70 N bei kohäsiivem Versagen angibt. TiC, das heute oft als haftvermittelnde Zwischenlage verwendet wird, erreicht die niedrigste kritische Last. Die hohen

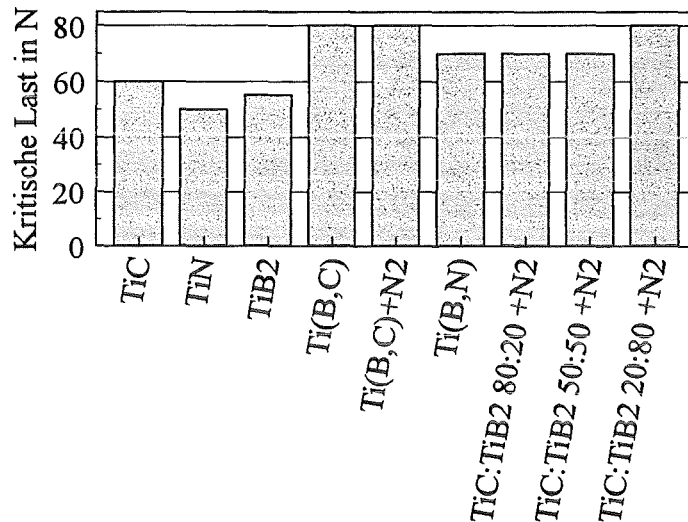


Abb. 32: Kritische Lasten L_c des Versagens (Scratchtest) von unterschiedlichen Schichten (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Druckeigenstressungen in dieser Schicht wirken sich negativ auf die Haftung und damit auch auf die kritische Last beim Scratchtest aus. Die gegenüber TiB₂-Schichten höheren kritischen Lasten bei reaktiv und nichtreaktiv gesputterten TiB₂:C 70:30-Schichten erklären sich durch die höheren Härten dieser Materialien. Dem Prüfkörper wird ein höherer Widerstand gegen das Eindringen in die Schicht entgegengesetzt und es kommt daher erst bei höheren Prüflasten zu kritischen Scherspannungen an der Grenzfläche Schicht-Substrat. Die Eigenstressungen können hier keinen Einfluß auf die höheren kritischen Lasten gegenüber TiB₂-Schichten haben, da sowohl die TiB₂ als auch die von dem TiB₂:C Target gesputterten Schichten fast gleich starke Druckeigenstressungen besitzen.

Da für die Ti(B,N)-Schicht keine Eigenstressungsmessungen vorliegen, kann hier keine Aussage über die Haftungsmechanismen gemacht werden. Der Anstieg der kritischen Last bei Ti(B,N)- gegenüber TiN-Schichten hängt aber sicher stark mit der hohen Härte der Ti(B,N)-Schichten zusammen.

Die von den TiC:TiB₂ 80:20, 50:50 und 20:80 Targets bei 0,2 Pa Gesamtdruck und 100 V Bias reaktiv gesputterten Schichten weisen kritische Lasten im Bereich von 70 - 80 N auf. Alle beschriebenen Schichten zeigen beim Scratchtest kohäsives Versagen. Dabei bilden sich bei hoher Belastung zunächst Querrisse in der Ritzbahn und es kommt im direkten Anschluß zum Einbrechen des Prüfkörpers in der Bahn bis auf das Substrat.

Eine Verbesserung der kritischen Lasten beim Scratchtest ließ sich dadurch erzielen, daß die beschichteten Proben einer nachträglichen Wärmebehandlung in einem Vakuumofen unterzogen wurden. Durch zweistündiges Glühen im Vakuum bei 600 °C (Aufheizdauer: 2h, Abkühldauer: 4h) konnten die kritischen Lasten beim Scratchtest für sämtliche Schichten um 15- 20 N gegenüber ungeglühten Proben erhöht werden.

Um die Haftung der Ti-haltigen Schichten auf den Substraten zu verbessern, wurde versucht, Ti-Ionen in die unbeschichtete Substratoberfläche zu implantieren. Dazu wurden Si-Wafer in einer Beschichtungsanlage vor einem Ti-Target (Abstand Target-Substrat: 15 cm) fixiert. Bei einem Argondruck von 0,08 Pa und einer Biasspannung von 1200 V wurde das Target im Arc-Modus mit 70 A (2,45 kW) betrieben. Zur Feststellung einer möglichen Eindringtiefe der Ionen in die Si-Wafer wurden AES Tiefenprofile angefertigt (siehe Abb. 33). Aus den Tiefenprofilen läßt sich eine maximale Eindringtiefe

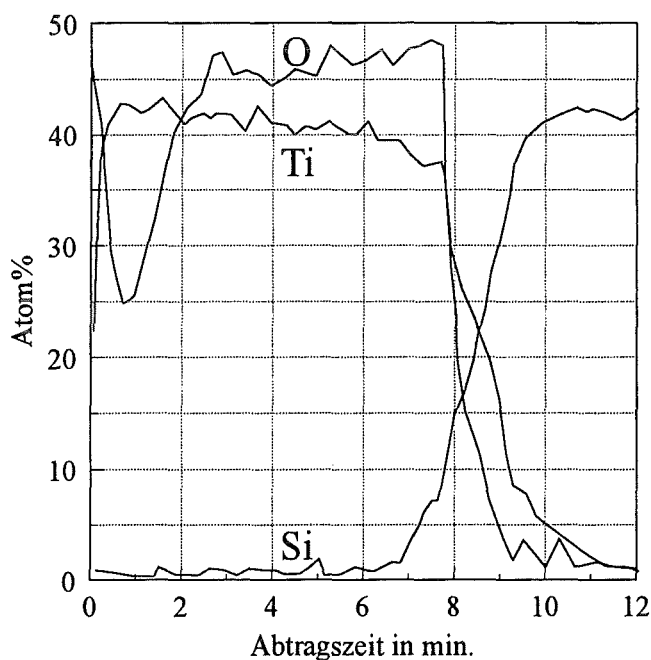


Abb. 33: AES-Tiefenprofil eines mit Ti-Ionen beschossenen Si-Wafers, Abtrag: ≈ 14 nm/min

der Ti-Atome in das Substrat von $\approx 3 - 5$ nm ablesen. Durch das Implantieren von Ti-Atomen in die Substratoberflächen lassen sich damit die kritischen Lasten L_C bei adhäsivem Versagen um ca. 10 - 20 N zu erhöhen.

Rißbildung und -ausbreitung (Zähigkeit)

Die Beurteilung der Zähigkeit nach dem Palmqvist-Verfahren stammt ursprünglich aus dem Bereich der Charakterisierung von Kompaktwerkstoffen. Bei der Anwendung des Verfahrens auf dünne Schichten ergeben sich nicht nur Probleme in der Interpretation der zu messenden Rißlängensummen des Schicht-Substratverbundes, sondern auch praktische Probleme bei der Untersuchung sehr harter Schichtmaterialien. Aufgrund der hohen Mikrohärtens und der hohen Druckeigenstressungen bilden sich bei Prüflasten bis über 100 N an den Hartstoffschichten oftmals keine Palmqvist-Risse aus, sondern es kommt statt dessen zum Versagen bzw. Abplatzen der Schicht. Die Beurteilung der Rißzähigkeit nach Palmqvist war daher nur an den binären Hartstoffschichten TiC, TiN und TiB₂ möglich (siehe Tab. 15).

	TiC	TiN	TiB ₂
Rißwiderstand in N/mm	500	500	400

Tab. 15: Rißwiderstand (nach Palmqvist) von TiC-, TiN- und TiB₂-Schichten
(Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μ m)

Für TiC und TiN wurden Rißwiderstände von 500 N/mm gemessen. Der starke Einfluß der Schichteigenstressungen auf den Rißwiderstand ist in Hilz /133/ und Schulz /70/ für Hartstoffschichten festgestellt worden. Erstaunlich ist daher, daß TiC bei deutlich höheren Eigenstressungen den selben Rißwiderstand nach Palmqvist wie TiN besitzt. TiB₂ zeigt mit 400 N/mm einen niedrigeren Rißwiderstand als TiC oder TiN.

Die Beurteilung der Schichtzähigkeit mit der Hertzschen Pressung ergab für TiB₂ mit einer kritischen Last von 40 N den niedrigsten Wert (siehe Abb. 34). Für TiN wurden 70 N und für TiC 80 N gemessen. Im Vergleich dieser drei Hartstoffe gilt TiB₂ als das sprödeste Material, was sich mit den gemessenen Werten deckt. In den Vergleich der

kritischen Lasten von TiN und TiC müssen wieder die sehr unterschiedlichen Schichteigenspannungen mit eingerechnet werden. Hohe Druckspannungen sowie hohe Härte bewirken bei ähnlichen Schichtmaterialien höhere kritische Lasten. Die Ti(B,N)-Schicht besitzt eine kritische Last von 110 N. Dies könnte auch mit dem nanokristallinen Aufbau und der damit hohen Zahl an Grenzflächen in der Schicht zusammenhängen.

Die von einem TiB₂:C 70:30 gesputterte Schicht besitzt eine kritische Last von 50 N, während die reaktiv mit N₂ gesputterte Schicht mit 80 N einen deutlich höheren Wert zeigt. Beide Schichten unterscheiden sich durch ihre Gefüge und Gitterstrukturen. Die

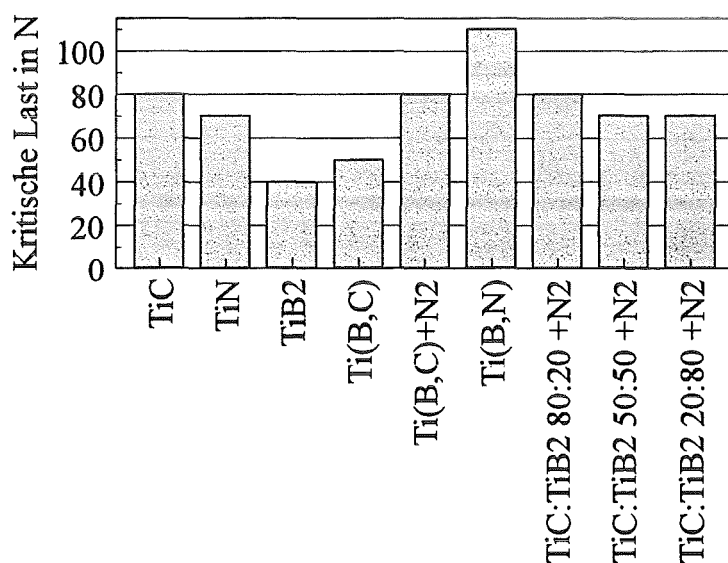


Abb. 34: Kritische Last L_H der Rißbildung (Hertzische Pressung) für unterschiedliche Schichten (Zusammensetzungen siehe Tab. 11, 12, 13; Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

nichtreaktiv hergestellte Schicht besteht aus langen (> 100 nm) stengelförmigen Kristalliten mit hexagonaler Gitterstruktur, während die reaktiv gesputterte Schicht nanokristalline kfz. Gitterstruktur mit großer Zahl an Grenzflächen besitzt. Auch bei diesen Schichten scheint eine hohe Zahl an Grenzflächen eine Zähigkeitssteigerung (höhere kritische Lasten bei Hertzscher Pressung) zu bewirken. Bei den von den TiC:TiB₂ Targets gesputterten Schichten zeigt die überstöchiometrische, TiC:TiB₂ 80:20-Schicht mit kfz. Gitterstruktur eine höhere kritische Last, als die hexagonal kristalline, borreichere Schicht. Auch hier bewirken die langen stengelförmigen Kristallite eine Verringerung der kritischen Last verglichen mit der kfz. kristallinen Schicht.

4.1.1.3 Verschleißverhalten

Pin-on-Disk-Tribometer

Die Schichten wurden auf dem Tribometer mit Al_2O_3 und 100Cr6 als Gegenkörper auf ihr Verschleißverhalten hin untersucht. Die Ergebnisse der Tests für die TiC-, TiN- und TiB_2 -Schichten sind in Abb. 35 und Tab. 16 dargestellt.

Schichtmaterial	Gegenkörper Al_2O_3	Gegenkörper 100Cr6
TiN	$0,75 \pm 0,04$	$0,89 \pm 0,03$
TiC	$0,35 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,02$
TiB_2	$0,68 \pm 0,03$	$0,75 \pm 0,03$

Tab. 16: Reibungskoeffizienten von unterschiedlichen Schichtmaterialien gegen Al_2O_3 und 100Cr6 Gegenkörper bei einer Auflagekraft von 10 N (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Auffallend niedrig ist der Reibungskoeffizient von TiC gegen 100Cr6 und Al_2O_3 . Vermutlich ist der in der Schicht überschüssig vorhandene Kohlenstoff (siehe Tab. 11) für das günstige Reibverhalten mit verantwortlich. Die Reibungskoeffizienten von TiC und TiN gegen 100Cr6 sind in guter Übereinstimmung mit in anderen Arbeiten genannten Werten für magnetrongesputterte Schichten gegen Stahl /187/.

TiB_2 und TiN zeigen gegen 100Cr6 höhere Reibungskoeffizienten als gegen Al_2O_3 . Dies ist ein Hinweis auf unterschiedliches tribologisches Verhalten dieser Systeme. Die TiB_2 -Schichten zeigen gegen beide Gegenkörper deutlich geringeren volumetrischen Verschleiß als die TiN und TiC-Schichten (siehe Abb. 35).

REM- und EDX-Untersuchungen ergeben für die Paarung TiB_2 -100Cr6 die Bildung einer festhaftenden oxidhaltigen Aufbauschicht auf der TiB_2 -Schicht. Die Verschleißmechanismen sind danach tribochemische Reaktionen und Adhäsion und in der Folge stark abrasiver Verschleiß an der Kugel. Für die Paarung TiB_2 - Al_2O_3 ergibt sich relativ geringer Materialabtrag durch Zerrüttung und Abrasion.

TiC zeigt sowohl gegen 100Cr6 als auch gegen Al_2O_3 stark abrasiven Verschleiß und Oberflächenzerrüttung. Die Gegenkörper zeigen mit geringem abrasiven Verschleiß relativ kleine Verschleißvolumina (siehe Abb. 35).

Die Paarung TiN-100Cr6 zeigt hohes Verschleißvolumen bei der Schicht und der Kugel. Die dominierenden Mechanismen sind tribochemische Reaktionen, die nach Bildung von Oxidpartikeln zu starker Abrasion führen. Bei der Materialpaarung TiN-Al₂O₃ treten keine tribochemischen Reaktionen auf. Es kommt zu Oberflächenzerrüttung und Abrasion und in der Folge zu starkem Materialabtrag in der Schicht.

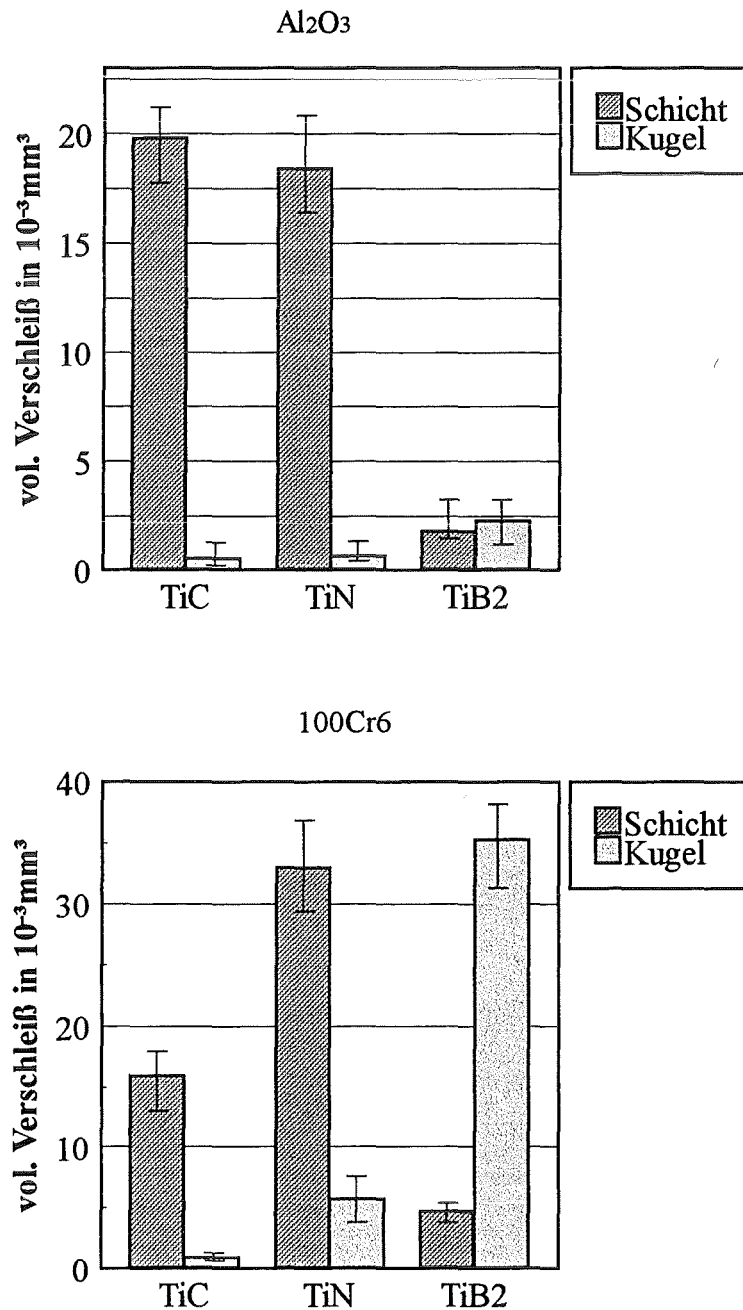


Abb. 35: Volumetrische Verschleißbeträge von Schichten gegen Al₂O₃- und 100Cr6-Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

In Tab. 17 und Abb. 36 sind die Reibungskoeffizienten und Verschleißvolumina der von TiN:TiB₂, TiC:TiB₂ und TiB₂:C Targets gesputterten metastabilen Schichten gegen Al₂O₃- und 100Cr6-Kugeln dargestellt. Wie bei den binären Hartstoffschichten sind die Reibungskoeffizienten der Materialpaarungen mit 100Cr6-Kugeln höher als die mit Al₂O₃-Kugeln. Die Ausnahmen bilden die TiC-Schicht und die Ti(B,C,N)-Schicht mit kfz. Gitterstruktur, die von einem TiC:TiB₂ 80:20 Target reaktiv unter Zugabe von N₂

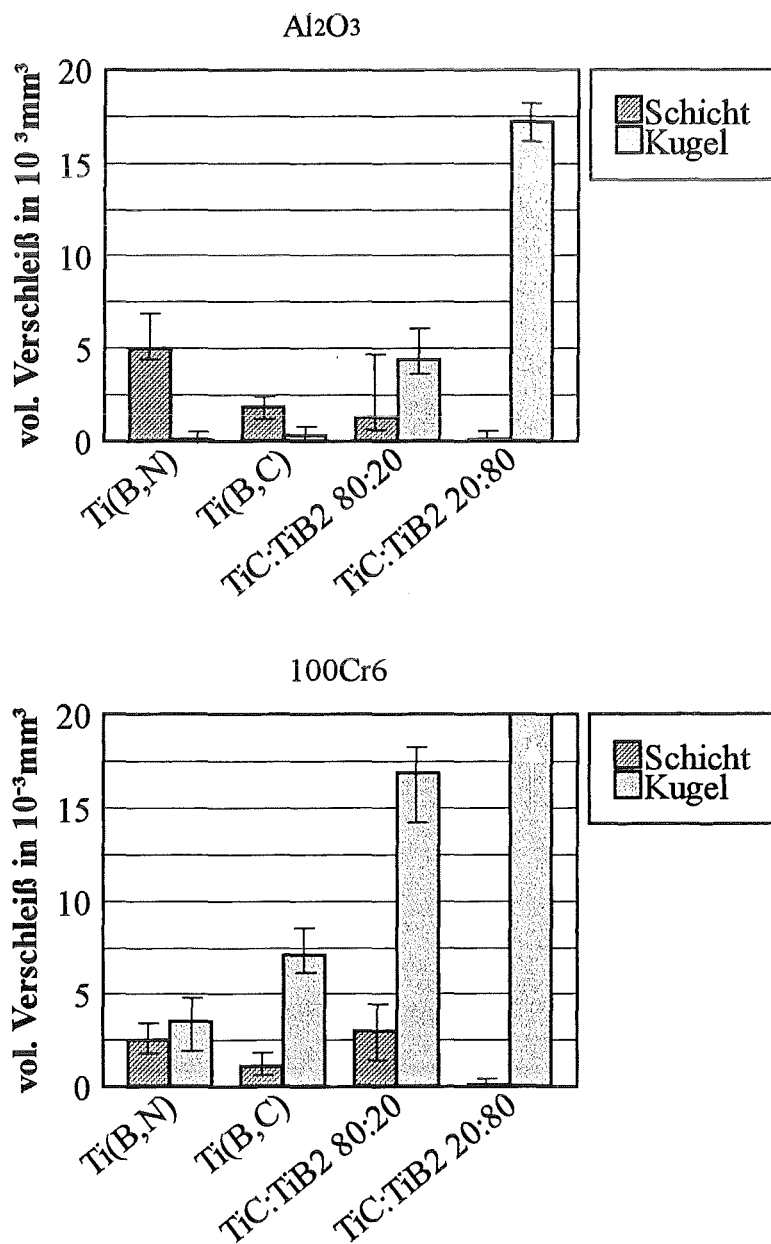


Abb. 36: Volumetrische Verschleißbeträge von Schichten gegen Al₂O₃- und 100Cr6-Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

gesputtert wurde. Diese Schicht besitzt mit 1,24:1 fast dasselbe Nichtmetall/Metall-Verhältnis wie die TiC-Schicht (1,26:1). Ob auch bei der Ti(B,C,N)-Schicht überstöchiometrischen Nichtmetallatome an den Korngrenzen für den niedrigeren Reibungskoeffizienten gegen 100Cr6 verantwortlich sind, konnte hier nicht geklärt werden.

Bei allen aufgeführten metastabilen Schichten treten tribochemische Reaktionen sowie Abrasion als Verschleißmechanismen auf. Sowohl bei den Paarungen mit 100Cr6, als auch bei Al_2O_3 bilden sich auf den Schichtoberflächen oxidhaltige, rauhe Aufbauschichten (siehe Abb. 37, 38). Diese Aufbauschichten haften gut auf den Schichtoberflächen und führen durch Abrasion zu teilweise enormem Abtrag des Kugelmaterials, während die Schichtoberfläche nach Ausbildung der Aufbauschichten nicht weiter verschliffen wird. Dies schlägt sich in den niedrigen Verschleißvolumina der Schichten nieder.

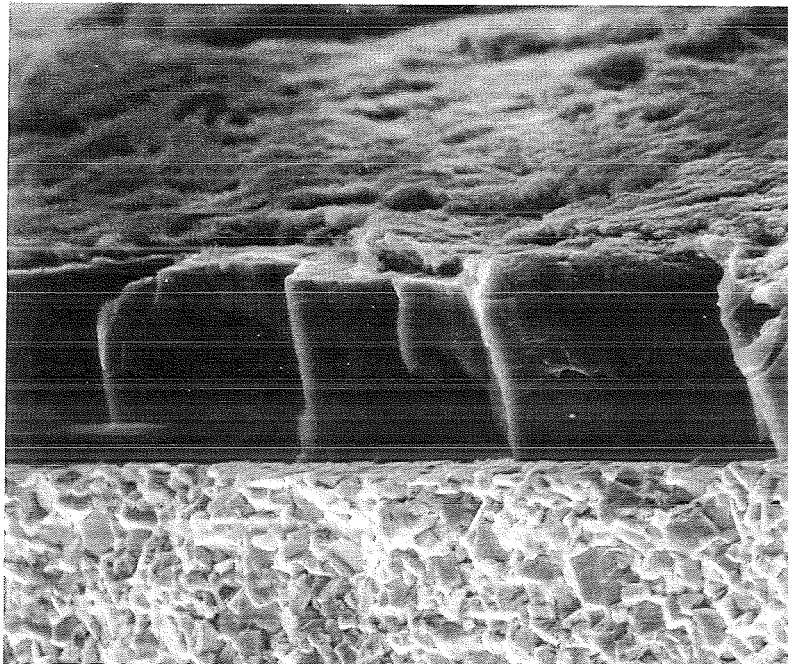
Schichtmaterial	Gegenkörper Al_2O_3	Gegenkörper 100Cr6
TiN:TiB ₂ 60:40	0,76 ± 0,04	0,95 ± 0,06
TiB ₂ :C 70:30	0,6 ± 0,04	0,76 ± 0,03
TiB ₂ :C 70:30 + N ₂	0,7 ± 0,05	0,8 ± 0,02
TiC:TiB ₂ 80:20 + N ₂	0,35 ± 0,02	0,3 ± 0,02
TiC:TiB ₂ 20:80 + N ₂	0,8 ± 0,02	0,9 ± 0,01

Tab. 17: Reibungskoeffizienten von unterschiedlichen Schichtmaterialien gegen Al_2O_3 und 100Cr6 Gegenkörper bei einer Auflagekraft von 10 N (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μ m)

Ein wesentlicher Grund für das beschriebene Verschleißverhalten dieser Materialpaarungen ist in den hohen Härten der metastabilen Schichten von über 4500 HV_{0,05} zu finden. Das vergleichsweise deutlich weichere Gegenkörpermaterial ist so starken Belastungen ausgesetzt.

a)
Bruchgefüge der Schicht
im Bereich der Reibbahn
mit Aufbausicht

2 μm



b)
Schichtoberfläche im
Bereich der Reibbahn
mit Aufbausicht

10 μm

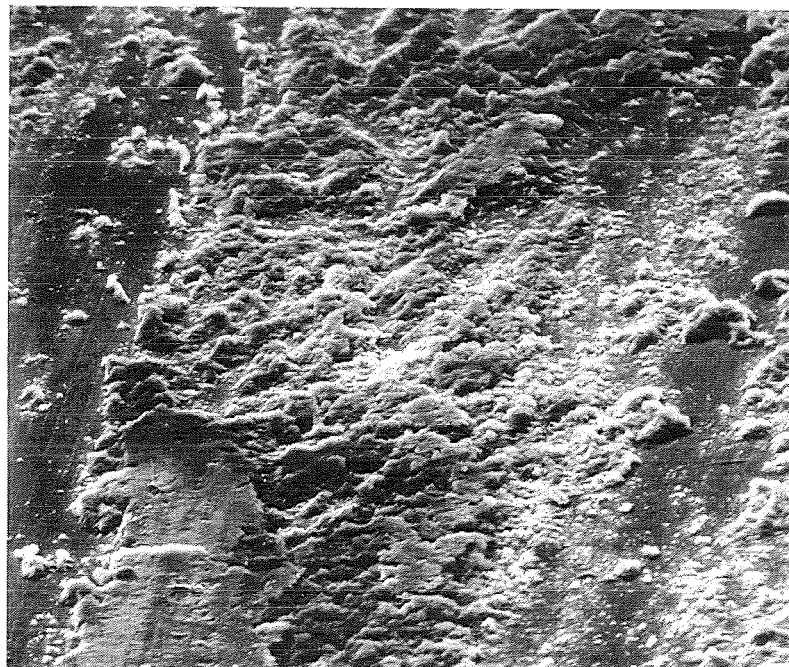


Abb. 37: a, b) REM-Aufnahmen der Reibbahn einer reaktiv gesputterten TiC:TiB₂
20:80-Schicht gegen 100Cr6 (Substrat Hartmetall, Schichtdicke 5 μm)

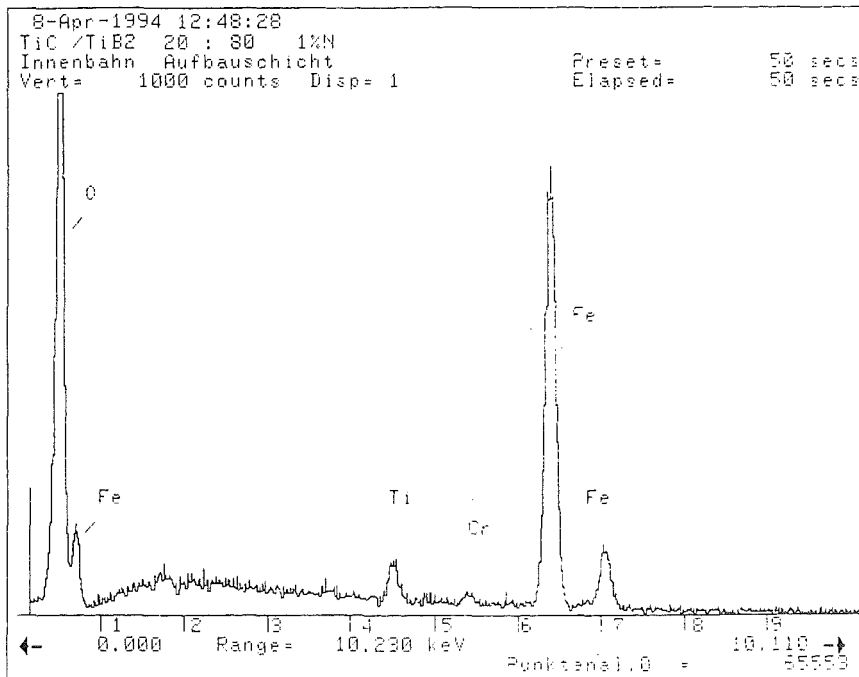


Abb. 38: EDX-Spektrum der Reibbahn einer reaktiv gesputterten TiC:TiB₂ 20:80-Schicht gegen 100Cr6, die Elemente Fe und Cr stammen von der 100Cr6-Kugel

Zerspanung von Stahl Ck45

Um Vergleichswerte für die Standzeiten beim Zerspanen von Ck45 mit viellagenbeschichteten Wendeschneidplatten zu erhalten, wurden Drehtests mit Einzellagenmaterialien beschichteten Wendeschneidplatten durchgeführt. Bei TiN wurden Änderungen in den Standzeiten in Abhängigkeit der für die Beschichtung verwendeten TiN-Targets und Substrate, sowie der zum Zerspanen verwendeten Stahlwellen beobachtet. Um Beschichtungen mit TiN-Schichten vergleichen zu können, wurden die TiN-Schichten auf Substrate derselben Charge möglichst von dem für die Viellagenschicht verwendeten TiN-Target aufgebracht. Die Standzeiten für TiN-Beschichtungen bewegten sich zwischen 3 min 30'' und 9 min. Nach Schulz /70/ sind für TiC- und TiB₂-beschichtete Wendeschneidplatten beim Drehen von Ck45 geringere Standzeiten als für TiN zu erwarten. In Abb. 39 sind die Ergebnisse der Drehtests mit reaktiv von TiC:TiB₂ 80:20 und 20:80 Targets gesputterten (0,2 Pa Gesamtdruck, 100 V Bias) Beschichtungen dargestellt. Die metastabilen Ti(B,C,N)-Schichten zeigen Standzeiten, die im Bereich derer von TiN-Schichten liegen. Bei der Ti(B,C,N)-Schicht mit kfz. Gitter wird im Vergleich zu der Schicht mit hexagonaler Gitterstruktur eine bessere Standzeit gemessen. Damit zeigt die feinkristallinere Schicht mit höheren kritischen Lasten beim Scratchtest und bei Hertzscher Pressung das bessere

Drehverhalten. Aufgrund der metastabilen Beschaffenheit der Ti(B,C,N)-Schichten ist davon auszugehen, daß die Schichten bei den beim Zerspanen von Stahl ohne Kühlung üblichen sehr hohen Temperaturen im Bereich der Schneidkante chemisch nicht stabil sind und zum Versagen der Platten führen.

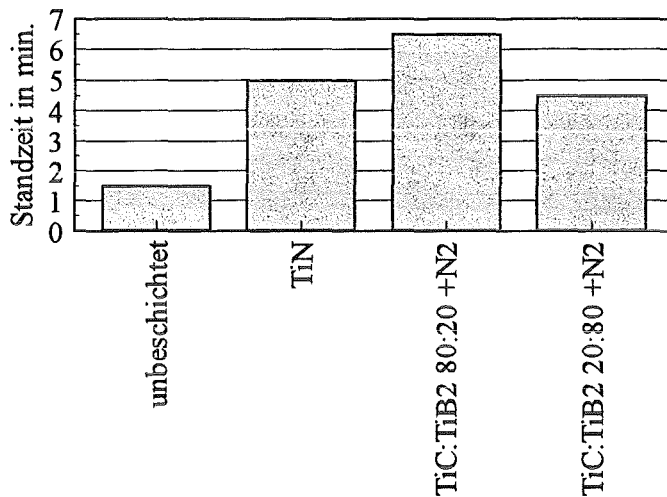


Abb. 39: Standzeiten unterschiedlich beschichteter Wendschneidplatten beim Zerspanen von Stahl Ck45 (genaue Zusammensetzung der Schichten siehe Tab. 11, 13)

4.1.2 Nichtmetallische Hartstoffe

Als nichtmetallische Hartstoffe für Viellagenschichten wurden die kovalenten Hartstoffe B_4C , BN, SiC, Si_3N_4 , SiAlON ($Si_3N_4:Al_2O_3:AlN$ 20:40:40 mol%) und AlN, sowie der heteropolare Hartstoff Al_2O_3 ausgewählt.

4.1.2.1 Schichtkonstitution

Die bei Temperaturen um 200 °C abgeschiedenen BN-, SiC-, Si_3N_4 -, und AlN-Schichten wachsen röntgenamorph auf. Dies deckt sich mit Untersuchungen von Kunisch /105/ an AlN-Schichten, die bei Abscheidetemperaturen unterhalb 600 °C amorphe Schichten ergaben. B_4C -Schichten wurden bei Drücken zwischen 0,08 Pa Argon und 8 Pa Argon

und unter Variation der Biasspannung zwischen 0 V und 1500 V hergestellt. Auch diese Schichten wachsen alle röntgenamorph auf. Auf Versuche, B₄C auf beheizten Substraten bei Temperaturen bis 1000 °C kristallin zu erhalten, wurde aufgrund früherer Untersuchungen an B₄C von Hilz /133/ verzichtet. TEM-Untersuchungen von Hilz /133/ ergaben abgeschätzte Kristallitgrößen von 1,2 nm für B₄C.

Glühversuche an mit amorphem B₄C beschichteten Hartmetallsubstraten bei Temperaturen bis 1100 °C und bis zu 4 Stunden Dauer in einem Vakuumofen ergaben keine meßbare Kristallisation der Schichten. Auch die Verwendung unterschiedlicher keramischer und metallischer Substrate erbrachte kein kristallines Aufwachsen der B₄C-Schichten.

Die Herstellung von (B,C,N)-Schichten wurde mit einem B₄C-Target und Stickstoff als Reaktivgas durchgeführt. Auch diese Schichten wuchsen, wie zu erwarten, amorph auf. Al₂O₃ und SiAlON wurden in dieser Arbeit ausschließlich nichtreaktiv bei 0,4 Pa in reinem Argon und ohne Bias hergestellt. Die so abgeschiedenen Schichten wuchsen ebenfalls röntgenamorph auf.

Chemische Zusammensetzung

Die chemischen Zusammensetzungen von SiC-, AlN- und B₄C-Schichten sind in Tab. 18 dargestellt. Die reaktiv gesputterte B₄C-Schicht wurde bei einem Gesamtdruck von 0,08 Pa abgeschieden. Die nichtreaktiv hergestellten Schichten wurden bei 0,4 Pa Argon gesputtert. Alle nichtreaktiv hergestellten B₄C- und SiC-Schichten besitzen einen zu hohen Kohlenstoffanteil. Bei der reaktiv gesputterten B₄C-Schicht ist durch den Einbau der N-Atome ein starker Rückgang des Boranteils in der Schicht zu beobachten. Der C-Anteil sinkt nur geringfügig um weniger als 2 Atom% ab. Während bei der nichtreaktiv

	B	Si	C	N	Rest
B ₄ C	77,31	-	20,34	-	2,35
B ₄ C + N ₂	71,2		18,5	8,2	2,1
SiC	-	46,55	51,35	-	2,1

Tab. 18: Chemische Zusammensetzung in Atom% von B₄C-, (B,C,N)- und SiC-Schichten, gemessen mit der Mikrosonde

gesputterten Schicht das B:C-Verhältnis noch 3,8:1 beträgt, wird das B:(C,N)-Verhältnis in der reaktiv gesputterten Schicht mit 2,67 deutlich ungünstiger für die Bildung von Borkarbid.

Bindungszustände

An B_4C -Schichten wurden XPS-Messungen zur Klärung der Bindungszustände in den röntgenamorphen Materialien durchgeführt. Das Übersichtsspektrum ist in Abb. 40 dargestellt.

Für B_4C läßt sich in der B 1s Linie (siehe Abb. 41) bei der Bindungsenergie von 188,5 eV die B-C Bindung identifizieren. Bei einer Bindungsenergie von 190,5 eV ist ein kleiner Anteil an B-O Bindungen in der Schicht erkennbar. Zehringer et al. /188/ bestätigt die Bindungsenergie für die B-C und die B-O Bindung in der B 1s Linie. In der C 1s Linie ist bei der Bindungsenergie von 284,6 eV die kohlenstoffreiche Oberflächenverschmutzung der Probe und bei 282,8 eV die C-B Bindung zu erkennen. Künzli et al. /185/ bestätigt diese Bindungsenergie mit Untersuchungen an mittels PACVD hergestellten polykristallinen B_4C Proben. Die XPS-Messungen ergeben, daß in der B_4C -Schicht hauptsächlich Bindungen vorherrschen, wie sie auch in kristallinen B_4C -Schichten auftreten. Dies erhärtet frühere Untersuchungen von Hilz /133/, die eine Nahordnung in röntgenamorphem B_4C vermuten ließen und erklärt die hohe Härte der röntgenamorphen B_4C -Schichten.

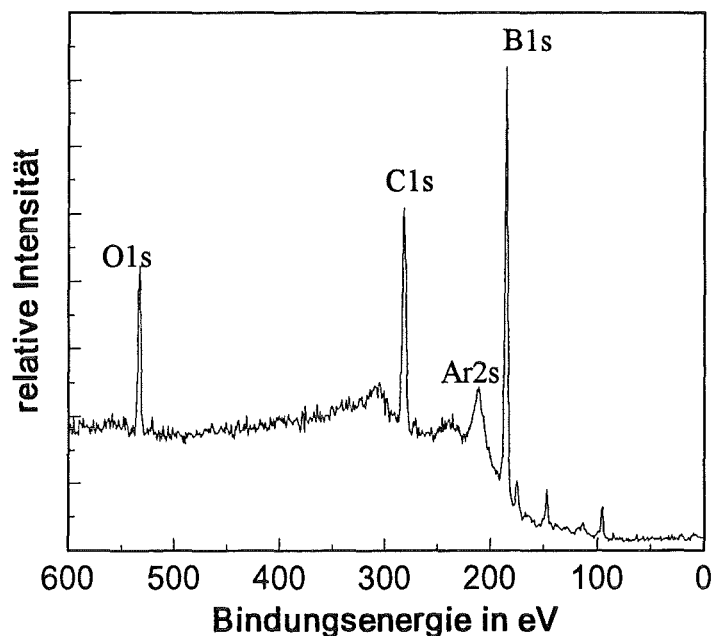


Abb. 40: XPS-Übersichtsspektrum einer B_4C -Schicht

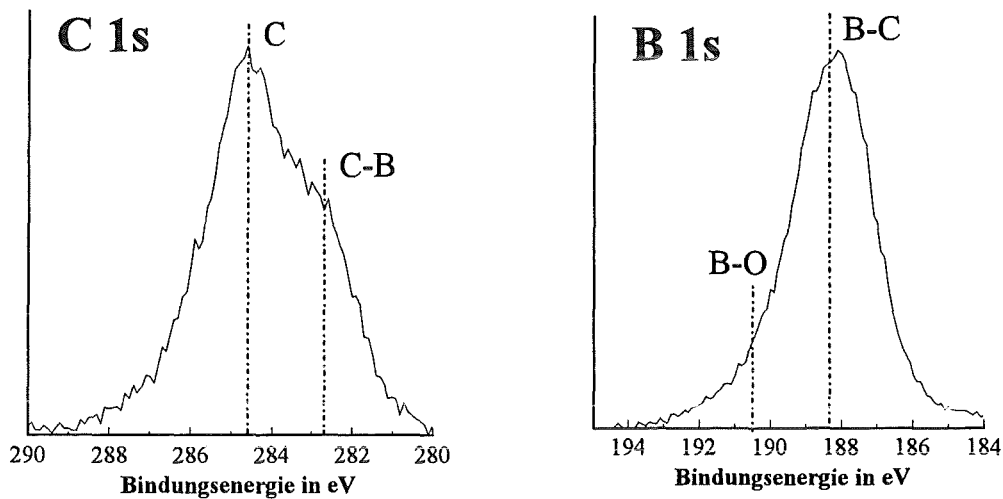


Abb. 41: XPS-Spektren der B1s- und C1s-Linie einer B₄C-Schicht

4.1.2.2 Schichteigenschaften

Eigenspannungen

Für die von den B₄C, SiC und BN Targets nichtreaktiv gesputterten Schichten wurden die Eigenspannungen bestimmt (siehe Tab. 19). Auffallend sind die hohen Druckeigenspannungen der B₄C-Schichten.

	B ₄ C	BN	SiC
Eigenspannungen in N/mm ²	2950	350	1200

Tab. 19: Druckeigenspannungen von B₄C-, BN- und SiC-Schichten,
bei 0,4 Pa in Argon ohne Bias gesputtert

Mikrohärte nach Vickers bei Raumtemperatur

Die Ergebnisse der Härtemessungen an BN-, SiC-, Si₃N₄-, AlN-, Al₂O₃- und SiAlON-Schichten sind in Tab. 20 dargestellt. Die kovalenten Hartstoffe zeigen Härten zwischen

2300 HV_{0,05} und 3000 HV_{0,05}, während die ionischen Hartstoffe Härten um 2000 HV_{0,05} aufweisen.

Die Härtewerte der reaktiv von einem B₄C Target gesputterten Schichten sind in Tab. 21 dargestellt. Das Härtemaximum mit 5000 HV_{0,05} nimmt dabei die B₄C-Schicht ein, die ohne N₂ hergestellt wurde. Mit steigendem N₂-Anteil im Sputtergas nimmt die Härte der Schichten stark ab.

	SiC	Si ₃ N ₄	BN	AlN	Al ₂ O ₃	SiAlON
Vickershärte HV _{0,05}	3100	2700	2300	2900	1300	1700

Tab. 20: Mikrohärtete von kovalenten und ionischen Hartstoffschichten (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

Nichtreaktiv gesputterte B₄C-Schichten zeigten eine hervorragende Mikrowarmhärte von 2500 HV_{0,05} bei 800 °C in Vakuum. Das amorphe Material ist allerdings sehr oxidationsempfindlich und reagiert an Luft schon bei Temperaturen um 500 - 600 °C. Damit ist das amorphe B₄C bei Temperaturen über 500 °C als einlagiges Schutzschichtmaterial ungeeignet.

Gaszusammensetzung in % (Ar/N ₂)	100/0	85/15	50/50
Mikrohärtete HV _{0,05}	5000	2400	2000

Tab. 21: Härteverlauf bei B₄C-Schichten in Abhängigkeit des N₂-Gehalts im Sputtergas (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest)

Die Beurteilung der Haftung der Schichten auf den Substraten mit dem Scratchtest ergibt erwartungsgemäß für die nichtmetallischen Hartstoffe schlechtere kritische Lasten als bei den metallischen Hartstoffen (siehe Tab. 22). Dabei erreicht B₄C die höchste kritische Last mit 35 N. Vermutlich besteht hier ein Zusammenhang zwischen der hohen Härte, den hohen Druckeigenstressungen und der kritischen Last. Da der Prüfkörper wegen der Härte und der Spannungen erst bei höheren Lasten in die Schichtoberfläche eindringt, wird mit der höheren kritischen Last eine vermeintliche gute Haftung der B₄C-Schicht

auf dem Substrat gemessen. Magnetrongesputterte, röntgenamorphe B_4C -Schichten neigen zum Abplatzen vom Substrat direkt nach Beendigung des Beschichtungsvorgangs.

Die geringe Abnahme der kritischen Last bei der reaktiv gesputterten (B,C,N)-Schicht ist vermutlich auf die Abnahme der Härte und das damit verbundene frühere Eindringen des Prüfkörpers in die Schicht zurückzuführen.

Die kritischen Lasten der untersuchten BN-, SiC-, Si_3N_4 -, AlN-, Al_2O_3 - und SiAlON-Schichten auf Hartmetallsubstraten sind gering und bewegen sich mit Ausnahme von AlN (30 N) im Bereich zwischen 10 N und 20 N. Alle Schichten zeigen rein adhäsives Versagen.

	B_4C	$B_4C + N_2$	BN	SiC	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3	SiAlON
Krit. Last in N (Scratchtest)	35	30	20	20	15	30	10	15

Tab. 22: Kritische Lasten L_C des Versagens beim Scratchtest (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Rißbildung und -ausbreitung (Zähigkeit)

Die kovalenten und ionischen Schichtmaterialien konnten mit dem Palmqvist-Verfahren nicht untersucht werden, da bei Belastung vor der Ausbildung von Palmqvist-Rissen die schlechte Haftung ein Abplatzen der Schichten bewirkte. Daher wurde nur die Beurteilung der Zähigkeit mittels Hertzscher Pressung durchgeführt (siehe Tab. 23).

	B_4C	$B_4C + N_2$	BN	SiC	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3	SiAlON
Krit. Last in N (Hertzsche Pressung)	75	50	70	30	25	60	10	15

Tab. 23: Kritische Last L_H der Rißbildung bei Hertzscher Pressung (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Die AlN- und BN-Schichten sowie die von dem B_4C Target gesputterten Schichten zeigen die höchsten kritischen Lasten. Bei B_4C führen die hohen Druckeigenstressungen und die enorme Härte zu einem überhöhten Wert im Vergleich zu den anderen Schichten.

Die oxidhaltigen Schichten Al_2O_3 und SiAlON zeigen die niedrigsten kritischen Lasten. Die ionischen Hartstoffe sind im Vergleich zu den kovalenten Materialien als spröder zu bezeichnen.

4.1.2.3 Verschleißverhalten

Aufgrund der beschriebenen Materialeigenschaften wurden nur mit ausgewählten Schichten Tribometer-Untersuchungen durchgeführt.

Die amorphen SiC- und BN-Schichten konnten nicht ausgewertet werden, da sie schon vor Beendigung der zu bewältigenden Reibstrecke durchgerieben waren. Die Reibungskoeffizienten der Materialpaarungen sind in Tab. 24, die Verschleißvolumina der B_4C -Schichten und der Gegenkörper in Tab. 25 dargestellt.

Bei der Materialpaarung B_4C - Al_2O_3 wird ein extrem hoher abrasiver Verschleiß beider Reibflächen beobachtet, und es kommt zu starkem Materialabtrag in der Schicht. Im

	Gegenkörper Al_2O_3	Gegenkörper 100Cr6
B_4C	$0,9 \pm 0,08$	$0,35 \pm 0,05$
SiC	$0,6 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,03$
BN	$0,5 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,02$

Tab. 24: Reibungskoeffizienten unterschiedlicher kovalenter Hartstoffschichten gegen 100Cr6- und Al_2O_3 -Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen

Gegensatz dazu wird gegen eine 100Cr6-Kugel ein relativ geringer volumetrischer Verschleiß gemessen. An der Kugel bildet sich eine Oxidschicht, die offensichtlich starken abrasiven Verschleiß weitgehend verhindert. Diese Oxidschicht ist vermutlich auch dafür verantwortlich, daß der Reibungskoeffizient der Materialpaarung B_4C -100Cr6 deutlich niedriger liegt als bei B_4C - Al_2O_3 .

Gegenkörper	volumetrischer Verschleiß in 10^{-3} mm^3	
	Schicht	Kugel
Al_2O_3	260 ± 30	1910 ± 130
100Cr6	$13,3 \pm 2,7$	$2,6 \pm 0,4$

Tab. 25: Volumetrische Verschleißbeträge von B_4C -Schichten gegen Al_2O_3 - und 100Cr6-Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen

4.2 Viellagenschichten

Die Viellagenschichten lassen sich nach der Lagenzahl in mehrlagige und Viellagenschichten unterteilen (siehe Kap. 2.5). In Kap. 4.2.1 werden die Ergebnisse der Untersuchungen an mehrlagigen Schichten mit maximal 7 Lagen und einem geringen Anteil innerer Grenzflächen beschrieben. Dabei wurden ausschließlich metallische Hartstoffe (siehe Kap. 4.1.1) als Lagenmaterialien verwendet. Die Viellagenschichten sind aufgrund ihres Aufbaus und der zu erwartenden mechanischen Eigenschaften untergliedert in 100-lagige Schichten mit Lagenkombinationen metallischer und kovalenter Hartstoffe (Kap. 4.2.2), TiC-TiN-Viellagenschichten unterschiedlicher Lagenzahl (Kap. 4.2.3), und 150-lagige Schichten unter Verwendung 1 nm, 2 nm und 9 nm dicker Zwischenlagen kovalenter oder heteropolarer Hartstoffe (Kap. 4.2.4).

In Kap. 4.2.2 steht die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Kombinationen verschiedener Lagenmaterialien auf die mechanischen Eigenschaften der Gesamtschicht im Vordergrund. Die Auswirkung der Variation der Lagenzahl bei Viellagenschichten auf die Schichteigenschaften und das Verschleißverhalten wird in Kap. 4.2.3 untersucht. In Kap. 4.2.4 werden die Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Aufbau, mechanischen Eigenschaften und Anwendungsverhalten von Viellagenschichten in Abhängigkeit der eingebauten dünnen Zwischenlagen vorgestellt.

4.2.1 Schichten mit geringer Lagenzahl

Es wurden Mehrlagenschichten mit maximal 7 Lagen abgeschieden. Als Lagenmaterialien wurden TiN und Ti(B,N) verwendet.

Dabei wurden dreilagige TiN-Ti(B,N)-TiN-Schichten unter Variation der Gesamtschichtdicke und der Ti(B,N)-Lagendicke abgeschieden. An 7-lagigen TiN-Ti(B,N)-TiN-Mehrlagenschichten wurden Verschleißtests durchgeführt.

4.2.1.1 Schichtkonstitution

Röntgendiffraktometrie

Sowohl bei den siebenlagigen, als auch bei den dreilagigen TiN-Ti(B,N)-Schichten kristallisieren die von einem TiN:TiB₂ 60:40 Target bei 0,2 Pa Argon und 100 V Bias hergestellten Ti(B,N)-Lagen im kfz. Gitter mit (200)-orientierten Kristalliten (siehe Kap.

4.1.1). Die TiN-Lagen in den Schichten kristallisieren ebenfalls im kfz. Gitter sowohl in (111)-, als auch in (200)-orientierten Kristalliten (siehe Abb. 42). Die Kristallite der TiN-Lagen besitzen bei kleinen Lagendicken Durchmesser um 20 ± 10 nm.

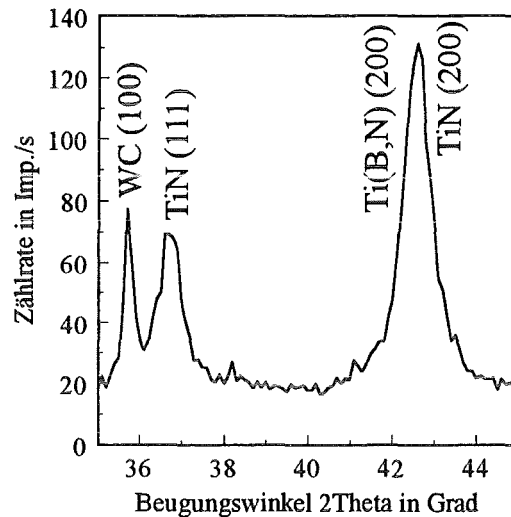


Abb. 42: Röntgendiffraktogramm einer siebenlagigen TiN-Ti(B,N)-Schicht
(Substrat Hartmetall, Schichtdicke 5 μ m)

4.2.1.2 Schichteigenschaften

Dreilagige TiN-Ti(B,N)-TiN-Schichten mit unterschiedlicher Gesamtschichtdicke

Es wurden Schichten mit unterschiedlicher Dicke der Ti(B,N)-Lagen hergestellt. Dabei wurde die Dicke der TiN-Lagen konstant bei 2,5 μ m gehalten. In Abb. 43 ist der Verlauf der Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit der Dicke der Ti(B,N)-Zwischenlage dargestellt. Zum Vergleich ist die Härte von einlagigen TiN-Schichten angegeben. Schon bei einer Zwischenlagendicke von 0,6 μ m ist ein Härteanstieg von 100 HV_{0,05} gegenüber der Härte von TiN zu messen. Bei einer Lagendicke von 2,2 μ m wird die Härte von 3300 HV_{0,05} gemessen. Ein weiterer Anstieg der Lagen-Verbundhärte ist aufgrund der abschließenden TiN-Lage nicht möglich. Interessant ist aber, daß schon bei einer Zwischenlagendicke von 1,2 μ m eine Schichthärte von 3200 HV_{0,05} erreicht wird. Um einen effektiven Härteanstieg in der Schicht zu erhalten, reicht der Einbau einer Zwischenlage eines sehr harten Materials aus, die nur etwa 20% der Gesamtschichtdicke

ausmacht. In Mehrlagenschichten ist für die Optimierung der Schichteigenschaften die Lagendicke ein wichtiger Parameter.

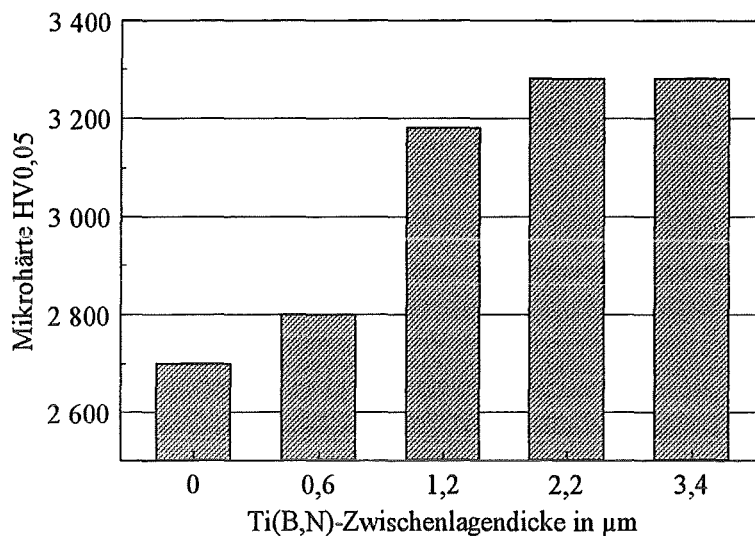


Abb. 43: Verlauf der Schichthärte in Abhängigkeit der Dicke der Ti(B,N)-Lagen bei konstanter TiN-Lagendicke von 2,5 μm (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 - 8,4 μm)

Beim Scratchtest (siehe Abb. 44) zeigen sämtliche Schichten kohäsives Versagen. Es kommt zu einem Anstieg der kritischen Last von 30 N auf 60 N mit steigender Zwischenlagendicke bis 1,2 μm . Bei dickeren Zwischenlagen treten wahrscheinlich durch die Ti(B,N)-Lage verursachte starke Eigenspannungen in der Schicht auf, die zum früheren Versagen der Schicht bei kritischen Lasten von 40 N bzw. 35 N führen. Der Anstieg der Härte mit steigender Lagendicke führt zu einer Verbesserung der kritischen Last. Dieser positive Effekt wird allerdings bei Zwischenlagendicken über 2 μm vermutlich von den steigenden Schichteigenspannungen überwogen, die ein früheres Versagen der Schichten verursachen, obwohl aufgrund der steigenden Gesamtschichtdicke von 5 μm auf 8,4 μm ein Anstieg der kritischen Last zu erwarten gewesen wäre /189/.

Der Verlauf der kritischen Last bei der Hertzschen Pressung in Abhängigkeit von der Zwischenlagendicke ist in Abb. 45 dargestellt. Die höchste kritische Last wird bei einer Zwischenlagendicke von 1,2 μm erreicht. Dickere Zwischenlagen erbringen keine

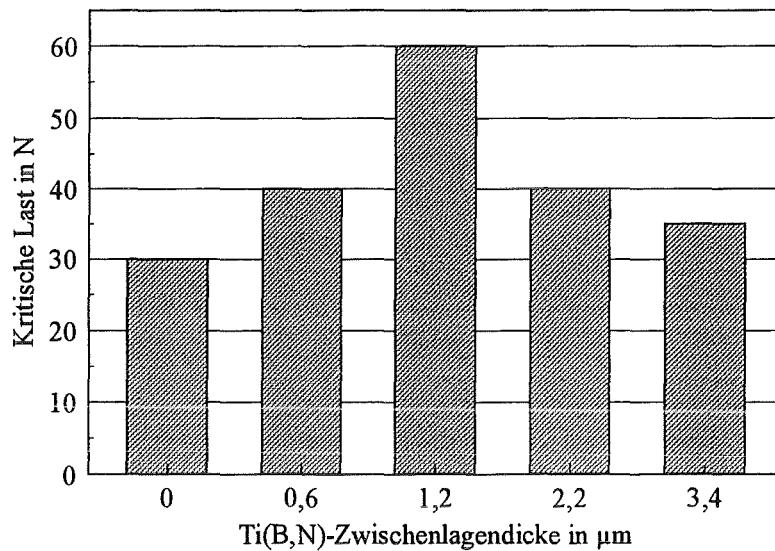


Abb. 44: Verlauf der kritischen Last L_C des Versagens (Scratchtest) in Abhängigkeit der Dicke der Ti(B,N)-Lagen bei konstanter TiN-Lagendicke von 2,5 μm (kohäsives Versagen auf Hartmetallsubstraten, Schichtdicken 5-8,4 μm)

Steigerung sondern einen leichten Rückgang der kritischen Last. Wenn keine Zwischenlage eingebaut wird, ist auch die kritische Last am niedrigsten. Zum einen wird

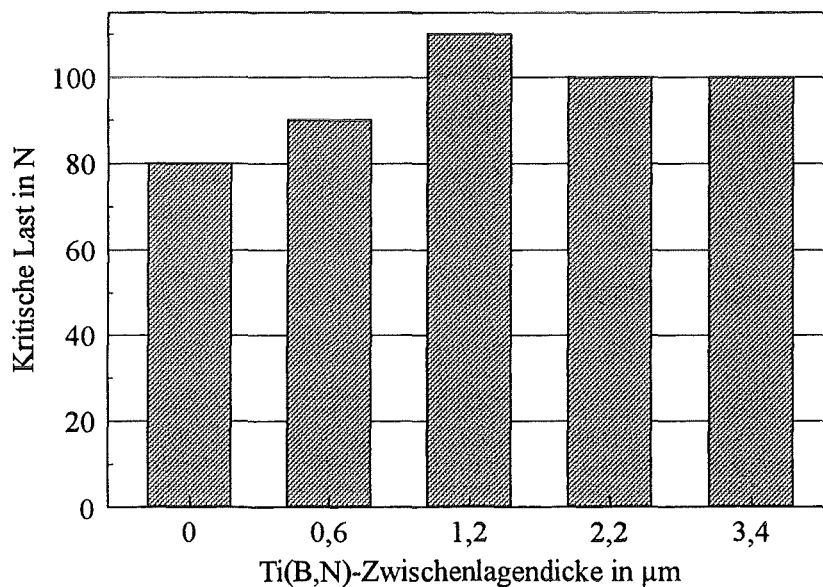


Abb. 45: Verlauf der kritischen Last L_H der Rißbildung (Hertzische Pressung) in Abhängigkeit der Dicke der Ti(B,N)-Lagen bei konstanter TiN-Lagendicke von 2,5 μm (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5-8,4 μm)

durch die Ti(B,N)-Zwischenlage ein zusätzlicher Grenzflächenanteil in der Schicht erzeugt und damit eine Zähigkeitssteigerung ermöglicht. Zum anderen beeinflusst die starke Zunahme der Härte der Schicht bis zu einer Zwischenlagendicke von 1,2 μm den Anstieg der kritischen Last bis auf 110 N erheblich. Bei gegebener Gesamtlagenanzahl ist demnach die kritische Last bei der Hertzschen Pressung auch stark abhängig von der Dicke der einzelnen Lagen.

Dreilagige TiN-Ti(B,N)-TiN-Schichten mit 5 μm Gesamtschichtdicke

Es wurden Schichten mit Ti(B,N)-Zwischenlagen der Dicke 0,1 μm , 0,45 μm und 1,0 μm abgeschieden. Der Härteverlauf in Abhängigkeit von der Lagendicke ist in Abb. 46 wiedergegeben. Gegenüber reinen TiN-Schichten ist bei einer Ti(B,N)-Lagendicke von 0,45 μm eine signifikante Härtesteigerung festzustellen. Bei zunehmender Zwischenlagendicke (1,0 μm) steigt die Schichthärte weiter auf 3200 HV_{0,05} an.

Bei der Beurteilung der Haftung mittels Scratchtest ergibt sich ein differenzierteres Bild (siehe Abb. 47a). Bei Zwischenlagendicken unter 0,45 μm wird eine kritische Last von 50 N erreicht. Bei einer Lagendicke von 0,45 μm wird mit 75 N die höchste kritische Last erreicht, während bei zunehmender Lagendicke die kritische Last deutlich kleinere Werte

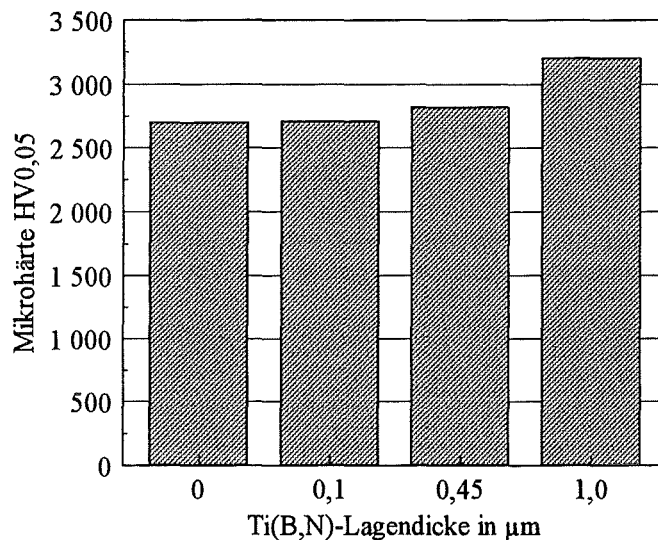


Abb. 46: Härteverlauf in Abhängigkeit der Ti(B,N)-Lagendicke bei konstanter Gesamtschichtdicke von 5 μm (Substrate Hartmetall)

annimmt. Es ist anzunehmen, daß die inneren Spannungen mit steigender Ti(B,N)-Lagendicke stark zunehmen und so das frühere kohäsive Versagen der Schichten beim Scratchtest verursachen.

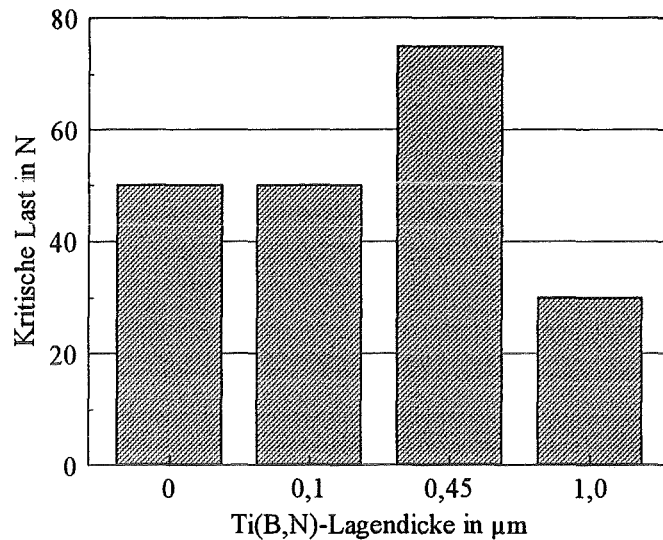


Abb. 47a: Verlauf der kritischen Last L_C des Versagens (Scratchtest) in Abhängigkeit der Ti(B,N)-Lagendicke bei konstanter Gesamtschichtdicke von $5\mu\text{m}$ (Substrate Hartmetall)

Der Verlauf der kritischen Last bei der Hertzschen Pressung ist in Abb. 47b dargestellt. Sämtliche Schichten zeigen kritische Lasten zwischen 60 N und 70 N. Es sind keine signifikanten Unterschiede für die untersuchten Schichten erkennbar.

Die Ergebnisse dieses Modellversuches zeigen, daß die mechanischen Eigenschaften von Viellagenschichten nicht nur von der Anzahl der Lagen bzw. dem Anteil der Grenzflächen in der Schicht, sondern auch in starkem Maße von der Beschaffenheit der Lagenmaterialien abhängen.

Unter Ausnutzung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen an den obigen dreilagigen Schichten wurden siebenlagige TiN-Ti(B,N)-TiN-Schichten hergestellt. Dabei wurden die Lagendicken für TiN und Ti(B,N) im Verhältnis 2,5:1 gewählt. Als erste Lage wurde eine $2,5\mu\text{m}$ dicke TiN-Lage und darauf aufbauend drei Lagenfolgen Ti(B,N)-TiN mit den Dicken $0,24\mu\text{m}$ und $0,6\mu\text{m}$ gesputtert. Die mechanischen Eigenschaften dieser

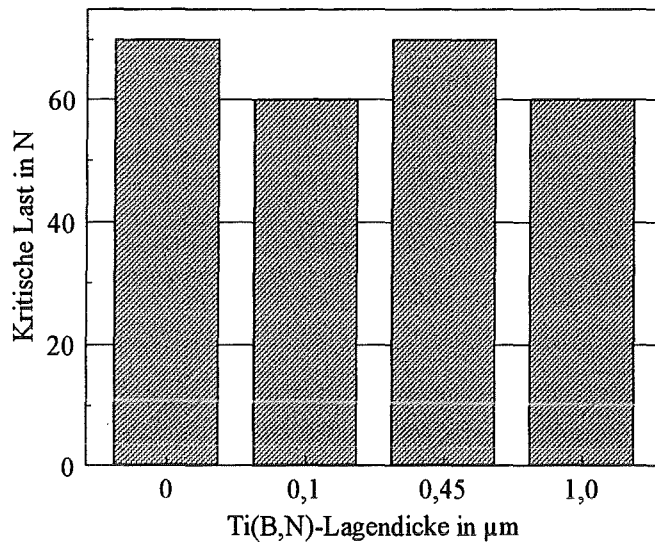


Abb. 47b: Verlauf der kritischen Last L_H der Rißbildung (Hertzsche Pressung) in Abhängigkeit der Ti(B,N)-Lagendicke bei konstanter Gesamtschichtdicke von $5\mu\text{m}$ (Substrate Hartmetall)

Schicht sind in Tab. 26 dargestellt. Trotz relativ dünner Ti(B,N)-Lagen wird gegenüber einer TiN-Schicht eine deutliche Härtesteigerung erreicht. Die Schicht zeigt beim Scratchtest bei einer kritischen Last von 80 N kohäsives Schichtversagen.

	Mikrohärte HV0,05	Kritische Last in N (Scratchtest)	Krit. Last in N (Hertzsche Pressung)
TiN-Ti(B,N)-TiN 7 Lagen	3400	80	90

Tab. 26: Mechanische Eigenschaften einer siebenlagigen TiN-Ti(B,N)-TiN-Schicht

4.2.1.3 Verschleißverhalten

Pin-on-Disk-Tribometer

Die siebenlagige TiN-Ti(B,N)-TiN-Schicht wurde auf dem Tribometer mit Stahlkugeln (100Cr6) als Gegenkörper auf ihr Verschleißverhalten untersucht. Die Ergebnisse sind im Vergleich mit Ti(B,N) und TiN-Verschleißdaten in Tab. 27 aufgeführt. Die Schicht zeigt

gegen 100Cr6 einen Reibungskoeffizienten von 0,75 und ein Verschleißvolumen von $7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$. Das Verschleißvolumen der Kugel beträgt $75,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$. An der Stahlkugel treten tribochemische Reaktionen und stark abrasiver Verschleiß auf, während die Viellagenschicht lediglich geringen abrasiven Verschleiß zeigt. Die Schicht besitzt trotz niedrigerem Reibwert gegen 100Cr6 ein höheres Verschleißvolumen als die einlagige Ti(B,N)-Schicht.

	Verschleißvolumen Schicht in 10^{-3} mm^3	Verschleißvolumen Kugel in 10^{-3} mm^3	Reibungskoeffizient Schicht - Kugel
TiN-Ti(B,N)-TiN 7Lagen	$7,1 \pm 3,1$	$75,3 \pm 7,2$	$0,75 \pm 0,02$
Ti(B,N)	$2,5 \pm 1,5$	$3,5 \pm 1,8$	$0,95 \pm 0,06$
TiN	$33,0 \pm 3,9$	$5,7 \pm 2,1$	$0,89 \pm 0,03$

Tab. 27: Volumetrische Verschleißbeträge und Reibungskoeffizienten gegen 100Cr6 von TiN-Ti(B,N)-TiN-Viellagen-, Ti(B,N)- und TiN-Schichten bei Pin-on-Disk-Versuchen (Substrate Hartmetall, Schichtdicken $5 \mu\text{m}$)

Zerspanung von Stahl Ck45

Eine siebenlagige TiN-Ti(B,N)-TiN-Schicht sowie reine TiN und Ti(B,N)-Schichten wurden im kontinuierlichen Schnitt gegen Ck45 getestet. Die Drehtests wurden nach jeweils einer Minute unterbrochen, um die Verschleißmarkenbreite und die Kolkbreite zu messen. Die Ergebnisse sind in Abb. 48 und Abb. 49 wiedergegeben. Die Standzeiten betragen 3 min. für die Ti(B,N)-Schicht, 5 min. 30'' für die TiN-Schicht und 7 min. für die mehrlagige Schicht, was einer Standzeiterhöhung von fast 30 % gegenüber einer TiN-beschichteten Schneidplatte entspricht. Die Standzeit für eine unbeschichtete Schneidplatte beträgt ca. 1 min. 30''. Bei allen Versuchen führte starker Kolkverschleiß zum Versagen der Platten und zum Abbruch des Drehtests.

Alle getesteten Schichten zeigen einen ähnlichen Verlauf der Verschleißmarkenbreite über der Zeit. Der Kolkverschleiß, abgeschätzt über die Kolkbreite, entwickelt sich nur in den ersten beiden Minuten für alle Schichten gleich. Bei der metastabilen Ti(B,N)-Schicht führt sehr wahrscheinlich die Hitzeentwicklung auf der Spanfläche im Bereich der Schneidkante zu Phasenumwandlung und Oxidation (siehe Kap. 4.1.1) und damit zum Versagen der Schicht. Bei der mehrlagigen Schicht sind die Ti(B,N)-Lagen jeweils

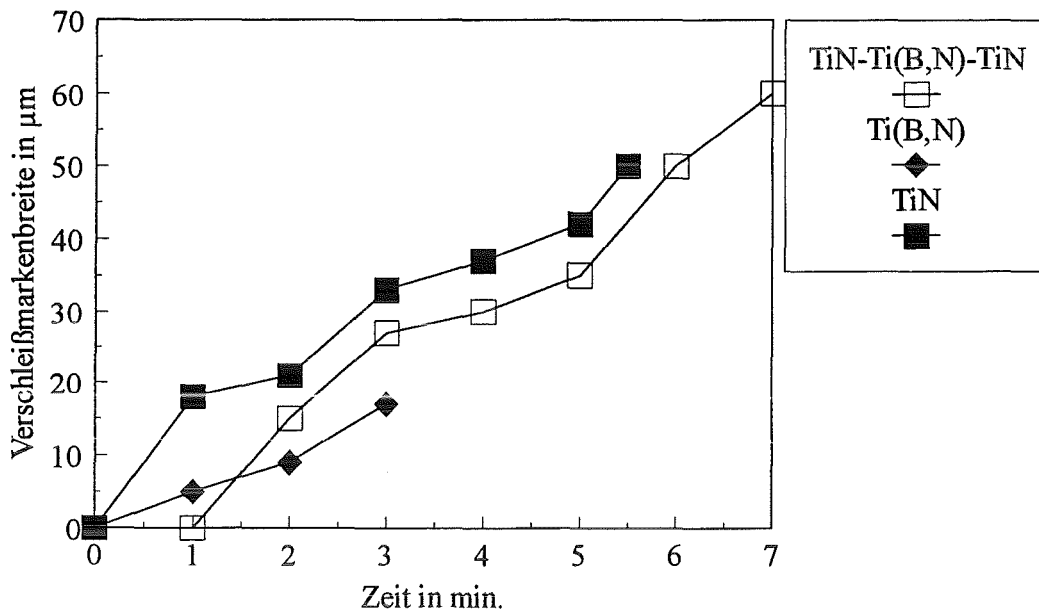


Abb. 48: Entwicklung der Verschleißmarkenbreite von TiN-Ti(B,N)-TiN-Viellagen-, Ti(B,N)- und TiN-Schichten in Abhängigkeit der Bearbeitungszeit beim Zerspanen von Stahl Ck45 (Standzeit für Viellagenschicht 7 min., Ti(B,N)-Schicht 3 min., TiN-Schicht 5,5 min.)

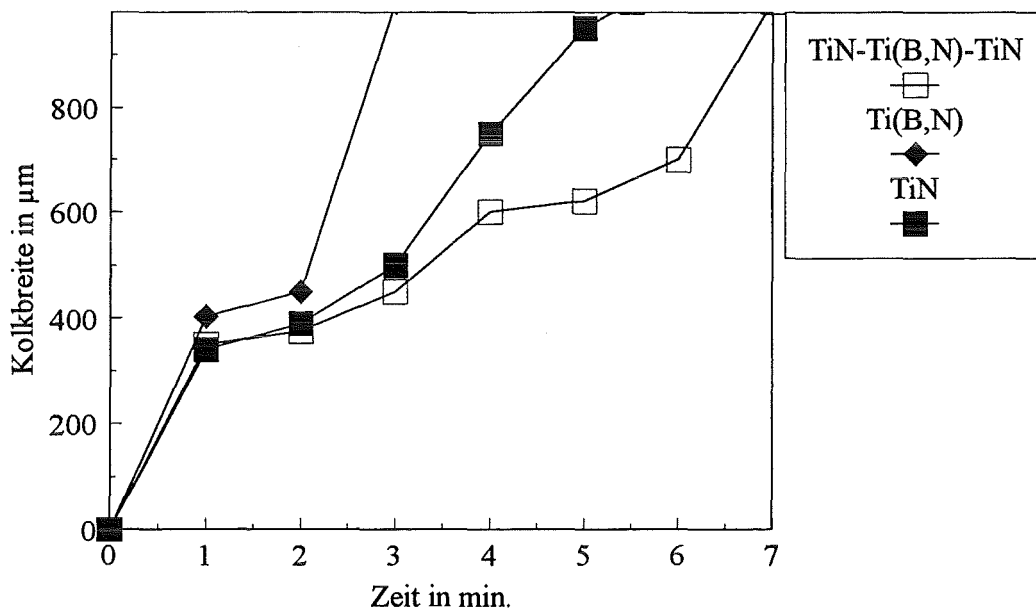


Abb. 49: Entwicklung der Kolkbreite von TiN-Ti(B,N)-TiN-Viellagen-, Ti(B,N)- und TiN-Schichten in Abhängigkeit der Bearbeitungszeit beim Zerspanen von Stahl Ck45 (Standzeit für Viellagenschicht 7 min., Ti(B,N)-Schicht 3 min., TiN-Schicht 5,5 min.)

von chemisch stabileren TiN-Lagen umgeben. Daher führt die Wärmeentwicklung an der Schichtoberfläche nicht zum sofortigen Versagen der ganzen Schicht, sondern lediglich zum Versagen der obersten TiN- bzw. Ti(B,N)-Lage. Der Einbau von Ti(B,N) in eine mehrlagige Schicht mit einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt zur Erhöhung der Standzeit beim Drehtest, trotz einer Verschlechterung der chemischen Eigenschaften und Stabilität in der Gesamtschicht.

4.2.2 Schichten mit hoher Lagenzahl

Die in einer Viellagenschicht verwendeten Lagenmaterialien haben entscheidenden Einfluß auf den Aufbau und die mechanischen Eigenschaften der Gesamtschicht. Daher wurden 100-lagige Viellagenschichten aus metallischen und kovalenten ebenso wie aus ausschließlich metallischen Hartstoffen abgeschieden. Kombinationen aus rein kovalenten Hartstoffen wurden aufgrund der zu erwartenden schlechten mechanischen Eigenschaften nicht hergestellt. Viellagenschichten aus kovalenten Hartstoffen (z.B. SiC, B₄C) wurden von Hilz /133/ eingehend untersucht.

Die untersuchten Kombinationen aus metallischen und kovalenten sind in Tab. 28, die aus nur metallischen Hartstoffen in Tab. 29 aufgeführt.

Lagenkombination	theor. Lagendicke des metal. Hartstoffs in nm	theor. Lagendicke des kov. Hartstoffs in nm
TiC - B ₄ C	50	50
Ti(B,C) - B ₄ C	50	50
Ti(B,N) - B ₄ C	50	50
TiN - B ₄ C	50	50
TiN - B ₄ C	80	20
TiN - B ₄ C	90	10

Tab. 28: Unterschiedliche Lagenkombinationen von metallischen und kovalenten Hartstoffen in 100-lagigen Viellagenschichten mit Angabe der Dicke

TiN - Ti(B,N)	TiN - Ti(B,C)
TiB ₂ - Ti(B,N)	TiC - TiB ₂
TiN - TiC - Ti(B,C)	TiN-Ti(B,C,N)

Tab. 29: Unterschiedliche Lagenkombinationen von metallischen Hartstoffen in 100-lagigen Viellagenschichten bei konstanter theoretischer Lagendicke von 50 nm

4.2.2.1 Schichtkonstitution

Röntgendiffraktometrie

Viellagenschichten aus metallischen und kovalenten Hartstoffen

Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an den einlagigen Schichtmaterialien kristallines Wachstum für die Lagen aus metallischen Hartstoffen und röntgenamorphes Wachstum für die AlN- und B₄C-Lagen. In Abb. 50 sind die Diffraktogramme von TiN-B₄C und Ti(B,C)-B₄C-Viellagenschichten dargestellt. Die Kristallitgrößen der kfz. TiC-, Ti(B,N)- und TiN-Kristallite betragen für alle untersuchten Schichten 10 - 20 nm und für die Ti(B,C)-

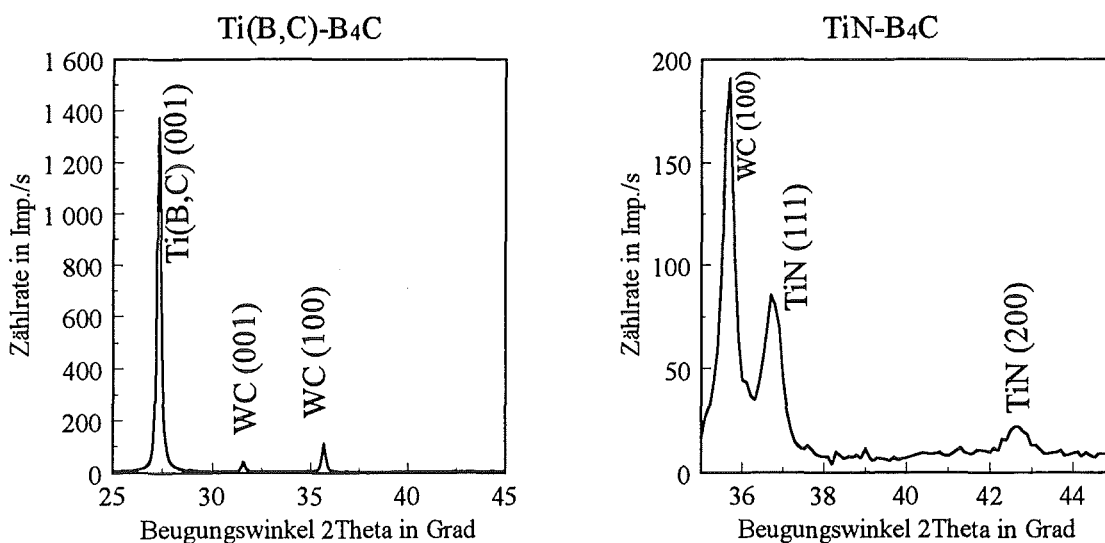


Abb. 50: Röntgendiffraktogramme von TiN-B₄C und Ti(B,C)-B₄C-Viellagenschichten (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

Kristallite in hexagonaler Struktur 30 - 50 nm. Während die Kristallite in den TiC, Ti(B,N) und TiN-Schichten sowohl in (111)- als auch in (200)-Orientierung aufwachsen, sind in den Ti(B,C)-Lagen aufgrund ihrer Größe teilweise durch die ganze Lage stengelförmig aufwachsende Kristallite in einer (001)-Textur festzustellen.

Viellagenschichten aus metallischen Hartstoffen

Die Lagen aus metallischen Hartstoffen wachsen bei Lagendicken von 50 nm durchweg kristallin auf. Dabei weisen nur die von einem TiB₂:C 70:30 Target gesputterten Ti(B,C)-Lagen und die von einem TiC:TiB₂ 20:80 reaktiv gesputterten Ti(B,C,N)-Lagen im hexagonalen Gitter eine (001)-Textur auf, während die TiB₂-Lagen ohne Vorzugsorientierung in (001)- und (101)-Richtung aufwachsen. Die TiN- und TiC-Lagen wachsen in kfz. Gitterstruktur in (111)- und (200)-Orientierung auf. Die Kristallitgrößen liegen - wie bei den Viellagenschichten mit Lagen kovalenter Hartstoffe - im Bereich von 10 - 20 nm und sind damit unabhängig von der vorhergehenden Lage, auf der die Kristallite aufwachsen. In Abb. 51 sind die Röntgendiffraktogramme von TiN-Ti(B,C) und TiC-TiB₂-Viellagenschichten dargestellt.

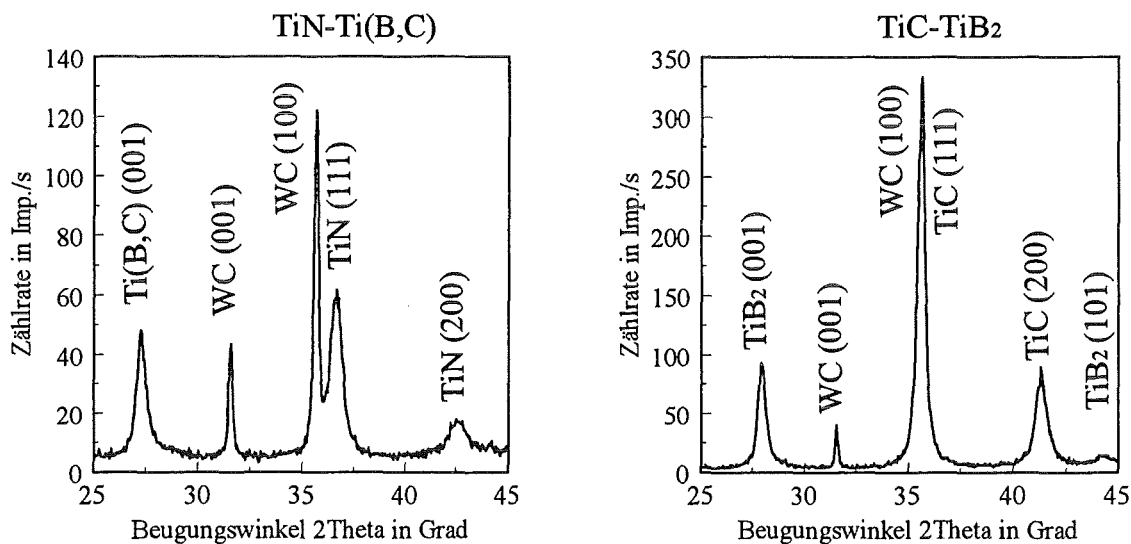


Abb. 51: Röntgendiffraktogramme von TiN-Ti(B,C) und TiC-TiB₂-Viellagenschichten (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

4.2.2.2 Schichteigenschaften

Mikrohärte

Viellagenschichten aus metallischen und kovalenten Hartstoffen

Die Mikrohärte der TiN-B₄C 100-Lagenschichten mit unterschiedlichen Lagendicken ist in Abb. 52 dargestellt. Ähnlich wie bei den dreilagigen TiN-Ti(B,N)-TiN-Schichten (siehe Kap. 4.2.1) ist auch bei den 100-lagigen TiN-B₄C-Viellagenschichten ein nichtlinearer Verlauf der Härte über dem Anteil an TiN in der Schicht zu erkennen. Von einer reinen B₄C-Schicht bis zu einem TiN-Anteil von 80 % (Lagendicke = 80 nm) in der Schicht ist eine relativ geringe Abnahme der Härte von 5000 HV_{0,05} auf 3900 HV_{0,05} zu beobachten. Bei weiter steigendem TiN-Anteil bzw. TiN-Lagendicken bis zu reinen TiN-Schichten fällt dann die Härte stark ab. Offensichtlich können auch B₄C-Lagen, die nur 20 nm Dicke besitzen, eine effektive Abstützung der weniger harten TiN-Lagen gegen den bei der Härtemessung in die Schicht eindringenden Prüfkörper bewirken. Der nichtlineare Härteverlauf legt die Vermutung nahe, daß die Lagenübergänge bzw. die Grenzflächen zu zusätzlichen Verspannungen und damit zu Härtesteigerungen in diesen Viellagenschichten führen.

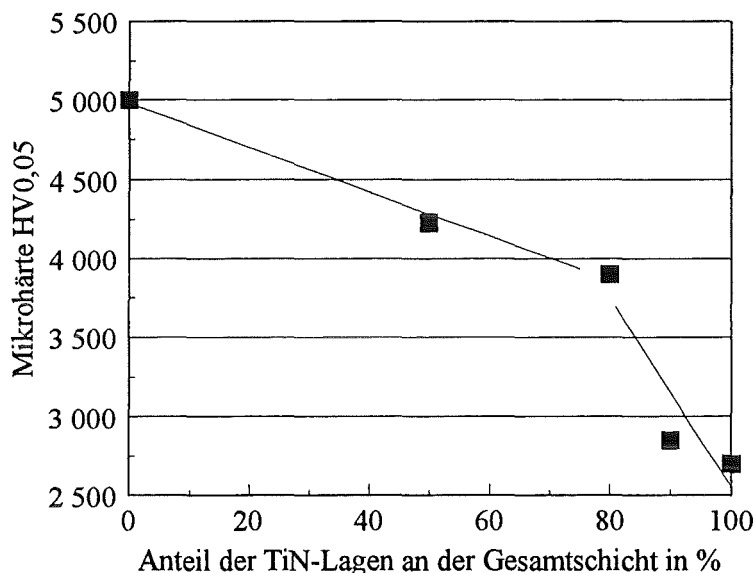


Abb. 52: Mikrohärte von 100-lagigen TiN-B₄C-Schichten in Abhängigkeit der TiN-Lagendicke bzw. des TiN-Anteils in der Schicht bei konst. Schichtdicke von 5 µm (Substrate Hartmetall)

Die Härte­werte der Viellagenschichten aus metastabilen ternären Ti(B,C) bzw. Ti(B,N)-Lagen und B₄C liegen im Bereich von 5000 HV_{0,05} (siehe Abb. 53). Die Härte der TiC-B₄C-Schicht ist mit 3820 HV_{0,05} niedriger als bei der entsprechenden TiN-B₄C-Schicht. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt könnten die in den 50 nm dicken TiC-Lagen im Vergleich zu 5 µm-Schichten wesentlich geringeren Druckeigen­spannungen sein, die damit auch eine Verringerung der Gesamtschichthärte bewirken könnten. Im Gegensatz dazu besitzen einlagige TiN-Schichten nur sehr geringe Eigen­spannungen, die vermutlich auch in TiN-Lagen innerhalb von Viellagenschichten nicht mehr verringert werden.

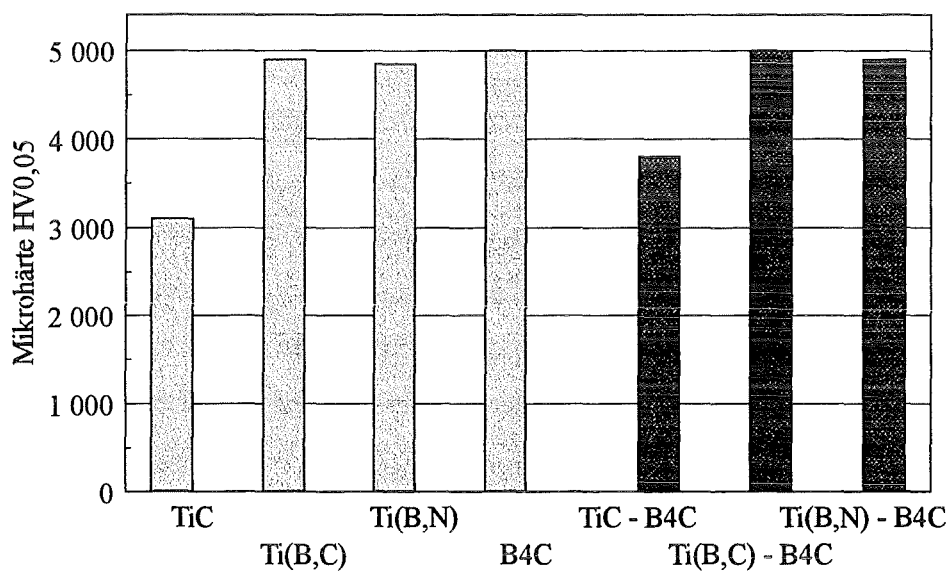


Abb. 53: Mikrohärte von 100-lagigen Viellagenschichten mit kovalenten und metallischen Hartstoffen (dunkle Balken) im Vergleich zur Härte der Einzellagenmaterialien (helle Balken), (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

Viellagenschichten aus metallischen Hartstoffen

Bei den Viellagenschichten mit metastabilen ternären Hartstoffen werden aufgrund der hohen Härte dieser Lagenmaterialien hohe Schichthärten erzielt (siehe Abb. 54). Dagegen liegt die Härte der TiC-TiB₂-Schicht mit 3600 HV_{0,05} über den Werten für TiC und TiB₂. Lahres /78/ mißt an simultan gesputterten einlagigen TiC:TiB₂ 50:50-

Schichten ebenfalls eine Härte von 3600 HV_{0,05} und führt dies auf den hohen Grenzflächenanteil in der Schicht zurück. Vermutlich ist auch in der Viellagenschicht der hohe Anteil an Grenzflächen für die Härtesteigerung verantwortlich.

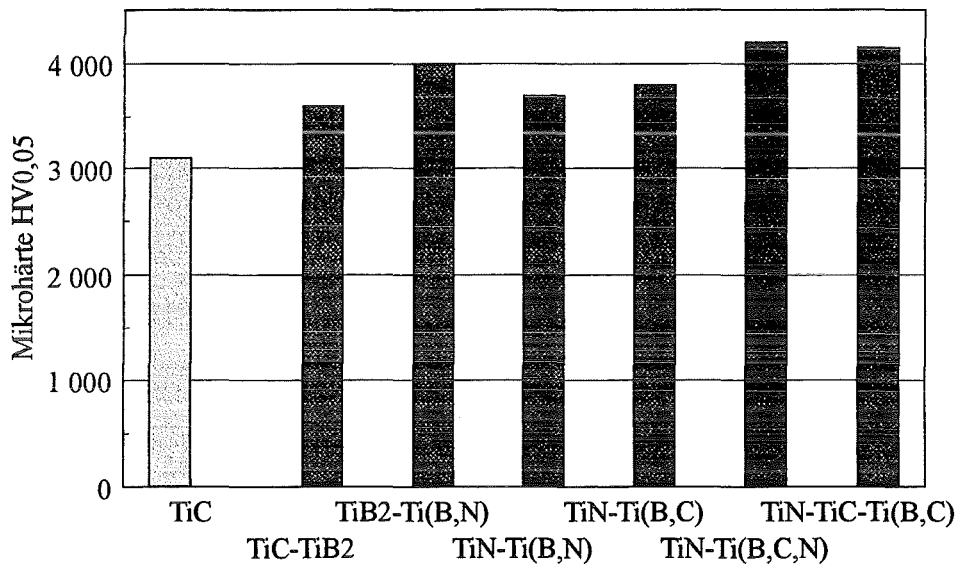


Abb. 54: Mikrohärte von 100-lagigen Viellagenschichten mit metallischen Hartstoffen (dunkle Balken) im Vergleich zur Härte einer TiC-Schicht (heller Balken), (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest)

Viellagenschichten aus metallischen und kovalenten Hartstoffen

B₄C-Schichten zeigen adhäsives Versagen bei einer kritischen Last von 35 N beim Scratchtest. Die TiN-B₄C-Schichten mit gleicher Lagendicke zeigen dasselbe Versagensmuster schon bei 25 N (siehe Abb. 55). Bei steigendem TiN-Anteil in den Schichten steigt die kritische Last auf Werte um 50 N bei kohäsivem Versagen an. Kritische Lasten L_C , vergleichbar mit denen für TiN, werden danach schon bei Schichten mit B₄C-Lagendicken von 20 nm erreicht.

Die kritischen Lasten der anderen Lagenkombinationen sind in Abb. 56 dargestellt. Die Schichten zeigen durchweg höhere kritische Lasten als B₄C-Schichten. Den höchsten

Wert erreicht die Ti(B,N)-B₄C-Viellagenschicht mit 110 N. Sämtliche Viellagenschichten zeigen kohäsives Versagen.

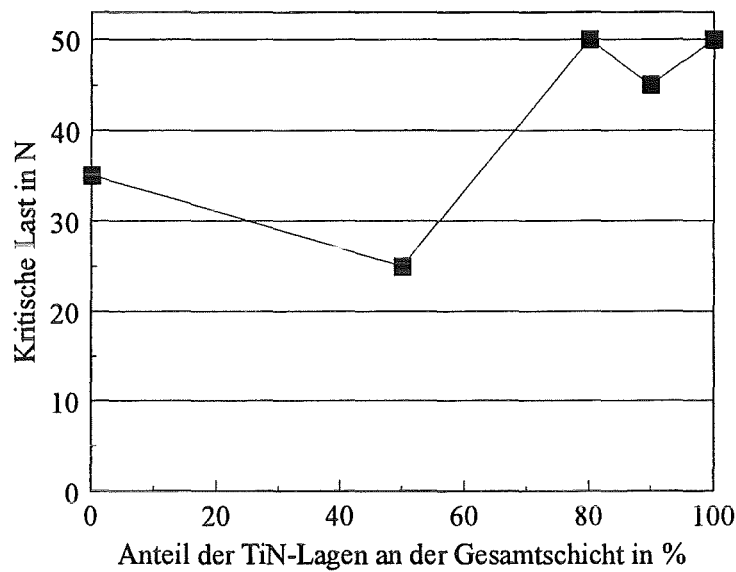


Abb. 55: Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest) von 100-lagigen TiN-B₄C-Viellagenschichten in Abhängigkeit der TiN-Lagendicke bzw. des TiN-Anteils in der Schicht bei konst. Schichtdicke von 5 μ m (Substrate Hartmetall)

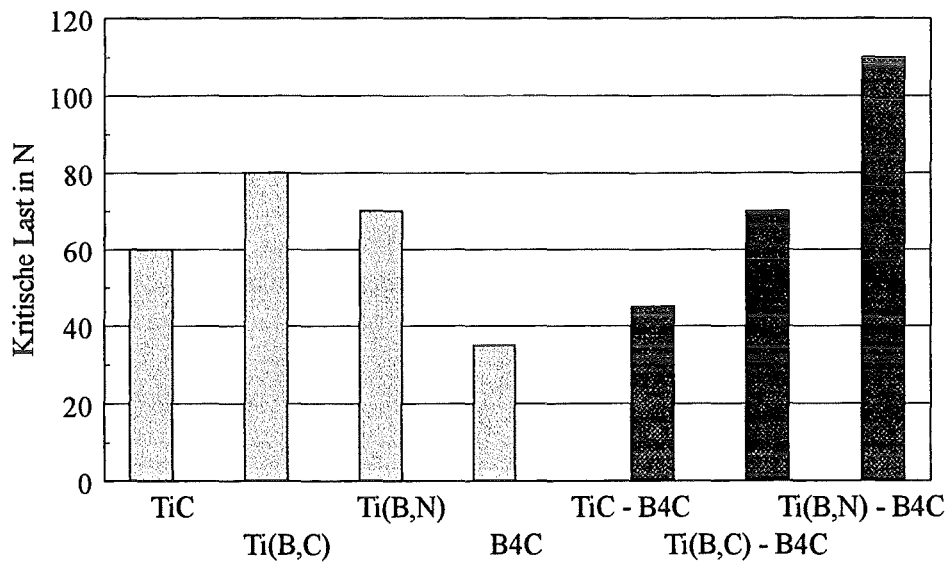


Abb. 56: Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest) von Einzelschichtmaterialien (helle Balken) und 100-lagigen Viellagenschichten mit kovalenten und metallischen Hartstoffen (dunkle Balken), (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μ m)

Viellagenschichten aus metallischen Hartstoffen

TiC-TiB₂-Viellagenschichten zeigen kohäsives Versagen bei einer kritischen Last von 65 N (siehe Abb. 57). Die TiN-Ti(B,N)- und TiN-Ti(B,C)-Schichten besitzen die niedrigsten kritischen Lasten mit Werten unter 40 N. Eine Erklärung hierfür könnten ungünstige Spannungszustände zwischen den Lagen in den Schichten sein, die zu gemischtem, kohäsivem und adhäsivem Versagen führen. Die höchste kritische Last erreicht die TiN-Ti(B,C,N)-Schicht mit kohäsivem Versagen bei 70 N.

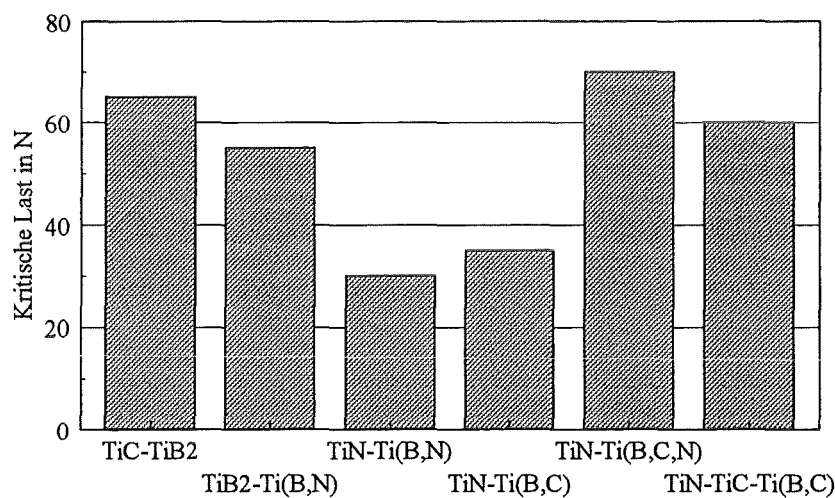


Abb. 57: Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest) von 100-lagigen Viellagenschichten mit metallischen Hartstoffen (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Rißbildung und -ausbreitung (Zähigkeit)

Viellagenschichten aus metallischen und kovalenten Hartstoffen

Die kritische Last bei Hertzscher Pressung ergibt für die TiN-B₄C-Viellagenschichten ein Minimum bei gleicher Lagendicke von TiN und B₄C (siehe Abb. 58). Sowohl die reine B₄C-Schicht als auch die TiN-B₄C-Schichten mit geringen B₄C-Lagendicken zeigen deutlich höhere kritische Lasten. Bei gleicher Anzahl an Grenzflächen ist das Verhalten der Viellagenschichten bei Hertzscher Pressung stark abhängig von der Dicke der Lagen.

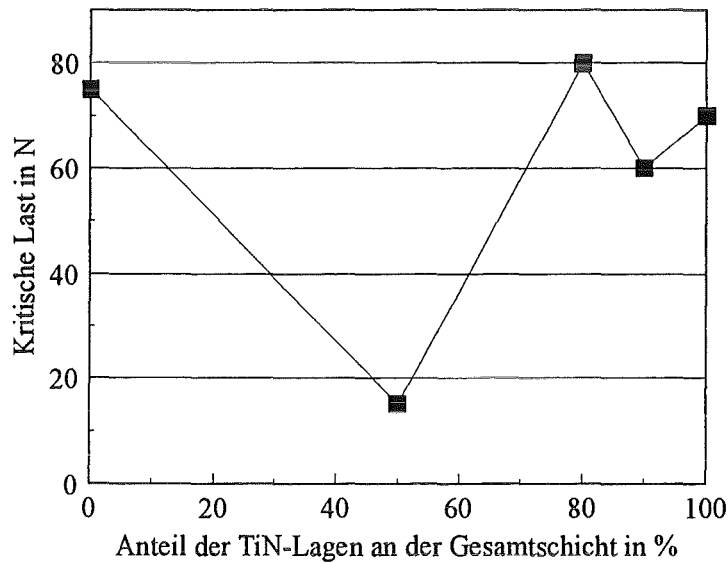


Abb. 58: Kritische Last L_H der Rißbildung (Hertzsche Pressung) von 100-lagigen TiN-B₄C-Viellagenschichten in Abhängigkeit der TiN-Lagendicke bzw. des TiN-Anteils in der Schicht bei konst. Schichtdicke von 5 μ m (Substrate Hartmetall)

TiC-B₄C erreicht mit 90 N die höchste kritische Last sowohl gegenüber den Ti(B,N)- und Ti(B,C)-haltigen Schichten (siehe Abb. 59), als auch gegenüber der TiN-B₄C-

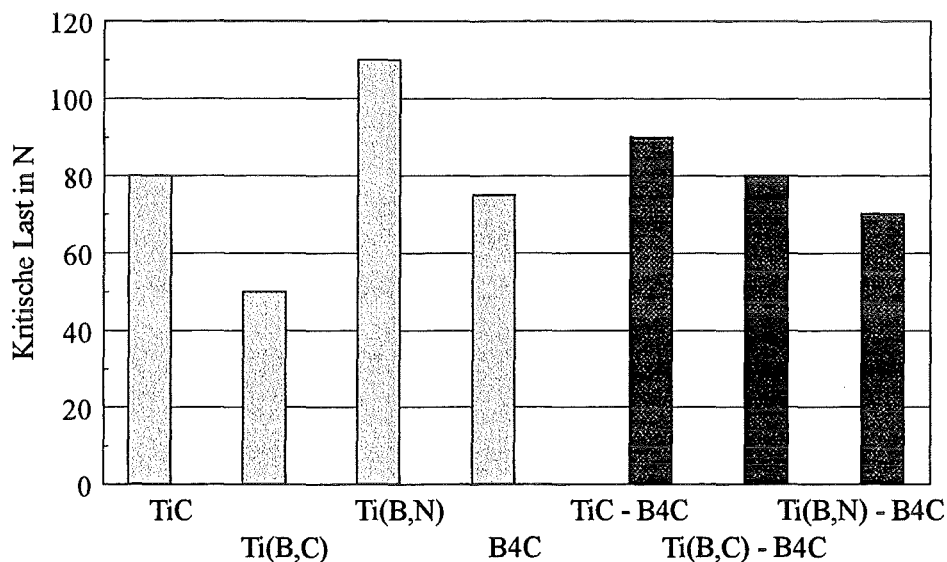


Abb. 59: Kritische Last L_H der Rißbildung (Hertzsche Pressung) von Einzellagenmaterialien (helle Balken) und 100-lagigen Viellagenschichten mit kovalenten und metallischen Hartstoffen (dunkle Balken), (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μ m)

Schicht. Bei den Viellagenschichten mit metastabilen Lagenmaterialien dürfte die hohe Härte der Materialien mit für die hohen kritischen Lasten verantwortlich sein. Für die karbidischen Hartstoffkombinationen $\text{TiC-B}_4\text{C}$ und $\text{Ti(B,C)-B}_4\text{C}$ ergeben sich gegenüber den binären Hartstoffen höhere kritische Lasten, während bei der Ti(B,N) -haltigen Viellagenschicht ebenso wie bei der $\text{TiN-B}_4\text{C}$ -Schicht mit gleicher Lagendicke ein Rückgang der kritischen Last zu verzeichnen ist. Dies deutet auf einen starken ursächlichen Zusammenhang mit dem Aufbau der Grenzflächen hin.

Viellagenschichten aus metallischen Hartstoffen

Sämtliche Schichten mit Ausnahme der TiN-Ti(B,C,N) -Schicht zeigen bei der Hertzschen Pressung kritische Lasten im Bereich von 40 N bis 50 N (siehe Abb. 60). Nur die TiN-Ti(B,C,N) -Schicht zeigt eine kritische Last von 85 N und liegt damit im Bereich der kritischen Lasten für Viellagenschichten mit geringer Lagenzahl (siehe Kap. 4.2.1). Die TiN-Ti(B,N) 100-Lagenschicht zeigt ein schlechteres Verhalten als die 7-lagige TiN-Ti(B,N)-TiN -Schicht. Offensichtlich führt die höhere Zahl an Grenzflächen hier zu einer Schwächung des Schichtverbundes.

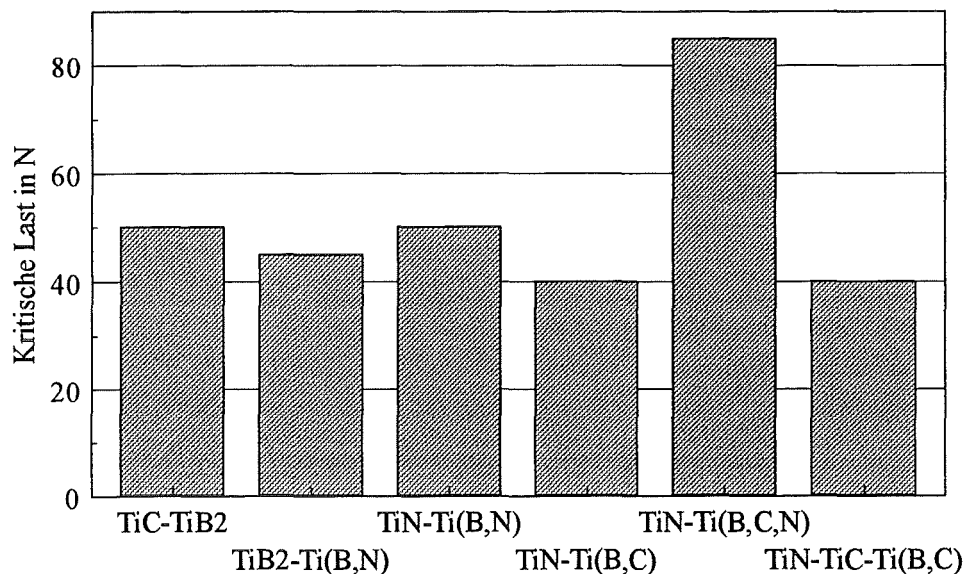


Abb. 60: Kritische Last L_H der Reißbildung (Hertzsche Pressung) von 100-lagigen Viellagenschichten mit metallischen Hartstoffen (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

4.2.2.3 Verschleißverhalten

Pin-on-Disk-Tribometer

Viellagenschichten aus metallischen und kovalenten Hartstoffen

Bei den tribologischen Untersuchungen der TiN-B₄C-Schichten gegen 100Cr6-Kugeln ist ein Anstieg des volumetrischen Schichtverschleißes von B₄C über abnehmende B₄C-Lagendicken zu TiN zu beobachten, während der Kugelverschleiß bei gleicher Lagendicke am höchsten ist und zu abnehmenden B₄C-Lagendicken kleiner wird (siehe Abb. 61). Die Schicht mit 10 nm dicken B₄C-Lagen zeigt von allen Viellagenschichten sowohl die niedrigsten Verschleißwerte, als auch den geringsten Reibungskoeffizienten. Bei sämtlichen Reibpaarungen tritt Abrasion als Hauptverschleißmechanismus auf. Gegen Al₂O₃-Kugeln zeigen die TiN-B₄C-Schichten ein anderes Verhalten (siehe Abb. 62). Sowohl der volumetrische Schicht- als auch der Kugelverschleiß ist bei B₄C-Schichten am höchsten und nimmt mit fallender B₄C-Lagendicke in den Schichten ab.

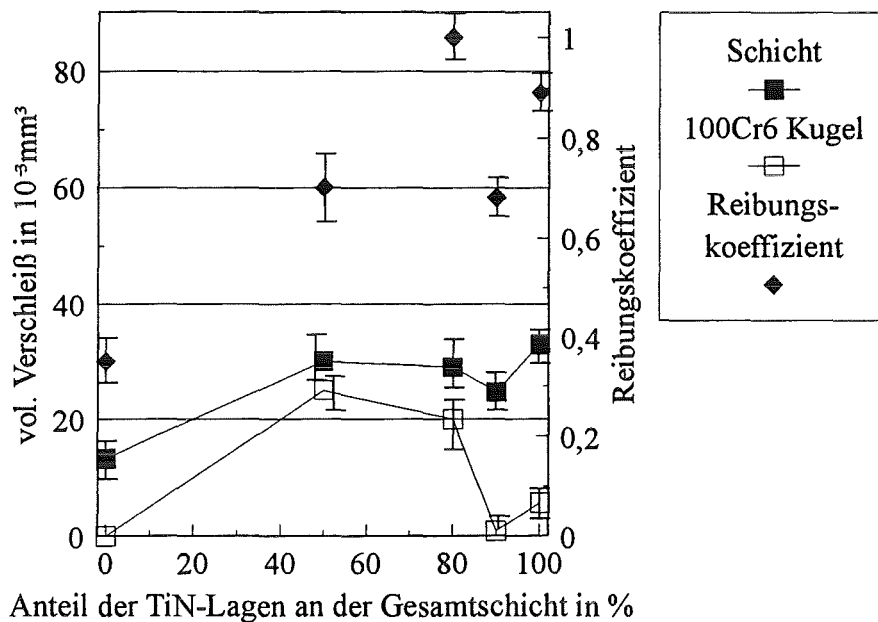


Abb. 61: Volumetrische Verschleißbeträge und Reibungskoeffizienten von 100-lagigen TiN-B₄C-Viellagenschichten in Abhängigkeit der TiN-Lagendicke bzw. des TiN-Anteils in der Schicht bei konst. Schichtdicke von 5µm gegen 100Cr6-Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen (Substrate Hartmetall)

Der minimale volumetrische Gesamtverschleiß tritt bei der Viellagenschicht mit 10 nm dicken B_4C -Lagen auf. Die Reibungskoeffizienten sind ebenfalls für B_4C am höchsten und für die Schicht mit 10 nm B_4C -Lagendicke am niedrigsten. Bei den Tests wurde ausschließlich abrasiver Verschleiß festgestellt.

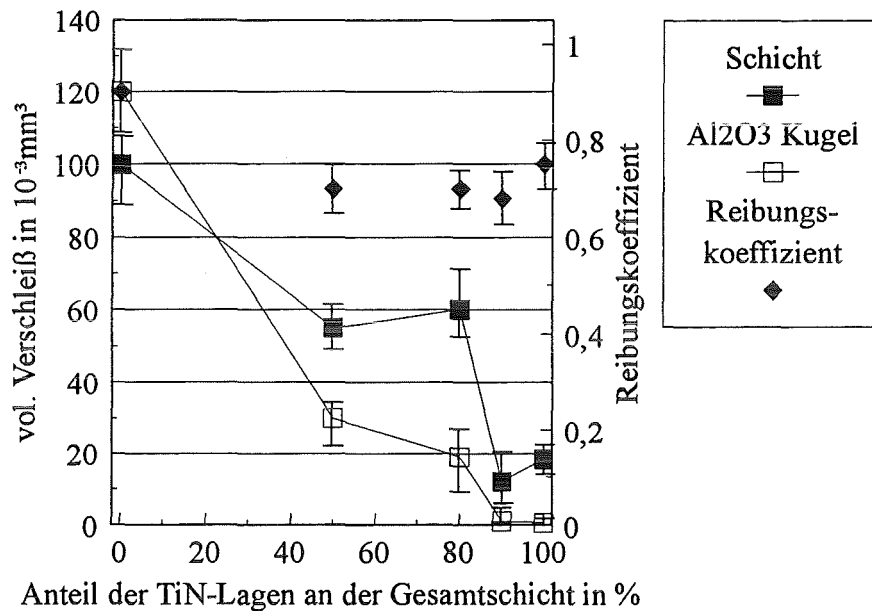


Abb. 62: Volumetrische Verschleißbeträge und Reibungskoeffizienten von 100-lagigen TiN- B_4C -Viellagenschichten in Abhängigkeit der TiN-Lagendicke bzw. des TiN-Anteils in der Schicht bei konst. Schichtdicke von $5 \mu\text{m}$ gegen Al_2O_3 -Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen (Substrate Hartmetall)

Die Verschleißdaten der tribologischen Untersuchungen von TiC- B_4C , Ti(B,C)- B_4C und Ti(B,N)- B_4C -Viellagenschichten gegen 100Cr6-Kugeln sind in Abb. 63 und gegen Al_2O_3 -Kugeln in Abb. 64 dargestellt. Die Viellagenschichten zeigen relativ hohe Reibungskoeffizienten gegen 100Cr6 im Bereich von 0,7 bis 1,0. Die TiC- B_4C -Schicht zeigt einen geringeren Verschleiß im Vergleich zu den Lagenmaterialien TiC und B_4C , während bei der Ti(B,N)- B_4C -Schicht gegenüber einlagigen Ti(B,N)-Schichten kein verbessertes Verschleißverhalten festgestellt werden kann (siehe Abb. 63). Den niedrigsten Gesamtverschleiß erreicht die Ti(B,C)- B_4C -Schicht gegen 100Cr6. Obwohl bei den metastabilen Materialien als einlagige Schichten abrasiver und tribochemischer Verschleiß gegen 100Cr6 und Al_2O_3 festgestellt wurde, konnte bei den Viellagenschichten lediglich abrasiver Verschleiß nachgewiesen werden. Der

volumetrische Verschleiß der Viellagenschichten gegen Al_2O_3 -Kugeln liegt im Bereich der entsprechenden Werte, die gegen 100Cr6 gemessen wurden (siehe Abb. 64). Den

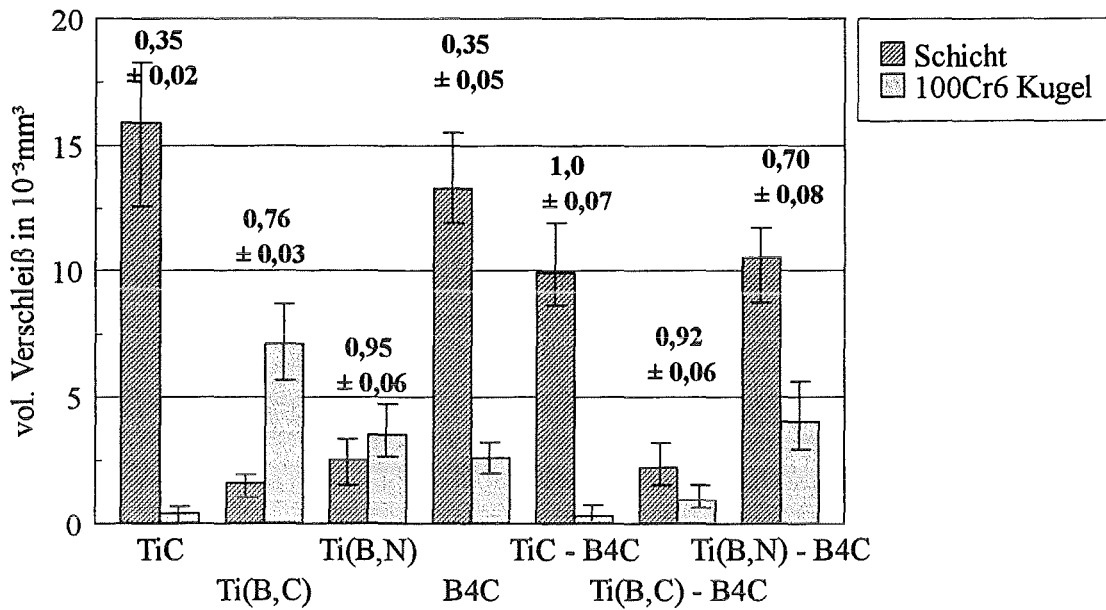


Abb. 63: Volumetrische Verschleißbeträge und Reibungskoeffizienten (Zahlenwerte oberhalb der Balken) von 100-lagigen Viellagenschichten mit kovalenten und metallischen Hartstoffen gegen 100Cr6-Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen (Substrate Hartmetall, Schichtdicken $5 \mu\text{m}$)

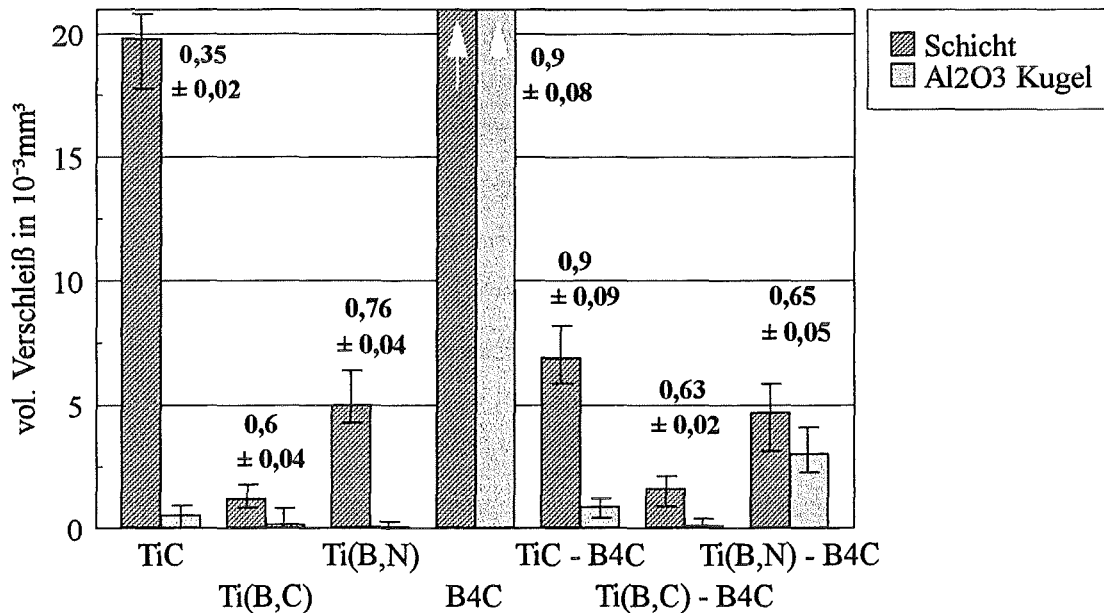


Abb. 64: Volumetrische Verschleißbeträge und Reibungskoeffizienten (Zahlenwerte oberhalb der Balken) von 100-lagigen Viellagenschichten mit kovalenten und metallischen Hartstoffen gegen Al_2O_3 -Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen (Substrate Hartmetall, Schichtdicken $5 \mu\text{m}$)

niedrigsten Gesamtverschleiß erreicht wiederum die Ti(B,C)-B₄C-Schicht gegen Al₂O₃, die auch den geringsten Reibungskoeffizienten der Viellagenschichten besitzt. Das gute tribologische Verhalten der Lagenkombination Ti(B,C)-B₄C wird gegenüber TiC-B₄C durch die deutlich höhere Härte, und gegenüber Ti(B,N)-B₄C durch die höhere Ribzähigkeit bzw. höhere kritische Last bei Hertzscher Pressung positiv beeinflusst.

Viellagenschichten aus metallischen Hartstoffen

Die Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen an den Schichten aus metallischen Hartstoffen gegen 100Cr6-Kugeln sind in Abb. 65 dargestellt. Die Schichten mit Lagen ternärer metastabiler Hartstoffe zeigen sehr hohe Reibungskoeffizienten bis 1,0, während die TiN-Ti(B,C,N)-Schicht mit 0,35 den niedrigsten Wert zeigt. Die Schichten mit hohen Reibungskoeffizienten haben einen höheren volumetrischen Schichtverschleiß und Kugelverschleiß aufzuweisen als die Schichten mit niedrigeren Reibungskoeffizienten. Bei der TiN-Ti(B,C)-Schicht kommt es aufgrund der schlechten Haftung zu Ablätzungen am Rand der Reibbahn während des Tests und damit zu extrem hohem

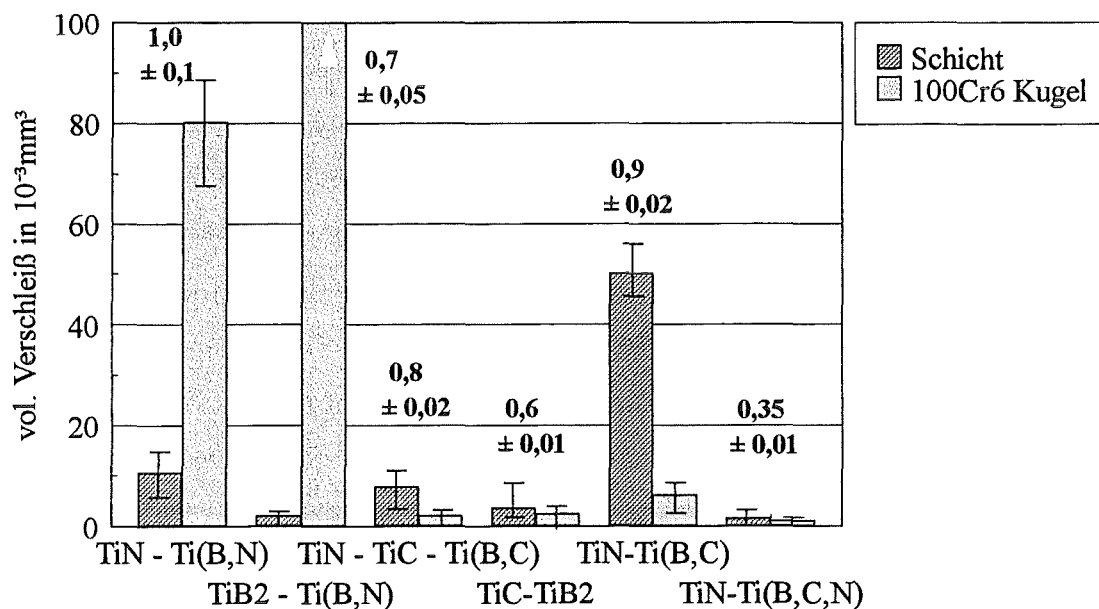


Abb. 65: Volumetrische Verschleißbeträge und Reibungskoeffizienten (Zahlenwerte oberhalb der Balken) von 100-lagigen Viellagenschichten mit metallischen Hartstoffen gegen 100Cr6-Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Schichtverschleiß. Der geringste Verschleiß wird bei der TiN-Ti(B,C,N)-Schicht gemessen. Hier findet kein meßbarer Schichtabtrag statt, sondern es wird durch Materialübertrag von der Kugel eine Aufbauschicht gebildet. Bei allen Schichten finden neben abrasivem Verschleiß tribochemische Reaktionen statt. Nach EDX-Analysen läßt sich an den Kontaktflächen der Kugeln Ti nachweisen, während in den Reibbahnen auf den Schichten Cr aus den Kugeln nachweisbar ist. Quantitative Angaben über die Menge der Materialüberträge können aber nicht gemacht werden. Die volumetrischen Verschleißbeträge der TiC-TiB₂ und TiN-Ti(B,C,N)-Schichten liegen in der selben Größenordnung wie bei TiN-B₄C-Schichten mit dünnen B₄C-Lagen gegen 100Cr6.

Bei den Pin-on-Disk-Tests gegen Al₂O₃-Kugeln werden keine signifikanten Verbesserungen bei den Verschleißergebnissen gegenüber 100Cr6-Kugeln erzielt (siehe Abb. 66). Bei der TiN-Ti(B,C,N)-Schicht kommt es zur Ausbildung eines dünnen Filmes auf der Schicht, der dann weitere tribochemische Reaktionen und abrasiven Verschleiß weitgehend unterbindet. Die Schicht zeigt im Vergleich mit den anderen untersuchten Kombinationen metallischer Lagenmaterialien den geringsten volumetrischen Verschleiß. Bei den TiN-Ti(B,N), TiB₂-Ti(B,N), TiC-TiB₂ und TiN-TiC-Ti(B,C)-Schichten kommt

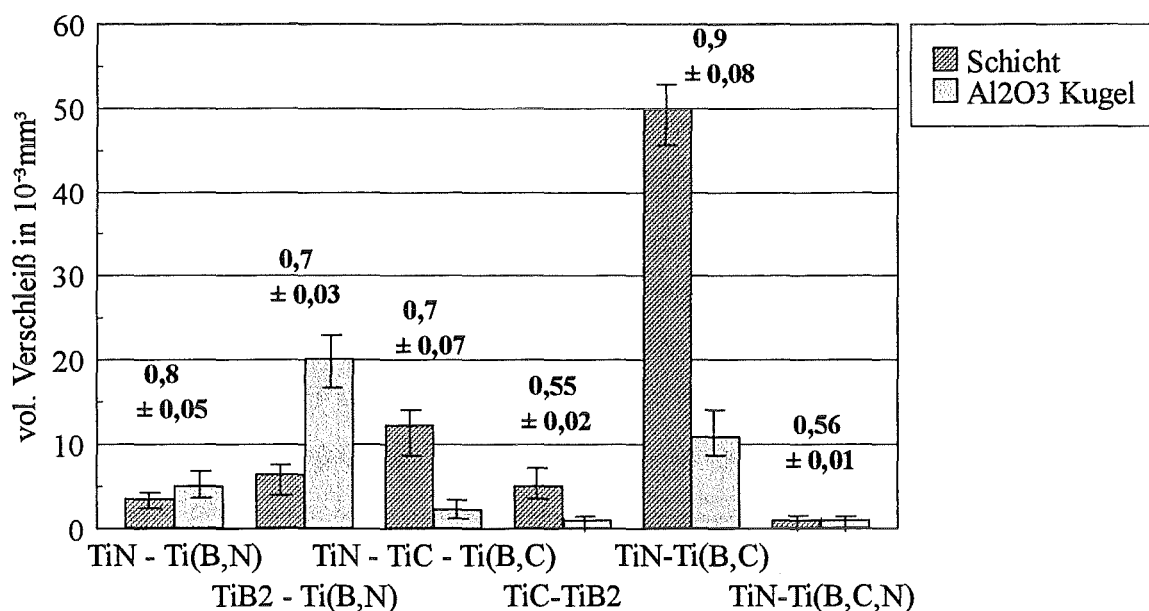


Abb. 66: Volumetrische Verschleißbeträge und Reibungskoeffizienten (Zahlenwerte oberhalb der Balken) von 100-lagigen Viellagenschichten mit metallischen Hartstoffen gegen Al₂O₃-Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

es vor allem zu einer starken Reduzierung des Kugelverschleißes (siehe Abb. 67). Bei TiN-Ti(B,C) werden wieder Abplatzungen am Rand der Reibbahn beobachtet, die zu hohen volumetrischen Schichtverschleißwerten führen. Generell ist bei den Viellagenschichten mit Lagen metallischer Hartstoffe kein günstigeres tribologisches Verhalten gegen Al₂O₃- im Vergleich zu 100Cr6-Kugeln festzustellen.

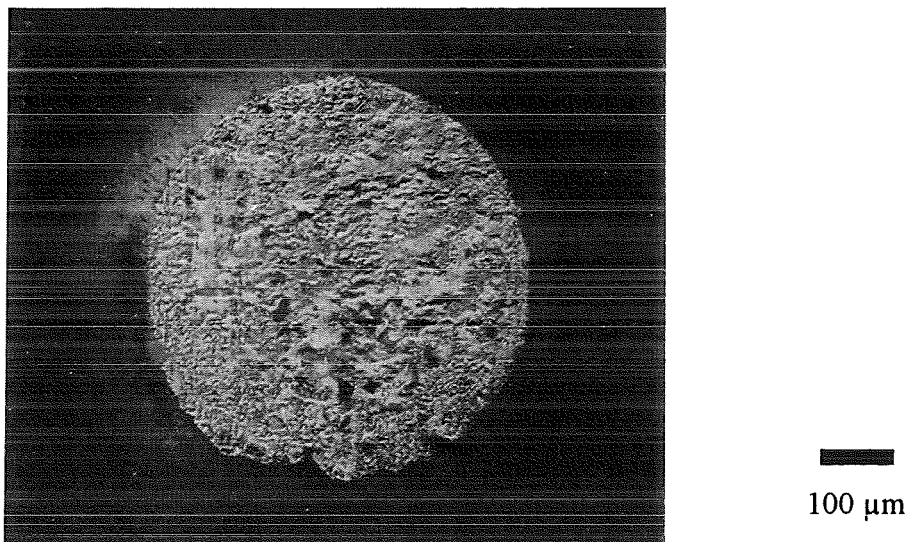


Abb. 67: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Al₂O₃-Kugel nach einem Pin-on-Disk-Versuch gegen eine TiN-TiC-Ti(B,C)-Viellagenschicht

4.2.3 TiC-TiN-Viellagenschichten

Neben der Wahl der Lagenmaterialien (siehe Kap. 4.2.2) sind die Schichtparameter Lagenzahl und Lagendicke bei Viellagenschichten von großer Wichtigkeit. Um vor allem den Einfluß des Anteils innerer Grenzflächen auf die Gesamtschicht beurteilen zu können, wurden Viellagenschichten unter Variation der Lagendicke und der Lagenzahl aus den metallischen Hartstoffen TiC und TiN hergestellt. Alle Schichten wurden in einer Gesamtschichtdicke von 5 μm hergestellt. TiC-TiN-Schichten wurden mit den Lagenzahlen 10, 50, 100, 250, 500 und 1000 Lagen hergestellt. Ergänzend wurden 100-lagige TiC-TiN-Schichten sowohl mit Bias als auch mit einer TiC-Lagendicke von 2 nm und 100-lagige TiN-Schichten ohne Zwischenlagen anderer Hartstoffe hergestellt.

4.2.3.1 Schichtkonstitution

Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme der TiC-TiN-Schichten mit Variation der Lagenzahl sind in Abb. 68 dargestellt. In allen Schichten kristallisieren die TiC und TiN-Lagen in kfz. Gitterstruktur sowohl in (111)- als auch bevorzugt in der (200)-Orientierung. Zu erkennen ist, daß ab 500 Lagen eine deutliche Peakverbreiterung bei den (200)-Reflexen auftritt, was dann bei 1000 Lagen zu der Ausbildung eines zusätzlichen Peaks zwischen TiC (200) und TiN (200) führt. Dieser Reflex liegt exakt zwischen den TiN und TiC-Peaks und repräsentiert eine Ti(C,N)-Durchmischungsphase. Da die Einzellagen eine Dicke von 5 nm aufweisen, kann die Durchmischungszone aufgrund der Peakintensität grob auf 2 - 3 nm abgeschätzt werden. Dies entspricht etwa den von Schulz /70/ bei ähnlichen Sputterbedingungen hergestellten TiC-TiN-Viellagenschichten gefundenen Durchmischungsbreiten von 3 - 4 nm.

Die aus den Halbwertsbreiten der Peaks abgeschätzten Kristallitgrößen liegen für TiC und TiN in der 10-lagigen Schicht bei 50-60 nm. Mit höheren Lagenzahlen nehmen die Kristallitgrößen ab. Eine Abschätzung aus den Halbwertsbreiten ist bei 500- und 1000-lagigen Schichten aufgrund der Überlagerung mehrerer Beugungsreflexe nicht mehr möglich.

Die Röntgendiffraktogramme der 100-lagigen TiC-TiN-Schichten mit 100 V Bias, mit geringer TiC-Lagendicke (2 nm) und der TiN-Viellagenschichten sind in Abb. 69 dargestellt. Das Sputtern mit angelegter Biasspannung bewirkt kleinere Kristallitgrößen um 20 nm. Die Viellagenschicht mit 2 nm TiC-Lagen zeigt ausschließlich Reflexe, die zu TiN Kristalliten der (111)- und (200)-Orientierung gehören. Die Kristallitgrößen betragen 10 - 20 nm. Die TiN-Viellagenschicht zeigt fast ausschließlich (111)-orientierte Kristallite mit Größen um 30 - 40 nm. Die Unterbrechung des Aufwuchsprozesses begünstigt demnach das Aufwachsen (111)-orientierter Kristallite.

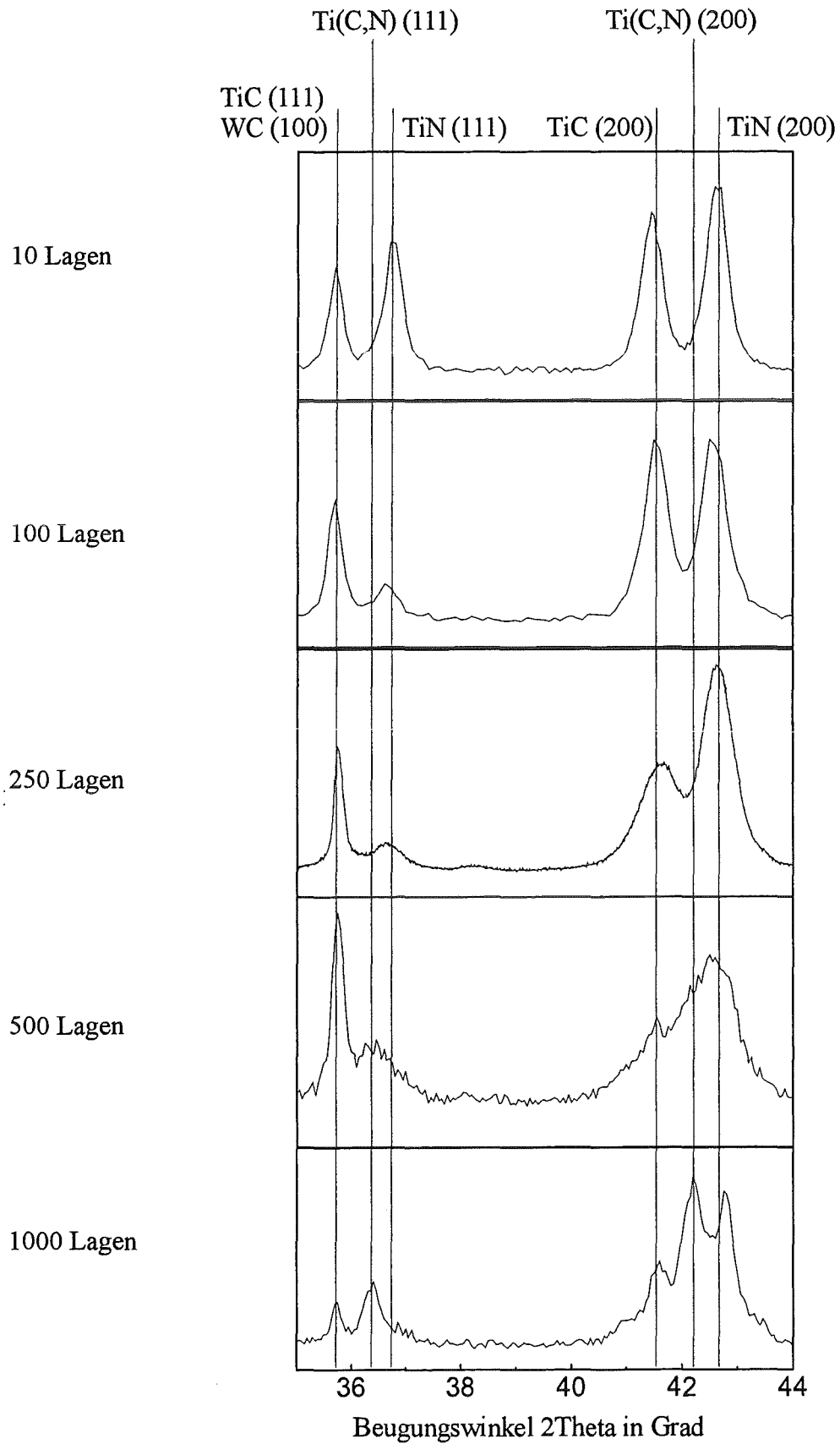


Abb. 68: Röntgendiffraktogramme von TiC-TiN-Viellagenschichten mit unterschiedlicher Lagenzahl (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

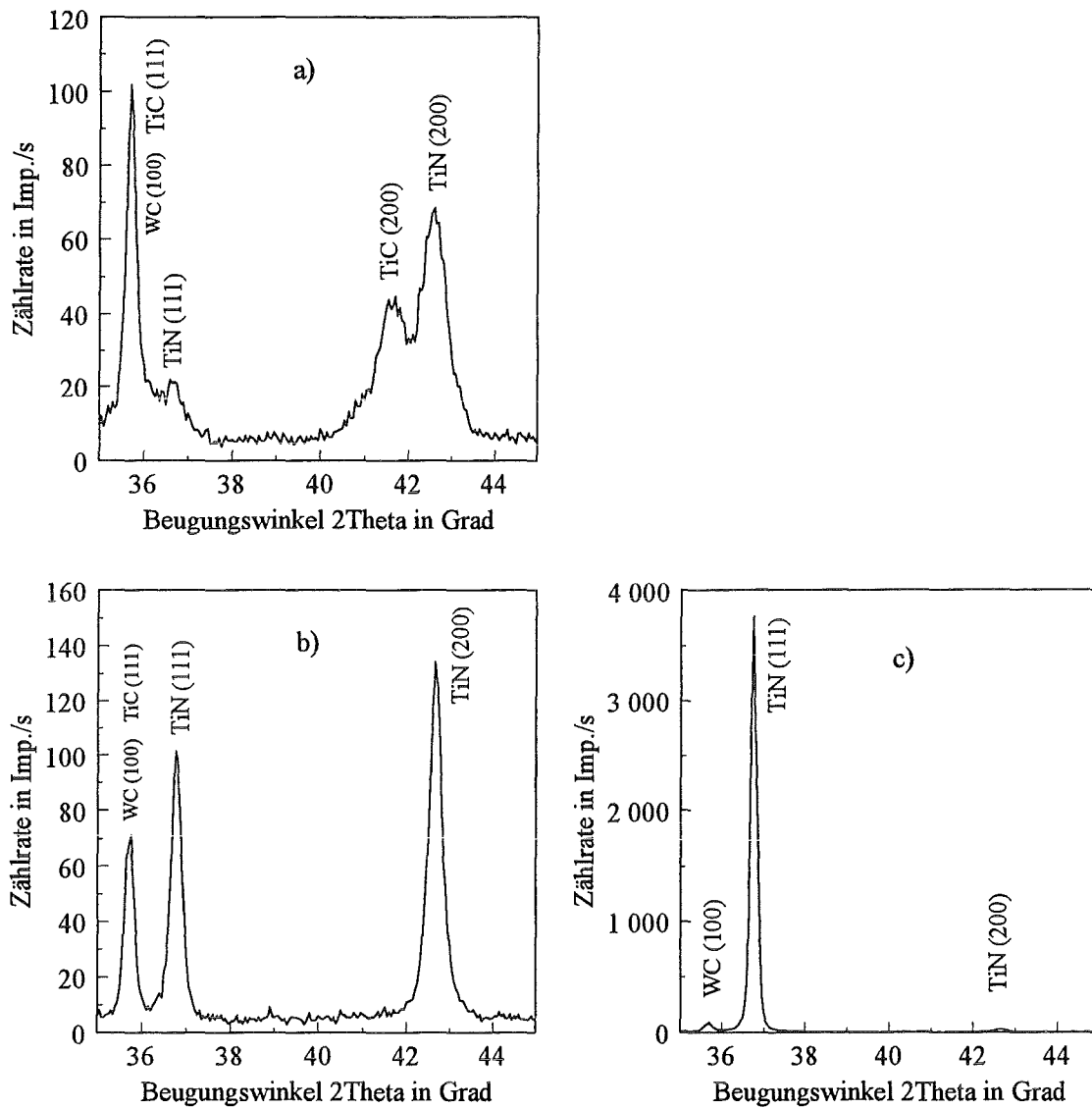


Abb. 69: Röntgendiffraktogramme von 100-lagigen a) TiC-TiN-Schichten mit 100 V Bias, b) TiC-TiN-Schichten mit dünnen (2 nm) TiC-Lagen und c) 100-lagigen TiN-Schichten (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Augerelektrospektroskopie

Um genauere Aussagen über die Durchmischung der Lagenmaterialien in einer TiC-TiN-Viellagenschicht treffen zu können, wurden AES-Tiefenprofile an 1000-lagigen TiC-TiN-Schichten angefertigt (siehe Abb. 70). Die oberliegende TiN-Lage geht danach mit einer max. 3 nm dicken Durchmischungszone in die darunterliegende TiC-Lage über. Bei weiterem Absputtern der Lagen kommt es zu einer Durchmischung der Lagenmaterialien

aufgrund des Ionenbeschusses. Die Intensitäten der Elemente Ti, C und N verlaufen nahezu konstant und die einzelnen Lagen „verschwimmen“ scheinbar zu einer homogenen Ti(C,N)-Schicht. Die relativ große Durchmischungszone von max. 3 nm für TiC-TiN erklärt sich auch durch den sehr ähnlichen Gitteraufbau der beiden Materialien.

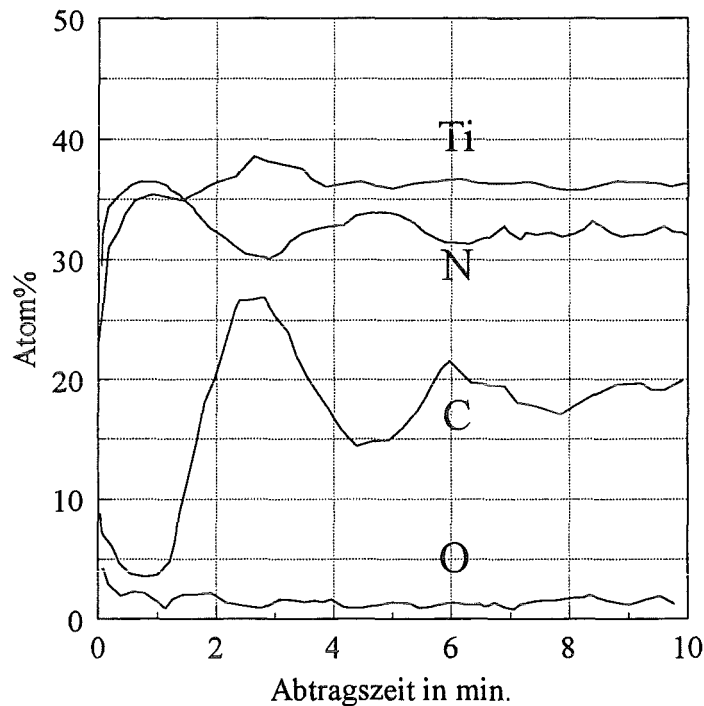


Abb. 70: AES-Tiefenprofil der Elemente Ti, C, N und O einer 1000-lagigen TiC-TiN-Schicht, Lagendicke 5 nm

Die Durchmischungszone zwischen den Lagen sind als gradierte Übergänge von einem binären zu dem jeweils anderen binären Hartstoff anzusehen. Zwischen den Ti(C,N)-Zonen bilden sich dann jeweils 2 - 3 nm TiC bzw. TiN aus.

Die bedeutet für die Viellagenschicht mit dünnen TiC-Lagen (2 nm), daß die TiC-Lagen vollständig in einer Ti(C,N)-Durchmischungszone liegen. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die Schicht keine reinen TiC-Lagen enthält, sondern aus 100 Lagen Ti(C,N) und TiN aufgebaut ist.

4.2.3.2 Schichteigenschaften

Mikrohärte bei Raumtemperatur

Die Mikrohärte von TiC-TiN-Viellagenschichten zeigt eine Abhängigkeit von der Anzahl der Lagen in der Schicht (siehe Abb. 71). Die Härte erreicht ein Maximum bei 100 Lagen. Eine starke Abnahme der Härte ist jedoch erst bei 1000 Lagen zu beobachten. Offensichtlich ist der Grenzflächenanteil an der Gesamtschicht ein wichtiger Faktor für die Schichthärte. Wird der Anteil zu groß, wirkt sich dies negativ auf die Härte aus.

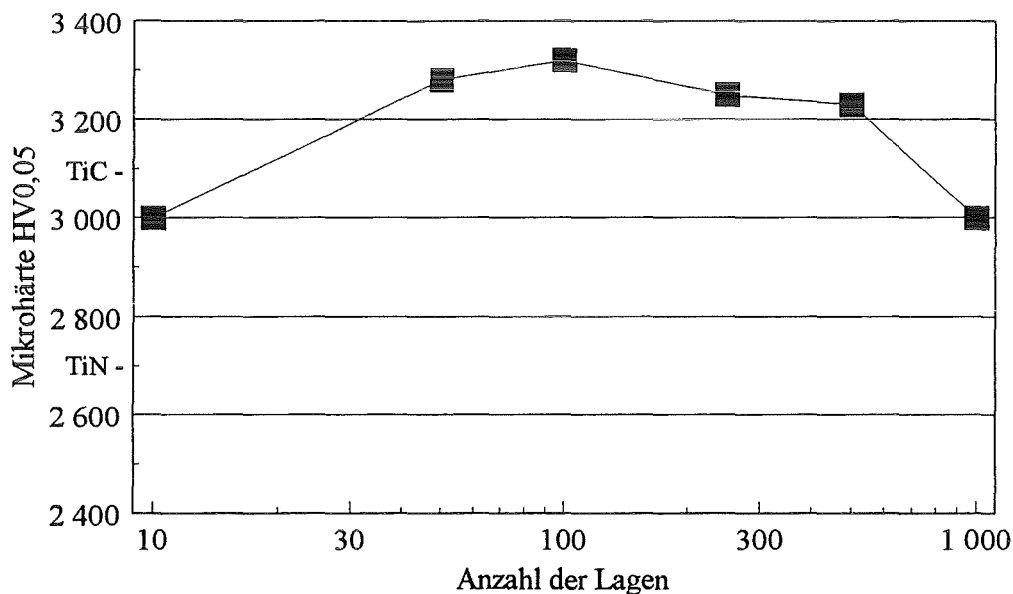


Abb. 71: Verlauf der Mikrohärte von TiC-TiN-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Lagenzahl (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Die Härte der mit Bias gesputterten 100-lagigen TiC-TiN-Schicht liegt gegenüber der ohne Bias hergestellten Schicht noch höher (siehe Abb. 72). Vermutlich sind hier die durch das Biassputtern bedingten höheren Druckeigenstressungen ebenso wie die Abnahme der Kristallitgrößen und die damit verbundene Erhöhung des Korngrenzflächenanteils in der Schicht verantwortlich. Bei der TiN-Ti(C,N)-Viellagenschicht ist ein Härteanstieg gegenüber einlagigen TiN-Schichten festzustellen, der allerdings nicht so hoch ist wie bei 100-lagigen TiN-TiC-Schichten. Der Volumenanteil an reinem TiN in der Schicht ist vermutlich so hoch, daß die Grenzflächenanteile hier keine große Rolle spielen. Entsprechend liegt auch die Härte der 100-lagigen TiN-Schicht nur geringfügig über dem Wert der einlagigen TiN-Schicht.

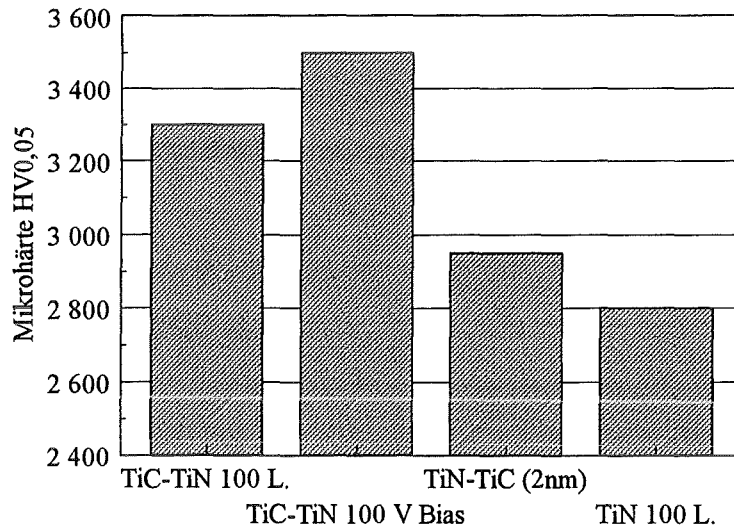


Abb. 72: Mikrohärte von 100-lagigen TiC-TiN-Schichten,
 100-lagigen TiC-TiN-Schichten mit 100 V Bias,
 100-lagigen TiC-TiN-Schichten mit dünnen (2 nm) TiC-Lagen und
 100-lagigen TiN-Schichten (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Mikrowarmhärte

An TiC-TiN-Viellagenschichten mit 100 und 1000 Lagen wurde die Mikrohärte bei Temperaturen bis 1000 °C gemessen (siehe Abb. 73). Die bei Raumtemperatur höhere Härte der 100-lagigen Schicht wird bei Temperaturen oberhalb 400 °C ausgeglichen und der Härteverlauf beider Schichten ist nahezu identisch. Offensichtlich besitzen 100-lagige Schichten hohe Druckeigenspannungen, die aber bei Temperaturen ab 400 °C abgebaut werden. Der höhere Grenzflächenanteil der 1000-lagigen Schicht ergibt keine differierenden Härtewerte bei höheren Temperaturen. Das läßt vermuten, daß die Grenzflächen in den Schichten bei höheren Temperaturen mit einsetzendem Kristallwachstum abnehmen und somit keinen großen Einfluß auf die Härte bei hohen Temperaturen mehr haben. Dementsprechend ist die Mikrowarmhärte der 1000-lagigen Schicht auch dem der einlagigen TiN- und TiC-Schichten sehr ähnlich. Bei 1000 °C wird allerdings ein deutlicher Härteabfall gegenüber einlagigen TiC- und TiN-Schichten festgestellt (siehe Abb. 30).

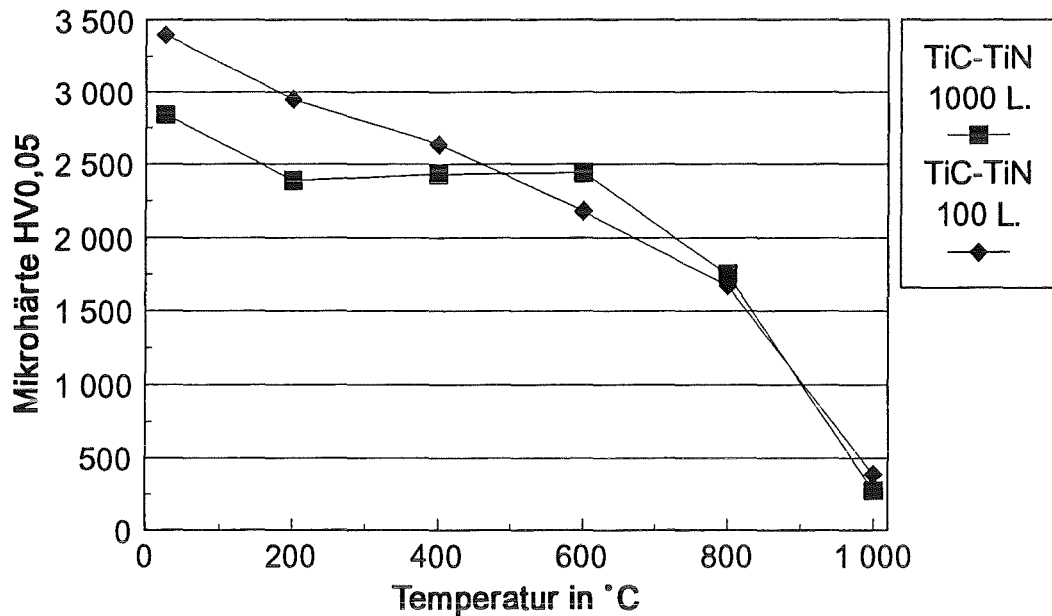


Abb. 73: Mikrowarmhärte von TiC-TiN-Viellagenschichten mit 100 und 1000 Lagen
(Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest)

Die Beurteilung der Haftung mit dem Scratchtest ergab für die TiC-TiN-Schichten eine starke Abhängigkeit der kritischen Last von der Lagenzahl (siehe Abb. 74). Die kritischen Lasten der Viellagenschichten mit Lagenzahlen bis 250 Lagen liegen mit 50 - 60 N im Bereich der Werte von einlagigen TiC- und TiN-Schichten. Bei 500- und 1000-lagigen Schichten steigen die kritischen Lasten signifikant bis auf Werte von 75 N und 90 N an. Bei allen Schichten kommt es zur Ausbildung von Querrissen in der Ritzbahn, bevor kohäsives Schichtversagen eintritt. An den Grenzflächen können von außen eingebrachte Spannungen unter Bildung von Rissen abgebaut werden. Dabei schwächen sich die Spannungen mit jeder Grenzfläche und damit mit jeder Lage ab, so daß die höhere Lagenzahl zu einem größeren Spannungsabbau und höheren kritischen Lasten beim Scratchtest führt.

Bei den Schichten mit Bias, mit dünnen TiC-Zwischenlagen und den TiN-Viellagenschichten werden kritische Lasten im Bereich von 50 - 60 N gemessen (siehe Abb. 75). Der unterschiedliche Aufbau dieser Schichten scheint keinen großen Einfluß

auf die kritische Last beim Scratchtest zu haben. Die mit 60 N höchste kritische Last erreicht die TiN-TiC-Schicht mit 2 nm TiC Zwischenlagen.

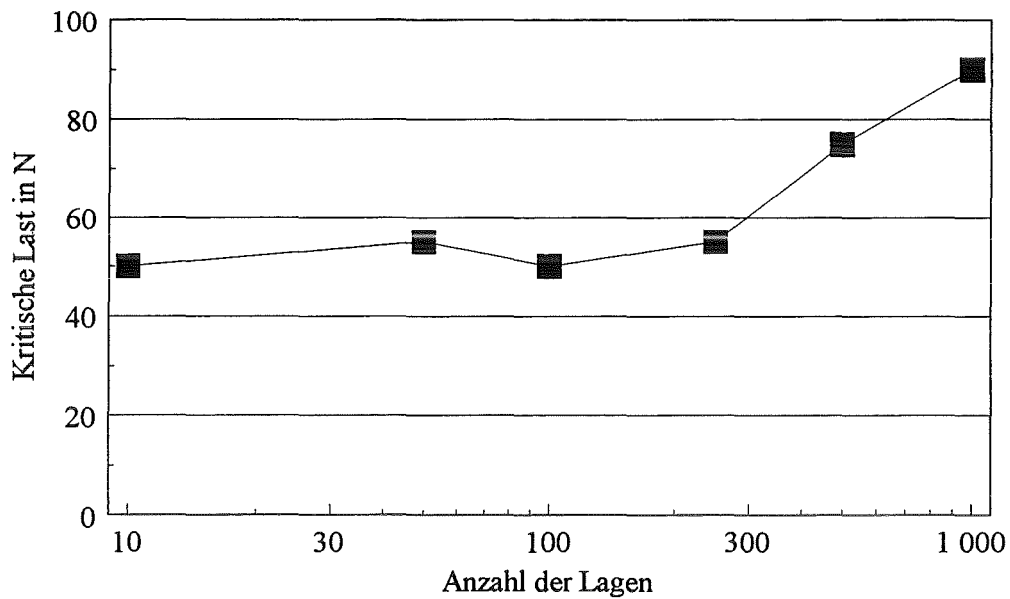


Abb. 74: Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest) bei TiC-TiN-Viellagenschichten in Abhängigkeit von der Lagenzahl (Lagendicken zwischen 5 nm und 500 nm), (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

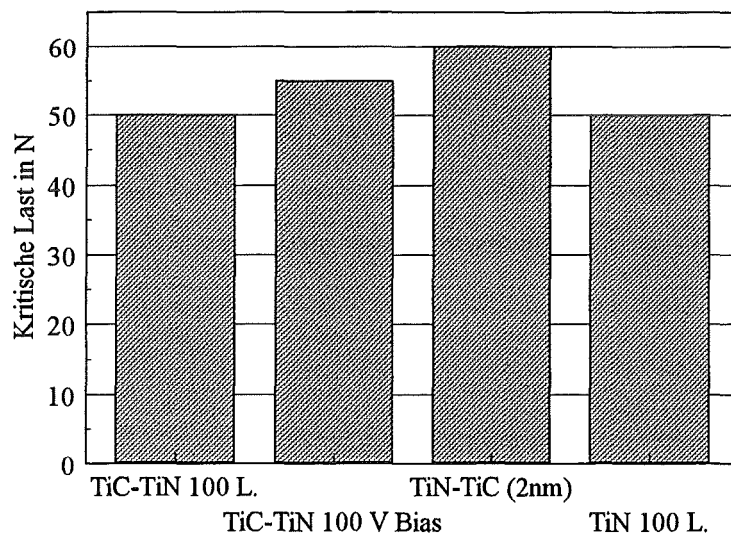


Abb. 75: Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest) bei 100-lagigen TiC-TiN-Schichten, 100-lagigen TiC-TiN-Schichten mit 100 V Bias, 100-lagigen TiC-TiN-Schichten mit dünnen (2 nm) TiC-Lagen und 100-lagigen TiN-Schichten (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Rißbildung und -ausbreitung (Zähigkeit)

Die Messung der kritischen Last bei Hertzscher Pressung ergab bei den TiC-TiN-Schichten eine Abhängigkeit von der Lagenzahl (siehe Abb. 76). Bei 100 Lagen wird mit 65 N die höchste kritische Last angenommen. Bei der 1000-lagigen Schicht ist ein erneuter Anstieg der kritischen Last gegenüber der 500-lagigen Schicht zu erkennen. Eine mögliche Erklärung ist das für 250- und 500-lagige Schichten ungünstige Verhältnis von Lagendicke zu Grenzflächenanteil. Bei der 1000-lagigen Schicht beträgt der Anteil des Grenzflächenvolumens bei einer angenommenen Durchmischungsbreite von 2,5 nm bereits 50% des gesamten Schichtvolumens, was eine starke Beeinflussung der Schichteigenschaften durch die Eigenschaften des Grenzflächenmaterials bedeutet. Bei den Schichten mit 500 Lagen beträgt dieser Anteil nur 25%.

Bei der biasgesputterten TiC-TiN-Schicht ist gegenüber der ohne Bias hergestellten Schicht ein Anstieg der kritischen Last von 65 N auf 80 N festzustellen (siehe Abb. 77). Dies ist auf die kleineren Kristallitgrößen und vermutlich höheren Druckeigenspannungen in dieser Schicht zurückzuführen. Der mit 50 N niedrigste Wert wird bei der 100-lagigen TiN-Schicht erreicht. Die TiN-TiN Grenzflächen in dieser Schicht bewirken eine Verschlechterung der kritischen Last sowohl gegenüber einer 100-lagigen TiC-TiN, als auch gegenüber einer einlagigen TiN-Schicht.

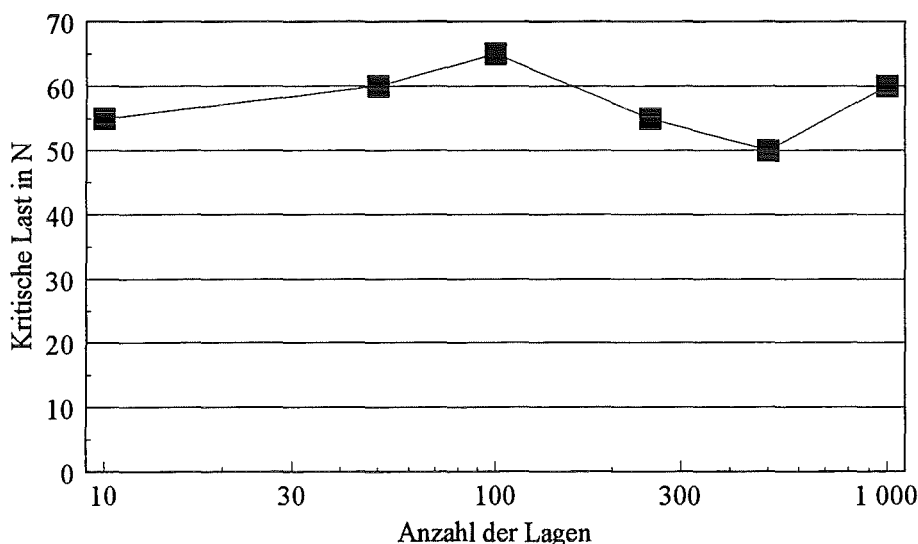


Abb. 76: Kritische Last L_H der Rißbildung (Hertzsche Pressung) bei TiC-TiN-Viellagenschichten in Abhängigkeit von der Lagenzahl (Lagendicken zwischen 5 nm und 500 nm), (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

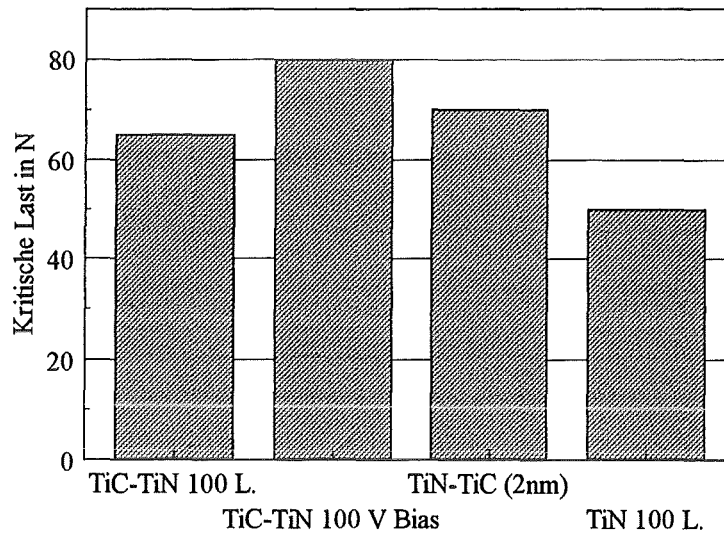


Abb. 77: Kritische Last L_H der Rißbildung (Hertzsche Pressung) bei 100-lagigen TiC-TiN-Schichten, 100-lagigen TiC-TiN-Schichten mit 100 V Bias, 100-lagigen TiC-TiN-Schichten mit dünnen (2 nm) TiC-Lagen und 100-lagigen TiN-Schichten (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

4.2.3.3 Verschleißverhalten

Pin-on-Disk-Tribometer

Der volumetrische Verschleißbetrag der TiC-TiN-Viellagenschichten und der Gegenkörper (Al_2O_3 und 100Cr6) sowie die Reibungskoeffizienten sind in Abb. 78 und Abb. 79 dargestellt. Die Verschleißvolumina für sämtliche Lagenzahlen liegen deutlich unter den Werten für einlagige TiC- und TiN-Schichten gegen 100Cr6. Auffallend ist der sehr geringe Verschleiß der Kugeln. Das geringste Verschleißvolumen wird bei der 100-lagigen TiC-TiN-Schicht beobachtet. Als Verschleißmechanismus ist bei allen Schichten hauptsächlich Abrasion festzustellen. Dies wird durch EDX-Analysen der Reibbahnen belegt, die zeigen, daß in den Reibbahnen kein Fe- oder Cr-haltiges Material angelagert ist. Die Reibungskoeffizienten der TiC-TiN-Schichten gegen 100Cr6-Kugeln sind im Vergleich zu den entsprechenden Werten für einlagige TiC- und TiN-Schichten sehr niedrig.

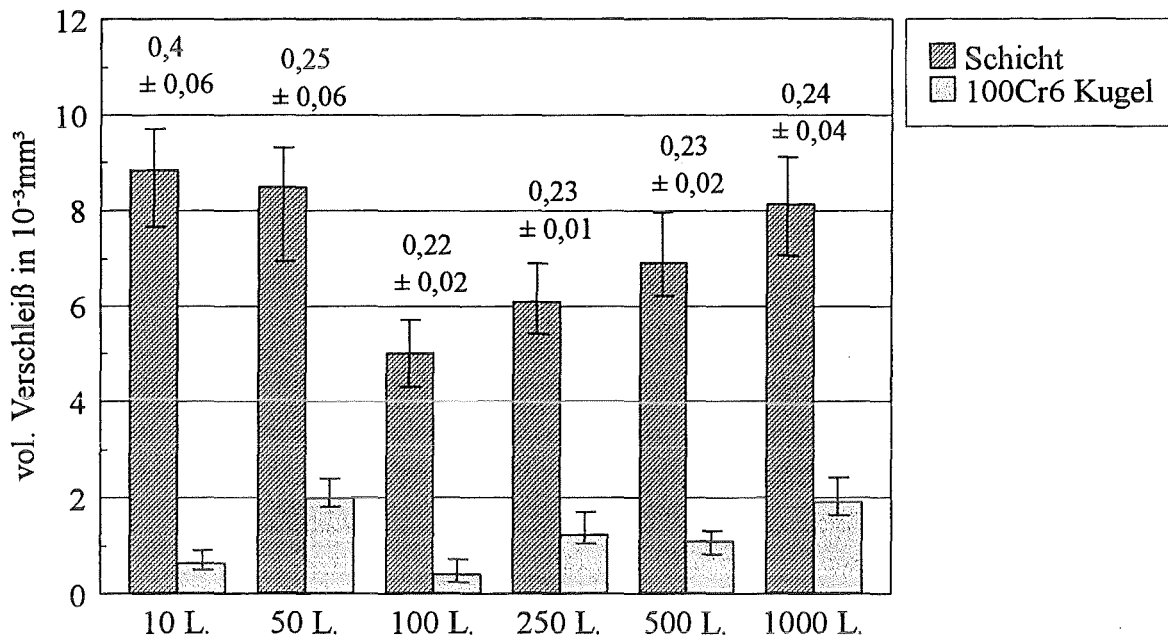


Abb. 78: Volumetrische Verschleißbeträge und Reibungskoeffizienten

(Zahlenwerte über den Balken) von TiC-TiN-Viellagenschichten mit unterschiedlicher Lagenzahl gegen 100Cr6-Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Auch bei den Reibtests gegen Al_2O_3 ist der geringste Schichtverschleiß bei der 100-lagigen Schicht zu beobachten. Mit Ausnahme der 100-lagigen Schicht zeigen sämtliche Kugeln einen sehr geringen Verschleiß, der niedriger liegt als bei den 100Cr6-Kugeln. Da keine tribochemischen Reaktionen nachweisbar sind, dürfte die höhere Härte der Al_2O_3 -Kugeln für das bessere Verschleißverhalten dieser Kugeln verantwortlich sein. Die Reibungskoeffizienten der Paarungen liegen mit Ausnahme der 10-lagigen Schicht unter 0,3. Der Hauptverschleißmechanismus ist bei allen TiC-TiN-Schichten gegen Al_2O_3 -Kugeln Abrasion. Auch bei den Reibtests gegen Al_2O_3 zeigen sämtliche Viellagenschichten kleinere Verschleißwerte als einlagige TiC- oder TiN-Schichten.

In Abb. 80 ist das Verschleißprotokoll einer TiC-TiN 100-Lagenschicht gegen Al_2O_3 mit dem Verlauf des Reibungskoeffizienten über der zurückgelegten Reibstrecke wiedergegeben. Dabei ist ein Einlaufweg mit relativ hohem Reibungskoeffizienten und danach ein steiler Übergang zu dem niedrigen Reibungskoeffizienten $\mu = 0,23$ zu erkennen. Um den zeitlichen Verlauf des volumetrischen Verschleißes abschätzen zu können, wurde an den in Abb. 80 markierten und nummerierten Stellen der

Verschleißtest unterbrochen und der Verschleiß der Schicht ebenso wie der Kugel mittels Profilometer gemessen.

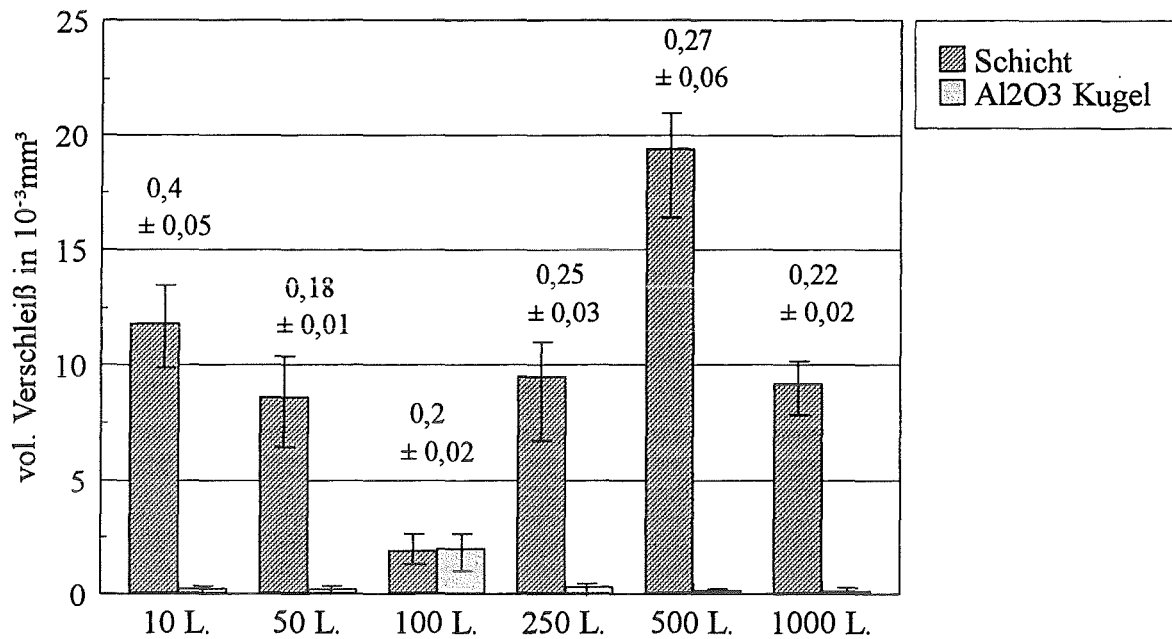


Abb. 79: Volumetrische Verschleißbeträge und Reibungskoeffizienten

(Zahlenwerte über den Balken) von TiC-TiN-Viellagenschichten mit unterschiedlicher Lagenzahl gegen Al₂O₃-Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

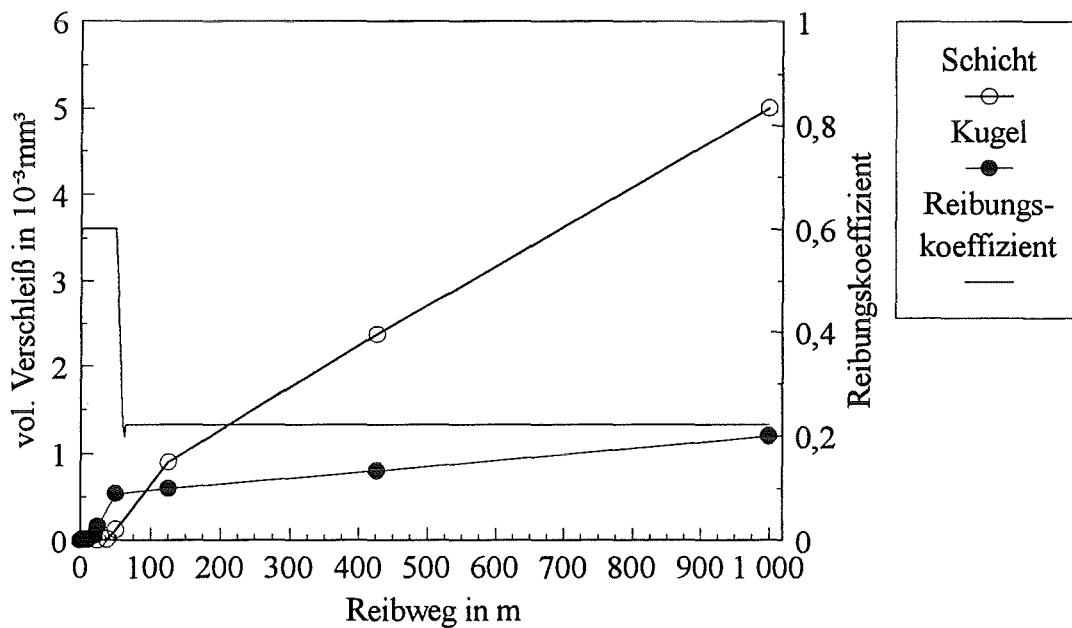


Abb. 80: Verlauf des Reibungskoeffizienten und der Verschleißbeträge einer TiC-TiN 100-Lagenschicht gegen eine Al₂O₃-Kugel in Abhängigkeit der zurückgelegten Reibstrecke (Substrat Hartmetall, Schichtdicke 5 µm)

Nach einem Reibweg von ca. 12 m beginnt die Kugel durch Abrasion an Volumen zu verlieren. Nach einer Strecke von ca. 50 m hat die Kugel bereits die Hälfte ihres gesamten Verschleißvolumens erreicht. Bei diesem Punkt beginnt auch die Schicht meßbar durch Abrasion an Volumen zu verlieren. Bei 55 m fällt dann der Reibungskoeffizient von 0,6 auf 0,22 ab und behält diesen Wert bis zum Ende des Tests nach 1000 m bei. Nach der Änderung des Reibungskoeffizienten nach 55 m der Gesamtstrecke nimmt der bis dahin erreichte volumetrische Verschleiß der Kugel und der Schicht linear bis zum Erreichen der Endwerte bei 1000 m Reibstrecke zu. EDX-Analysen einer Kugelreibfläche nach einem Reibweg von 125 m ergeben eine stark Titan- und Sauerstoffhaltige Reibfläche. Es ist daher davon auszugehen, daß sich die Verschleißmechanismen nach Beginn des Schichtabriebs, möglicherweise beim Durchreiben der ersten Lage, signifikant ändern. Zu dem abrasiven Verschleiß kommen vermutlich tribochemische Reaktionen oder Adhäsion hinzu und es findet ein Materialübertrag von der Schicht zu der Kugel statt, an der sich dann ein verschleißmindernder Ti- und oxidhaltiger Überzug bildet.

In Abb. 81 ist ein Ausschnitt der Reibbahn mit dem Bahnrand nach Beendigung des Reibtests zu sehen. AES-Untersuchungen an der Reibbahn ergeben, daß in der Spur nur

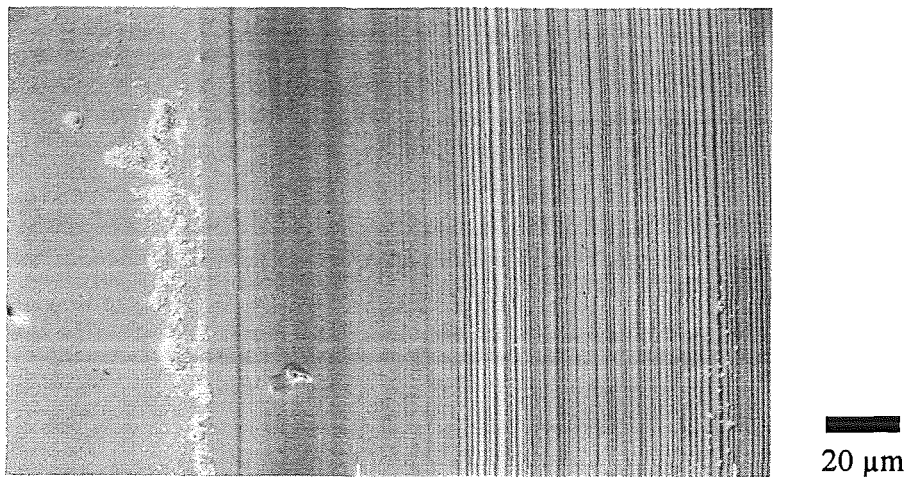
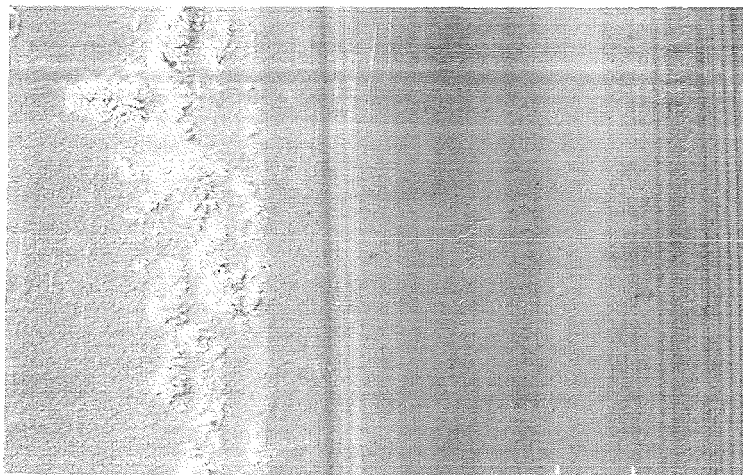


Abb. 81: REM-Aufnahme eines Ausschnitts der Reibbahn einer TiC-TiN-Viellagenschicht nach Pin-on-Disk-Versuch gegen eine Al_2O_3 -Kugel (Substrat Hartmetall, Schichtdicke 5 μm)

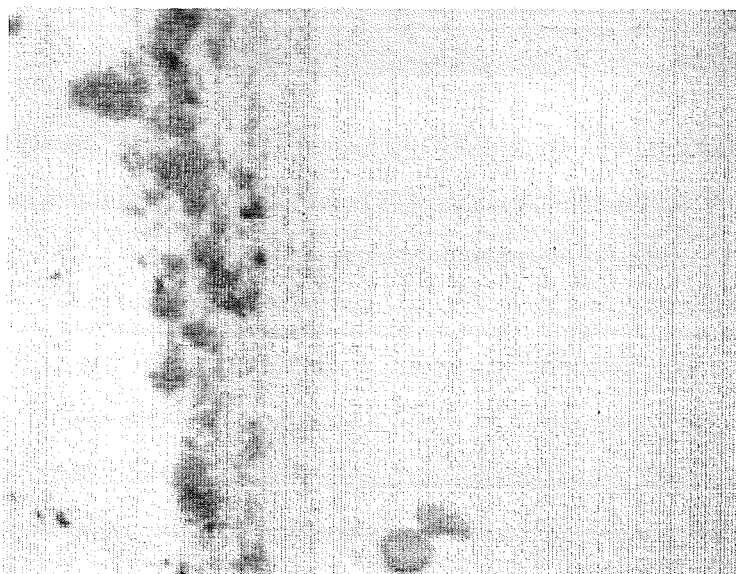
in den abgeriebenen Partikeln (siehe Abb. 81) ein wesentlicher Sauerstoffanteil vorhanden ist. Außerdem sind deutlich Riefen in der Reibbahn zu erkennen, die auf abrasiven Verschleiß hindeuten. Elementverteilungsbilder (siehe Abb. 82b-d) eines Ausschnitts der Reibbahn (siehe Abb. 82a) bestätigen den geringen O_2 -Gehalt der Bahnoberfläche, während für die abgeriebenen Partikel am Rand der Bahn ein hoher Oxidgehalt nachgewiesen werden kann. Diese Partikel besitzen danach auch einen geringen Titangehalt (siehe Abb. 82c). Da die oberste Lage der Schicht aus TiN besteht, ist an der unbeschädigten Schichtoberfläche kein Kohlenstoffanteil zu erkennen, während in der Reibbahn Ti, N und C homogen verteilt vorliegen.

a)



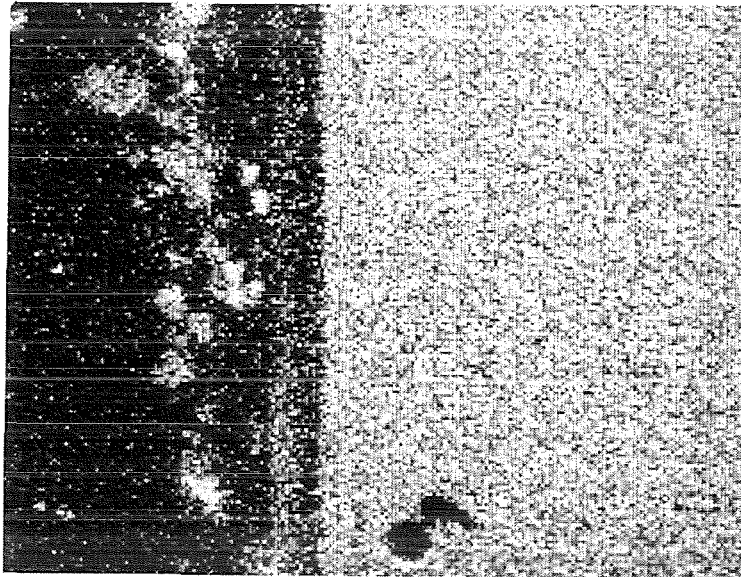
10 μm

b)



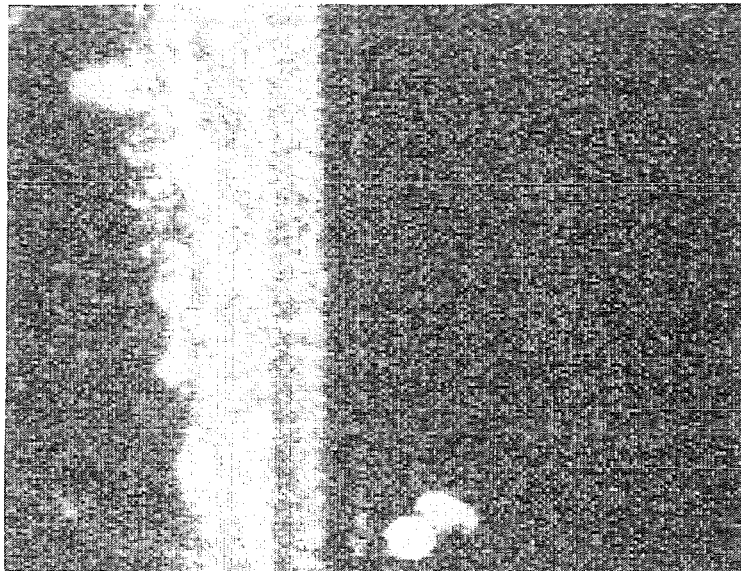
10 μm

c)



10 µm

d)



10 µm

Abb. 82: a) REM-Aufnahme und b), c), d) AES-Elementverteilungsbilder der Reibbahn einer TiC-TiN-Viellagenschicht gegen Al_2O_3 , hell abgebildet sind in b) Ti,N, in c) C und in d) O (Substrat Hartmetall, Schichtdicke 5 µm)

In Abb. 83 sind die Verschleißdaten gegen 100Cr6 der biasgesputterten Schicht, mit dünnen TiC-Zwischenlagen sowie der TiN 100-Lagenschicht wiedergegeben. Nur die biasgesputterte Schicht besitzt einen ähnlich niedrigen Reibungskoeffizienten wie eine TiC-TiN 100-Lagenschicht ohne Bias. Die Reibungskoeffizienten der anderen Schichten liegen im Bereich der Werte einlagiger TiN-Schichten. Der volumetrische Verschleiß der biasgesputterten und der TiN 100-Lagenschicht liegt auf dem Niveau der TiC-TiN 100-Lagenschicht. Der Kugelverschleiß liegt bei der TiN 100-Lagenschicht im Vergleich zu

TiC-TiN 100-Lagen extrem hoch. Die Viellagenschicht mit dünnen TiC-Zwischenlagen zeigt den höchsten Schichtverschleiß. Der Hauptverschleißmechanismus für sämtliche Schichten ist Abrasion und zusätzlich bei der biasgesputterten Schicht tribochemische Reaktionen. Der Reibungskoeffizient der Schichten gegen 100Cr6 scheint mit dem Gesamtverschleiß der Systeme korrelierbar zu sein.

Auch gegen Al_2O_3 zeigt nur die biasgesputterte Schicht einen ähnlich niedrigen Reibungskoeffizienten wie eine TiC-TiN-Schicht ohne Bias (siehe Abb. 84). Im Gegensatz zu Reibtests der TiN 100-Lagenschicht gegen 100Cr6 zeigt die Al_2O_3 -Kugel einen geringeren volumetrischen Verschleiß, was auf die höhere Härte und chemische Beständigkeit der Al_2O_3 -Kugel zurückzuführen sein dürfte. Hohen Verschleiß zeigt das System Viellagenschicht mit dünnen TiC-Zwischenlagen gegen Al_2O_3 . Die Schicht wird während des Tests nahezu durchgerieben. Die Ursache für das schlechte Verhalten dieses Systems konnte nicht gefunden werden. Nach lichtmikroskopischen Untersuchungen sind in den beschriebenen Systemen Abrasion, bei den Systemen mit niedrigen Reibungskoeffizienten auch tribochemische Reaktionen als Verschleißmechanismen zu nennen.

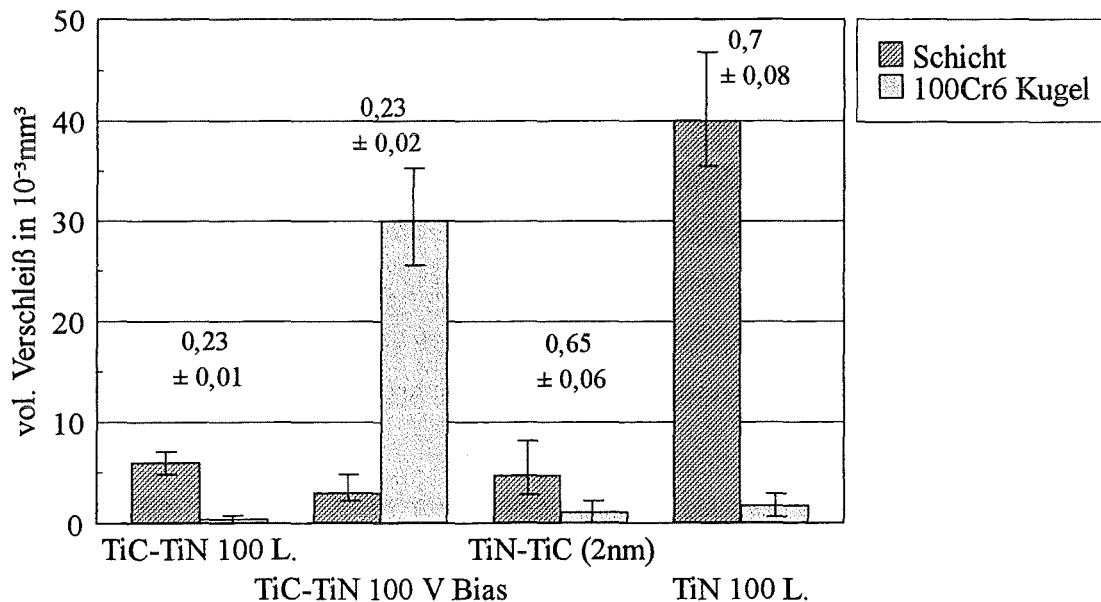


Abb. 83: Volumetrische Verschleißbeträge und Reibungskoeffizienten (Zahlenwerte auf den Balken) von 100-lagigen TiC-TiN-Schichten, 100-lagigen TiC-TiN-Schichten mit 100 V Bias, 100-lagigen TiC-TiN-Schichten mit dünnen (2 nm) TiC-Lagen und 100-lagigen TiN-Schichten gegen 100Cr6-Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

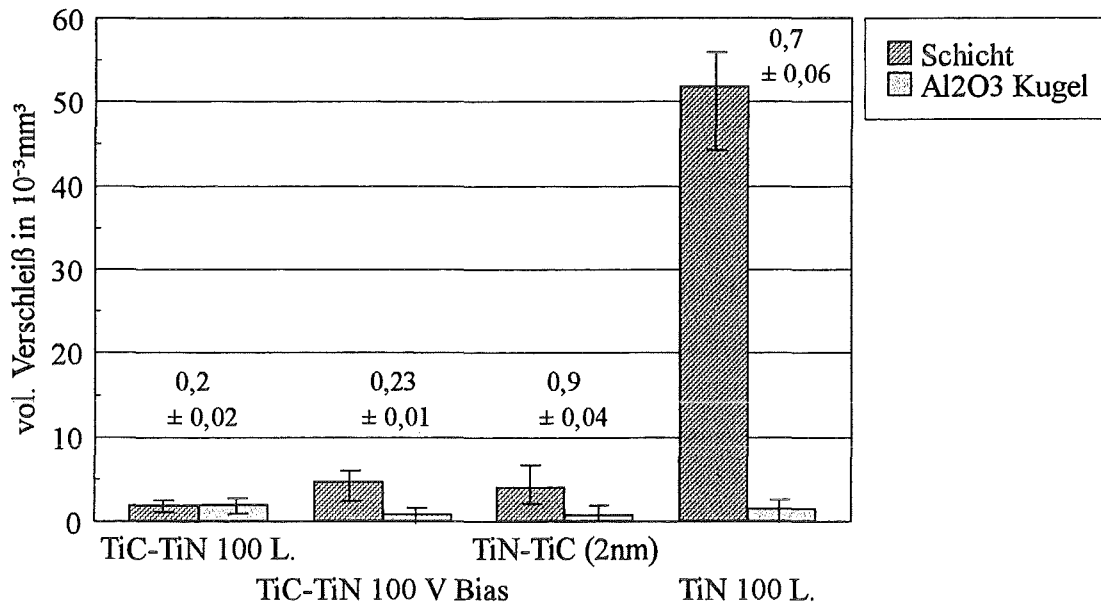


Abb. 84: Volumetrische Verschleißbeträge und Reibungskoeffizienten (Zahlenwerte auf den Balken) von 100-lagigen TiC-TiN-Schichten, 100-lagigen TiC-TiN-Schichten mit 100 V Bias, 100-lagigen TiC-TiN-Schichten mit dünnen (2 nm) TiC-Lagen und 100-lagigen TiN-Schichten gegen Al₂O₃-Kugeln bei Pin-on-Disk-Versuchen (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

4.2.4 TiC-TiN-Viellagenschichten mit dünnen Zwischenlagen kovalenter oder heteropolarer Hartstoffe

100-lagige TiC-TiN-Viellagenschichten zeigen sehr gute mechanische Eigenschaften und Verschleißigenschaften (siehe Kap. 4.2.3). Um kovalente Hartstoffe wie B₄C mit hoher Härte in eine Viellagenschicht aus metallischen Hartstoffen zu integrieren, erscheint nach Kap. 4.2.2 die Wahl einer geringeren Lagendicke des kovalenten Hartstoffes im Vergleich zum metallischen Hartstoff als sinnvoll.

Ausgehend von 100-lagigen TiC-TiN-Schichten mit gleicher Lagendicke ($D_L = 50 \text{ nm}$) wurden daher Viellagenschichten mit dünnen Zwischenlagen aus kovalenten Hartstoffen ($D_L \approx 2 \text{ nm}$) hergestellt (siehe Abb. 85). Dabei wurden die kovalenten Hartstoffe B₄C, BN, AlN, SiC, C, Si₃N₄ sowie SiAlON verwendet. Ergänzend wurden auch Schichten mit dünnen Lagen bestehend aus dem metastabilen metallischen Hartstoff Ti(B,C) sowie dem heteropolaren Hartstoff Al₂O₃ hergestellt. Um den Einfluß der Zwischenlagendicke

beurteilen zu können, wurden auch B_4C -haltige Schichten mit $D_L = 1$ nm und 9 nm hergestellt. Im folgenden werden die TiC-TiN-Viellagenschichten mit dünnen Zwischenlagen nur nach dem Zwischenlagenmaterial und dessen Lagendicke 1 nm, 2nm oder 9 nm benannt.

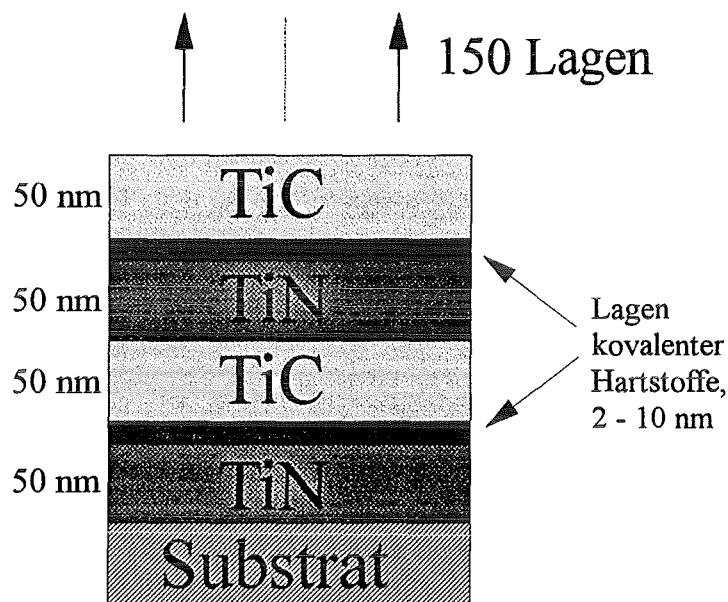


Abb. 85: Prinzipieller Aufbau von TiC-TiN-Viellagenschichten mit dünnen Zwischenlagen

4.2.4.1 Schichtkonstitution

Röntgendiffraktometrie

Die Diffraktogramme sämtlicher Schichten lassen kristalline TiC- und TiN-Lagen mit abgeschätzten Kristallitgrößen zwischen 5 nm und 20 nm erkennen. Stellvertretend für alle Messungen sind in Abb. 86 die Diffraktogramme der B_4C - und der AlN-Schichten mit $D_L = 2$ nm wiedergegeben. Sowohl die Zwischenlagen des heteropolaren Hartstoffs Al_2O_3 - als auch die Zwischenlagen der kovalenten Hartstoffe wachsen röntgenamorph auf. Auch für die Ti(B,C)-Zwischenlage mit $D_L = 2$ nm werden keine Röntgenreflexe gemessen. Das auf kfz. Gitterstrukturen zunächst amorphe und ungeordnete Aufwachsen

von Lagen metallischer Hartstoffe mit hex. Gitterstruktur (z.B. TiB_2) in Größenordnungen von > 10 nm wird damit bestätigt.

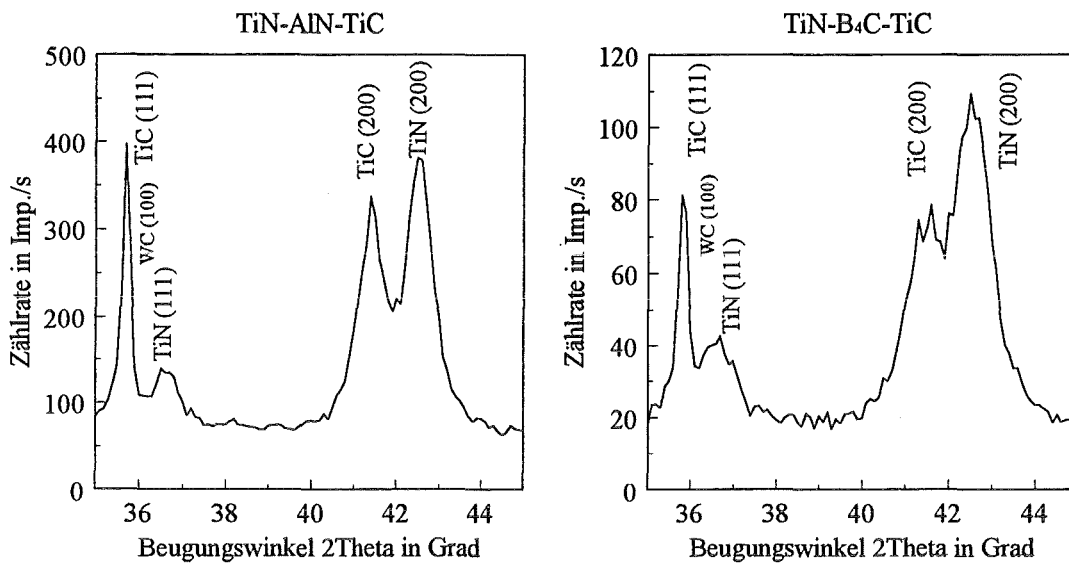


Abb. 86: Röntgendiffraktogramme von TiC-TiN-Viellagenschichten mit 2 nm Zwischenlagenmaterialien AlN und B₄C (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Augerelektronenspektroskopie

An den Viellagenschichten wurden AES-Tiefenprofile aufgenommen, um Aussagen über den Aufbau und die Breite der Durchmischungszonen machen zu können. Die Profile der Schichten mit B₄C-Zwischenlagen sind in Abb. 87 dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß die aus den Meßprotokollen abzulesenden Durchmischungsbreiten extrem groß erscheinen, da das Abtragen der obersten 50 nm TiC-Lage mittels Edelgasionen eine hohe Durchmischung der oberflächennahen Atome zu Beginn der Tiefenprofilmessung ergibt. Trotz dieser „Unschärfe“ läßt sich für alle drei B₄C-Lagedicken ein Anstieg des Bor-Gehalts zwischen der TiN- und TiC-Lage nachweisen. Dies deutet auf eine sehr geringe Durchmischung der B₄C-Lagen mit den umgebenden metallischen Lagen hin. Bei SiC 2 nm deutet das AES-Tiefenprofil ebenfalls auf eine sehr geringe Durchmischung der Lagenmaterialien hin (siehe Abb. 88).

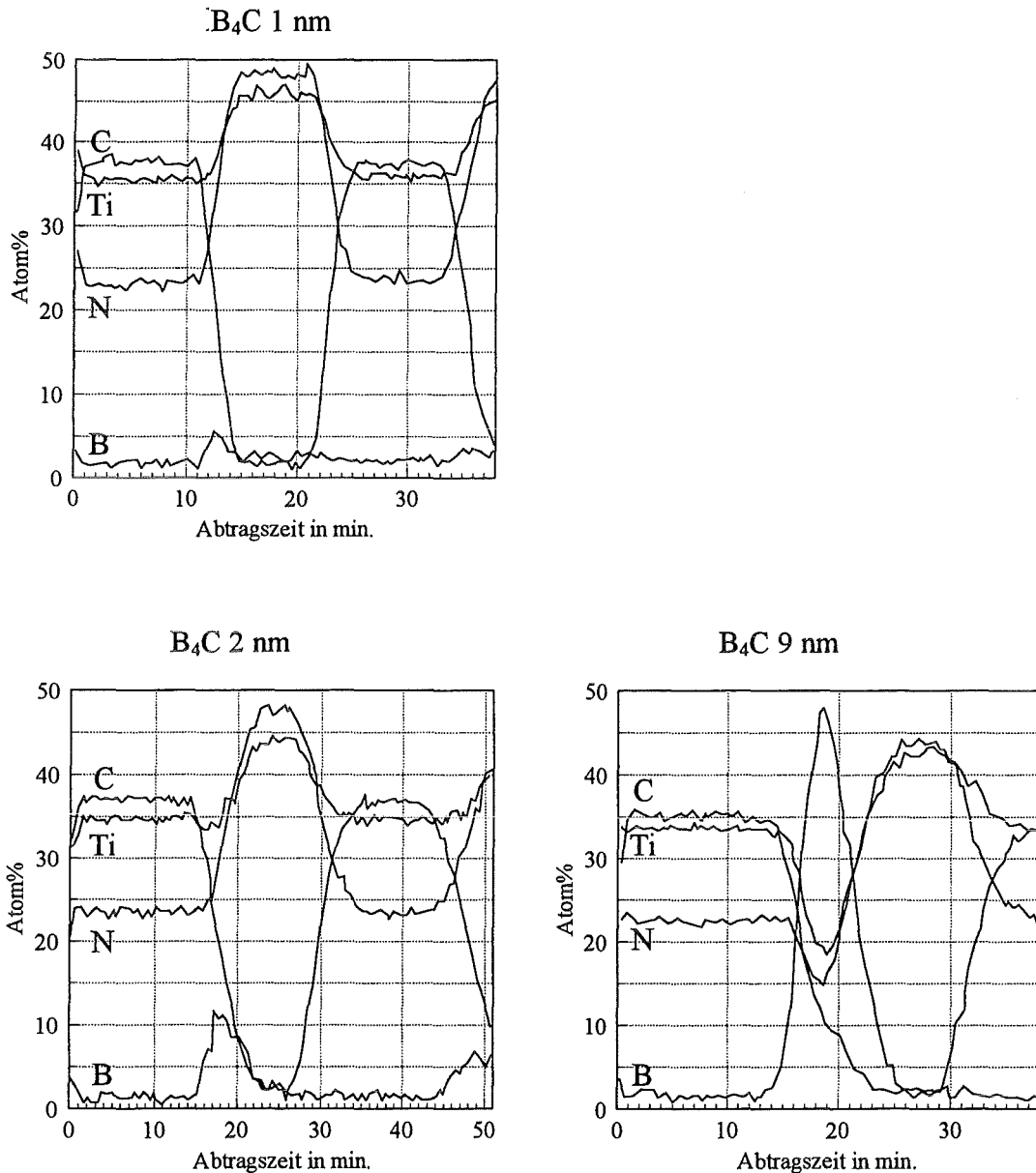


Abb. 87: AES-Tiefenprofile von TiN-B₄C-TiC-Schichten mit unterschiedlicher B₄C-Lagendicke, TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm

Die AlN 2 nm-haltige Schicht zeigt unter den gegebenen Bedingungen keinen signifikanten Anstieg des Bor-Gehalts, der auf eine AlN-Lage hindeuten könnte (siehe Abb. 89). AlN liegt offensichtlich stark durchmischt zwischen den Lagen TiN und TiC vor. Entsprechende Tiefenprofile werden auch für BN 2 nm und Si₃N₄ 2 nm (siehe Abb. 90) gemessen, die auf starke Durchmischungen schließen lassen.

Im Gegensatz dazu zeigt die Al₂O₃ 2 nm-Schicht im Bereich der entsprechenden Lage einen deutlichen Anstieg des Al- und O-Gehaltes in der Schicht (siehe Abb. 91). Die heteropolaren Al₂O₃-Lagen werden demnach mit nur sehr geringer Durchmischung

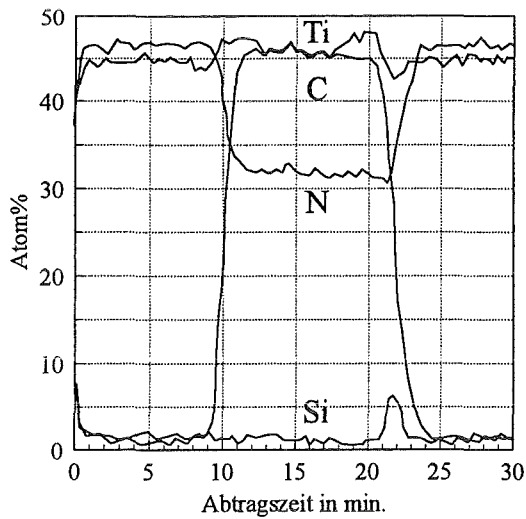


Abb. 88: AES-Tiefenprofil einer TiN-SiC-TiC-Schicht mit 2 nm SiC-Lagendicke, TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm

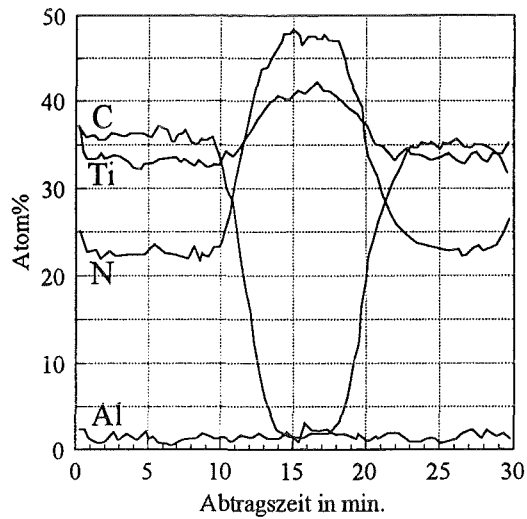


Abb. 89: AES-Tiefenprofil einer TiN-AlN-TiC-Schicht mit 2 nm AlN-Lagendicke, TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm

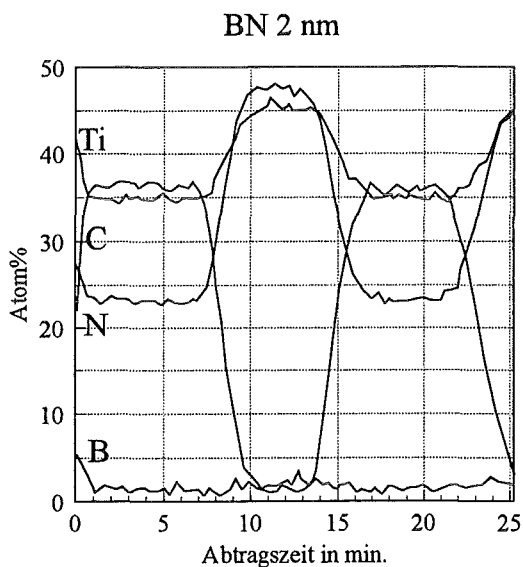
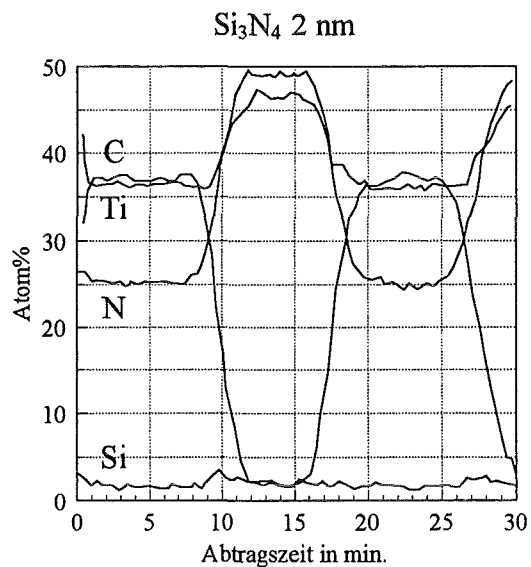


Abb. 90: AES-Tiefenprofile von TiN-TiC-Schichten mit Si_3N_4 2 nm und BN 2 nm Zwischenlagen, TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm



breite zwischen den metallischen Lagenmaterialien abgeschieden. Um hier exaktere Aussagen machen zu können, werden exemplarisch TEM-Untersuchungen sowohl an Schichten durchgeführt, deren Zwischenlagenmaterialien meßbare AES-Intensitäten im

Tiefenprofil ergeben (z.B. B_4C 2 nm), als auch an Schichten, deren Zwischenlagen mittels AES nicht nachweisbar sind (z.B. AlN 2 nm).

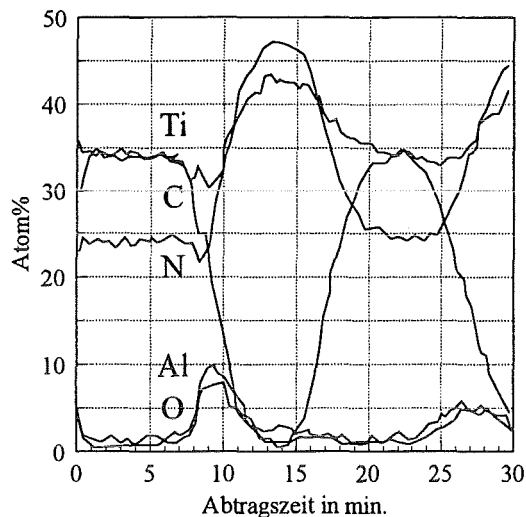
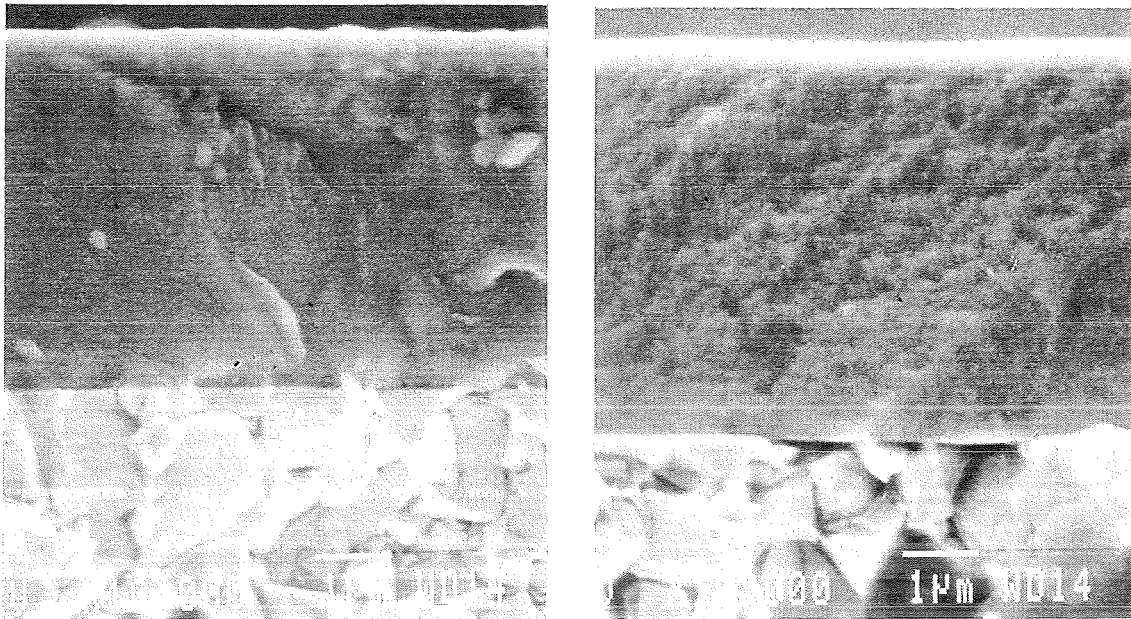


Abb. 91: AES-Tiefenprofil von TiN-TiC-Schichten mit Al_2O_3 2 nm Zwischenlagen, TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm

Bruchgefüge

An den BN 2 nm und B_4C 2 nm-haltigen Schichten wurden REM-Aufnahmen der Bruchflächen aufgenommen (siehe Abb. 92). Bei der BN -haltigen Schicht sind Strukturen senkrecht zur Aufwachsrichtung der Schicht zu sehen, die vermutlich auf lagenübergreifendes, stengelförmiges Kristallitwachstum in den Schichten zurückzuführen sind. Bei der B_4C -haltigen Schicht mit geringer Durchmischung der Lagen sind keine Strukturen in Aufwachsrichtung zu erkennen. Dies deutet auf ein an den B_4C -Lagen unterbrochenes Kristallitwachstum hin.



a)

b)

Abb. 92: REM-Aufnahmen von Bruchgefügen von a) TiN-B₄C-TiC und b) TiN-BN-TiC Schichten, Zwischenlagendicke 2 nm, TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Transmissionselektronenmikroskopie

Aus B₄C 2 nm- und AlN 2 nm-Schichten wurden mittels Querschnittspräparation (siehe Kap. 3.1) TEM-Proben hergestellt, an denen die Grenzflächen im Bereich der Zwischenlagenmaterialien untersucht werden konnten. Die Hellfeld-Aufnahmen der B₄C 2 nm-Schicht (siehe Abb. 93a) zeigen deutlich als helle Streifen die dünnen B₄C-Lagen zwischen den Lagen der metallischen Hartstoffe TiC und TiN. Aus der Dunkelfeldaufnahme (siehe Abb. 93b) ist die durch die B₄C-Lagen verursachte Unterbrechung des Kristallitwachstums in der Schicht zu erkennen. Demgegenüber sind bei den AlN 2 nm-Schichten in den Hellfeldaufnahmen (siehe Abb. 94a) keine AlN-Lagen zu erkennen. Die Dunkelfeldaufnahmen lassen (111)- und (200)- orientierte Kristallite erkennen, die über mehrere TiC- und TiN-Lagen hindurch aufwachsen (siehe Abb. 94b,c). Hochauflösende Hellfeldaufnahmen bestätigen sowohl das ungestörte Kristallitwachstum, als auch das Fehlen separat aufwachsender AlN-Lagen in der Schicht (siehe Abb. 94d). Während bei den B₄C 2 nm-Schichten von Durchmischungsbreiten deutlich unter 2 nm ausgegangen werden kann, muß bei den AlN 2 nm-Schichten davon

ausgegangen werden, daß das AlN-Lagenmaterial in den Gittern der umgebenden TiN- und TiC-Kristallite vollständig gelöst vorliegt und somit eine Durchmischungszone von mehr als 2 nm beim Übergang TiN-AlN-TiC vorliegt. Diese Durchmischungszone stellt vermutlich einen gradierten Wechsel TiN-(Ti,Al)N-(Ti,Al)(C,N)-TiC dar. Es existieren somit sehr unterschiedlich aufgebaute Grenzflächen bzw. Lagengrenzen in Viellagenschichten mit dünnen Zwischenlagen.

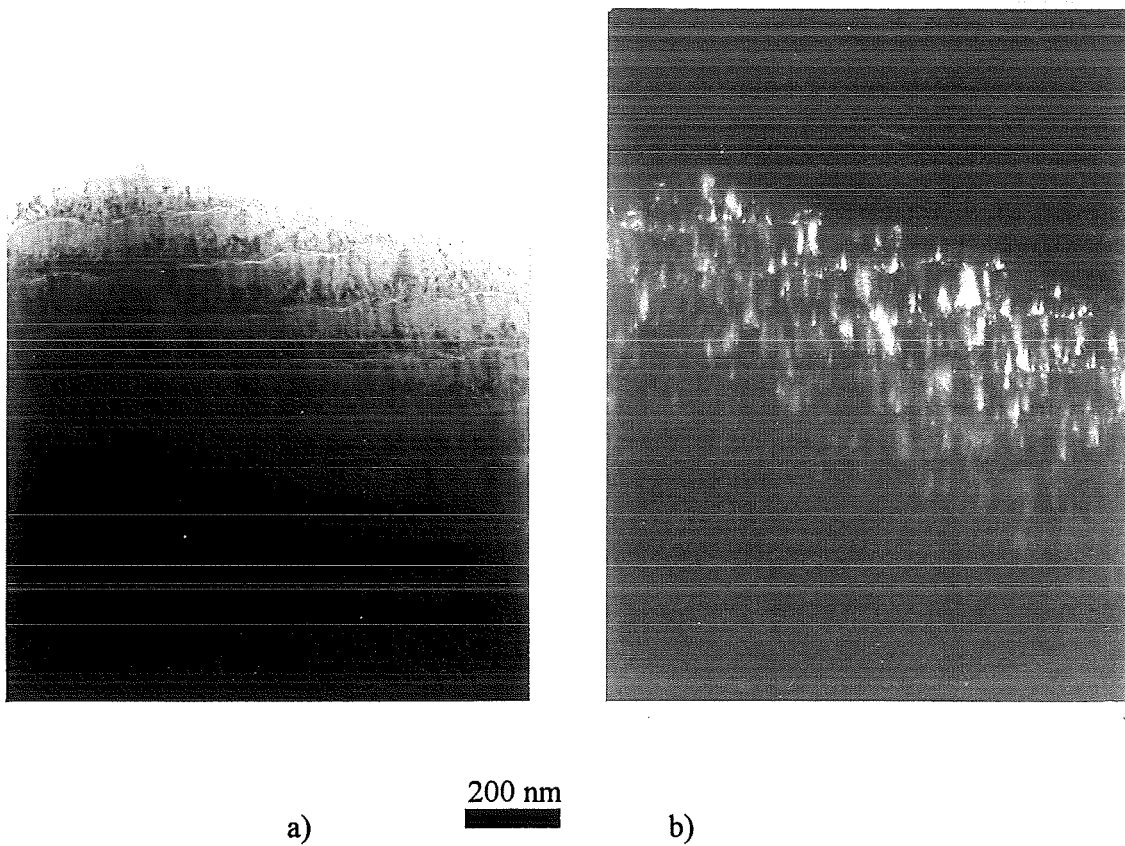
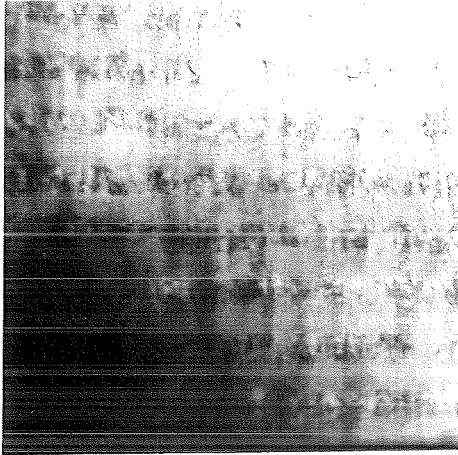


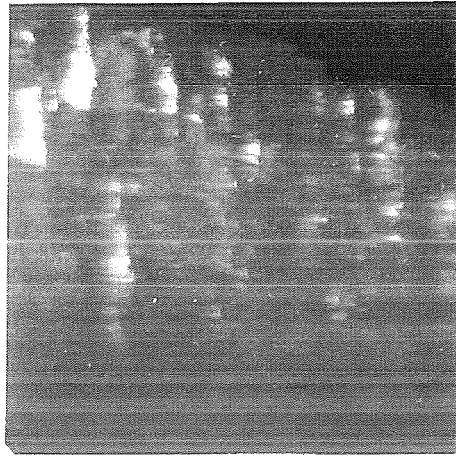
Abb. 93: a) TEM-Hellfeld und b) -Dunkelfeld der (200)-orientierten Kristallite einer B_4C 2nm-haltigen Schicht, TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm

a)



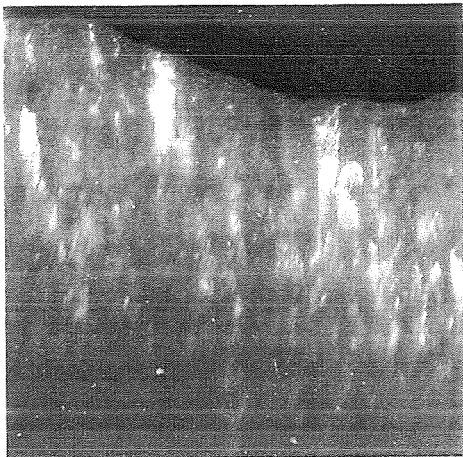
200 nm

b)



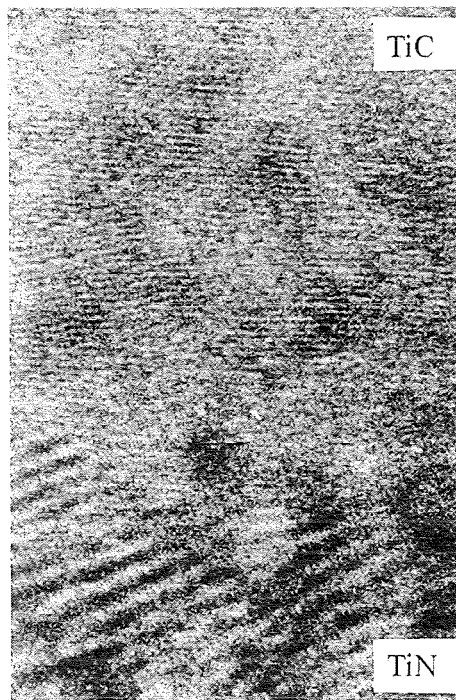
200 nm

c)



200 nm

d)



5 nm

Abb. 94: a) TEM-Hellfeld, b) -Dunkelfeld der (111)-orientierten Kristallite, c) -Dunkelfeld der (200)-orientierten Kristallite und d) hochauflösendes TEM-Hellfeld eines Lagenüberganges TiN-AlN-TiC einer AlN 2nm-haltigen Schicht, TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm

4.2.4.2 Schichteigenschaften

Mikrohärte bei Raumtemperatur

Bei den B_4C -haltigen Schichten zeigt sich mit steigender Zwischenlagendicke eine Zunahme der Vickershärte um fast 1000 HV_{0,05} (siehe Abb. 95). Ähnlich wie in Kap. 4.2.1 und Kap. 4.2.2 ist zu erkennen, daß schon eine Zwischenlagendicke von 1 nm B_4C eine effektive Härtesteigerung gegenüber einer TiN-TiC-Viellagenschicht bewirkt, während dickere Zwischenlagen nur eine geringfügige zusätzliche Steigerung der Härte ergeben.

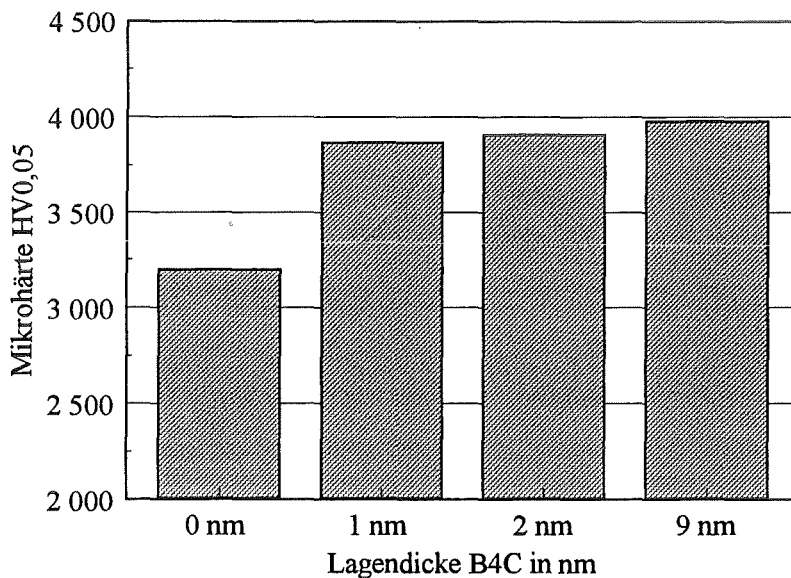


Abb. 95: Mikrohärte von TiN- B_4C -TiC-Schichten in Abhängigkeit von der Zwischenlagendicke (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Bei den Schichten mit Zwischenlagen bestehend aus kovalenten, metallischen und heteropolaren Hartstoffen wurden sehr unterschiedliche Härtewerte gemessen (siehe Abb. 96). Dabei zeigen die C 2 nm und Al_2O_3 2 nm-Schichten, bei denen aufgrund der AES-Untersuchungen lediglich eine geringe Durchmischung der Lagengrenzen vermutet wird, die kleinsten Härtewerte. Die Al_2O_3 2 nm-Schicht besitzt eine geringere Härte als eine reine TiC-TiN-Schicht. Die höchsten Härtewerte werden bei den Schichten gemessen, bei denen aufgrund der durchgeführten AES- und TEM-Untersuchungen

große Durchmischungsbreiten bzw. in den Gittern der TiN- und TiC-Lagen gelöste Zwischenlagenmaterialien erwartet werden. Diese Durchmischungszonen führen vermutlich zu hohen Druckspannungszuständen im Bereich der Lagengrenzen und bewirken eine Härtesteigerung gegenüber reinen TiN-TiC-Viellagenschichten. Bei BN und SiC 2 nm-Schichten wird ebenfalls trotz geringerer Härtewerte der einlagigen kovalenten Materialien eine Härtesteigerung gemessen.

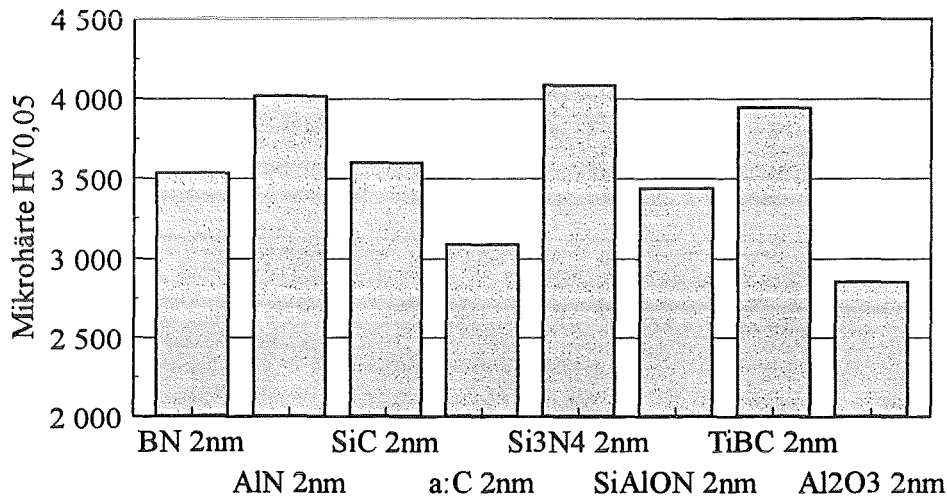


Abb. 96: Mikrohärte von TiN-TiC-Viellagenschichten mit unterschiedlichen Zwischenlagenmaterialien (Bezeichnung der Schichten nach den Zwischenlagenmaterialien und deren Dicke), TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μ m)

Mikrowarmhärte

An ausgewählten Schichten wurden ergänzende Härtemessungen bei Temperaturen bis 900 °C durchgeführt. Die Mikrowarmhärte der B₄C-haltigen Schichten sowie der AlN- und BN 2 nm-Schichten ist in Abb. 97 dargestellt. Gegenüber den einlagigen TiC und TiN-Schichten zeigt die TiC-TiN-Viellagenschicht eine Verbesserung der Warmhärte. Im Vergleich dazu besitzen sowohl die B₄C-haltigen als auch die BN 2 nm und AlN 2 nm-Schichten nochmals verbesserte Mikrowarmhärten mit Werten über 2000 HV_{0,05} bei 800 °C. Allerdings erreicht keine der beschriebenen Viellagenschichten die ausgezeichnete Mikrowarmhärte einer einlagigen B₄C-Schicht von 2500 HV_{0,05} bei 800

°C. Es gibt keinen erkennbaren Unterschied im Verhalten der Schichten in Abhängigkeit der Beschaffenheit der Lagengrenzen. Röntgenographische Untersuchungen der Schichten nach dem Warmhärtezyklus lassen nicht erkennen, ob es bei den amorph abgeschiedenen Zwischenlagen kovalenter Hartstoffe zu einer Entmischung oder Diffusion zwischen den metallischen und kovalenten Hartstoffen gekommen ist. Daher kann hier nur die Aussage getroffen werden, daß sich der Einbau der kovalenten Materialien B_4C , AlN und BN positiv auf die Mikrowarmhärte der Schichten auswirkt.

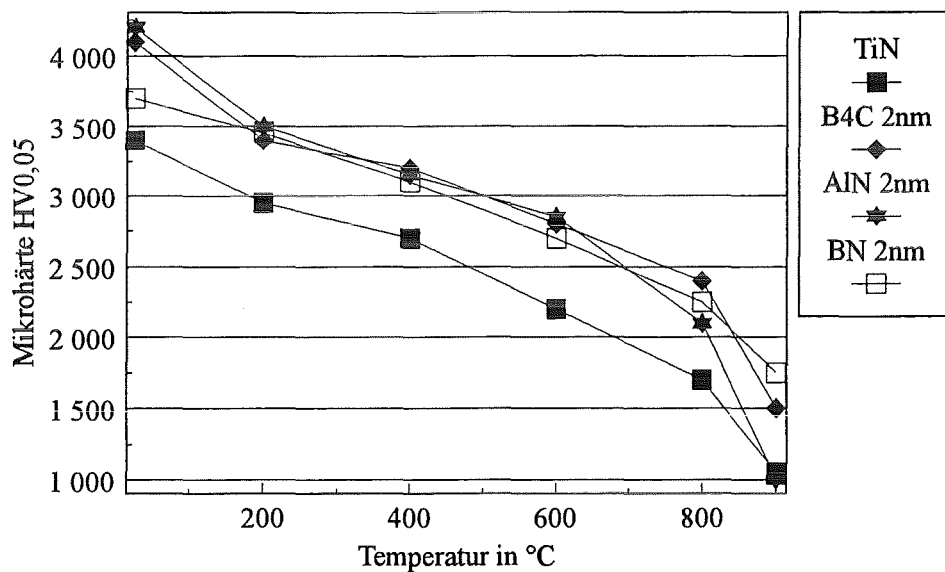


Abb. 97: Mikrowarmhärte von TiN-TiC-Viellagenschichten mit den Zwischenlagenmaterialien B_4C 2 nm, AlN 2 nm und BN 2 nm, TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)

Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest)

Bei den B_4C -haltigen Schichten zeigt die 1 nm-Schicht mit 65 N die höchste kritische Last beim Scratchtest (siehe Abb. 98). Bei steigender Zwischenlagendicke werden trotz höherer Härten niedrigere kritische Lasten erreicht. Es bestehen offensichtlich zwei gegenläufige Tendenzen, die die kritischen Lasten maßgeblich beeinflussen: Der Einbau von Zwischenlagen wirkt härtesteigernd und erhöht den Grenzflächenanteil in der

Schicht, was sich positiv auf die kritischen Lasten auswirkt, während der Anstieg des Anteils an relativ spröden kovalenten Lagenmaterialien in der Schicht ein schnelleres Schichtversagen und damit geringere kritische Lasten bewirkt. Mit Ausnahme der C 2 nm-Schicht zeigen nur die Schichten, die nach den AES-Untersuchungen hohe Durchmischungen an den Lagen Grenzen besitzen (z.B. BN, AlN, Ti(B,C)), relativ hohe kritische Lasten mit Werten um 65 N bis 70 N (siehe Abb. 99).

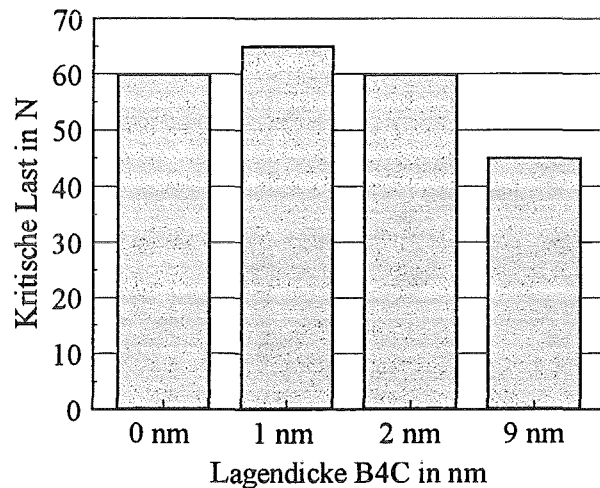


Abb. 98: Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest) bei TiN-B₄C-TiC-Viellagenschichten in Abhängigkeit von der Zwischenglagendicke (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μ m)

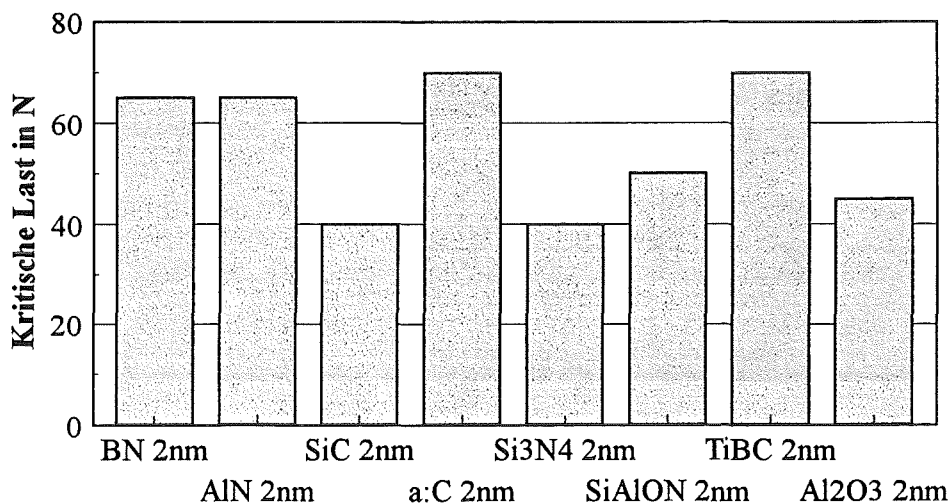


Abb. 99: Kritische Last L_C des Versagens (Scratchtest) bei TiN-TiC-Viellagenschichten mit unterschiedlichen Zwischenschichtenmaterialien (Bezeichnung der Schichten nach den Zwischenschichtenmaterialien und deren Dicke), TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μ m)

Bei diesen Schichten tritt nach Bildung von Querrissen in der Ritzbahn kohäsives Versagen auf (siehe Abb. 100). Die Schichten mit stark ausgeprägten Zwischenlagen wie SiC und Al₂O₃ zeigen die geringsten kritischen Lasten mit gemischt kohäsivem und adhäsivem Versagen. Diese Schichten können die durch den Prüfkörper eingebrachte Energie nicht in gleichem Maße wie die Schichten mit starker Durchmischung abbauen, und es kommt daher deutlich früher zu totalem Versagen der Schichten und starken Abplatzungen.

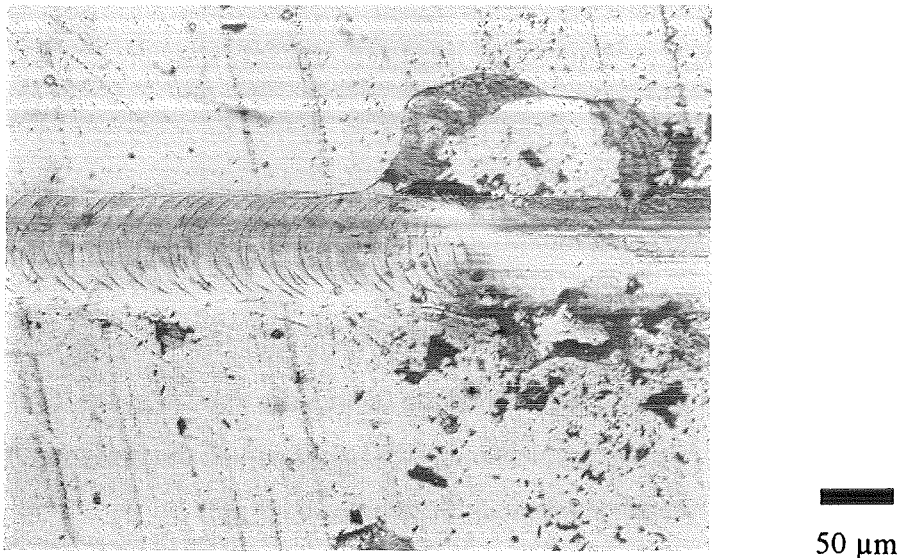


Abb. 100: Kohäsives Versagen beim Scratchtest an einer TiN-BN-TiC-Viellagenschicht mit 2 nm Zwischenlagendicke, TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm (Substrate Hartmetall, Schichtdicke 5 μm)

Rißbildung und -ausbreitung (Zähigkeit)

Die Beurteilung der Zähigkeit mittels Hertzscher Pressung ergibt für die B₄C-Schichten mit unterschiedlicher Lagendicke einen Anstieg der kritischen Lasten mit steigender Lagendicke (siehe Abb. 101). Wahrscheinlich ist der Härteanstieg bei dickeren Zwischenlagen für diese Tendenz verantwortlich. Eventuell sind auch dickere B₄C-Lagen eher in der Lage, die hohen Lasten ohne Versagen aufzufangen.

Die C 2 nm-Schicht zeigt die geringste kritische Last mit 40 N (siehe Abb. 102). Die Kohlenstofflagen neigen direkt nach der Beschichtung zum Abplatzen, was auf starke Eigenspannungen in den C-Lagen hindeutet. Für die mit 80 N relativ hohe kritische Last

der SiC 2 nm-Schicht kann keine plausible Erklärung gefunden werden. Sowohl Schichten mit starken, als auch Schichten mit schwach ausgeprägten Durchmischungszonen zeigen kritische Lasten im Bereich von 60 N bis 75 N. Es können hier keine Zusammenhänge zwischen Lagenmaterialien, angenommenem Aufbau der Lagengrenzen und den kritischen Lasten bei Hertzscher Pressung gefunden werden.

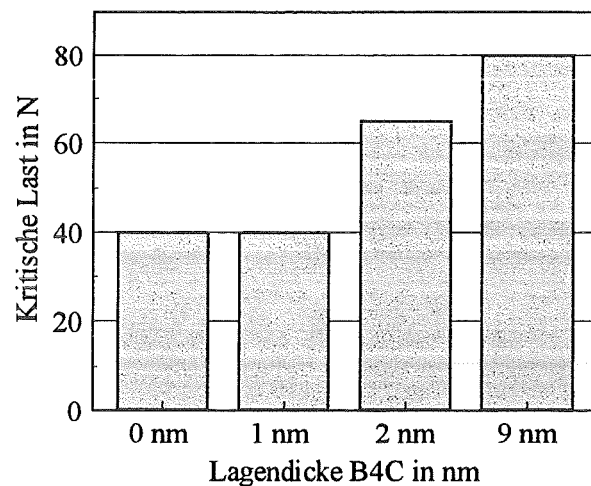


Abb. 101: Kritische Last L_H der Rißbildung (Hertzsche Pressung) bei TiN-B₄C-TiC-Viellagenschichten in Abhängigkeit von der Zwischenlagendicke (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μ m)

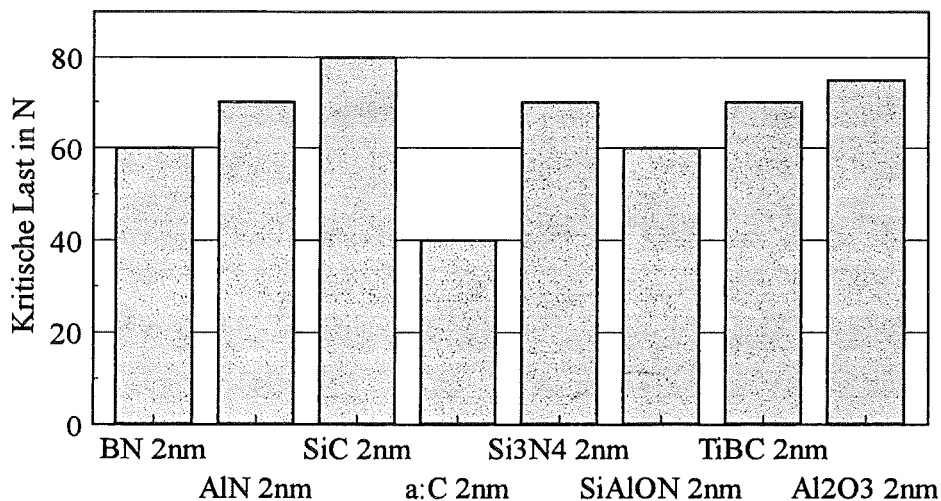


Abb. 102: Kritische Last L_H der Rißbildung (Hertzsche Pressung) bei TiN-TiC-Viellagenschichten mit unterschiedlichen Zwischenlagenmaterialien (Bezeichnung der Schichten nach den Zwischenlagenmaterialien und deren Dicke), TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μ m)

4.2.4.3 Verschleißverhalten

Pin-on-Disk-Tribometer

Die B_4C -haltigen Schichten zeigen fast unabhängig von der Zwischenlagendicke einen volumetrischen Schichtverschleiß, der etwa doppelt so hoch liegt wie bei einer TiC-TiN-Viellagenschicht (siehe Abb. 103). Der Verschleiß der 100Cr6-Kugeln ist am höchsten bei der B_4C 1 nm-Schicht und fällt mit zunehmender Zwischenlagendicke auf das Niveau der TiC-TiN-Viellagenschicht. Der Gesamtverschleiß läßt sich nicht mit den Reibungskoeffizienten korrelieren. Die B_4C 9 nm-Schicht mit dem höchsten Reibungskoeffizienten zeigt einen geringeren Kugelverschleiß als die Schichten mit dünneren Zwischenlagen. Bei der 9 nm-Schicht ist offenbar die Grenze erreicht, bei der für die niederen Reibungskoeffizienten um 0,25 verantwortliche Mechanismus versagt und die Reibungskoeffizienten ansteigen auf Werte, die auch für TiC und B_4C gegen 100Cr6 gemessen werden. Die Reibbahnen der Schichten (siehe Abb. 104) zeigen laut EDX-Analysen keinen Materialübertrag von der Stahlkugel, während die Kugeln Titan-haltige Oberflächen aufweisen. Der teilweise starke Materialabtrag in den Reibpaarungen ist aber auf abrasiven Verschleiß zurückzuführen.

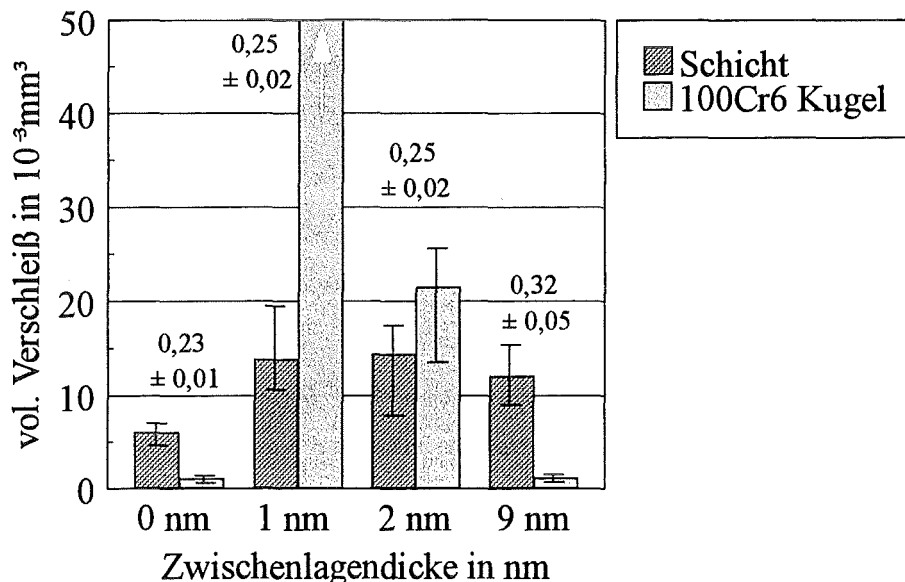


Abb. 103: Volumetrische Verschleißbeträge und Reibungskoeffizienten bei TiN- B_4C -TiC-Viellagenschichten gegen 100 Cr6-Kugeln in Abhängigkeit von der Zwischenlagendicke (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 μm)



Abb. 104: REM-Aufnahme der Reibbahn einer TiN-B₄C-TiC-Viellagenschicht (B₄C 2 nm) nach Pin-on-Disk-Versuch gegen 100Cr6 (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

Die AlN 2 nm und Ti(B,C) 2 nm-Schichten zeigen einen volumetrischen Schichtverschleiß in der Größenordnung einer TiN-TiC-Viellagenschicht, jedoch deutlich höheren Kugelverschleiß (siehe Abb. 105). Die höchsten Schichtverschleißbeträge zeigen

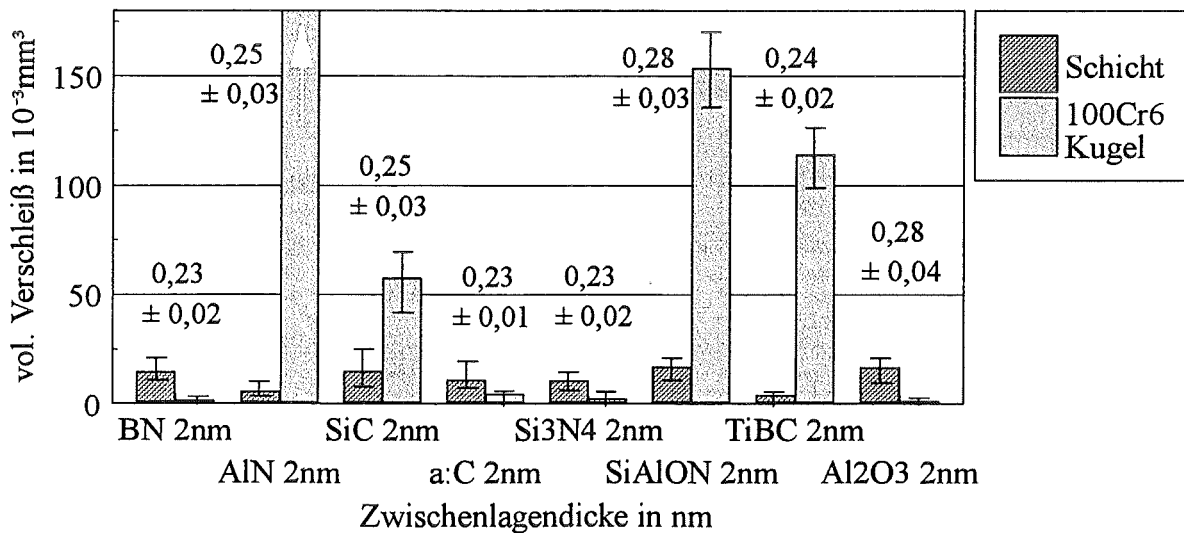


Abb. 105: Volumetrische Verschleißbeträge und Reibungskoeffizienten bei TiN-TiC-Viellagenschichten mit unterschiedlichen Zwischenlagenmaterialien bei Pin-on-Disk-Versuchen gegen 100Cr6-Kugeln (Bezeichnung der Schichten nach den Zwischenlagenmaterialien und deren Dicke), TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

die Al_2O_3 2 nm, SiC 2 nm und SiAlON 2 nm-Schichten, bei deren Zwischenlagen eine sehr geringe Durchmischung angenommen wird. Dies deutet auf einen Zusammenhang zwischen der Konstitution der inneren Grenzflächen und dem Verschleißverhalten bzw. dem Schichtverschleiß bei Pin-on-Disk-Versuchen hin. Die Kugelverschleißvolumina sowie die Reibungskoeffizienten lassen sich nicht mit dem Aufbau und den mechanischen Eigenschaften der Schichten in Zusammenhang bringen. Wie bei den B_4C -haltigen Schichten zeigen EDX-Analysen der Kugeln Ti-haltige Oberflächen, während die Reibbahnen in den Schichten keinen Materialübertrag oder Aufbausichten zeigen. Es ist davon auszugehen, daß die Viellagenschichten mit dünnen Zwischenlagen gegen 100Cr6 ähnliche Verschleißmechanismen wie die in Kap. 4.2.3 untersuchten TiC-TiN 100-Lagenschichten aufweisen. Bei den Viellagenschichten mit Zwischenlagen treten mehrere Verschleißmechanismen gleichzeitig auf. Um die Ergebnisse der Pin-on-Disk-Versuche differenzierter betrachten zu können, wäre eine Quantifizierung der Anteile aller Verschleißmechanismen am volumetrischen Verschleiß notwendig, wie sie im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

Zerspanung von Stahl Ck45

Beim Zerspanen von Stahl (Ck45) ergaben sich für die B_4C 2 nm-Schicht höhere Standzeiten im Vergleich zu TiC-TiN-Viellagenschichten und einlagigen TiC- und TiN-Schichten (siehe Abb. 106). In einer weiteren Versuchsreihe wurden bei Drehtests die Standzeiten von Viellagenschichten mit Zwischenlagen aus kovalenten, heteropolaren und metallischen Hartstoffen ermittelt (siehe Abb. 107). Dabei ergaben sich für die BN 2 nm und AlN 2 nm Schichten Standzeitverbesserungen von über 25% gegenüber reinen TiC-TiN-Viellagenschichten. Geringere Verbesserungen wurden für SiC 2 nm, SiAlON 2 nm und Ti(B,C) 2 nm-Schichten erzielt, die Werte im Bereich von B_4C 2 nm erreichen. Die besten Ergebnisse wurden danach bei Schichten mit stark durchmischten Zwischenlagen kovalenter Hartstoffe erreicht. Bei C 2 nm und Al_2O_3 2 nm sind die relativ schlechten Standzeiten vermutlich auf die geringen Schichthärten und bei Si_3N_4 2 nm auf die hohe Affinität zu Eisen zurückzuführen. Die Drehtests zeigen jedoch, daß durch das Einfügen von 2 nm-dicken Lagen kovalenter Hartstoffe in TiN-TiC-Viellagenschichten Verbesserungen der Verschleißigenschaften und damit Standzeiterhöhungen beim Zerspanen von Stahl gegenüber einlagigen Hartstoffsichten und TiN-TiC-Viellagenschichten möglich sind.

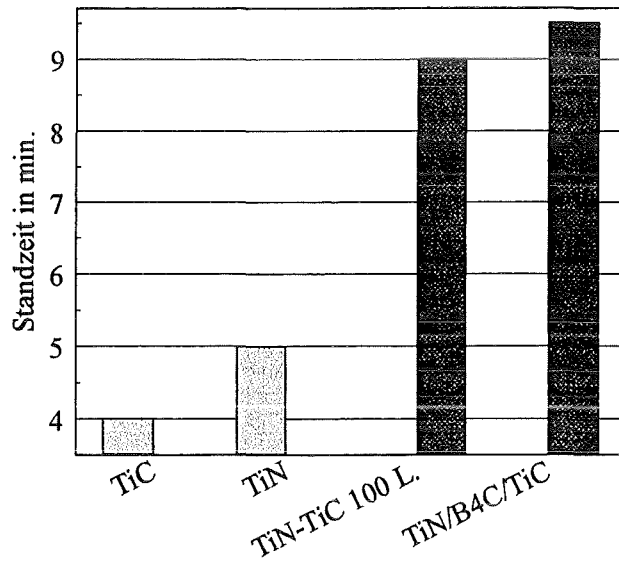


Abb. 106: Standzeiten von beschichteten Wendeschneidplatten beim Zerspanen von Stahl Ck45, Einzellagschichten (helle Balken) sowie TiN-TiC 100-Lagschicht und TiN-B₄C-TiC-Viellagschicht (B₄C 2 nm) (dunkle Balken) mit TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm (Substrate Hartmetall)

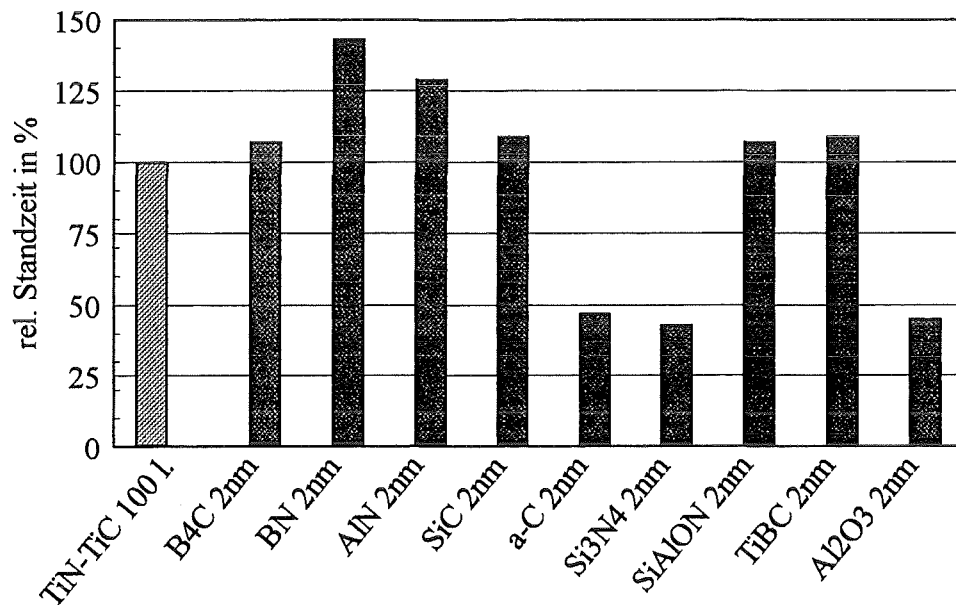


Abb. 107: Relative Standzeiten von TiN-TiC-Viellagenbeschichtungen mit dünnen Zwischenlagen (Bezeichnung der Schichten nach den Zwischenlagematerialien und deren Dicke; dunkle Balken in der Grafik) im Vergleich mit TiN-TiC 100-Lagschichten (heller Balken), TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm (Substrate Hartmetall, Schichtdicken 5 µm)

5. Zusammenfassende Diskussion

Einlagige Schichten (Einzellagenmaterialien)

Als eine wichtige Voraussetzung für die Entwicklung optimaler Viellagenschichten konnten im System Ti-B-C-N gezielt neuartige, metastabile Hartstoffmaterialien mit gegenüber binären Hartstoffen verbesserten Eigenschaften hergestellt werden. Sowohl auf dem Schnitt TiC-TiB₂, als auch TiB₂-C konnten kristalline Phasen für die ternären und quaternären Schichtmaterialien nachgewiesen werden. Nach AES-Tiefenprofiluntersuchungen ist von einem homogenen Schichtaufbau dieser einlagigen Schichten auszugehen. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Schichten ergibt teilweise überstöchiometrische Anteile an Nichtmetallatomen in den Schichten. Reaktiv gesputterte TiC:TiB₂ 20:80-Schichten konnten annähernd stöchiometrisch im hexagonalen TiB₂-Gitter abgeschieden werden, während nichtreaktiv gesputterte TiB₂:C 70:30-Schichten ein Metall/Nichtmetall-Verhältnis von 1:2,6 aufweisen (siehe Tab. 12, 13).

TEM-Untersuchungen zeigen, daß nichtreaktiv gesputterte TiB₂:C 70:30-Schichten trotz der überstöchiometrischen Zusammensetzung einphasig kristallin aufwachsen und keine meßbaren, amorphen Grenzflächenphasen besitzen. Mittels XPS-Messungen lassen sich sowohl die vermuteten Ti-B Bindungen, als auch B-C Bindungen nachweisen, die auf den Einbau von C-Atomen in das hexagonale TiB₂-Gitter der TiB₂:C 70:30-Schichten hindeuten.

Legt man Gitterstrukturberechnungen die annähernd gleich großen kovalenten Atomradien von Bor und C ($\approx 0,08$ nm) /190/, sowie die metallischen Atomradien von Ti (0,13 nm) zugrunde, so scheint folgendes Modell am wahrscheinlichsten: Die überschüssigen B- und C-Atome können in Zweierpaaren in c-Richtung auf Bor-Gitterplätzen plaziert werden (siehe Abb. 108). Dabei nehmen die paarweise angeordneten B- und C-Atome Abstände ähnlich den B-C-Abständen in rhomboedrischem B₄C ein und das hexagonale Gitter wird etwa auf die gemessenen 0,326 nm in c-Richtung gedehnt. Diese B-C Bindungen erklären auch die hohe Härte der Ti(B,C)-Schichten. Nach diesem Modell können theoretisch überstöchiometrische B und C-Atome bis zu einem Metall/Nichtmetallverhältnis von 1:3 in das Gitter eingebaut werden. Entgegen einem Modell von Knotek /191/ werden hier keine zusätzlichen Atome in direkter Linie zwischen den Ti-Atomen in c-Richtung eingebaut.

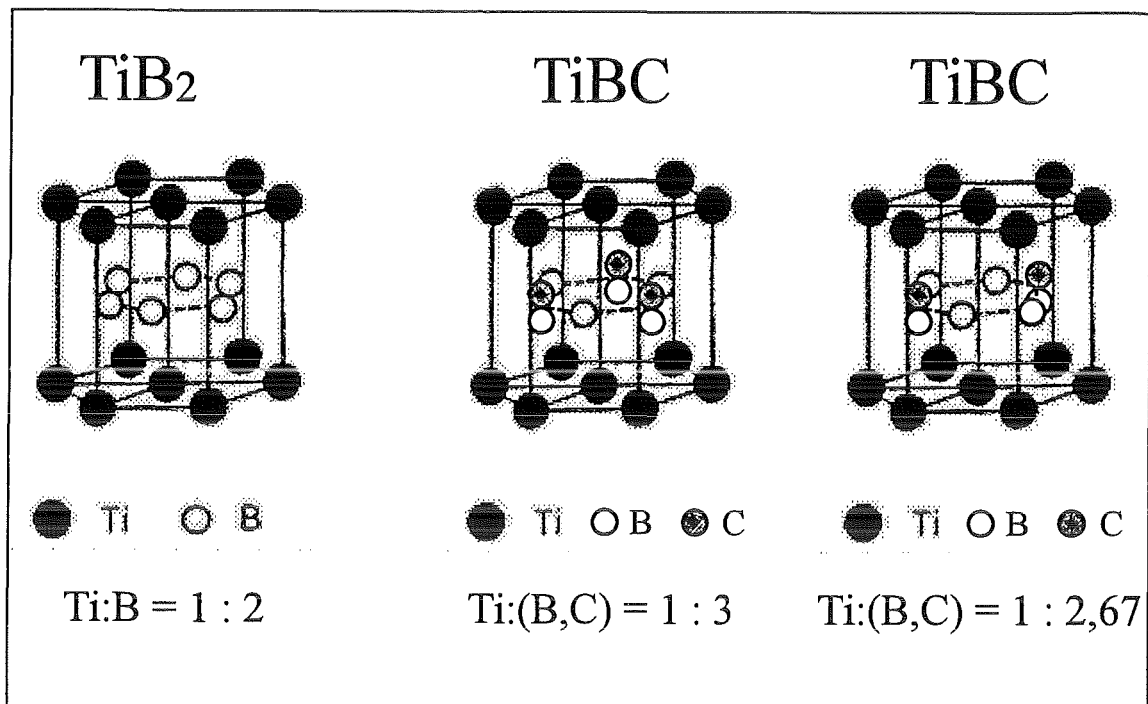


Abb. 108: Gitterstrukturmodell für $TiB_2:C$ 70:30-Schichten bei Einbau überstöchiometrischer C-Atome in das hexagonale TiB_2 -Gitter

TEM-Untersuchungen von Hilz /133/ zeigen, daß auch magnetrongesputterte überstöchiometrische TiB_2 -Schichten einphasig kristallin abgeschieden werden.

Möglicherweise sind auch bei von TiB_2 -Targets gesputterten überstöchiometrischen Schichten ($Ti:B \approx 1:2,3$, siehe Tab. 11) überschüssige Boratome auf den beschriebenen Gitterpositionen plaziert. Da allerdings für TiB_2 -Schichten keine meßbaren Gitterdehnungen in c-Richtung röntgenographisch festgestellt wurden, kann diese Frage im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Für die reaktiv von einem $TiC:TiB_2$ 20:80 Target gesputterten $Ti(B,C,N)$ -Schichten ist davon auszugehen, daß sich auch die C- und N-Atome auf regulären Bor-Gitterplätzen befinden. XPS-Untersuchungen an diesen $Ti(B,C,N)$ -Schichten bestätigen diese Vermutung, da sowohl B-C und B-N als auch C-N Bindungen in den XPS-Spektren festgestellt werden können.

Für genauere Untersuchungen an quaternären Schichtsystemen müßten allerdings zunächst tiefergehende XPS-Analysen an binären und vor allem ternären Schichten im System Ti-B-C-N durchgeführt werden.

Ob auch bei einer kfz. Gitterstruktur der Einbau zusätzlicher B-, C- oder N-Atome auf definierten Gitterpositionen stattfindet, kann aufgrund der röntgenographischen und

XPS-Messungen nicht bestimmt werden. Die extrem hohe Härte der metastabilen Ti(B,C,N)-Schichten (siehe Kap. 4.1.1) mit kfz. Gitterstruktur deutet aber darauf hin, daß auch in diesen Schichten kovalente Bindungen zwischen B-, C- und N-Atomen vorkommen.

Die Eigenspannungen der TiB₂:C 70:30-Schichten liegen im Bereich der Werte von TiB₂-Schichten. Dies bestätigt obiges Gittermodell, wonach C-Atome durch den definierten Einbau in das Gitter zu keinen erhöhten Verspannungen in den Schichten führen. Es ist aber zu vermuten, daß die überstöchiometrisch abgeschiedenen metastabilen Ti(B,N)- und Ti(B,C,N)-Schichten (siehe Tab. 12, 13) relativ hohe Druckeigenspannungen besitzen.

Die einlagigen, metastabilen Ti(B,N)-, Ti(B,C)- und Ti(B,C,N)-Schichten weisen hohe Härtewerte auf. Nach den Untersuchungen zum Aufbau von TiB₂:C-Schichten kann davon ausgegangen werden, daß sowohl in den Ti(B,C)-, als auch in den Ti(B,C,N)-Schichten atomare Bindungszustände, wie sie in B₄C- und c-BN-Schichten vorliegen, mit für die hohen Härten verantwortlich sind. TiB₂ zeigt trotz überstöchiometrischer Zusammensetzung nur eine Härte im Bereich von 3100 HV_{0,05}, da in diesem Material keine härtesteigernden B-C oder B-N Bindungen gebildet werden können.

Die binären Hartstoffe TiN, TiC und TiB₂ zeigen einen ähnlichen Warmhärteverlauf in guter Übereinstimmung mit der Literatur /192/ /193/. Ternäre und quaternäre, metastabile, harte Schichten zeigen im Temperaturbereich bis 600 °C bessere Warmhärteverläufe als binäre Hartstoffschichten. Bei höheren Temperaturen wirkt sich aber die beginnende Entmischung der Materialien negativ auf ihre Mikrowarmhärte aus und es kommt zu starken Härteabnahmen. Hierbei zeigen Hartstoffe, deren überstöchiometrischen Atome sich nicht auf definierten Gitterpositionen (siehe Abb. 108) befinden, schlechtere Warmhärteverläufe.

Bei Scratchtests werden für die sehr harten ternären und quaternären, metastabilen, metallischen Hartstoffmaterialien höhere kritische Lasten gemessen als für die binären Hartstoffe TiC und TiN. Dies ist vor allem auf die hohen Härtewerte dieser Schichten zurückzuführen /194/ und läßt nicht auf eine verbesserte Haftung auf den Hartmetallsubstraten schließen. Generell läßt sich feststellen, daß bei kritischen Lasten über 40 N kohäsives Versagen auftritt, während bei kovalenten Materialien wie SiC und B₄C adhäsives Versagen bei kritischen Lasten unter 40 N auftritt. Die Bewertung der

Haftung mittels Scratchtest ist bei den beschriebenen Schichten problematisch, da die bei kohäsivem Versagen gemessenen kritischen Lasten kein Maß für die Festigkeit der Grenzfläche Schicht-Substrat, sondern für die Konstitution der inneren Grenzflächen darstellen.

Die Haftung der Schichten auf den Substraten läßt sich durch das Implantieren von Ti-Ionen in die Substratoberfläche (Eindringtiefe ≈ 2 nm) mittels Ti-Arc mit Bias verbessern. Der Einbau von Ti-Atomen in die Substratoberfläche führt dabei zu einer Festigung der Grenzfläche Schicht-Substrat.

Höhere kritische Lasten beim Scratchtest lassen sich durch eine Wärmebehandlung nach der Beschichtung im Vakuumofen bei Temperaturen um 600 °C erreichen. Der Mechanismus ist dabei das Ausheilen von Gitterdefekten, was zu höherer Schichtfestigkeit führt.

Die Reißfähigkeit einlagiger Schichten läßt sich mit der Palmqvistmethode nur bedingt beurteilen. Das aus dem Bereich der Beurteilung von Kompaktmaterialien stammende Verfahren versagt bei Schichten entweder aufgrund der mangelnden Bildung von Rissen oder wegen des Abplatzens der Schichten bei hohen Eindruckkräften. Gerade bei den extrem harten Ti(B,C,N)-Schichten wird bei den für die Messungen üblichen Prüfkräften keine Reißbildung beobachtet, während bei Schichten aus kovalenten Hartstoffen das Verfahren in der Regel wegen der schlechten Haftung der Schichten auf den Substraten versagt.

Bei der Beurteilung der Reißbildung mittels Hertzscher Pressung ist bei den Lagenmaterialien aus metallischen Hartstoffen ein Zusammenhang zwischen Gefügestruktur und der kritischen Last zu beobachten. Die sehr feinkristallinen metastabilen Materialien mit kfz. Gitterstruktur zeigen die höchsten Lasten, während die Hartstoffe mit hexagonaler Gitterstruktur und vorwiegend (001)-orientierten Kristalliten die schlechtesten Werte erreichen. Gerade die TiB₂:C-Schichten mit langen stengelförmigen, (001)-orientierten Kristalliten zeigen für metallische, einlagige Hartstoffe relativ niedrige kritische Lasten um 50 N. Die kfz. Gitterstruktur wirkt sich ebenso wie ein hoher Grenzflächenanteil durch nanokristallines Gefüge in der Schicht zähigkeitssteigernd aus. Bei amorphen Materialien wie den kovalenten B₄C- und SiC-Schichten ergibt sich bei Hertzscher Pressung ein uneinheitliches Bild. Die höchste

kritische Last wird von der B_4C -Schicht erreicht. Sehr wahrscheinlich wird aufgrund der hohen Härte und Druckeigenspannungen hier ein überhöhter Wert gemessen, der nicht auf die wirkliche Schichtzähigkeit schließen läßt. Andererseits könnte aber auch die nach den XPS-Messungen vermutete Nahordnung in den röntgenamorphen B_4C -Schichten mit für die hohe kritische Last verantwortlich sein. Die kritischen Lasten bei Hertzscher Pressung lassen sich danach aufgrund der unterschiedlichen Gefügestrukturen von amorphen und kristallinen Schichten nicht direkt vergleichen.

Einlagige, metastabile Hartstoffschichten zeigen bei Pin-on-Disk-Versuchen bei Reibungskoeffizienten über 0,4 gegen 100Cr6 und Al_2O_3 sehr geringen Schichtverschleiß, verglichen mit binären Hartstoffschichten wie TiN und TiB_2 . Dabei werden aufgrund des hohen Härteunterschieds die Gegenkörper teilweise durch Abrasion sehr stark verschliffen und es kann dann dadurch zur Bildung von Aufbauschichten auf den Hartstoffschichten kommen, die vorwiegend aus abgeriebenem Kugelmateriale bestehen. Vor allem an den 100Cr6-Kugeln treten häufig tribochemische Reaktionen auf. Das bessere Verschleißverhalten der metastabilen gegenüber den binären Hartstoffen beim Pin-on-Disk-Modellversuch zeigt, daß an der Kontaktfläche zwischen Schicht und Gegenkörper bei den gewählten Testbedingungen keine kritischen Temperaturen auftreten, die zu starker Oxidation der Schichten führen.

Es besteht bei den beschriebenen Reibpaarungen kein Zusammenhang zwischen den gemessenen Reibungskoeffizienten und den Verschleißanteilen der Schichten und Kugeln. Dies wird auch für andere Verschleißschutzschichten bei Pin-on-Disk-Versuchen von Franklin et al. /187/ bestätigt.

Beim Zerspanen von Stahl Ck45 zeigen harte metastabile $Ti(B,C)$ - und $Ti(B,N)$ -Schichten keine Verbesserung der Standzeiten gegenüber TiN-Schichten. Für $Ti(B,N)$ -Schichten wurden ungünstige Warmhärtewerte oberhalb 600 °C gemessen, während $Ti(B,C)$ -Schichten auch bei Temperaturen bis 1000 °C gute Härtewerte zeigen. Zu beachten ist aber die geringe chemische Stabilität dieser metastabilen Materialien bei Temperaturen oberhalb 600 °C an Luft, bei der eine Entmischung und Oxidation der Schichten einsetzen kann. Dies erklärt die relativ schlechten Standzeiten beim Zerspanen von Stahl Ck45. Ein Zusammenhang zwischen der Mikrowarmhärte und dem Zerspanverhalten kann daher nur bedingt, unter Berücksichtigung der chemischen Stabilität der Schichten an Luft bei Temperaturen oberhalb 600 °C, gesehen werden.

Lediglich die Ti(B,C,N)-Schicht mit kfz. Gitterstruktur und extrem hoher Härte kann eine Verbesserung der Standzeit gegenüber TiN beim Zerspanen von Stahl Ck45 aufweisen. Möglicherweise wirken sich hier auch die niedrigen Reibungskoeffizienten um 0,3 (gegen 100Cr6) positiv auf das Verschleißverhalten aus.

Das Verschleißverhalten der Schichten bei den Pin-on-Disk-Tests und dem Zerspanen von Stahl Ck45 läßt sich nicht korrelieren. Beim Modellversuch werden nicht die kritischen Temperaturen des Zerspanprozesses erreicht, die das Verschleißverhalten der metastabilen Schichten stark beeinflussen.

Mehrlagige Schichten

Bei den mehrlagigen Schichten mit bis zu 7 Lagen (siehe Kap. 4.2.1) zeigen röntgenographische Untersuchungen, daß die einzelnen Lagen mit Dicken von 0,1 bis 2,5 μm gleiches Kristallitwachstum wie die entsprechenden einlagigen Materialien aufweisen: Aufgrund der geringen Lagenzahl kommt den Lagengrenzen mit Durchmischungsbreiten im nm-Bereich eine sehr untergeordnete Rolle in den Schichten zu.

Bei mehrlagigen Schichten werden die mechanischen Eigenschaften entscheidend durch die Beschaffenheit und Eigenschaften der einzelnen Lagen bestimmt. Bei Lagendicken im μm -Bereich kann beispielsweise eine einzige harte Lage die Gesamtschichthärte deutlich verbessern. Gegenüber einlagigen TiN- und Ti(B,N)-Schichten werden bei mehrlagigen Schichten aus metallischen Hartstoffen höhere kritische Lasten sowohl beim Scratchtest, als auch bei Hertzscher Pressung gemessen. Dies ist auf die Beeinflussung der Meßwerte durch die Härte zurückzuführen. Das gegenüber einlagigen TiN-Schichten verbesserte Verschleißverhalten von 7-lagigen TiN-Ti(B,N)-TiN-Schichten (siehe Tab. 28, 29) läßt sich sowohl auf die höhere Schichthärte, als auch auf den Oxidationsschutz der Ti(B,N)-Lagen durch die Einbettung zwischen TiN-Lagen zurückführen. Wie bei den einlagigen Schichten führt bei gleichen Verschleißmechanismen die höhere Schichthärte zu niedrigerem Verschleiß sowohl beim Pin-on-Disk-Versuch, als auch beim Zerspanen von Stahl Ck45.

Viellagenschichten

Bei Viellagenschichten mit Lagendicken von mindestens 50 nm (siehe Kap. 4.2.2) wachsen die Lagen metallischer Hartstoffe kristallin auf. Abhängigkeiten vom vorhergehenden Lagenmaterial in der Aufwachstextur, wie sie von Hilz /133/ bei TiC-TiB₂-Viellagenschichten aufgrund kohärenter Grenzflächen festgestellt wurden, konnten bei keiner der beschriebenen Materialpaarungen gemessen werden. Die Gründe hierfür sind in der unterschiedlichen Wahl der Herstellungsparameter und ungleicher Kristallitorientierungen in den jeweiligen Schichten zu sehen.

Aus früheren Messungen an TiN-TiB₂- sowie TiC-TiB₂-Viellagenschichten /70/ /133/ ist bekannt, daß die Gesamtdruckeigenstressungen mit steigender Lagenzahl abnehmen. Bei den Viellagenschichten mit dünnen Zwischenlagen ist zu vermuten, daß die Druckeigenstressungen stark abhängen von der Beschaffenheit der Grenzflächen. Der Anstieg der Gesamtdruckeigenstressungen in metallischen Hartstoffen mit wachsender Schichtdicke kann durch das Einbringen von Zwischenlagen amorpher Hartstoffe unterbunden werden, wobei die Zwischenlagen abhängig von den Durchmischungszonen und ihrer Beschaffenheit zusätzliche lokale Spannungen in die Schichten einbringen können.

Bei den Viellagenschichten mit Lagen metallischer und kovalenter Hartstoffe, vor allem aber bei den Schichten mit dünnen Zwischenlagen, sind die Spannungszustände an den Grenzflächen der Lagen von Interesse. Für die Untersuchung solcher Eigenstressungstiefenprofile in dünnen Schichten gibt es aber derzeit kein geeignetes Verfahren.

Auch bei 100-lagigen Schichten mit Lagen aus metallischen und kovalenten Hartstoffen werden die Eigenschaftsmessungen durch die hohen Schichthärten beeinflusst. Es zeigt sich ein Zusammenhang zwischen der Beschaffenheit der Grenzflächen und den mechanischen Eigenschaften der Schichten. Grenzflächen zwischen Lagenmaterialien mit unterschiedlichen Bindungsarten wie z.B. TiN-B₄C wirken sich negativ auf die Zähigkeit der Schichten aus. Bei Schichten mit Lagenmaterialien, die teilweise dieselben Elemente aufweisen (z.B. C-Atome in TiC-B₄C), werden größere kritische Lasten bei Hertzscher Pressung erreicht. Im Bereich der Grenzflächen sind wahrscheinlich Atome einer Sorte gegenüber unterschiedlichen Atomsorten eher in der Lage, starke Bindungen untereinander auszubilden und damit zu einer Festigung der Grenzflächen beizutragen.

Bei Pin-on-Disk-Versuchen zeigen Viellagenschichten aus gleich dick abgeschiedenen Lagen metallischer und kovalenter Hartstoffe keine Verbesserungen der Verschleiß-

eigenschaften gegenüber den einlagigen Komponenten. Die bei den Reibtests entstandenen Reibbahnen besitzen in der Regel eine Tiefe von weniger als 50 nm und durchdringen damit die oberste Lage nicht. Es bestehen aber Zusammenhänge zwischen den mechanischen Eigenschaften und dem Verschleißverhalten der Schichten. Schichten mit hoher Härte und kritischen Lasten bei Hertzscher Pressung besitzen geringere Verschleißvolumina sowohl gegen Al_2O_3 als auch gegen 100Cr6 . Bei sämtlichen Schichten wird gegen Al_2O_3 geringerer Verschleiß als gegen 100Cr6 beobachtet. Der Grund hierfür liegt in der geringeren chemischen Wechselwirkung des oxidischen Kugelmaterials mit der Schicht und der umgebenden Luft. Es besteht kein Zusammenhang zwischen den Reibungskoeffizienten und den volumetrischen Verschleißbeträgen der Reibpaarungen. Wie schon bei den einlagigen metastabilen Schichten wirkt sich die hohe Härte der Materialien verschleißmindernd aus. Dies bestätigt die Vermutung, daß der hauptsächliche Verschleiß in diesen Systemen durch mechanischen Abrieb, also abrasiv erfolgt. Tribochemische Reaktionen (z.B. Bildung von TiO_2) treten an diesen Schichten in einem sehr viel kleineren Rahmen auf.

Bei TiN-TiC-Viellagenschichten mit unterschiedlichen Lagenzahlen (siehe Kap. 4.2.3) konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen Lagenzahl und Aufbau der Schichten festgestellt werden. Röntgenographische und AES-Tiefenprofiluntersuchungen zeigen, daß an den Lagengrenzen der Materialien TiC und TiN Durchmischungszonen von 2-3 nm Dicke existieren. Bei 1000-lagigen TiC-TiN-Schichten ergibt sich somit ein Anteil von bis zu 60% der Ti(C,N)-Durchmischungszonen an der Gesamtschicht. Frühere Untersuchungen zeigen jedoch, daß der Grad der Durchmischung stark von den Sputterparametern (z.B. Targetleistung, Sputterdruck) abhängig ist /70/. Für die TiC-TiN 100-Lagenschicht mit 2 nm TiC-Lagendicke bedeutet diese Durchmischung, daß sich keine reinen TiC-Lagen in der Schicht ausbilden können, sondern daß zwischen den TiN-Lagen gradierte Übergänge $\text{TiN-Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})\text{-TiN}$ existieren.

Die Bedeutung des im Röntgendiffraktogramm 1000-lagiger TiC-TiN-Schichten gegenüber Viellagenschichten mit geringerer Lagenzahl zusätzlich auftretenden Peaks bleibt ungeklärt.

Für die Viellagenschichten mit dünnen Zwischenlagen aus kovalenten und heteropolaren Hartstoffen (siehe Kap. 4.2.4) ergaben sich nach den XRD-, TEM- und AES-Untersuchungen in Abhängigkeit der Lagenmaterialien sehr unterschiedliche Ergebnisse. Während B_4C -Lagen eine sehr geringe Durchmischung zeigen, besitzen AlN-Lagen mit

einer Dicke von 2 nm eine sehr hohe Durchmischung mit den umgebenden TiN- und TiC-Lagen (siehe Abb. 109) und bilden keine amorphen Zwischenlagen aus. Die Ausbildung einer Durchmischungszone hängt offensichtlich von den Gitterstrukturen der metallischen und (amorph abgeschiedenen) kovalenten Hartstoffe ab. So läßt sich AlN energetisch deutlich günstiger in das metallische Gitter durch Substitution von Ti durch Al-Atome integrieren, als das in einer Nahordnung vorliegende B₄C. Aufgrund der AES-Tiefenprofile läßt sich für BN eine ebenfalls hohe Durchmischung vermuten,

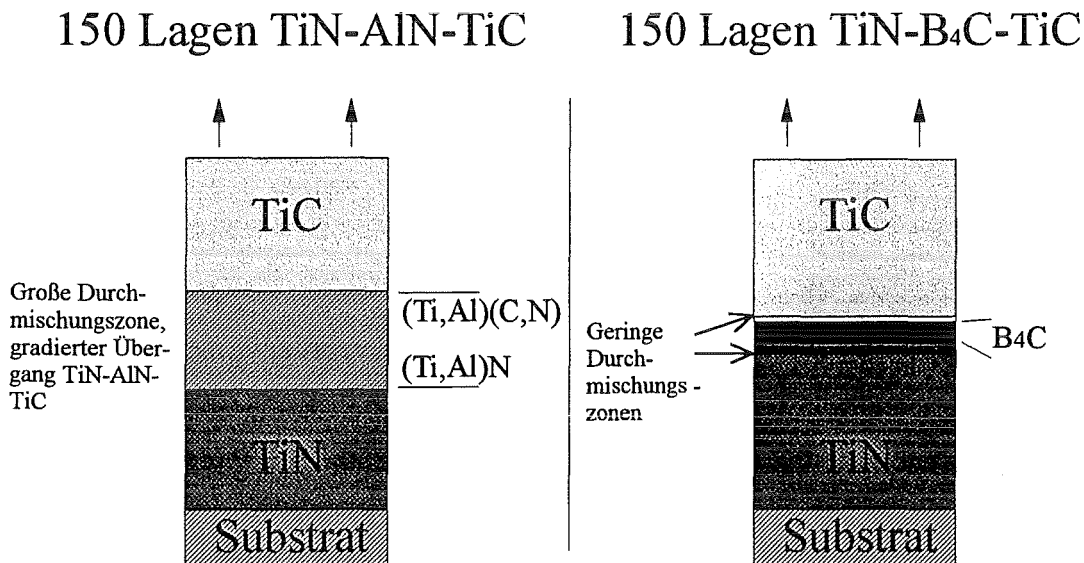


Abb. 109: Skizze des Aufbaus von TiN-TiC-Viellagenschichten mit B₄C 2 nm und AlN 2 nm dicken Zwischenlagen, TiN- und TiC-Lagendicke 50 nm

während SiC oder das heteropolare Al₂O₃ eine minimale Durchmischung mit den umgebenden TiN- und TiC-Lagen zeigen. Es ist davon auszugehen, daß diese Viellagenschichten sehr unterschiedliche Eigenspannungszustände in Abhängigkeit der Konstitution der inneren Grenzflächen besitzen.

Aufgrund der Ergebnisse können gezielt Zwischenlagen in eine Viellagenschicht integriert werden, die definierte gradierte Übergänge mit oder ohne Unterbrechung des Kristallitwachstums herbeiführen. Dies eröffnet weitgehende Möglichkeiten im Hinblick auf Eigenschaften und Anwendungsverhalten von Viellagenschichten.

Bei Viellagenschichten besteht eine Abhängigkeit der Härte von der Lagenzahl. Dabei erreichen TiN-TiC-Schichten mit 50 bis 500 Lagen höhere Härtewerte als die Einzellagenmaterialien. Der Hauptgrund für den Härteanstieg ist in dem mit der

Lagenzahl steigenden Korngrenzenanteil in den Schichten zu sehen. Bei einem Grenzflächenvolumen von über 50% bei den 1000-lagigen Schichten wird der Anteil der reinen TiN- und TiC-Lagen und damit der Anteil der von den Lagen verursachten Spannungen immer geringer, und es werden aufgrund fallender Gesamteigenspannungen geringere Härtewerte gemessen.

Durch den Einbau dünner harter Zwischenlagenmaterialien in Viellagenschichten können effektive Härtesteigerungen schon bei Lagendicken um 2 nm erreicht werden. Dieser Effekt läßt sich nicht allein mit der Dicke der in die Schichten eingebrachten Lagen erklären. Eine Tendenz zu vergleichsweise höheren Härtewerten ist aber bei den Schichten festzustellen, deren Zwischenlagenmaterialien nach AES-Untersuchungen relativ starke Durchmischungszonen im Bereich der Lagengrenzen besitzen. In diesen Schichten ist von nicht unterbrochenem Kristallitwachstum über alle Lagengrenzen auszugehen, wobei die Durchmischungszonen Bereiche starker Verspannungen bilden und somit die Spannungen in der Gesamtschicht verstärken können. Bei Zwischenlagen, die eine röntgenamorphe Zone ausbilden, führt das unterbrochene Kristallitwachstum zu einer Spannungsreduzierung in der Gesamtschicht und damit zu niedrigeren gemessenen Härtewerten.

Die untersuchten TiC-TiN-Viellagenschichten zeigen oberhalb 800 °C schlechtere Mikrowarmhärtewerte als die vergleichbaren einlagigen Materialien. Wahrscheinlich wirkt sich der hohe Grenzflächenanteil in den Viellagenschichten hier negativ auf die Schichthärte bei hohen Temperaturen aus. Bei Einbau dünner Zwischenlagen kovalenter Hartstoffe hingegen wird die Mikrowarmhärte deutlich verbessert. Dies erklärt sich dadurch, daß die kovalenten Hartstoffe in der Regel bessere Mikrowarmhärten als metallische Hartstoffe zeigen.

Bei TiC-TiN-Viellagenschichten besteht ein Zusammenhang zwischen der Lagenzahl und der kritischen Last beim Scratchtest. Bei hoher Lagenzahl bzw. hohem Grenzflächenanteil in der Schicht werden höhere kritische Lasten erzielt. Ebenso kann durch den Einbau von dünnen Zwischenlagen die kritische Last gegenüber Schichten ohne Zwischenlagen gesteigert werden. Damit wird das Modell der Rißableitung durch die hohe Zahl an Grenzflächen in Viellagenschichten bestätigt. Dabei zeigen Viellagenschichten mit Grenzflächen, die hohe Durchmischungszonen aufweisen, bessere kritische Lasten als Schichten mit gering durchmischten Grenzflächen. Auch bei den

Viellagenschichten ist ein starker Einfluß der Schichthärte auf die kritische Last beim Scratchtest zu beobachten.

TiC-TiN-Viellagenschichten zeigen kritische Lasten bei Hertzscher Pressung, die im Bereich der einlagigen Hartstoffmaterialien liegen. Es konnte kein Zusammenhang zwischen der Lagenzahl, noch zwischen dem Aufbau der Grenzflächen und der kritischen Last gefunden werden. Allerdings bewirkt eine hohe Schichthärte auch bei der Hertzschen Pressung höhere kritische Lasten.

Bei TiN-TiC-Viellagenschichten mit mindestens 50 Lagen werden sehr niedrige Reibungskoeffizienten gegen Al_2O_3 - und 100Cr6-Kugeln gemessen. Zu Beginn der Tests werden Reibungskoeffizienten um 0,7 gemessen und erst nach abrasivem Kugelabrieb und einsetzendem Schichtabrieb werden die im Vergleich zu entsprechenden Werten für TiN (0,89) und TiC (0,35) niedrigen Reibungskoeffizienten um 0,2 erreicht. An den Kugeln kommt es dabei durch tribochemische Reaktionen zur Ausbildung eines oxidischen Films, der auch abgeriebenes Schichtmaterial enthält. Dieser Film vermindert die Reibung und vor allem auch den verstärkten Abrieb der Reibflächen von Schicht und Kugel und ist verantwortlich für die geringen Verschleißbeträge der Schichten. Das Einlaufverhalten der Reibpaarungen ist direkt mit dem Kugelverschleiß korrelierbar. Ähnlich niedere Reibungskoeffizienten wurden auch von Habig /86/ an TiN- und TiC-Materialpaarungen bei Pin-on-Disk-Versuchen beobachtet. Dieser Effekt wird auch an den TiN-TiC-Viellagenschichten mit dünnen Zwischenlagen gemessen, wird aber von der Zusammensetzung der Gesamtschicht stark beeinflusst. Bei B_4C -Zwischenlagendicken von 9 nm steigt der Reibungskoeffizient gegen 100Cr6 stark an. Dickere Zwischenlagen führen zum Abrieb des oxidischen Films an der Kugel und damit zu erhöhter Reibung sowie höheren Verschleißbeträgen. Werden die Lagendicken von TiN und TiC ungleich variiert, stellt sich ebenfalls kein niedriger Reibungskoeffizient ein.

Schichten mit dünnen Zwischenlagen kovalenter Hartstoffe zeigen nur geringfügig höhere Verschleißbeträge gegen Al_2O_3 und 100Cr6 als reine TiN-TiC-Schichten. Die insgesamt relativ geringen Verschleißbeträge bei sehr unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Schichten bestätigen die untergeordnete Rolle von abrasivem Verschleiß gegenüber den tribochemischen Reaktionen, die unabhängig von der Beschaffenheit der Zwischenlagenmaterialien zur Ausbildung eines Films auf den Kugeln und zu den niedrigen Reibungskoeffizienten um 0,25 führen. Die geringsten Verschleißbeträge werden bei den Schichten mit Zwischenlagen hoher Durchmischung

erzielt. Damit lässt sich auch hier ein Zusammenhang zwischen Verschleißverhalten und Aufbau (Konstitution der inneren Grenzflächen) der Viellagenschichten feststellen.

Das Verhalten beim Zerspanen von Stahl Ck45 ergibt deutliche Standzeitverbesserungen von Viellagenschichten gegenüber einlagigen TiN-Schichten. Bei den 7-lagigen Schichten ist hauptsächlich die hohe Härte der die TiN-Lagen abstützenden Ti(B,N)-Lagen für das gute Zerspanverhalten verantwortlich, während bei den Schichten mit hoher Lagenzahl neben hoher Härte der Gesamtschicht die bessere Rißableitung an den vorhandenen inneren Grenzflächen maßgeblich ist.

Bei Schichten mit dünnen Zwischenlagen lassen sich im direkten Vergleich mit TiN-TiC-Schichten nochmals Standzeitverbesserungen erzielen. Als Hauptgründe sind der höhere Anteil der Grenzflächen, die höheren Härten, sowie die guten Hochtemperatureigenschaften der Lagen aus kovalenten Hartstoffen zu nennen. Durch das Einbringen dieser Materialien in Form von dünnen Lagen (1 nm - 9 nm) werden die bei einlagigen Schichten störenden Eigenspannungen dieser Lagen gering gehalten. Bei C- und Al₂O₃-haltigen Schichten führt die schlechte Haftung der Lagen auf den TiN-Lagen aufgrund von Eigenspannungen und ungünstiger Bindungsverhältnisse zwischen kovalenten bzw. heteropolaren und den metallischen Hartstoffen zu entsprechend schlechten Standzeiten, Bei Si₃N₄-haltigen Schichten ist vermutlich die Affinität zu Eisen für die schlechte Standzeit verantwortlich.

Während die Ergebnisse bei den Pin-on-Disk-Versuchen bedingt mit dem Aufbau der Schichten (Konstitution der Grenzflächen) korrelierbar sind, kann bei TiN-TiC-Viellagenschichten mit dünnen Zwischenlagen ein Zusammenhang zwischen Aufbau, mechanischen Eigenschaften und Anwendungsverhalten beim Zerspanen von Stahl Ck45 hergestellt werden. Schichten mit starken Durchmischungszonen zeigen überdurchschnittlich hohe Härtewerte und bessere Standzeiten (Standzeitkriterium war Bruch der Schneidkante der Wendschneidplatte, siehe Kap. 3.3) als Schichten mit geringen Durchmischungszonen an den Lagengrenzen.

6. Ausblick

Gegenüber den Schichten mit geringer Lagenzahl bieten Viellagenschichten mit hoher Lagenzahl ein großes Potential an Verbesserungen hinsichtlich den mechanischen Eigenschaften und dem Anwendungsverhalten. Hierbei sind neben dem neuartigen Konzept der Viellagenschichten mit dünnen Zwischenlagen kovalenter Hartstoffe auch neue Konzepte mit gradierten Lagenübergängen zu sehen.

Orientierende Untersuchungen von an Produktionsanlagen hergestellten Viellagenschichten zeigen, daß gerade auch unter Einbeziehung der an diesen Anlagen gegebenen Möglichkeiten (z.B. Heizung, Arc-Verfahren) noch ein hohes Entwicklungspotential für die beschriebenen Viellagenkonzepte zu erwarten ist.

Aufgrund der Erkenntnisse über die Beschaffenheit der Grenzflächen bei dünnen Zwischenlagen kovalenter Hartstoffe in TiN-TiC-Viellagenschichten existieren mehrere Zielrichtungen bei der Optimierung dieser Viellagensysteme. Zum einen können Viellagenschichten mit Zwischenlagen kovalenter Hartstoffe realisiert werden, deren Dicken gezielt über oder unter den bekannten Durchmischungsbreiten dieser Materialien liegen. Zum anderen stellt der Einbau einer höheren Zahl an unterschiedlichen Zwischenlagenmaterialien kovalenter und heteropolarer Hartstoffe mit Dicken im nm-Bereich einen vielversprechenden Weg dar.

Durch die Verwendung anderer Materialkombinationen (z.B. TiN-(Ti,Al)N) oder das Integrieren neuartiger Lagenmaterialien in TiN-TiC-Viellagenschichten wird es auch möglich sein, Schichten mit unterschiedlichen Zielanwendungen wie beispielsweise der Holz- oder Kunststoffbearbeitung zu produzieren.

Neben der Konzipierung neuartiger Viellagensysteme muß aber vor allem auch die Charakterisierung der mechanischen sowie der tribologischen Eigenschaften der Schichten sowie der Schicht-Substrat-Verbunde weiterentwickelt werden. Dabei sind die Untersuchung der Reißfähigkeit und der Spannungsverteilung in Viellagenschichten, aber auch tribologische Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen von großer Wichtigkeit. Ebenso nimmt die Problematik der technischen Realisierung dünner Zwischenlagen gerade auch in Hinblick auf die in Produktionsanlagen üblichen Mehrfachrotation der Substrate einen hohen Stellenwert ein.

7. Literatur

- /1/ H.Holleck
Designing Advanced Coatings For Wear Protection
Surf.Eng. 7(2)(1991)137-144
- /2/ H.Holleck
Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißfeste
Hartstoffschichten
Z.Werkstofftechnik 17(1986)334-341
- /3/ K.G.Günther, H.Freller, H.E.Hintermann, W.König, D.Kammermeier
Advanced Coatings by Vapour Phase Deposition
Annals of the CIRP 38(2)(1989)645-655
- /4/ H.Freller
Vapour-Phase Coating Processes for Hard Coatings
Vacuum 45(10/11)(1994)997-1000
- /5/ H.Holleck, M.Lahres, P.Woll
Multilayer Coatings-Influence of Fabrication Parameters on Constitution and
Properties
Surf.Coat.Techn. 41(1990)179-190
- /6/ H.Holleck, H.Schulz
Advanced Layer Materials
8th Ger.-Yugosl. Meet. Mater. Sci. Dev. "Ceram. Met." (1987)165-172
- /7/ O.Knotek, F.Löffler, G.Krämer
Multicomponent and Multilayer Physically Vapour Deposited Coatings for Cutting
Tools
Surf.Coat.Techn. 54/55(1992)241-248
- /8/ O.Knotek, F.Löffler, G.Krämer
Process and Advantage of Multicomponent and Multilayer PVD Coatings
Surf.Coat.Techn. 59(1993)14-20
- /9/ H.Holleck
Material Selection for Hard Coatings
J.Vac.Sci.Technol. A4(6)(1986)2661-2669
- /10/ K.Holmberg, A.Mathews
Coatings Tribology: A Concept, Critical Aspects and Future Directions
Thin Solid Films 253(1994)173-178
- /11/ H.Holleck, H.Schulz
Preparation and Behaviour of Wear-Resistant TiC/TiB₂, TiN/TiB₂ and TiC/TiN
Coatings with High Amounts of Phase Boundaries
Surf.Coat.Techn. 36(1988)707-714

- /12/ J.P.Chubb, J.Billingham, D.D.Hall, J.M.Walls
Comparison of Wear Behaviour of Single- and Multilayer Coated Carbide Cutting Tools
Metals Technol. 7(7)(1980)293-299
- /13/ W.Ensinger, R.Emmerich, B.Enders
Ion Beam Assisted Deposition of Thin Films and Coatings: Part III Deposition of Multilayers and Multicomponent Films, in: Surface Modification Technologies
Ed.: T.S.Sudarshan, J.F.Braza, The Minerals, Metals & Materials Soc., 1993
- /14/ S.Tokumaru, M.Hashimoto
High Resistivity AlO_x Thin Films Deposited By A Novel Two-Step Sputtering Process
Surf.Coat.Techn. 54/55(1992)303-307
- /15/ L.J.Maksymowicz, H.Jankowski, A.Z. Maksymowicz, R.Zuberek
Coupling Interaction And Surface Energy in FeBSi/Si And FeBDi/Pt Multilayered Structures
Thin Solid Films 191(1990)201-210
- /16/ P.Nath, J.-E.Sundgren, B.Andersson, H.T.G.Nilsson
Microhardness And Electrical Resistivity of Au/TiC Multilayer Structures Prepared By RF Sputtering
J.Phys.D:Appl.Phys. 12(1979)1597-1600
- /17/ U.Beck, G.Reiners, U.Kopacz, H.A.Jehn
Decorative Hard Coatings: Interdependence of Optical, Stoichiometric and Structural Properties
Surf.Coat.Techn. 60(1-3)(1993)389-395
- /18/ W.Schintlmeister, O.Pacher
Titankarbid und -nitrid für hochverschleißfeste und dekorative Schichten
Metall 7(1974)690-695
- /19/ G.Reiners, H.Hantsche, H.A.Jehn, U.Kopacz, A.Rack
Decorative Properties And Chemical Composition of Hard Coatings
Surf.Coat.Techn. 54/55(1992)273-278
- /20/ DIN 50323
Tribologie - Begriffe
Beuth Verlag Berlin 1988
- /21/ DIN 50320
Verschleiß - Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes
Beuth Verlag Berlin 1979
- /22/ K.-H.Zum Gahr
Microstructure and Wear of Materials
Trib. Series 10, Elsevier Publ., Amsterdam 1987

- /23/ K.-H.Zum Gahr
Verschleiß von Metallen, Keramiken und Polymeren im Vergleich
in: Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen,
Ed.: K.-H.Zum Gahr, DGM Informationsgesellschaft, Oberursel (1990) 77-94
- /24/ DIN 50281
Reibung in Lagerungen - Begriffe, Arten, Zustände, physikalische Größen
Beuth Verlag Berlin 1977
- /25/ S.Grainger
Funktionelle Beschichtungen in Konstruktion und Anwendung
Leuze Verlag Saulgau 1994
- /26/ K.-H.Zum Gahr
Tribologie: Reibung - Verschleiß - Schmierung
Naturwissenschaften 72(1985)260-267
- /27/ K.-H.Zum Gahr
Reibung und Verschleiß
Mechanismen - Prüftechnik - Werkstoffeigenschaften
DGM Informationsgesellschaft, Oberursel 1983
- /28/ DIN 50321
Verschleiß - Meßgrößen
Beuth Verlag Berlin 1979
- /29/ J.W.Patten, M.A.Bayne, D.D.Hays, R.W.Moss, E.D.McClanahan, J.W.Fairbanks
Sputter-Deposited Multilayered Ceramic/Metal Coatings
Thin Solid Films 64(1979)337-343
- /30/ T.N.Rhys-Jones
The Use Of Thermally Sprayed Coatings For Compressor And Turbine
Applications In Aero Engines
Surf.Coat.Techn. 42(1990)1-11
- /31/ H.Simon, M.Thoma
Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe
Hanser Verlag München 1989
- /32/ H.K.Pulker
Wear and Corrosion, and Fundamentals of CVD/PVD Coating
in: Wear And Corrosion Resistant Coatings By CVD And PVD
Ed.: H.K.Pulker, Verlag Horwood, Chichester England (1989)1-23
- /33/ L.Shizhi, Z.Cheng, X.Xiang, S.Yulong, Y.Hongshun, X.Yan, H.Wu
The Application of Hard Coatings Produced By Plasma-Assisted Chemical Vapour
Deposition
Surf.Coat.Techn. 43/44(1990)1007-1014
- /34/ H.Karner, J.Laimer, H.Störi, P.Rödhammer
Preparation of TiB_2 And TiB_xN_y Coatings By PACVD
Surf.Coat.Techn. 39/40(1989)293-300

- /35/ K.Liao, W.Wang
X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of c-BN Films Using RF Plasma CVD Thermally Assisted by a Tungsten Filament
phys.stat.sol. (a)144(1994)K73-K75
- /36/ T.Ikeda, Y.Kawate, Y.Hirai
Formation of cBN Films by Arc-Like Plasma Enhanced Ion Plating Method
J.Vac.Soc.Japan 31(1988)968-976
- /37/ T.Ikeda
Cubic Boron Nitride Films Synthesized by Low-Energy Ion-Beam-Enhanced Vapor Deposition
Appl.Phys.Letters 61(7)(1992)786-788
- /38/ T.Wada, N.Yamashita
Formation of cBN Films by Ion Beam Assisted Deposition
J.Vac.Sci.Technol. A10(1992)515-520
- /39/ J.Moon, T.Ito, J.S.Ma, A.Hiraki
Formation of TiN by Nitridation of Magnetron Sputtered Ti Films using Microwave Plasma CVD
L.Crystal Growth 115(1991)589-595
- /40/ S.Kumar, D.R.Chopra, G.C.Smith
Photoemission Study of Low Pressure Chemical Vapor Deposited And Reactively Sputtered Titanium Nitride In W/TiN/Si
J.Vac.Sci.Technol. B10(3)(1992)1218-1220
- /41/ I.N.Mihailescu, N.Chitica, V.S.Teodorescu, M.L.deGiorgi, G.Leggieri, A.Luches, M.Martino, A.Perrone, B.Dubreuil
Excimer Laser Reactive Ablation: An Efficient Approach for the Deposition of High Quality TiN Films
J.Vac.Sci.Techn. A11(5)(1993)2577-2582
- /42/ J.N.Eckstein, I.Bozovic, M.E. Klausmeier-Brown, G.F.Virshup, K.S.Ralls
Control of Composition and Microstructure in High-Temperature Superconductors at the Atomic Level by Molecular Beam Epitaxy
MRS Bulletin 8(1992)27-33
- /43/ E.Moll, R.Buhl, H.K.Pulker, E.Bergmann
Activated Reactive Ion Plating (ARIP)
Surf.Coat.Techn. 39/40(1989)475-486
- /44/ E.Bergmann, H.Kaufmann, R.Schmid, J.Vogel
Ion-Plated Titanium Carbonitride Films
Surf.Coat.Techn. 42(1990)237-251
- /45/ T.Ikeda, H.Satoh
Phase Formation And Characterization of Hard Coatings in the Ti-Al-N System Prepared by the Cathodic Arc Ion Plating Method
Thin Solid Films 195(1991)99-110

- /46/ S.Meassick, C.Chan, R.Allen
Thin Film Deposition Techniques Utilizing the Anodic Vacuum Arc
Surf.Coat.Techn. 54/55(1992)343-348
- /47/ O.Knotek, F.Löffler, G.Krämer
Substrate- and Interface-Related Influences on the Performance of Arc-Physical-
Vapour-Deposition-Coated Cemented Carbides in Interrupted-Cut Machining
Surf.Coat.Techn. 54/55(1992)476-481
- /48/ E.Ertürk, O.Knotek, W.Burgmer, H.-G.Prenzel, H.-J.Heuvel, H.G.Dederichs,
C.Stössel
Ti(C,N) Coatings Using the Arc Process
Surf.Coat.Techn. 46(1991)39-46
- /49/ E.Roman, J.L.de Segovia, A.Alberdi, J.Calvo, J.Laucirica
Influence on the Temperature of the High Speed Steel Substrate on the Interface
Composition and the Adhesion of TiN Hard Coating Deposited by Cathodic Arc
Vacuum 43(1992)685-687
- /50/ E.Ertürk, H.-J.Heuvel, H.G.Dederichs
Comparison of the Steered Arc and Random Arc Techniques
Surf.Coat.Techn. 39/40(1989)455-464
- /51/ J.Vyskocil, J.Musil
Arc Evaporation of Hard Coatings: Process and Film Properties
Surf.Coat.Techn. 43/44(1990)299-311
- /52/ R.A.Dugdale
in: Proceedings of the International Conference on Ion Plating and Applied
Techniques
CEP Consultants, Edinburgh (1977)177-186
- /53/ J.P.Coad, R.A.Dugdale
in: Proceedings of the International Conference on Ion Plating and Applied
Techniques
CEP Consultants, Edinburgh (1979)186-196
- /54/ J.H.Hsieh, R.F.Hochmann
Impurities in Ion Plated Chromium Films
Surf.Coat.Techn. 54/55(1992)315-319
- /55/ M.Yamamura, M.Kawasaki, M.Ugaji
Boron Carbide Film by Reactive Ion Plating
Proc. of the Symp. on Ion Sources and Assisted Techn., Tokyo (1981)407-410
- /56/ S.Kadlec, J.Musil, W.-D.Münz, G.Hakanson, J.-E.Sundgren
Reactive Deposition of TiN Films Using an Unbalanced Magnetron
Surf.Coat.Techn. 39/40(1989)487-497

- /57/ M.Bonelli, L.A.Guzman, A.Miotello, L.Calliari, M.Elena, P.M.Ossi
Structure and Optical Properties of TiN Films Prepared by DC Sputtering and Ion Beam Assisted Deposition
Vacuum 43(1992)459-462
- /58/ J.P.Riviere, Ph.Guesdon, J.Delafond, M.F.Denanot, G.Farges, D.Degout
Modification of Properties of TiB₂ Coatings by Ion Beam Mixing During Deposition
Surf.Coat.Techn. 45(1991)83-88
- /59/ J.Musil, S.Kadlec, J.Vyskocil, V.Poulek
Reactive Deposition of Hard Coatings
Surf.Coat.Techn. 39/40(1989)301-314
- /60/ J.-E.Sundgren
Ion-Assisted Film Growth: Modification of Structure and Chemistry
Vacuum 41(4-6)(1990)1347-1349
- /61/ K.-H.Bäther, A.Mucha
Oberflächenmodifizierung mit Ionenstrahlen
Ing.-Werkstoffe 5(5-6)(1993)74-77
- /62/ M.Stüber
persönliche Mitteilung
- /63/ W.-D.Münz, T.Hurkmans, G.Keiren, T.Trinh
Comparison of TiAlN Coatings Grown by Unbalanced Magnetron and Arc Bond Sputtering Techniques
J.Vac.Sci.Technol. A11(5)(1993)2583-2589
- /64/ H.Freller, H.-P.Lorenz, P.Schack
Deposition of Ternary Hard Compounds With a Graded Composition by the Use of a Hybrid Source Ion-Plating Technique
Surf.Coat.Techn. 54/55(1992)148-153
- /65/ D.P.Monaghan, D.G.Teer, R.D.Arnell, I.Efeoglu, W.Ahmed
Ion-Assisted CVD of Graded Diamond Like Carbon (DLC) Based Coatings
J.de Phys. 3(C3)(1993)579-587
- /66/ H.Holleck
Neue Entwicklungen bei PVD-Hartstoffbeschichtungen
Metall 43(7)(1989)614-624
- /67/ Gmelin - Handbuch der anorganischen Chemie
41(1981)357-368
- /68/ J.-E.Sundgren, B.-O.Johansson, S.-E.Karlsson, H.T.G.Hentzell
Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide II: Morphology and Structure
Thin Solid Films 105(1983)367-384

- /69/ G.Hakansson, J.-E.Sundgren, D.McIntyre, J.E.Greene, W.-D.Münz
Microstructure and Physical Properties of Polycrystalline Metastable $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$
Alloys Grown by D.C.Magnetron Sputter Deposition
Thin Solid Films 153(1987)55-65
- /70/ H.Schulz
Herstellung und Verhalten von gesputterten Verschleißschutzschichten mit hoher
Zahl an Phasengrenzen
Dissertation Universität Karlsruhe 1987
- /71/ J.R.Shappirio, J.J.Finnegan
Synthesis and Properties of Some Refractory Transition Metal Diboride Thin Films
Thin Solid Films 107(1)(1983)81-87
- /72/ H.O.Blom, T.Larsson, S.Berg, M.Oestling
Reactively Sputtered Titanium Boride Thin Films
J.Vac.Sci.Technol. A7(2)(1989)162-165
- /73/ J.Elders, P.A.Quist, B.Rooswijk, J.D.W.van Voorst, J.van Nieuwkoop
 CO_2 -Laser-Induced Chemical Vapour Deposition of TiB_2
Surf.Coat.Techn. 45(1991)105-113
- /74/ T.Shikama, Y.Sakai, M.Fukutomi, M.Okada
Deposition of TiB_2 Films by a Co-Sputtering Method
Thin Solid Films 156(1988)287-293
- /75/ J.P.Riviere, Ph.Guesdon, G.Farges, D.Degout
Microhardness and Adhesion of TiB_2 Coatings Produced by Dynamic Ion Mixing
Surf.Coat.Techn. 42(1990)81-90
- /76/ O.Knotek, M.Atzor, A.Barimani, F.Jungblut
Development of Low Temperature Ternary Coatings for High Wear Resistance
Surf.Coat.Techn. 42(1990)21-28
- /77/ O.Knotek, M.Atzor, F.Jungblut, H.-G.Prenzel
Wear Resistance of Arc-Evaporated and Magnetron-Sputtered Coatings on
Cemented Carbides
Surf.Coat.Techn. 39/40(1989)445-453
- /78/ M.Lahres
Mehrphasige TiC/TiB_2 -Hartstoffschichten
Herstellung, Konstitution, Eigenschaften und Anwendungsverhalten
Dissertation Universität Karlsruhe 1991
- /79/ M.I.Aivazov, T.A.Stenashkina
Synthesis of Complex Carbide Phases in the Systems Ti-B-C and Ti-Si-C by
Crystallization From the Gas Phase
Neorgan.Mat. 11(7)(1975)1223-1226

- /80/ B.A.Movchan, A.V.Demchishin, G.F.Badilenko, R.F.Bunshah, C.Saus, C.Deshpandey, H.J.Doerr
Structure-Property Relationships in Microlaminate TiC/TiB₂ Condensates
Thin Solid Films 97(1982)215-219
- /81/ K.Bartsch, A.Leonhardt, E.Wolf, M.Schönherr
Preparation, Composition and Some Properties of Codeposited TiB₂-TiC_x-Coatings
J.of Mat.Sc. 26(1991)4318-4322
- /82/ C.Mitterer, M.Rauter, P.Rödhammer
Sputter Deposition of Ultrahard Coatings Within the System Ti-B-C-N
Proc.of the 12th Int.Plansee Seminar Reutte 1989, 411-425
- /83/ J.-E.Sundgren
Structure and Properties of TiN Coatings
Thin Solid Films 128(1985)21-44
- /84/ D.Maheo, J.-M.Poitevin
Microstructure and Electrical Resistivity of TiN Films Deposited on Heated and Negatively Biased Silicon Substrates
Thin Solid Films 237(1994)78-86
- /85/ J.-E.Sundgren, B.E.Jacobson, M.K.Hibbs
Microstructure of Nitride and Carbide Coatings Prepared by Physical Vapor Deposition Methods
Z.Metallkunde 75(1984)855-861
- /86/ K.-H.Habig
Friction and Wear of Sliding Couples Coated with TiC, TiN or TiB₂
Surf.Coat.Techn. 42(1990)133-147
- /87/ B.Matthes, E.Broszeit, K.H.Kloos
Wear Behaviour of R.F.-Sputtered TiN, TiB₂ and Ti(B,N) Coatings on Metal Forming Tools in a Model Wear Test
Surf.Coat.Techn. 43/44(1990)721-731
- /88/ L.Vandenbulcke, G.Vuillard
Composition and Structural Changes of Boron Carbides by Chemical Vapour Deposition Under Various Conditions of Temperature and Supersaturation
J.Less-Common Metals 82(1981)49-56
- /89/ J.Rey, G.Male, P.Kapsa, J.L.Loubet
Boron Carbide Coatings. Correlation Between Mechanical Properties and LPCVD Parameters Values
Proc. of the 7th Europ.Conf. on CVD, Perpignan C5(1989)311-321
- /90/ U.Jansson, J.-O.Carlsson, B.Stridh
Initial Stages of Growth During Boron Carbide Chemical Vapor Deposition
J.Vac.Sci.Technol. A(5)(1987)2823-2828

- /91/ M.Olsson, B.Stridh, U.Jansson, J.O.Carlsson, S.Söderberg
Chemical Vapour Deposition of Boron Carbides on Uncoated and TiC-Coated
Cemented Carbide Substrates
Surf.Coat.Techn. 42(1990)187-201
- /92/ K.Niihara, A.Nakahira, T.Hirai
The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide
J.Amer.Ceram.Soc. 67(1984)C13-C14
- /93/ R.Morrell
Ceramics in Modern Engineering
Amer.Inst. of Physics 1984
- /94/ W.D.Choyke, G.Pensl
Siliziumkarbid-Halbleiter für die neunziger Jahre
Phys.Bl. 47(3)(1991)212-214
- /95/ R.Brütsch
Chemical Vapour Deposition of Silicon Carbide and Its Applications
Thin Solid Films 126(1985)313-318
- /96/ J.J.Stiglich, D.G.Bhat
Friction and Erosive Wear of Controlled Nucleation Thermochemically Deposited
W-C Alloys and SiC and Chemically Vapor Deposited Si₃N₄
Thin Solid Films 72(1980)503-509
- /97/ W.Schintlmeister, W.Wallgram, K.Gigl
Herstellung von CVD-SiC-Schichten bei mittleren Beschichtungstemperaturen
High Temp.-High Press. 18(2)(1986)211-222
- /98/ H.Yoshihara, H.Mori, M.Kiuchi
SiC Synthesis by a Plasma Deposition Process
Thin Solid Films 76(1981)1-10
- /99/ I.Golecki, F.Reidinger, J.Marti
Single-Crystalline, Epitaxial Cubic SiC Films Grown on (100) Si at 750°C by
Chemical Vapor Deposition
Appl.Phys.Letters 60(14)(1992)1703-1705
- /100/ K.Wasa, T.Nagai, S.Hayakawa
Structure and Mechanical Properties of R.F.Sputtered SiC Films
Thin Solid Films 31(1976)235-241
- /101/ J.B.Kortright, D.L.Windt
Amorphous Silicon Carbide Coatings For Extreme Ultraviolet Optics
Appl.Opt. 27(14)(1988)2841-2846
- /102/ Y.Hirohata, M.Kobayashi, S.Maeda, K.Nakamura, M.Mohri, K.Watanabe,
T.Yamashina
SiC Coatings for First-Wall Candidate Materials by R.F.Sputtering
Thin Solid Films 63(1979)237-242

- /103/ O.Knotek, F.Löffler, L.Wolkers
Amorphous SiC PVD Coatings
Diamond a. Rel. Mater. 2(1993)528-530
- /104/ S.Kaneko, M.Tanaka, K.Masu, K.Tsubouchi, N.Mikoshiha
Epitaxial Growth of AlN Film by Low-Pressure MOCVD in Gas-Beam-Flow
Reactor
J.of Crystal Growth 115(1991)643-647
- /105/ C.Kunisch
Doktorarbeit in Vorbereitung
Universität Karlsruhe 1995
- /106/ M.A.Khan, J.N.Kuznia, R.A.Skogman, D.T.Olson, M.MacMillan, W.J.Choyke
Low Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition of AlN Over Sapphire
Substrates
Appl.Phys.Letters 61(21)(1992)2538-2541
- /107/ E.Rille, R.Zarwasch, H.K.Pulker
Properties of Reactively D.c.-Magnetron-Sputtered AlN Thin Films
Thin Solid Films 228(1993)215-217
- /108/ E.J.Bienk, H.Jensen, G.N.Pedersen, G.Sorensen
Effect of Reactive Gas Mass Flow on the Composition and Structure of AlN Films
Deposited by Reactive Sputtering
Thin Solid Films 230(1993)121-127
- /109/ L.Xianghuai, Y.Yuehui, Z.Zhihong, H.Wei, Z.Shichang, J.Zuqing, C.Ming,
X.Shoulian, S.Taniguchi, T.Shibata, K.Nakamura
Properties and Structure of Silicon Nitride Films Synthesized by Ion-Beam-
Enhanced Deposition
Surf.Coat.Technol. 46(1991)227-232
- /110/ M.Mieno, T.Yoshida
Preparation of Cubic Boron Nitride Films by Radio Frequency Bias Sputtering
Surf.Coat.Techn. 52(1992)87-92
- /111/ D.J.Kester, R.Messier
Phase Control of Cubic Boron Nitride Thin Films
J.Appl.Phys. 72(2)(1992)504-513
- /112/ A.K.Ballal, L.Salamanca-Riba, C.A.Taylor, G.L.Doll
Structural Characterization of Preferentially Oriented Cubic BN Films Grown on
Si (001) Substrates
Thin Solid Films 224(1993)46-51
- /113/ T.Ikeda, Y.Kawate, Y.Hirai
Formation of cBN Films by Arc-Like Plasma-Enhanced Ion Plating Method
Kobelco Technology Rev. 6(1989)1-4

- /114/ J.P.Riviere, Y.Pacaud, M.Cahoreau
Spectroscopic Studies of BN Films Deposited by Dynamic Ion Mixing
Thin Solid Films 227(1993)44-53
- /115/ M.Okamoto, Y.Utsumi, Y.Osaka
Formation of Cubic Boron Nitride Films on Diamond by Plasma CVD Technique
Jap.J.Appl.Physics 29(6)(1990)1004-1006
- /116/ J.Smeets, V.Van Den Bergh, J.Meneve, E.Dekempeneer, L.De Wilde
Deposition of Wear-Resistant BN Coatings by R.F. Plasma-Assisted Chemical
Vapour Deposition
Thin Solid Films 228(1993)272-275
- /117/ S.Nishiyama, N.Kuratani, A.Ebe, K.Ogata
The Synthesis and Properties of BN Films Prepared by Ion Irradiation and Vapor
Deposition
Nuclear Instr.Methods in Phys.Res. B80/81(1993)1485-1488
- /118/ B.Blainpain, J.P.Celis, J.R.Roos, J.Ebberink, J.Smeets
A Comparative Study of the Fretting Wear of Hard Carbon Coatings
Thin Solid Films 223(1993)65-71
- /119/ B.Rother
Calculations on Ion-Assisted deposition Techniques Examined in Relation to the
Deposition of Diamond-Like Carbon Coatings
Surf.Coat.Techn. 46(1991)361-369
- /120/ J.-P.Hirvonen, J.Koskinen, R.Lappalainen, A.Anttila, M.Trkula
Direct, Mass-Analyzed Ion-Beam and Arc-Discharge Deposition of Diamondlike
Films
J.Electr.Mat. 20(2)(1991)127-132
- /121/ K.-R.Lee, Y.-J.Baik, K.Y.Eun
Dependence of Residual Stress of Diamond-Like Carbon Films on Precursor
Gases and Process Parameters of RF PACVD
Vorabdruck
- /122/ C.B.Collins, F.Davanloo, D.R.Jander, T.J.Lee, J.H.You, H.Park, J.C.Pivin,
K.Glejbol, A.R.Thölen
Microstructural Analyses of Amorphous Diamond, i-C, and Amorphous Carbon
J.Appl.Phys. 72(1)(1992)239-245
- /123/ Gmelin - Handbuch der anorganischen Chemie
2(1981)155-179
- /124/ O.O.Ajayi, A.Erdemir, R.H.Lee, F.A.Nichols
Sliding Wear of Silicon Carbide-Titanium Boride Ceramic-Matrix Composite
J.Am.Ceram.Soc. 76(2)(1993)511-517
- /125/ L.Duclaux, B.Nysten, J.-P.Issi, A.W.Moore
Structure and Low-Temperature Thermal Conductivity of Pyrolytic Boron Nitride
Phys.Rev.B 46(6)(1992)3362-3367

- /126/ H.A.Wriedt
The Al-O (Aluminum-Oxygen) System
Bulletin of Alloy Phase Diagrams 6(6)(1985)548-553
- /127/ O.Knotek, T.Leyendecker
On Wear and Corrosion Resistant Al₂O₃ Base Coatings by PVD Process
in: High Tech Ceramics, Ed.: P. Vincenzini, Amsterdam, (1987)2639-2647
- /128/ H.Holleck
Metastable Coatings-Prediction of Composition and Structure
Surf.Coat.Techn. 36(1988)151-159
- /129/ R.Fella, H.Holleck
Preparation and Properties of Metastable TiC/SiC PVD-Coatings for Wear
Protection
Mat.Sci.Eng. A140(1991)676-681
- /130/ R.Fella
Herstellung, Aufbau, Eigenschaften und Anwendungsverhalten von metastabilen
Schichten aus dem System Ti-Si-C-N
Dissertation Universität Karlsruhe 1992
- /131/ J.-E.Sundgren
Growth of Artificial Structures, Superlattices and Metastable Phases by PVD
Techniques
Vacuum 43(1/2)(1992)49
- /132/ R.Fella, H.Holleck, H.Schulz
Preparation and Properties of WC-TiC-TiN Gradient Coatings
Surf.Coat.Techn. 36(1988)257-264
- /133/ G.Hilz
Zum Einfluß innerer Grenzflächen auf Aufbau und Eigenschaften mehrphasiger
Hartstoffschichten
Dissertation Universität Karlsruhe 1992
- /134/ L.Hultman, S.Benhenda, G.Radnoczi, J.-E.Sundgren, J.E.Greene, I.Petrov
Interfacial Reactions in Single-Crystal-TiN(100)/Al/Polycrystalline-TiN Multilayer
Thin Films
Thin Solid Films 215(1992)152-161
- /135/ N.A.Kiselev, O.I.Lebedev, A.A.Orlikovsky, A.E.Sedelnikov, K.A.Valiev,
A.G.Vasiliev, A.L.Vasiliev
Investigation of Thermal Stability of Multilayered Si/TiSi₂-Al and Si/TiSi₂(TiN)-
W-Al Systems
Vacuum 44(19)(1993)1015-1023
- /136/ W.A.Bryant, F.B.Battaglia, B.K.Downey, K.E.Undercoffer
The Metalcutting Performance of Multi-Layer Coated Tool Inserts
Conf. 12th International Plansee Seminar '89, Reutte, Österreich, (1989)187-210

- /137/ J.Walkowicz, J.Smolik, K.Miernik, J.Bujak
Comparative Investigation of the Wear Behaviour of TiN Monolayer Coatings,
Ti(C,N) Multicomponent Coatings and TiC/Ti(C,N)/TiN Multilayer Coatings
Deposited by the Vacuum Arc Method
Thin Films, Proc. Jt. 4th Int. Symp. Trends New Appl. Thin Films
11th Conf. High Vac., Interfaces Thin Films (1993)587-590
- /138/ I.Konyashin, E.Leonov, A.Anikeev
The Multilayer Wear-Resistant Coatings for Hardmetals Produced by Combination
of CVD and PVD Processes
Conf. Surface Engineering, Bremen, (1993)473-478
- /139/ G.Giunta, M.Fiorini, V.Vittori, G.Marchesano
Investigation of Interfaces of Chemically Vapour Deposited SiC, SiC-Ti(N,C)
Multilayer Coatings on WC-Co Based Cermets
Surf.Coat.Techn. 49(1991)174-180
- /140/ R.Hübler, A.Schröer, W.Ensinger, G.K.Wolf, W.H.Schreiner, I.J.R.Baumvol
Plasma and Ion-Beam-Assisted Deposition of Multilayers for Tribological and
Corrosion Protection
Surf.Coat.Techn. 60(1993)561-565
- /141/ S.M.Kerber
Multi-Layer Wear Resistant Coatings
US Patent Nr. RE.34173, 1993
- /142/ J.W.Patten, M.A.Bayne, D.D.Hays, R.W.Moss, E.D.McClanahan, J.W.Fairbanks
Sputter-Deposited Multilayered Ceramic/Metal Coatings
Thin Solid Films 64(1979)337-343
- /143/ K.Bartsch, A.Leonhardt, E.Wolf
Deposition of Multilayer Hard Coatings Using Kinetically Controlled Chemical
Vapour Deposition Processes
Surf.Coat.Techn. 54/55(1992)193-197
- /144/ A.A.Minevich
Wear of Cemented Carbide Cutting Inserts With Multilayer Ti-Based PVD
Coatings
Surf.Coat.Techn. 53(1992)161-170
- /145/ D.M.Makowiecki, A.F.Jankowski, M.A.McKernan, R.J.Foreman
Magnetron Sputtered Boron Films and Ti/B Multilayer Structures
J.Vac.Sci.Techn. A8(6)(1990)3910-3913
- /146/ L.E.Carpenter
Single and Multilayer Coatings Containing Aluminum Nitride
US Patent Nr. 5183684, 1993
- /147/ A.Leonhardt, M.Seidler, E.Wolf, M.Schönherr, A.Zetsche, H.Mai
Verschleißfester Überzug und Verfahren zu seiner Herstellung
Deutsches Patent Nr. DD288628, 1983

- /148/ J.A.Thornton
High Rate Thick Film Growth
Ann.Rev.Mater.Sci. 7(1977)239-260
- /149/ J.A.Thornton
The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings
J.Vac.Sci.Techn. A4(6)(1986)3059-3065
- /150/ A.J.Perry, M.Jagner, W.D.Sproul, P.J.Rudnik
Residual Stress and Strain Distribution Anomalies in TiN Films Deposited by
Physical Vapor Deposition
Surf.Coat.Techn. 42(1990)49-68
- /151/ O.Knotek, R.Elsing, G.Krämer, F.Jungblut
On the Origin of Compressive Stress in PVD Coatings - An Explicative Model
Surf.Coat.Techn. 46(1991)265-274
- /152/ A.Pan, J.E.Greene
Residual Compressive Stress in Sputter-Deposited TiC Films on Steel Substrates
Thin Solid Films 78(1981)25-34
- /153/ M.Andritschky, F.Guimaraes, V.Teixeira
Energy Deposition and Substrate Heating During Magnetron Sputtering
Vacuum 44(8)(1993)809-813
- /154/ B.A.Movchan, A.V.Demchishin
Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel,
Titanium, Aluminium Oxide and Zirconium Dioxide
Fiz.Metal.Metalloved 28(1969)653-660
- /155/ W.Bosch
Über den Zusammenhang zwischen Wachstumsbedingungen und Eigenschaften
verschleißbeständiger, kathodenzerstäubter Titanhartstoffe auf Sinterhartmetallen
Dissertation RWTH Aachen, 1985
- /156/ B.E.Jacobsson, R.F.Bunshah, R.Nimmagadda
Transmission Electron Microscopy Studies of TiC and VC-TiC Deposits Prepared
by Activated Reactive Evaporation
Thin Solid Films 54(1978)107-109
- /157/ J.Stanislav, J.Sikac, M.Cernak
Properties of Magnetron Deposited Polycrystalline TiN Layers
Thin Solid Films 191(1990)255-273
- /158/ D.S.Rickerby, P.J.Burnett
Correlation of Process and System Parameters with Structure and Properties of
Physically Vapour Deposited Hard Coatings
Thin Solid Films 157(1988)195-222

- /159/ J.E.Sundgren, B.O.Johannsson, H.T.G.Hentzell, S.E.Karlsson
Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide
III:Influence of Substrate Bias on Composition and Structure
Thin Solid Films 105(1983)385-393
- /160/ H.Jehn, S.Hoffmann, W.D.Münz
(Ti,Al)N-Schichten - Ein Beispiel für „ternäre“ Nitrid Hartstoffschichten
Metall 42(7)(1988)658-670
- /161/ B.F.Coll, R.Fontana, A.Gates, P.Sathrum
(Ti,Al)N Advanced Films Prepared by Arc-Process
Mat.Sci.Eng. A140(1991)816-824
- /162/ S.M.Rossnagel, I.Yang, J.J.Cuomo
Compositional Changes During Magnetron Sputtering of Alloys
Thin Solid Films 199(1991)59-69
- /163/ S.J.Bull
Correlation of Microstructure and Properties of Hard Coatings
Vacuum 43(5-7)(1992)387-391
- /164/ D.S.Rickerby, S.J.Bull
Engineering With Surface Coatings: The Role of Coating Microstructure
Surf.Coat. Techn. 39/40(1989)315-328
- /165/ S.O.Hyatt, B.S.Chao, H.Yamauchi
Effect of an Increase In the Nitrogen Content of the Working Gas On the
Microstructure of Reactive Sputtered TiN Thin Films
J.Mater.Sci.Electr. 3(1992)41-47
- /166/ W.D.Sproul, P.J.Rudnik, M.E.Graham
The Effect of N₂ Partial Pressure, Deposition Rate and Substrate Bias Potential on
the Hardness and Texture of Reactively Sputtered TiN Coatings
Surf.Coat. Techn. 39/40(1989)355-363
- /167/ R.Jenkins, J.L.de Vries
Worked Examples in X-Ray Analysis
Philips Technical Library 1978
- /168/ J.I.Langford, A.J.C.Wilson
Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of
crystallite size
J.Appl.Cryst. 11(1978)102-113
- /169/ H.Hantsche
Zum Einsatz von Oberflächenanalyseverfahren zur Untersuchung von tribologisch
beanspruchten Werkstoffoberflächen
in: Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen
DGM Informationsgesellschaft Oberursel (1990)15-28

- /170/ S.Hofmann
Surface, Interface And Thin Film Analysis Using Auger Electron Spectroscopy
Int. Symposium „Reinstoffe in Wissenschaft und Technik“, Dresden 6.-10.5.1985
S.149-169
- /171/ W.Pamler
Application of Auger Electron Depth Profile Analysis to Thin Film Interdiffusion
Studies
Appl.Phys. A42(1987)219-226
- /172/ Gerling Institut f. Schadenforschung und Schadenverhütung GmbH
Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von Metallschäden
Gerling, Köln 1974
- /173/ C.S.Baxter, W.M.Stobbs
TEM Methods For The Characterisation of Fine Metal Multilayers
Ultramicroscopy 16(1985)213-226
- /174/ G.Block, D.Hirschfeld, I.-M.Lichtenauer, A.Pohl
Untersuchungen an VPS- und PVD-Schichten
Ing.-Werkstoffe 5(1993)78-79
- /175/ U.Helmersson, J.E.Sundgren
Cross-Section Preparation for the TEM of Film-Substrate Combinations with a
Large Difference in Sputtering Yields
J.Electr.Microsc.Techn. 4(1986)361-369
- /176/ S.B.Newcomb, W.M.Stobbs
A Transmission Electron Microscopy Study of the White-Etching Layer of a Rail-
Head
Mater.Sci.Eng. 66(1984)195-204
- /177/ S.Steeb
Physikalische Analytik
Expert Verlag, Ehningen 1988
- /178/ L.I.Johansson, A.L.Hagström, B.E.Jacobson, S.B.M.Hagström
ESCA Studies of Core Level Shifts And Valence Band Structure In
Nonstoichiometric Single Crystals of Titanium Carbide
J.Electr.Spectr.Rel.Phen. 10(1977)259-271
- /179/ M.Cardona, L.Ley
Photoemission in Solids I, Ed.: M.Cardona, L.Ley
Springer-Verlag Berlin (1978)60-80
- /180/ L.Ramqvist, K.Hamrin, G.Johansson, A.Fahlman, C.Nordling
Charge Transfer in Transition Metal Carbides and Related Compounds Studied by
ESCA
J.Phys.Chem.Solids 30(1969)1835-1847

- /181/ J.Halbritter, H.Leiste, H.J.Mathes, P.Walk
ARXPS - Studies of Nucleation and Make-Up of Sputtered TiN-Layers
Fresenius J.Anal.Chem. 341(1991)320-324
- /182/ R.Bertoncello, A.Casagrande, M.Casarin, A.Glisenti, E.Lanzoni, L.Mirengi,
E.Tondello
TiN, TiC and Ti(C,N) Film Characterization and its Relationship to Tribological
Behaviour
Surf.Interface Anal. 18(1992)525-531
- /183/ Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy
A Reference Book of Standard Data for Use in X-Ray Photoelectron
Spectroscopy
Ed.: G.E.Muilenberg, Perkin-Elmer Corp., Minnesota (1978)38-39
- /184/ V.Schier, H.-J.Michel, J.Halbritter
ARXPS-Analysis of Sputtered TiC, SiC and Ti_{0,5}Si_{0,5}C Layers
Fresenius J.Anal.Chem. 346(1993)227-232
- /185/ H.Künzli, P.Gantenbein, R.Steiner, P.Oelhafen
Deposition and Characterization of Thin Boron-Carbide Coatings
Fresenius J.Anal.Chem. 346(1993)41-44
- /186/ W.Gissler, T.Friesen, J.Haupt, D.G.Rickerby
Ti-B-N and Hf-B-N Coatings Prepared From Multilayers and by Co-Sputtering
Surf. Eng. 126(1993)320-328
- /187/ S.E.Franklin, J.Beuger
A Comparison of the Tribological Behaviour of Several Wear-Resistant Coatings
Surf.Coat.Techn. 54/55(1992)459-465
- /188/ R.Zehringer, H.Künzli, P.Oelhafen, C.Hollenstein
Oxidation Behaviour of Boron Carbide
J.Nuclear Materials 176/177(1990)370-374
- /189/ P.C.Jindal, D.T.Quinto, G.J.Wolfe
Adhesion Measurements of Chemically Vapor Deposited and Physically Vapor
Deposited Hard Coatings on WC-Co Substrates
Thin Solid Films 154(19987)361-375
- /190/ G.Will, A.Kirfel
Electron Density Distribution Studies on Cubic BN, TiB₂ and Boron Carbide
B₁₃C₂
in: Boron-Rich Solids, Ed.: D.Emin et al., Albuquerque, (1985)87-96
- /191/ O.Knotek, R.Breidenbach, F.Jungblut, F.Löffler
Superhard Ti-B-C-N Coatings
Surf.Coat.Techn. 43/44(1990)107-115

- /192/ D.T.Quinto, G.J.Wolfe, P.C.Jindal
High Temperature Microhardness of Hard Coatings Produced by Physical and
Chemical Vapor Deposition
Thin Solid Films 153(1987)19-36
- /193/ J.C.Knight, T.F.Page, I.M.Hutchings
Surface Deformation Behaviour of TiC and TiN Coated Steels: 1 Indentation
Response
Surf.Eng. 5(3)(1989)213-225
- /194/ J.Valli
A Review of Adhesion Test Methods for Thin Hard Coatings
J.Vac.Sci.Technol. A4(6)(1986)3007-3014