

5.3 Untersuchungen an Ti/B/C- bzw. Ti/B/C/N-Schichten

Zur Untersuchung und Charakterisierung der Eigenschaften der „TiBC-Schichten“ wurden die Methoden der Mikroskopie, UV-VIS-Spektroskopie, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), Raman-Spektroskopie, Profilometrie, Röntgenbeugung (XRD) und Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) eingesetzt. Für die anwendungsbezogene Untersuchung wurden Messungen von Härte, Reibungskoeffizient und elektrischem Widerstand sowie Korrosionsmessungen durchgeführt (der Abschnitt Cyclovoltammetrie in diesem Kapitel beinhaltet auch die Ergebnisse der Messungen an den BCN- und TiCN-Proben). In Tabelle 5.19 sind die hergestellten TiBC-Schichten und ihre Abscheidungsparameter nochmals aufgelistet (siehe auch Kapitel 3).

Tabelle 5.19: Probenliste der untersuchten TiBC-Schichten

Probe	Energie der Ionen [eV], Ionenart	Ionenstromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Aufdampf-rate [nm/s]	I/A	Schichtdicke [μm]	Partialdruck [10^{-4} mbar]	
						C ₂ H ₄	N ₂
TiBC1	850 Ar ⁺	156	0,3	0,1	0,65 ($\pm 0,04$)	0,5	0,5
TiBC2	850 Ar ⁺	156	0,3	0,1	0,76 ($\pm 0,04$)	1,0	1,0
TiBC3	800 Ar ⁺	78	0,3	0,05	0,62 ($\pm 0,03$)	1,0	1,0
TiBC4	800 Ar ⁺	78	0,3	0,05	0,82 ($\pm 0,03$)	0,5	0,5
TiBC5	800 Ar ⁺	78	0,3	0,05	0,72 ($\pm 0,03$)	0,5	1,0
TiBC6	800 Ar ⁺	78	0,3	0,05	0,53 ($\pm 0,05$)	1,0	0,5
TiBC7	800 Ar ⁺	78	0,3	0,05	0,57 ($\pm 0,02$)	0,3	0,3
TiBC8	1000 Ar ⁺	234	0,3	0,15	nicht mögl.	0,5	0,5
TiBC9	1000 Ar ⁺	234	0,3	0,15	0,17 ($\pm 0,02$)	1,0	1,0
TiBC10	800 Ar ⁺	44	0,3	0,03	0,78 ($\pm 0,02$)	0,5	0,5
TiBC11	800 Ar ⁺	44	0,3	0,03	0,69 ($\pm 0,02$)	1,0	1,0
TiBC12*	800 Ar ⁺	78	0,3	0,05	1,04 ($\pm 0,01$)	0,5	0,5

5.3.1 Optische Untersuchungen

5.3.1.1 Mikroskopie

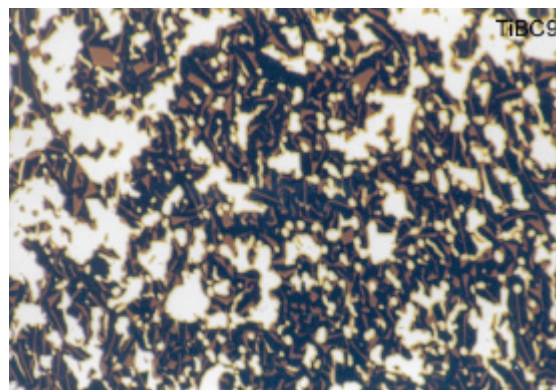
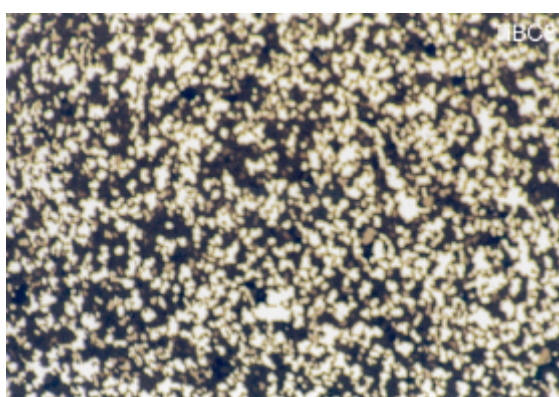
Die Untersuchung der TiBC-Schichten ergab gute Adhäsionseigenschaften auf den Stahl- und Siliziumsubstraten. Wie bei den beiden anderen Schichtsystemen waren hier keine Ablösungserscheinungen oder Risse im Schichtmaterial zu erkennen. In diesem Schichtsystem konnten ausschließlich auf Glassubstraten Schichtfehler beobachtet werden und zwar bei den Proben TiBC5, TiBC8 und TiBC9 (Abbildung 5.63).

Die Probe TiBC5 weist Rissbildung auf, die jedoch nicht zur vollständigen Ablösung des Schichtmaterials vom Substrat führt. Es lässt sich nur vermuten, dass der Stickstoff-Überschuss beim Abscheidungsprozess für die Ausbildung von Eigenspannungen und die Rissbildung eine

Rolle spielt, wahrscheinlicher ist jedoch eine nach der Vorreinigung verbliebene Kontaminationsschicht als Ursache oder auch das Zusammenwirken beider genannten Ursachen.



Abbildung 5.63:
Fotoaufnahmen der auftretenden Schichtfehler bei der Beschichtung von Glas mit TiBC-Schichten (links Probe TiBC5, unten: links TiBC8, rechts TiBC9, Vergrößerung 50-fach).



Bei den Proben TiBC8 und TiBC9 liegt ein anderer Sachverhalt vor. Bei der Herstellung dieser beiden Proben wurde ein relativ hoher I/A-Wert von 0,15 verwendet. Dabei tritt der Sputtereffekt sehr stark in Erscheinung, der während des Schichtwachstums Teile der Schicht wieder abträgt. Dieser Effekt führt bei der Abscheidung auf den Glassubstraten zu einer offenen, das Substrat nur teilweise bedeckenden Schichtstruktur, die zudem nur eine geringe Adhäsion besaß, so dass sich die Schicht leicht entfernen („abwischen“) ließ.

Die Porendichte der intakten Schichten auf den Glassubstraten lag im Bereich von 10 pro cm^2 .

5.3.1.2 UV-VIS-Spektroskopie

Die Schichten zeigten keine messbare Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich. Aus der Abwesenheit einer Bandlücke folgt deshalb wie bei den TiCN-Schichten, dass die synthetisierten Schichtmaterialien stark metallischen Charakter besitzen (siehe Leitfähigkeitsmessung).

5.3.2 Dünnschichtanalyse (XPS)

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der TiBC-Proben erfolgte mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS). Wie bereits bekannt können dabei zusätzlich Informationen über vorliegende chemische Bindungen der Elemente untereinander gewonnen werden.

Abbildung 5.64 zeigt als typisches Beispiel das XPS-Übersichtsspektrum der Probe TiBC6. Man erkennt deutlich die Peaks der im Schichtmaterial enthaltenen Elemente Titan, Bor, Kohlenstoff, Sauerstoff und Argon.

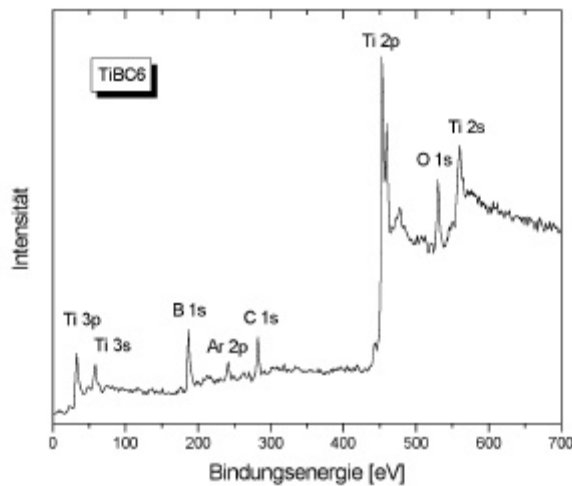


Abbildung 5.64:
XPS-Übersichtsspektrum der
Probe TiBC6.

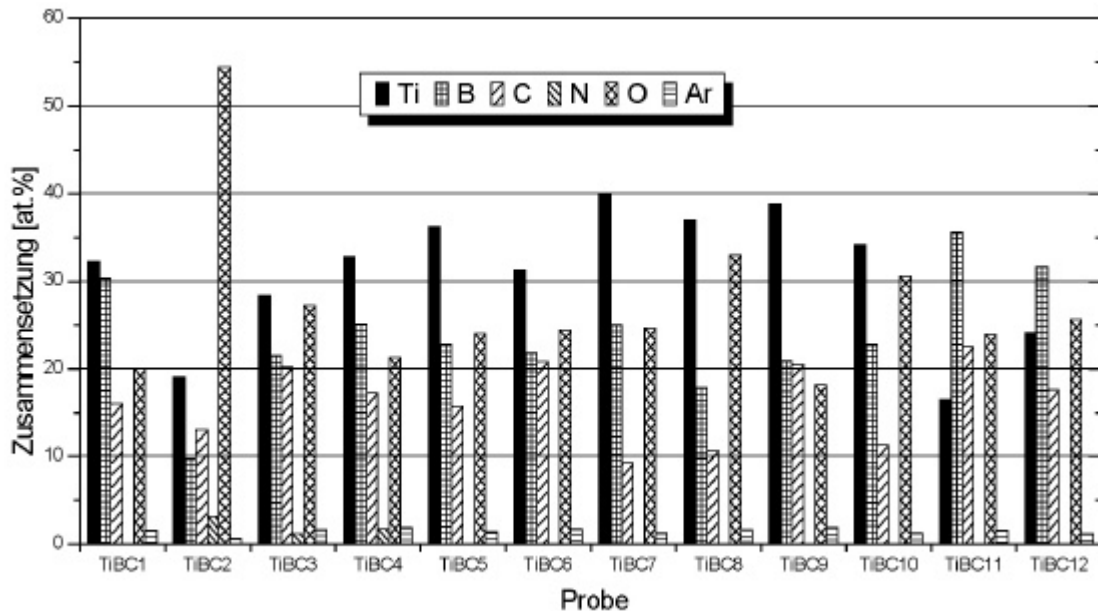


Abbildung 5.65: Chemische Zusammensetzung der TiBC-Proben.

Die gemessene chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen TiBC-Schichten ist in Abbildung 5.65 dargestellt. Bei der in Tabelle 5.20 angegebenen Zusammensetzung wurde berücksichtigt, dass der Argongehalt der Proben nicht zum Schichtmaterial zu zählen ist.

Tabelle 5.20: Zusammensetzung des Schichtmaterials der TiBC-Proben

Probe	Schicht-Zusammensetzung	Probe	Schicht-Zusammensetzung
TiBC1	$\text{Ti}_{0,33}\text{B}_{0,31}\text{C}_{0,16}\text{O}_{0,20}$	TiBC7	$\text{Ti}_{0,41}\text{B}_{0,25}\text{C}_{0,09}\text{O}_{0,25}$
TiBC2	$\text{Ti}_{0,20}\text{B}_{0,10}\text{C}_{0,13}\text{N}_{0,03}\text{O}_{0,54}$	TiBC8	$\text{Ti}_{0,38}\text{B}_{0,18}\text{C}_{0,11}\text{O}_{0,33}$
TiBC3	$\text{Ti}_{0,28}\text{B}_{0,22}\text{C}_{0,20}\text{N}_{0,01}\text{O}_{0,27}$	TiBC9	$\text{Ti}_{0,40}\text{B}_{0,21}\text{C}_{0,20}\text{O}_{0,19}$
TiBC4	$\text{Ti}_{0,33}\text{B}_{0,25}\text{C}_{0,18}\text{N}_{0,02}\text{O}_{0,22}$	TiBC10	$\text{Ti}_{0,35}\text{B}_{0,23}\text{C}_{0,11}\text{O}_{0,31}$
TiBC5	$\text{Ti}_{0,37}\text{B}_{0,23}\text{C}_{0,16}\text{O}_{0,24}$	TiBC11	$\text{Ti}_{0,17}\text{B}_{0,36}\text{C}_{0,23}\text{O}_{0,24}$
TiBC6	$\text{Ti}_{0,32}\text{B}_{0,22}\text{C}_{0,21}\text{O}_{0,25}$	TiBC12	$\text{Ti}_{0,24}\text{B}_{0,32}\text{C}_{0,18}\text{O}_{0,26}$

Der Titangehalt der Schichten erstreckt sich von ca. 17 bis 41 at.%, Bor ist in Anteilen von 10-36 at.%, Kohlenstoff von 9-36 at.% und Sauerstoff von 19-54 at.% in den Schichten vorhanden. Stickstoff liegt lediglich in geringen Konzentrationen von 1-3 at.% vor. Aufgrund des geringen Stickstoffgehaltes kann nicht von der Bildung eines quarternären Schichtmaterials (Ti/B/C/N) berichtet werden. Die Schichten können eher als Ti/B/C- bzw. Ti/B/C/O-Materialien betrachtet werden. Der geringe Anteil von Stickstoff in einigen der Schichten kann als Dotierung angesehen werden.

Der Stickstoff, der aus der Restgasatmosphäre in die Schicht gelangt, verhält sich hier ähnlich zu den BCN- und TiCN-Schichten. Es wird bevorzugt Kohlenstoff gegenüber dem Stickstoff in die Schicht miteingebaut. Der Argon-Gehalt der Schichten ist gering, liegt jedoch generell höher als dies bei den TiCN-Schichten der Fall ist. Wie bei der Untersuchung der BCN-Schichten schon festgestellt wurde, hat dies seine Ursache im Bor-Gehalt der Schichten, wodurch offene Strukturen vorhanden sind, die eine Implantation von Argon während des Sputtervorgangs im Spektrometer leichter ermöglichen. Der aus der Restgasatmosphäre in die Schichten gelangte Sauerstoff liegt anteilmäßig durchschnittlich unterhalb bzw. oberhalb der TiCN- bzw. BCN-Schichten, was durch die Anwesenheit von Bor im Vergleich zu den TiCN-Schichten bzw. von Ti im Vergleich zu den BCN-Schichten erklärt werden kann.

Die Zusammenhänge zwischen Schichtzusammensetzung und Prozessparametern sind durch die Anwesenheit von vier (z.T. fünf) schichtbildenden Elementen komplex und teilweise schwer durchschaubar. Für den Einbau von Schichtbestandteilen aus der Restgas (O)- bzw. Prozessgasatmosphäre (C, N) im Rezipienten gelten die bereits in Kapitel 5.1.2 und 5.2.2 diskutierten Sachverhalte. In Abbildung 5.66 ist die Zusammensetzung der TiBC-Schichten in Abhängigkeit vom Prozessgas-Partialdruck bei einem I/A-Wert von 0,05 dargestellt. Die Erhöhung des Partialdrucks der Prozessgase führt zum verstärkten Einbau von C und folglich zur Abnahme der Ti- und B-Konzentration, dies geschieht bei Ti stärker als bei B. Der Sauerstoffanteil bewegt sich dabei zwischen etwa 20 und 30 at.%. Stickstoff gelangt nur bei hohen Partialdrücken in geringer Menge in die Schicht. Der Argon-Gehalt hat seine Ursache bekanntermaßen in der Sputterreinigung vor der Messung.

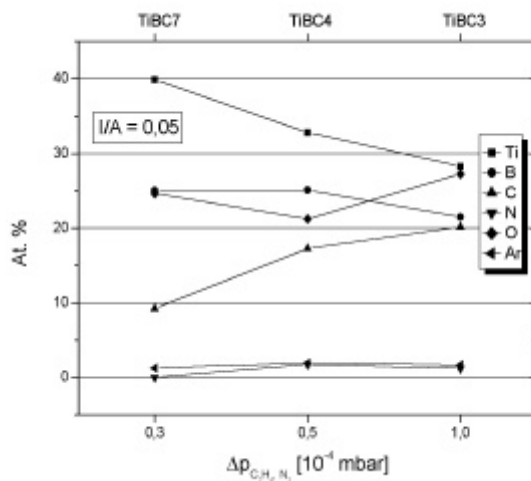


Abbildung 5.66:
Zusammensetzung der TiBC-Schichten in
Abhängigkeit des Prozessgas-
Partialdrucks.

Im folgenden Abschnitt werden die Photoelektronenspektren der Elemente Ti, B, C und N in den TiBC-Schichten behandelt. In Abbildung 5.67, Abbildung 5.68, Abbildung 5.69 und Abbildung 5.70 sind die Spektren des Ti2p-, B1s-, C1s-, und N1s-Elektrons für alle TiBC-Schichten in der Übersicht gezeigt.

Es wird deutlich, dass die Peaks jeweils ähnliche Bindungsenergien besitzen, wie dies zuvor auch im System Ti-C-N der Fall war. Die Probe TiBC2 stellt eine Ausnahme dar, was auf den vergleichsweise hohen Sauerstoffgehalt der Schicht zurückzuführen ist (siehe unten). Eine deutliche Abweichung zeigt auch das N1s-Spektrum der Probe TiBC4.

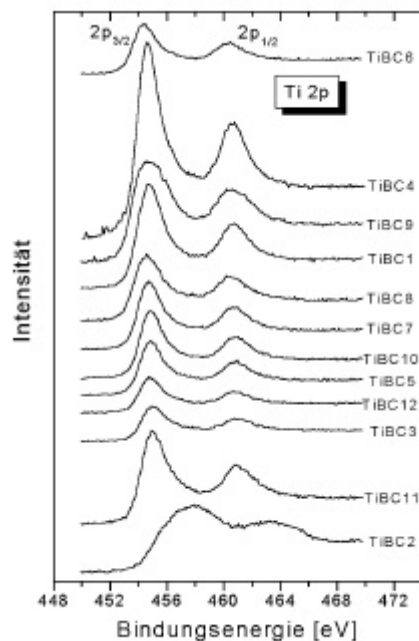


Abbildung 5.67: Übersicht der XPS-Spektren der Ti2p-Photoelektronen (TiBC-Proben).

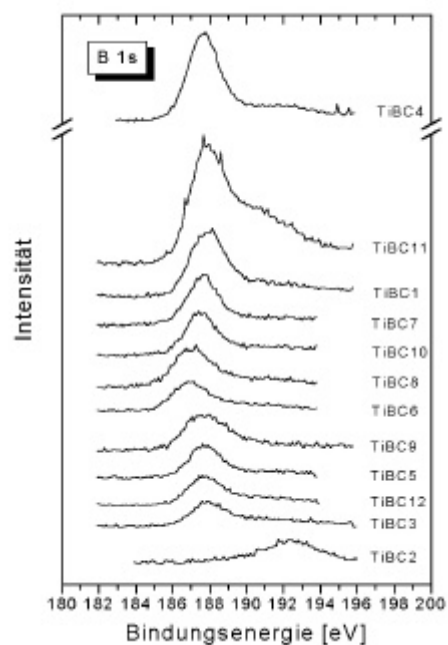


Abbildung 5.68: Übersicht der XPS-Spektren der B1s-Photoelektronen (TiBC-Proben).

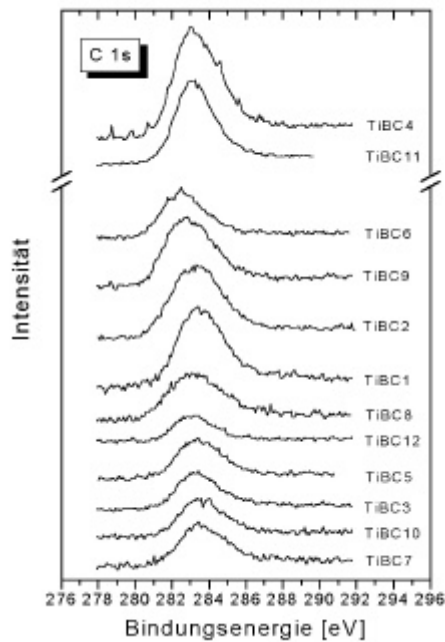


Abbildung 5.69: Übersicht der XPS-Spektren der C1s-Photoelektronen (TiBC-Proben).

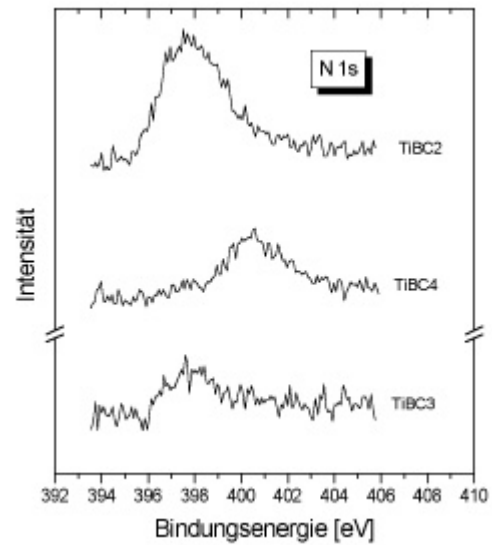


Abbildung 5.70: Übersicht der XPS-Spektren der N1s-Photoelektronen (TiBC-Proben).

Zunächst werden die Ti2p-Spektren ($Ti2p_{3/2}$ und $Ti2p_{1/2}$) der TiBC-Proben besprochen, sie sind in Abbildung 5.71, Abbildung 5.72 und Abbildung 5.73 dargestellt.

In Tabelle 5.21 sind die XPS-Linien der in Frage kommenden Ti-haltigen Verbindungen im Schichtmaterial angegeben. In den Abbildungen sind die Linien A - H den Spektren zum Vergleich überlagert. Anhand der Lage des jeweiligen Spektrums relativ zu den Linien lässt sich nachvollziehen, ob und welche Verbindungen Titan mit den anderen Elementen im Schichtmaterial bildet.

Tabelle 5.21: XPS-Linien für Ti-haltige Verbindungen im Schichtmaterial

XPS-Linie	A	B	C	D	E	F	G	H
Energie[eV]	453,9	454,4	454,9	455,1	455,8	457,8	458,8	460,0
Bindung	Ti	TiB ₂	TiC	TiO	TiN	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	Ti(2p _{1/2})

Die TiN-Linie wurde nicht mit aufgeführt, da der Einfluss einer eventuell vorhandenen TiN-Bindung auf das Photoelektronenspektrum im betreffenden Energiebereich wegen des geringen N-Gehaltes der Schichten (1-3 at.%) sehr klein und damit vernachlässigbar ist.

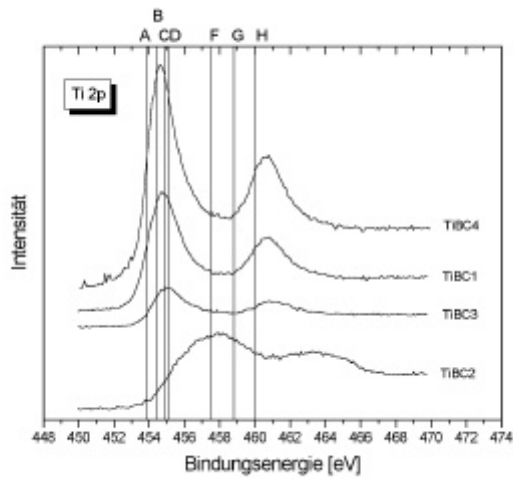


Abbildung 5.71:
XPS-Spektren des $Ti2p_{3/2}$ - und $Ti2p_{1/2}$ -
Photoelektrons für die TiBC-Schichten
(Probe TiBC1-TiBC4).

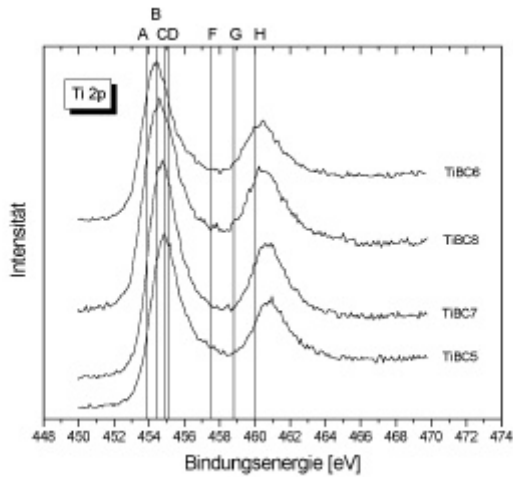


Abbildung 5.72:
XPS-Spektren des $Ti2p_{3/2}$ - und $Ti2p_{1/2}$ -
Photoelektrons für die TiBC-Schichten
(Probe TiBC5-TiBC8).

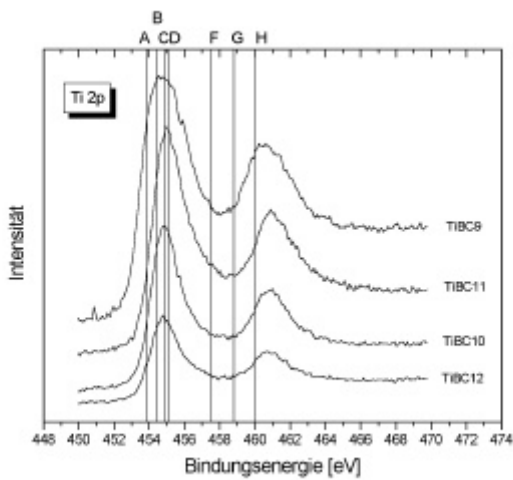


Abbildung 5.73:
XPS-Spektren des $Ti2p_{3/2}$ - und $Ti2p_{1/2}$ -
Photoelektrons für die TiBC-Schichten
(Probe TiBC9-TiBC12).

Aus den Spektren und der Lage der $Ti2p_{3/2}$ -XPS-Linien wird deutlich, dass in den TiBC- im Vergleich zu den TiCN-Proben neben TiC (Linie C) und TiO (D) auch TiB_2 (B) in den Schichtmaterialien vorliegen muss. Das Spektrum der Probe TiBC2 ist sehr deutlich zu höheren Bindungsenergien hin verschoben. Wenn man den hohen Sauerstoffgehalt dieser Probe betrachtet, liegt der Grund dafür auf der Hand. Durch die Bildung und den hohen Anteil von höherwertigen Sauerstoffverbindungen (TiO_2 , Ti_2O_3) liegt das Peak-Maximum nicht mehr im Bereich der Borid- oder Karbidlinie sondern im Bereich dieser Sauerstoffverbindungen.

Die geringe Energiedifferenz zwischen der TiB_2 -, TiC- und TiO-Linie macht eine eindeutige Unterscheidung dieser Verbindungen im Spektrum schwierig. Man kann jedoch auch hier davon ausgehen, dass die genannten Verbindungen in den Proben vorhanden sind, je nach Zusammensetzung aber in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander vorliegen. Das Aussehen des Spektrums ändert sich dadurch effektiv allerdings kaum, das Maximum des $2p_{3/2}$ -Peaks bewegt sich zwischen diesen Linien.

Anhand der Entfaltung der B1s-, C1s- und eventuell auch der N1s-Spektren kann detaillierter auf die Bildung von Titanverbindungen in den Schichten geschlossen werden. Die entfaltenen B1s-, C1s- und N1s-Spektren sind im Anhang der Arbeit (Abschnitt 8.1.3, Abbildung 8.13-Abbildung 8.17) dargestellt.

Tabelle 5.22: Energien der XPS-Linien aus der Entfaltung für die TiBC-Schichten

Probe	Bor(B)			Kohlenstoff(C)		Stickstoff(N)
	B1	B2		C1	C2	N1
TiBC1	187,9			282,9	284,0	
TiBC2	188,6	192,2		282,6	284,1	397,8
TiBC3	187,9	190,7		283,0	284,2	397,7
TiBC4	187,6			282,8	284,3	400,6
TiBC5	187,7			283,0	284,3	
TiBC6	186,9	189,3		282,3	283,9	
TiBC7	187,6			283,0	284,2	
TiBC8	187,0			282,5	283,9	
TiBC9	187,6	190,1		282,5	284,1	
TiBC10	187,5			283,0	284,4	
TiBC12	187,7			282,9	284,1	
	B1	B2	B3			
TiBC11	187,8	190,0	192,1	282,9	284,0	

Die Entfaltung führte beim Bor zu einer, zwei oder drei Komponenten, für den Kohlenstoff ergaben sich in allen Spektren zwei Komponenten.

Die N1s-Spektren der stickstoffhaltigen Schichten TiB2, TiBC3 und TiBC4 weisen nur eine Peakkomponente auf, wobei der Peak der Probe TiBC4 deutlich bei einer von TiBC2 und TiBC3 verschiedenen Energie liegt. Aufgrund der geringen Intensität wurde der Peakverlauf in den Spektren zur Verdeutlichung angefügt.

Die in den TiCN-Schichten dieser Arbeit gefundenen XPS-Linien sind in Tabelle 5.22 zusammengefasst. Die Nummerierung der Peaks ergibt sich aus der Reihenfolge im Spektrum mit steigender Energie.

Die Komponente B1 des B1s-Peaks lässt sich durch Vergleich mit der Literatur zweifelsfrei der Verbindung TiB_2 zuordnen. Die Werte für B1 bewegen sich im Energiebereich 186,9 eV - 187,9 eV, der im Vergleich zu den Borlinien in den BCN-Schichten niedriger liegt. Die Energien B2 hingegen liegen in einem der B2-Komponente der BCN-Schichten vergleichbaren Bereich und werden deshalb einer Karbidbindung (B-C) des Bors zugeordnet.

Der Peak B2 der Probe TiBC2 bzw. der Peak B3 von Probe TiBC11 ist charakteristisch für B-O-Bindungen, der Wert 192,2 eV bzw. 192,1 eV kann eindeutig der Verbindung B_2O_3 zugeordnet werden (die Komponente B2 von TiBC2 entspricht der Komponente B3 von TiBC11). In Probe TiBC2 lässt sich die Bildung von B_2O_3 durch den hohen Sauerstoffanteil (54 at.%) erklären. Das Auftreten der Komponente B3 in der Probe TiBC11 hat damit zu tun, dass der Sauerstoff in der Schicht durch den niedrigeren Ti- zu B-Gehalt ($Ti/B < 1$) im Vergleich zu den anderen Proben sich nun verstärkt an Bor statt Titan bindet.

B2 (B-C) tritt nicht bei allen TiBC-Schichten deutlich auf, was darauf hindeutet, dass der Kohlenstoff in einigen Schichten hauptsächlich Ti-C- und/oder C-C-Bindungen ausbildet. Es zeigt sich, dass dies z.T. in allen Schichten der Fall ist. Folglich liegen in allen Schichten Anteile von TiB_2 und TiC sowie Kohlenstoff nebeneinander vor, während in den Schichten TiBC 2, 3, 6, 9, 11 zusätzlich auch karbidische Borbindungen nachgewiesen wurden.

Diese Folgerung bestätigt sich durch die Entfaltung des C1s-Peaks. Der Energiebereich für die Peakkomponente C1 (282,3 eV-283,0 eV) ist zwar relativ schmal, was für die Möglichkeit einer eindeutigen Zuordnung spricht, er liegt jedoch zwischen dem für die BCN- und TiCN-Schichten. C1 wird in den TiBC-Schichten aus folgenden Gründen TiC zugeordnet: wegen der Veränderung der chemischen Umgebung des Titans im Vergleich zu den TiCN-Schichten (Anwesenheit von TiB_2) werden etwas höhere Bindungsenergien für die TiC-Linie des C1s-Elektrons erwartet. Desweiteren sollten die in der Aufzählung von oben genannten Proben, bei denen B-C-Bindungen auftreten, tendenziell höhere, den Werten von BCN näher liegende und für B-C-Bindungen charakteristische Bindungsenergien für C1 besitzen, dies ist jedoch nicht festzustellen.

Die Energiewerte C2 entsprechen bekanntermaßen C-C-Bindungen im Schichtmaterial (siehe BCN und TiCN). C-N-Bindungen konnten in diesem Schichtsystem nicht nachgewiesen werden.

Der N1s-Peak zeigt nur eine Komponente N1, die sich bei den Proben TiBC2 und TiBC3 zweifelsfrei dem BN zuordnen lässt, während die Energie von N1 bei Probe TiBC4 entweder ein Indiz für N-C- (siehe BCN15) oder N-H-Bindungen (siehe z.B. TiCN8) ist.

Zur Ergänzung sei erwähnt, dass die Bindungsenergien für das O1s-Elektron im Bereich zwischen 530,9 eV und 532,4 eV und damit zwischen denen für O1s der BCN- und TiCN-Schichten liegen. Da außer bei den Proben TiBC2 und TiBC11 keine weiteren Hinweise auf ausgeprägte B-O-Verbindungen vorliegen, kann man davon ausgehen, dass sich der O1s-Peak Ti-O-Verbindungen zuschreiben lässt und die Bindungsenergie im Vergleich zu TiCN durch die veränderte chemische Umgebung des Titans (TiB_2) höher liegt.

Die TiBC-Schichten lassen sich also aus TiB_2 , TiC, Ti_xO_y und Kohlenstoff zusammengesetzt betrachten, wobei in einigen Proben auch ein Hinweis auf B-C- und B-O-Bindungen gefunden

wurde. In den stickstoffhaltigen Schichten TiBC2 und TiBC3 konnte zudem eine geringe Menge Bornitrid nachgewiesen werden.

Die Untersuchung der Bindungszustände erfolgte auch mittels der Raman- Spektroskopie. Die Ergebnisse werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

5.3.3 Bindungsverhältnisse

In Abbildung 5.74 und Abbildung 5.75 sind die Raman-Spektren der TiBC-Proben im interessanten Wellenzahlenbereich von 100-2000 cm^{-1} in der Übersicht dargestellt. Die Spektren in Abbildung 5.74 weisen dabei eine sehr niedrige Intensität auf, was durch das Spektrum der Probe TiBC11 deutlich wird, das zum Vergleich mit dargestellt ist. In der Abbildung 5.75 werden die Spektren höherer Intensität gezeigt.

Von der Probe TiBC8 wurden zwei Spektren an unterschiedlichen Stellen der Probe gemessen. Das Spektrum in Abbildung 5.74 spiegelt das Schichtmaterial wieder, während das Spektrum in Abbildung 5.75 charakteristisch für Silizium ist und den Raman-Peak erster bzw. zweiter Ordnung der longitudinal-optischen (LO) Phononen-Mode des Silizium-Substrates bei ca. 520 cm^{-1} bzw. ca. 970 cm^{-1} darstellt. Die Ursache dafür ist eine unvollständige Bedeckung des Substrates durch das Schichtmaterial (vgl. optische Untersuchung) an der untersuchten Stelle.

Im Wellenzahlenbereich für Bor, Borkarbid und Titanverbindungen (100-1200 cm^{-1}) sind in allen Spektren lediglich breite Strukturen sehr geringer Intensität zu erkennen, die zwar auf die Anwesenheit dieser Stoffe in den Schichten in nano-kristalliner oder amorpher Form hindeuten, eine genaue Zuordnung aber nicht erlauben.

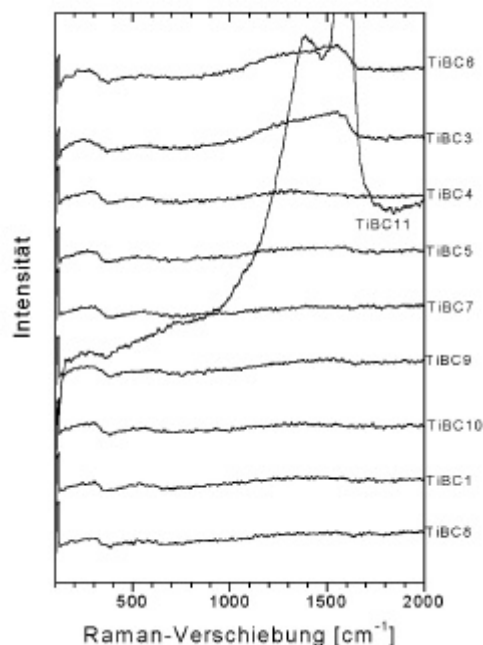


Abbildung 5.74: TiBC-Raman-Spektren niedriger Intensität. Die Probe TiBC11 dient zum Vergleich.

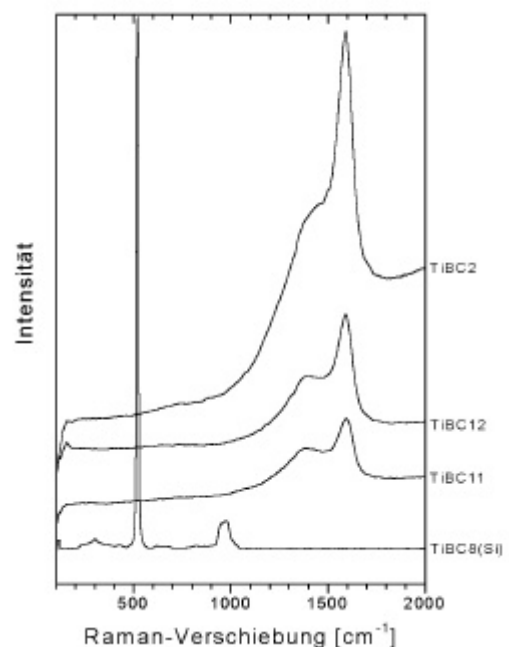


Abbildung 5.75: TiBC-Raman-Spektren hoher Intensität.

Im Bereich der Kohlenstoffbanden (G- und D-Peak, $1100-1700\text{ cm}^{-1}$) gibt es deutliche Unterschiede zwischen den in Abbildung 5.74 und Abbildung 5.75 dargestellten Proben. Während für die Proben in Abbildung 5.74 das Gleiche wie im Wellenzahlenbereich von $100-1200\text{ cm}^{-1}$ gilt, nämlich dass die auftretenden Banden nur eine sehr geringe Intensität besitzen, strukturlos und sehr breit sind, zeigen die Proben TiBC2, TiBC11 und TiBC12 in Abbildung 5.75 eine intensive Kohlenstoffbande (G- und D-Peaks), die aus einem relativ schmalen G-Peak und einem breiten D-Peak deutlich geringerer Intensität entsteht, was für eine graphitähnliche Struktur in diesen Schichten spricht, die jedoch z.T. gestört ist. Daraus lässt sich schließen, dass nano-kristalline Bereiche sp^2 -gebundenen Kohlenstoffs in den Schichten vorliegen, neben denen auch relativ ungeordnete oder amorphe Bereiche der Kohlenstoffphase existieren (sp^3 -gebunden).

Die hohe Intensität der Kohlenstoffbande dieser Proben im Vergleich zu den übrigen TiBC-Proben kann man auf die chemische Zusammensetzung der Proben zurückführen. Es lässt sich feststellen, dass die ausgeprägte Kohlenstoffphase in diesen Schichten sich deshalb bildet, weil die Schichtzusammensetzung die Bildung von C-Verbindungen mit Ti und/oder B einschränkt. Bei Probe TiBC2 sind nur ca. 20 at.% Ti und 10 at.% B und etwa 54 at.% O enthalten. Ti und B bilden TiB_2 oder jeweils Oxide, wodurch den Kohlenstoffatomen Bindungspartner fehlen und sie somit elementare Phasen bilden und sich durch Segregation teilweise Kristallite bilden. Die Probe TiBC11 besitzt den höchsten C-Gehalt (ca. 23 at.%) und den niedrigsten Ti-Gehalt (ca. 17 at.%). Das Bor in der Schicht (ca. 36 at.%) bindet sich bevorzugt an Titan (beide Materialien aus dem Verdampfer) und bildet TiB_2 (siehe GIXRD). Als Folge entsteht die reine Kohlenstoffphase. Bei Probe TiBC12 kann ähnlich argumentiert werden, wobei hier berücksichtigt werden muss, dass die eventuell stärker amorphisierende Wirkung des Ionenstrahls fehlt, da es sich um eine Aufdampfschicht handelt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten: Die Raman-Spektren in Abbildung 5.74 sprechen für eine insgesamt wenig geordnete Schichtstruktur der dargestellten Proben (außer der zum Vergleich dargestellten Probe TiBC11). Weder Bor- und Titan-Verbindungen noch Kohlenstoff zeigen entsprechend ausgeprägte Banden oder Peaks.

Mit Ausnahme der drei Proben TiBC2, TiBC11 und TiBC12, die eine graphitähnliche Kohlenstoffphase besitzen, sind alle Proben insgesamt als nano-kristallin oder amorph zu betrachten. Dies kann damit erklärt werden, dass durch die Zusammensetzung der Schicht aus mehreren Verbindungen (TiB_2 , TiC, Ti-O-, B-C- und B-O-Verbindungen), die nebeneinander vorliegenden und sich dadurch gegenseitig strukturell stören, sich keine geordnete Schichtstruktur ausbilden kann. Es entsteht ein Nano-Komposit aus den entsprechenden Verbindungen.

5.3.4 Mikrostruktur und Morphologie

5.3.4.1 Profilometrie

Das Ergebnis der profilometrischen Schichtdickenmessung ist in der Probenliste (Kapitel 3) wiedergegeben.

Abbildung 5.76 zeigt als Beispiel die Messkurve der Schichtdickenbestimmung an der Probe TiBC10 ($1000\text{ kÅ}=100\text{nm}$).

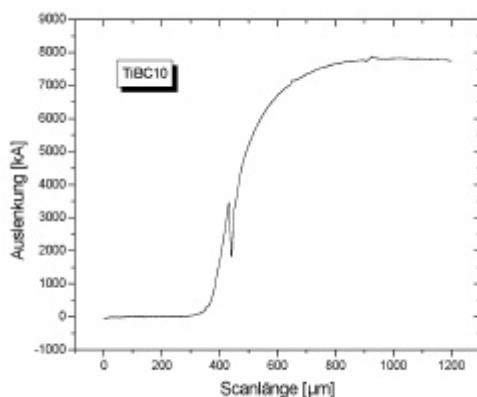


Abbildung 5.76:
Messkurve der profilometrischen
Schichtdickenmessung an der Probe TiBC10.
Der bei dieser Messung ermittelte Wert beträgt
780 nm.

Der Wert für die Schichtdicke wurde nach Erreichen eines Plateaus konstanter Auslenkung bestimmt. Die Rauigkeit der gemessenen Schichtoberflächen liegt unter 10 nm.

Das Profil der Probe TiBC8 ist in Abbildung 5.77 dargestellt. Aufgrund des bei der Abscheidung dieser Probe verwendeten relativ hohen Wertes des Parameters I/A kam es hier zu erheblichen Sputterverlusten der aufwachsenden Schicht, so dass die Schicht inhomogen aufwächst und das Substrat an zahlreichen Stellen unbedeckt bleibt (vgl. Mikroskopie).

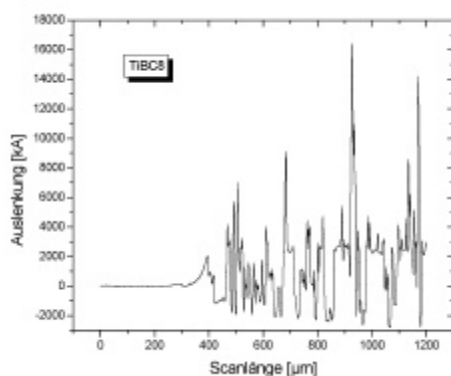


Abbildung 5.77:
Schichtprofil der Probe TiBC8.

Dies zeigt, dass für praktische Anwendungen eine Begrenzung des Verhältnisses I/A auf kleine Werte ($<0,15$) notwendig ist, um die Resputtergrenze für das Schichtwachstum nicht zu überschreiten. Bei der Probe TiBC9 (gleicher Wert für I/A) tritt dieser Effekt in abgeschwächter Form auf, es konnte eine teilweise verbleibende Schichtdicke von ca. 170 nm gemessen werden. Durch den höheren Prozessdruck lag hier eine höhere Abscheiderate vor. Bei der Beschichtung von Glas lässt der Sputtereffekt bei den verwendeten Prozessparametern für TiBC8 und TiBC9 kein gleichmäßiges Schichtwachstum auf dem Substrat zu und führt zur Ablösung des Schichtmaterials.

5.3.4.2 GIXRD

Die XRD-Spektren der TiBC-Schichten sind in der Übersicht in Abbildung 5.78 dargestellt. Die angegebene Phase wurde mit Hilfe der JCPDS-Datendank identifiziert. In Tabelle 5.23 ist die

mittels GIXRD bestimmte Phase zusammen mit den in den Spektren auftauchenden Beugungswinkeln (2θ) und der zugehörigen Referenz-Karte aufgelistet.

Tabelle 5.23: Beugungswinkel der GIXRD-Phase (TiBC-Schichten)

Phase	2θ [°]			JCPDS-Ref.
TiB ₂	27,6	34,1	44,4	35-0741

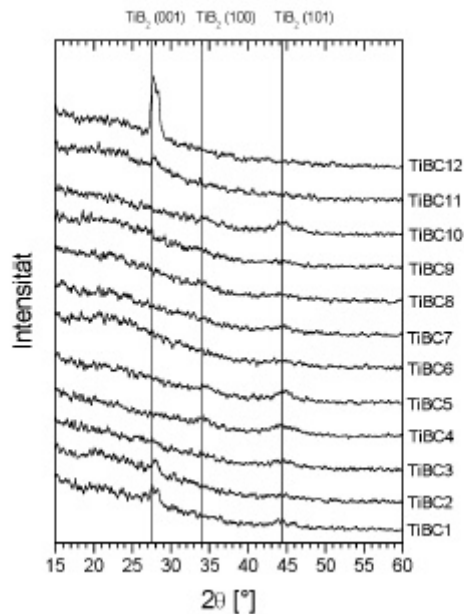


Abbildung 5.78:
GIXRD-Spektren der TiBC-Schichten in der Übersicht.

Anhand der GIXRD-Spektren kann man leicht erkennen, dass das Schichtmaterial als einzige teilweise kristallisierte Phase TiB₂ enthält. Die große Breite und geringe Intensität der Peaks deutet auf sehr kleine Kristallite (maximal einige nm \varnothing) und einen geringen Anteil im Schichtmaterial hin. Die Probe TiBC12 nimmt eine Ausnahmestellung ein, was man auf die Tatsache zurückführen kann, dass es sich um eine reine Aufdampfschicht handelt. Folglich fehlt in diesem Fall die zusätzlich amorphisierende Wirkung des Ionenbombardements und es bildet sich ein höherer Anteil von nano-Kristalliten in der Schicht. Die übrigen Proben können als größtenteils amorph mit sehr geringem Anteil an kristallisiertem TiB₂ (verstärkt bei TiBC1 und TiBC2) in nanokristallinen Bereichen betrachtet werden.

Eine kristallisierte Kohlenstoffphase (Graphit) konnte nicht nachgewiesen werden, was bedeutet, dass die Phase röntgenamorph ist und das der im Rahmen der Raman-Untersuchung bei einigen Proben festgestellte G- bzw. D-Peak ein im wesentlichen amorphes Kohlenstoff-Netzwerk mit sp^2 - bzw. sp^3 -Anteilen im Verhältnis der zugehörigen Peakflächen repräsentiert.

5.3.4.3 REM

Im REM wurde der Bruchkantenquerschnitt der Schichten untersucht. In Abbildung 5.79 bzw. Abbildung 5.80 ist als Beispiel die Morphologie der Probe TiBC10 bzw. TiBC12 zu sehen.

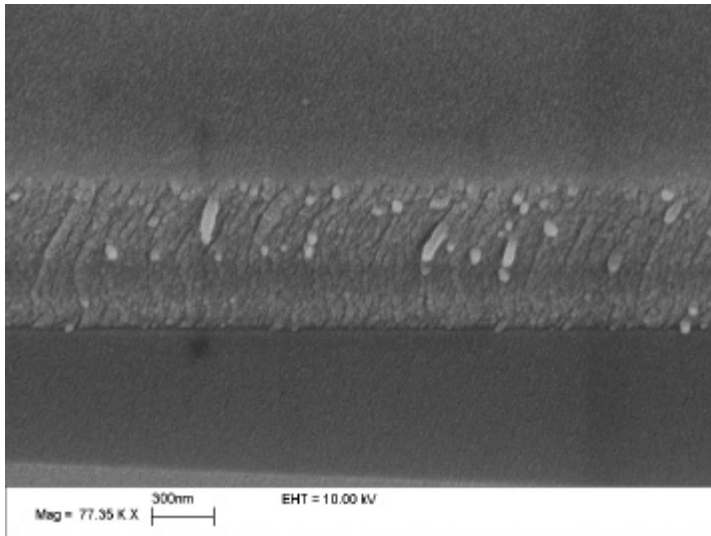


Abbildung 5.79:
Querschnitt durch die Probe TiBC10.
Die Schicht zeigt ein dichtes,
globulares Gefüge.

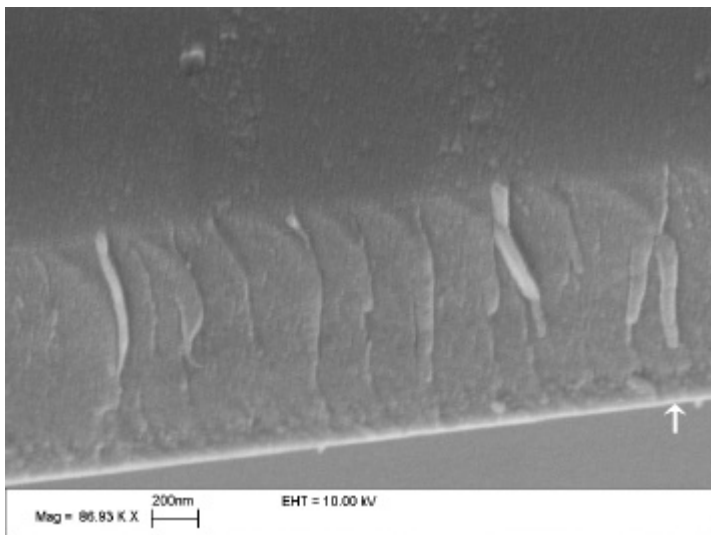


Abbildung 5.80:
Querschnitt durch die Probe TiBC12.
Die Schicht besitzt ein sehr
feinkörniges, nahezu strukturloses
Gefüge. Der Pfeil kennzeichnet den
Schicht-Substrat-Übergang.

Das Schichtwachstum der Probe TiBC12 wechselt nahe des Interface deutlich von einer ungeordneten zu einer geordneten Struktur. Da es sich hierbei um eine Aufdampfschicht handelt, bei der nur im Anfangsstadium der Beschichtung eine Ionenbestrahlung stattfand, lässt sich diese Umorientierung in der Struktur mit dem Aufhören des moderaten Ionenbombardements in Verbindung bringen. Die Morphologie am Interface ähnelt stark derjenigen von Probe TiBC10. Die Morphologie der Gesamtschicht einer permanent bestrahlten TiBC-Probe, wie z.B. TiBC10, unterscheidet sich aber deutlich von der Probe TiBC12.

Die Schicht der Probe TiBC10 zeigt ein dichtes, globulares Gefüge, das mit zunehmender Schichtdicke eine leicht geneigte Wachstumsrichtung zur Substratoberfläche besitzt, entsprechend der Einfallrichtung der Ionen. Die Schicht besteht in diesem Bereich aus faserartig, dicht gepackten Körnern.

Die sich durch den Ionenstrahl ändernde Mikrostruktur kann zur Interpretation der Härtewerte der TiBC-Schichten beitragen (siehe Abschnitt 5.3.5.1). Die dichte, feinkörnige und zur Substratoberfläche geneigte faserartige Struktur der unter Ionenbestrahlung abgeschiedenen

TiBC-Schichten kann für das gute Verhalten im elektrochemischen Korrosionstest, d.h. die gute Schutzwirkung der TiBC-Schichten verantwortlich sein, da dadurch der Zugang des Korrosionsmediums zum zu schützenden Substrat erschwert wird bzw. nur langsam geschehen kann (vgl. Abschnitt 5.3.5.4).

5.3.5 Anwendungsorientierte Untersuchungen

5.3.5.1 Härte

Zu den allgemeinen Zusammenhängen zwischen der Härte und den Schichteigenschaften bzw. Prozessparametern siehe Abschnitt 5.1.5.1, S.117.

Das Ergebnis der Härtemessungen für die TiBC-Proben ist in Abbildung 5.81 ersichtlich. Die Last betrug bei allen Messungen aufgrund der geringen Schichtdicke (z.T. deutlich unterhalb 1 μm) 5 mN.

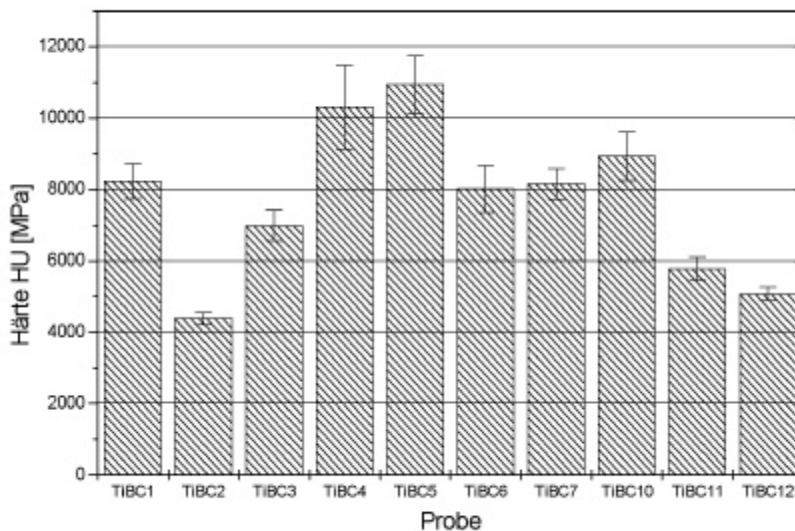


Abbildung 5.81: Härtewerte HU der TiBC-Proben. Die Breite des Fehlerbalkens entspricht der Standardabweichung des Härtewertes.

Die TiBC-Schichten erreichen Härtewerte (HU) zwischen ca. 4400 und 11000 MPa. Die Proben TiBC4 bzw. TiBC5 zeigen die größten Härtewerte (10302 ± 1184 MPa bzw. 10933 ± 798 MPa), während TiBC2, TiBC11 und TiBC12 die niedrigsten Werte für die Schichthärte aufweisen (4385 ± 169 MPa, 5771 ± 327 MPa und 5066 ± 194 MPa). Die Härte der übrigen Proben liegt bei Werten von ca. 7000 - 8200 MPa.

Betrachtet man die XRD-Spektren der TiBC-Proben unter Berücksichtigung der bei den TiCN-Schichten festgestellten Abhängigkeit der Härte von der kristallinen Struktur, so sollten die Proben TiBC2, TiBC11 und insbesondere TiBC12 aufgrund des auftretenden $\text{TiB}_2(001)$ -Reflexes eigentlich die höchsten Härtewerte der TiBC-Proben aufweisen. Der Grund für den niedrigen Härtewert dieser Proben ist aber die Dominanz einer stark ausgeprägten

Kohlenstoffphase in diesen Schichten (vgl. Raman-Untersuchung in Abschnitt 5.3.3), die wegen ihrer geringen Härte für die insgesamt relativ niedrigen Härtewerte von TiBC2, TiBC11 und TiBC12 verantwortlich ist.

Bei TiBC12 lässt sich die trotz der im XRD-Spektrum am stärksten ausgeprägten Kristallinität relativ niedrige Härte zudem durch das fehlende Ionenbombardement (TiBC12 ist eine Aufdampfschicht) bzw. die sich dadurch von den anderen TiBC-Schichten unterscheidende Morphologie bzw. Mikrostruktur der Schicht erklären (siehe REM-Aufnahmen und Diskussion in Abschnitt 5.3.4.3). In Probe TiBC2 liegen laut XPS-Analyse aufgrund des hohen Sauerstoffanteils außerdem weichere Oxidphasen vor.

Die Probe TiBC1 zeigt beispielsweise ein ähnliches XRD-Spektrum wie TiBC2 ($\text{TiB}_2(001)$ -Reflex etwa derselben Intensität), jedoch wie alle übrigen Proben keine Hinweise auf weiche Oxidphasen und auch keine Merkmale einer weichen Kohlenstoff-Phase im Raman-Spektrum, so dass der Härtewert für TiBC1 folglich weit über dem von TiBC2 liegt. Bei Probe TiBC1 deutet sich außerdem der $\text{TiB}_2(101)$ -Reflex an, was als Zeichen für eine größere Zahl der hinsichtlich ihrer Orientierung statistisch verteilten (Nano-)Kristallite (siehe Abschnitt 4.4.2) ein weiterer Grund für die höhere Härte im Vergleich zu den drei anderen genannten Proben sein kann. Denn die härtesten TiBC-Proben TiBC4 bzw. TiBC5 und auch die relativ harte Probe TiBC10 zeigen den $\text{TiB}_2(101)$ -Reflex ebenfalls, zwar recht breit und mit geringer Intensität, aber deutlich erkennbar, was als Erklärung für die höhere Härte dieser Schichten herangezogen werden kann. Ein weiterer Grund ist natürlich auch hier, dass die genannten Proben (im Raman-Spektrum) keinen Hinweis auf eine weiche Kohlenstoff-Phase im Schichtmaterial zeigen. Bei den Proben TiBC4 und TiBC5 tritt im Gegensatz zu den übrigen Proben zudem ein zweiter, relativ breiter TiB_2 -Reflex (100) geringer Intensität auf, der auf eine insgesamt etwas höhere Kristallinität (s.o.) dieser Schichten hindeutet und damit eine Erklärung für das Härtemaximum bei diesen Proben liefert. TiBC4 und TiBC5 wurden bei eher niedrigen Werten für I/A und Prozessdruck abgeschieden, was aufgrund der in diesem Parameter-Bereich eventuell höheren Druckspannung für höhere Härtewerte mit verantwortlich sein könnte.

Die übrigen Schichten sind weitestgehend röntgenamorph und weisen keine „weiche“ Phase auf, wodurch die Härtewerte im Bereich zwischen ca. 7000 und 8000 MPa (HU) liegen. Anhand der Zusammensetzung der TiBC-Schichten lassen sich keine Aussagen über einen Zusammenhang mit der Schichthärte machen. Es ist keine genau bestimmbare, gesetzmäßige Abhängigkeit vom Ti-Gehalt oder vom Ti/B- bzw. Ti/C-Verhältnis in den Schichten erkennbar. Die Härte der TiBC-Schichten lässt sich also größtenteils durch die nanokristalline Struktur und den Kohlenstoffgehalt bzw. die vorliegende Kohlenstoffphase erklären.

5.3.5.2 Reibungskoeffizient

Um das tribologische Verhalten der TiBC-Schichten etwas näher zu charakterisieren, wurde das Reibungsverhalten der Schichten mit dem ball-on-disc Verfahren untersucht (siehe Abschnitt 4.5.1.2). Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5.24 angegeben.

In Abbildung 5.82 sind die aus der gemessenen Reibkraft berechneten Reibungskoeffizienten der TiBC-Proben im Vergleich dargestellt. Der angegebene Wert für μ entspricht dem durchschnittlichen (mittleren) Reibungskoeffizienten der jeweiligen Probe nach der anfänglichen Einlaufphase.

Tabelle 5.24: Versuchsparameter bei der Messung des Reibungskoeffizienten (TiBC-Schichten)

Durchmesser der Kugel	6 mm
Radius der Reibspur	2 mm
Material des Gegenkörpers (Kugel)	100Cr6
Normalkraft	5 N
Reibgeschwindigkeit	0,03 m/s
Rel. Feuchte	50%
Rotationsfrequenz	144 U/min (2,4 Hz)
Temperatur	24 °C
Umgebungsmedium	Luft
Versuchsdauer	160-960 s
Zwischenstoff	–

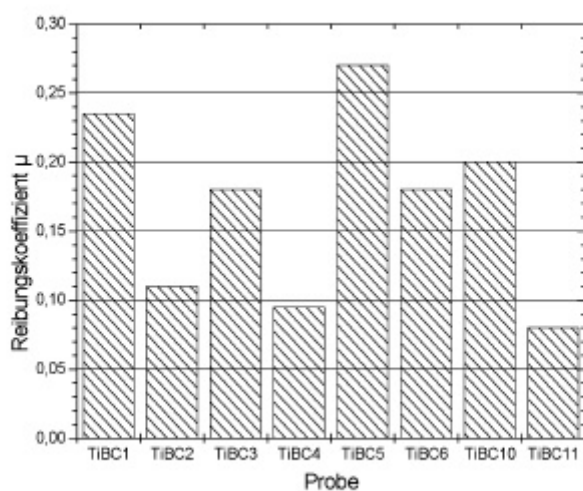


Abbildung 5.82: Mittlere Reibungskoeffizienten der TiBC-Schichten (nach der Einlaufphase).

Die messbaren TiBC-Schichten weisen Reibungskoeffizienten in einem Bereich von 0,08 bis 0,27 auf. Bei den in den Abbildungen nicht genannten Proben TiBC7 und TiBC12 konnte aufgrund von Adhäsionsproblemen keine Messung von μ erfolgen. Die Schichten lösen sich kurze Zeit nach Versuchsbeginn während der Einlaufphase infolge der Beanspruchung ab und die Reibspur verläuft auf dem Substratmaterial. Der Grund für die schlechte Schichthftung ist zum einen unzureichende Adhäsion am Interface bedingt durch fehlendes Ionenstrahlmischen zu Beginn der Beschichtung (Probe TiBC12) zum anderen ist der Kohlenstoffgehalt der Probe TiBC7 sehr niedrig (ca. 9 at.%), was im Fall dieser Probe eine zu geringe Schmierwirkung durch den Kohlenstoff bedeutet.

Die Proben TiBC2, TiBC4 und TiBC11 zeigen die deutlich niedrigsten Reibungskoeffizienten der TiBC-Schichten. Dies lässt sich zum einen durch die hohe Schichthärte erklären (TiBC4), zum anderen weisen die Schichten TiBC2 und TiBC11 eine relativ stark ausgeprägte Kohlenstoffphase auf (vgl. Raman-Untersuchung), die den Reibungskoeffizienten bzw. die Belastung der Probe durch ihre Wirkung als Festschmierstoff reduziert. Die relativ geringe

Härte der beiden Proben hat auf den Wert von μ daher keinen negativen Einfluss, jedoch ist die Standzeit dieser Beschichtungen geringer als die von Probe TiBC4 (siehe unten).

Die Proben TiBC3 und TiBC6 zeigen ebenfalls noch relativ niedrige Reibungskoeffizienten, was mit dem vergleichsweise hohen Kohlenstoffanteil (ca. 20 at.%) und der durch die Schmierwirkung reduzierten Belastung der Schicht erklärt werden kann.

Der im Vergleich zu TiBC4 sehr viel höhere Reibungskoeffizient von TiBC5 (bei vergleichbarer Härte, Abscheidungsparametern und Zusammensetzung) lässt sich mit Hilfe der vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig erklären. Ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Proben ist jedoch beim Wert für die plastische Härte ($H_{U_{\text{plast}}}$) zu erkennen, der bei der dynamischen Härtemessung mitbestimmt wird. Für TiBC5 beträgt $H_{U_{\text{plast}}}$ ca. 90800 MPa, während sie bei TiBC4 nur ca. 51500 MPa ist. Eine höhere plastische Härte bedeutet, dass die Rückfederung der Schicht nach der Entlastung weniger stark ausgeprägt ist, d.h. dass der Krafteindruck tiefer im Schichtmaterial verbleibt. Beim Tribotest ist dies eventuell insofern von Bedeutung, dass die Schicht im Bereich der Reibspur durch die Rotation wiederholt belastet und entlastet wird. Hier würde eine genauere werkstoffkundliche Analyse zur Aufklärung beitragen.

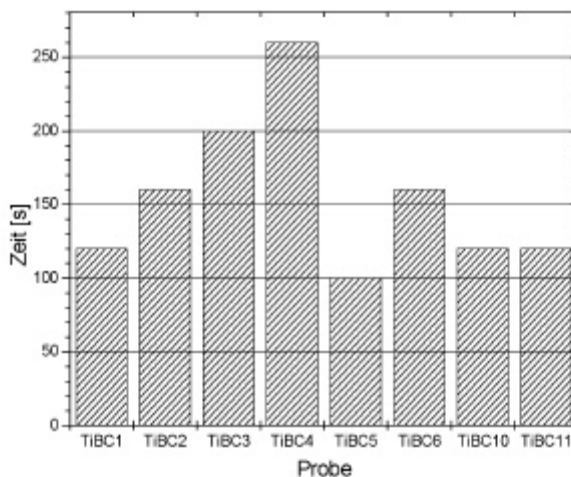


Abbildung 5.83:
Testzeit bis zum Versagen der
TiBC-Schichten (Zeitpunkt, nach
dem keine Schutzwirkung mehr
vorhanden ist).

In Abbildung 5.83 ist die Testzeit bis zum Versagen der Schicht für die gemessenen Proben im Vergleich dargestellt. Die längste Standzeit im durchgeführten Tribotest weist erwartungsgemäß die Probe TiBC4 auf, da sie sowohl eine hohe Härte als auch einen niedrigen Reibungskoeffizienten besitzt. Bezüglich der Standzeit folgen dann die Proben TiBC2, TiBC3 und TiBC6. Die gegenüber den anderen Proben längere Zeitspanne lässt sich durch die insgesamt verschleißmindernde Wirkung des Kohlenstoffs in diesen Schichten erklären. Wie bereits in Abschnitt 5.1.5.2 festgestellt, ist die Standzeit dadurch weniger abhängig vom Wert des Reibungskoeffizienten. Die übrigen Schichten versagen früher, weil im Verlauf des Tribotests das Schichtmaterial aufgrund einer höheren Verschleißrate schneller abgerieben wird oder das Schichtmaterial sich bei Beginn der Messung zunächst teilweise und dann vollständig ablöst (siehe z.B. Verhalten der Probe TiBC12 in Abbildung 5.84).

In Abbildung 5.84 ist die Veränderung des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit der Testzeit gezeigt. Als Beispiele dienen die Messungen der bereits besprochenen Proben TiBCN2, TiBC4 und TiBC12. Es ist sehr gut zu erkennen, dass das Schichtmaterial der im Tribotest am besten abschneidenden Probe TiBC4 im Testverlauf allmählich abgerieben wird und das

Substratmaterial mehr und mehr eine bestimmende Rolle spielt. Die etwas schlechtere Probe TiBC2 zeigt ein ähnliches Verhalten. Alle Proben nähern sich dem Werte 0,3 an, der den Reibungskoeffizienten der polierten Siliziumoberfläche wiedergibt. Die Probe TiBC12 zeigt diesen Wert praktisch von Beginn der Messung an. Die Schicht löst sich hier während der Einreibphase vom Substrat ab und μ zeigt nur zu Beginn der Messung bis zum vollständigen Verlust der Schicht geringere Werte bis zu 0,15.

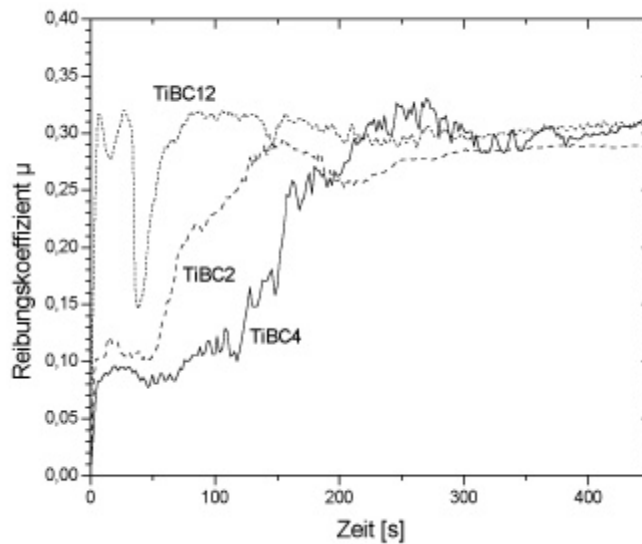


Abbildung 5.84:
Verlauf des
Reibungskoeffizienten der
TiBC-Schichten bei
zunehmendem Verschleiß
am Beispiel der Proben
TiBC2 und TiBC4.

5.3.5.3 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit der untersuchten TiBC(N)-Schichten ist sehr gut und kann mit der der TiCN-Schichten verglichen werden, so dass man diesen Schichtmaterialien ebenfalls metallischen Charakter zuschreiben kann. Die gemessenen Widerstandswerte bewegen sich im Bereich von ca. 40Ω bis $12\text{k}\Omega$ und liegen meistens zwischen ca. 40Ω und 230Ω , während drei Proben deutlich höhere Werte zeigen. Die Abhängigkeit der Werte von der Elementzusammensetzung ist wie folgt. Den niedrigsten Wert zeigen die Proben TiBC4 (33% Ti, 25% B, 17% C, 21% O) und TiBC10 (34% Ti, 23% B, 11% C, 30% O) den höchsten Wert TiBC2 (19% Ti, 10% B, 13% C, 54% O). Es lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem Element-Verhältnis $(\text{Ti}+\text{C})/(\text{O}+\text{B})$ und den Messwerten herstellen. Der vergleichsweise hohe Wert von $12\text{ k}\Omega$ für TiBC2 lässt sich somit durch den geringen Anteil von Ti und C bzw. den hohen O-Gehalt in der Schicht erklären. Auffällig sind auch die Werte $1,2\text{ k}\Omega$ bzw. $1,3\text{ k}\Omega$ der Proben TiBC11 bzw. TiBC12. Beide Schichten besitzen im Vergleich zu den übrigen eine niedrigere Ti bzw. höhere B Konzentration (bei vergleichbarem O-Gehalt), so dass das „nichtmetallische“ Bor in größerer Konzentration vorhanden ist als das „metallische“ Titan und den größeren Widerstand verursacht. Die Schichtdicken wurden bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.

5.3.5.4 Cyclovoltammetrie

Um Aussagen über das Korrosionsschutzverhalten der Schichten zu erhalten wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt.

Für chemisch inerte Schichten, die (zumindest in bestimmten Potenzialbereichen) selbst nicht korrodieren, kann durch die Cyclovoltammetrie der aus der Eisenauflösung des Substratmaterials durch Mikroporen hindurch entstehende Korrosionsstrom in Abhängigkeit vom Potenzial der Probe gemessen werden.

Der Maximalwert des Stroms innerhalb des untersuchten Potenzialbereiches stellt das Maximum der aktiven Eisenauflösung des Stahlsubstrates (die kritische Stromdichte) dar. Die kritische Stromdichte der anodischen Eisenauflösung des Substrates als Funktion der Anzahl der Zyklen kann als Maß zur Abschätzung der Korrosionsschutzwirkung der Schichten verwendet werden. Bei der Auswertung kann man sowohl einzelne Zyklen miteinander vergleichen als auch die kritische Stromdichte in Abhängigkeit der Zyklenzahl auftragen. Dabei gilt generell, dass das Korrosionsschutzvermögen der Schicht umgekehrt proportional zur Stromdichte ist.

In der Abbildung 5.85 sind die Stromdichte-Potentialkurven (Cyclovoltammogramme) für jeweils zwei verschiedene Zyklen (10. und 100. Zyklus) einer beschichteten und einer unbeschichteten Probe dargestellt.

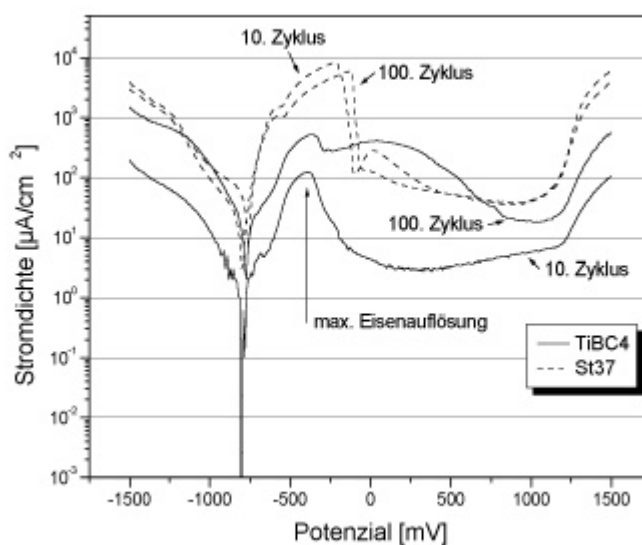


Abbildung 5.85: Cyclovoltammogramme einer beschichteten (Probe TiBC4) und unbeschichteten Stahlprobe (St37). Dargestellt ist der Hinsweep des jeweiligen Zyklus (von -1500 mV bis $+1500$ mV, gegen die Standard-Kalomelektrode), der Rücksweep ist nicht eingetragen.

Die Ähnlichkeit der unbeschichteten Probe mit der schematischen Darstellung in Abbildung 4.14 ist offensichtlich. Man kann im negativen Potentialbereich gut die kathodische Wasserstoffentwicklung erkennen, bis das Ruhepotential erreicht wird (bei -790 mV gegen die Kalomelektrode). Danach kommt es zum Anstieg des Korrosionsstroms bis zum Peak der maximalen aktiven Eisenauflösung bei einem Flade-Potenzial von ca. -380 mV für die beschichtete Probe und von ca. -250 mV bis -100 mV für die unbeschichtete. Auf diesen

Bereich folgt dann eine starke Reduktion des Stroms infolge Oxidbildung und das Plateau des Passivbereiches.

Bei einem Vergleich der Zyklen der unbeschichteten Probe mit den beschichteten erkennt man, dass die (kritischen) Stromdichten der einzelnen Zyklen deutlich niedriger liegen, wenn die Probe beschichtet wurde. Auffallend bei der beschichteten Probe ist der Stromanstieg des Passivbereiches relativ zum Maximum der Eisenauflösung mit zunehmender Zyklenzahl. Dieser Anstieg des Passivbereiches kommt durch die allmähliche Auflösung des Schichtmaterials selbst zustande und kann ab einer bestimmten Zyklenzahl sogar den Wert der kritischen Stromdichte am Flade-Potenzial übersteigen. Die Rauigkeit der Schicht spielt dabei ebenso eine Rolle wie grobe Poren, da sich durch beides die effektive Schichtoberfläche vergrößert und sich damit die auf die Probenfläche normierte Stromdichte erhöht.

Genauere Auskunft über das Langzeitkorrosionsschutzverhalten der Schichten gibt die Entwicklung der kritischen Stromdichte mit zunehmender Zyklenzahl. Zum Vergleich der hergestellten Schichtsysteme ist in Abbildung 5.86 die kritische Stromdichte der Eisenauflösung als Funktion der Zahl der Spannungszyklen (50) für die Proben BCN10, TiBC4 und TiCN6 sowie des unbeschichteten Stahls St37 dargestellt.

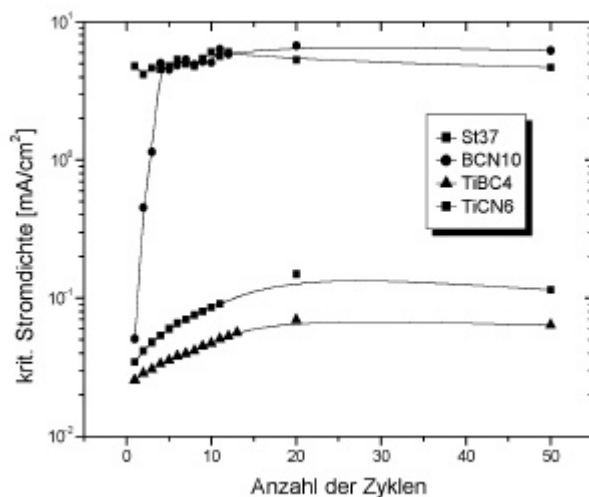


Abbildung 5.86: Kritische Stromdichte für die Eisenauflösung von beschichteten Stahlsubstraten als Funktion der Anzahl der Spannungszyklen. Der Verlauf für die unbeschichtete Stahlprobe (St37) ist ebenfalls dargestellt.

Die BCN-Schicht verliert relativ schnell ihre Schutzwirkung, bereits ab dem 4. Zyklus nimmt die kritische Stromdichte Werte im Bereich des unbeschichteten Stahls an. Nach der Entnahme aus der Messzelle zeigte die Probe an der Grenzfläche zum Elektrolyten keinerlei Spuren von Schichtresten und deutliche Bereiche von Rotrost. Das Aussehen entspricht weitgehend dem der Stahlprobe St37 nach der Messung. Die Schicht hat sich während der ersten vier Zyklen der Messung vollständig vom Substrat abgelöst. Dadurch ist natürlich keine Schutzwirkung mehr vorhanden und die Probe korrodiert im Prinzip wie das unbeschichtete Stahlsubstrat und wird dabei nur anfangs etwas geschützt. Durch den korrosiven Angriff des Elektrolyten nimmt im Anfangsstadium des Korrosionstests die Anzahl und der Durchmesser der Poren rasch zu und als Folge der Unterwanderung der Schicht durch den Elektrolyten kommt es zur Schichtablösung.

Im Gegensatz dazu stehen die Ti-haltigen Schichten. Anhand der Abbildung 5.86 kann man deutlich sehen, dass die Proben TiCN6 und TiBC4 ein wesentlich besseres Korrosionsschutzverhalten aufweisen. Die kritische Stromdichte bleibt bei allen Messungen an

titanhaltigen Schichten sehr deutlich unter der des unbeschichteten Stahlsubstrates, es kommt während des Korrosionstests zu keiner Ablösung der Schicht. Unbeschichteter Stahl St 37 weist für die ersten Zyklen Stromdichten von 4-6 mA/cm² auf. Demnach bewirkt die Beschichtung der Proben TiCN6 bzw. TiBC4 eine Verringerung der kritischen Stromdichte um ca. zwei Größenordnungen auf bis zu 0,025 mA/cm² für TiBC4. Im weiteren Verlauf der Messung liegt die kritische Stromdichte bei entsprechender Zyklenzahl jeweils ca. um den Faktor 80 bzw. 100 niedriger, was mit einer in der gleichen Größenordnung verminderten Eisenauflösung gleichgesetzt werden kann. Die Probe TBC4 zeigt das beste Korrosionsschutzvermögen, d.h. die niedrigsten Werte für die kritische Stromdichte während der gesamten Messdauer (8,3 h).

Bezieht man bei dieser Diskussion noch die unterschiedlichen Schichtdicken der untersuchten Proben mit ein, so bestätigt sich, dass die Schicht TiBC4 ein gutes Korrosionsschutzvermögen besitzt, da sie von allen untersuchten Proben die mit Abstand geringste Schichtdicke, also die dünnste vorhandene Schutzschicht aufweist. Die dennoch gute Schutzwirkung lässt sich z. T. durch die Mikrostruktur der TiBC-Schichten erklären (vgl. REM-Aufnahmen in Abschnitt 5.3.4.3).

Vergleicht man die beiden Proben TiCN6 und TiBC4, so findet man den qualitativen Verlauf der Änderung der kritischen Stromdichte in gleicher Weise wieder (Abbildung 5.86 und Abbildung 5.87).

Ti-Verbindungen wie TiB₂, TiN und TiC sind in sauren Korrosionsmedien chemisch sehr stabil bzw. inert. Das Korrosionsschutzvermögen einer Beschichtung aus diesen Materialien wird hauptsächlich durch Schichtfehler und Poren bestimmt. Während der zyklischen Spannungsbelastung läuft elektrochemisch über mehrere Zwischenstufen eine Oxidation des Titans ab. Als Oxidationsendprodukte erhält man hydratisierte Titanoxide TiO·H₂O und TiO₂·H₂O mit einer größeren Volumenbeanspruchung als die Edukte. Es wird angenommen, dass diese Volumenzunahme den Korrosionsangriff durch Verringerung der anfänglichen Porenzahl und Porendurchmesser blockiert und eine erhöhte Korrosionsgeschwindigkeit unterbindet.

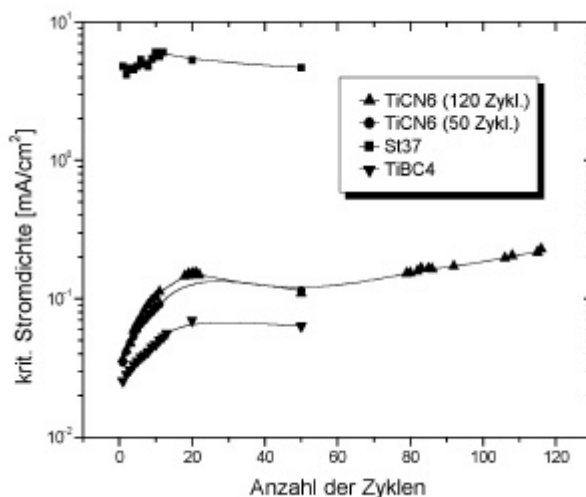


Abbildung 5.87:
Kritische Stromdichte in
Abhängigkeit der Zyklenzahl für
eine Langzeitmessung (120
Zyklen).

Der starke Anstieg der Messkurve aufgrund des zunehmenden Korrosionsangriffs durch die Poren zu Beginn der Messung flacht deshalb ab und sinkt durch diesen Effekt mit höherer Zyklenzahl sogar leicht (Zyklus 50). Im weiteren Verlauf (siehe Abbildung 5.87) findet dann

wieder ein leichter Anstieg der kritischen Stromdichte statt, da durch die in diesem Bereich mit der Zyklenzahl zunehmende Auflösung der Passivschicht die Schichtfehler wieder ansteigen.

In der Abbildung 5.87 ist eine 120 Zyklen umfassende Messung der Probe TiCN6 zusammen mit einer 50 Zyklen umfassenden Messung einer prozessidentischen Schicht dargestellt. Durch die Langzeitmessung (120 Zyklen \cong 16,7 h) konnte festgestellt werden, bei welcher Zyklenzahl die Auflösung der Passivschicht über die maximale Eisenauflösung ansteigt. So übertrifft die Passivstromdichte die kritische Stromdichte für die untersuchte Probe ab dem 117. Spannungszyklus und liegt dabei aber immer noch deutlich unter den Anfangswerten der Stromdichte für den unbeschichteten Stahl St37, was als gutes Korrosionsschutzvermögen der Schicht interpretiert werden kann. Der Kurvenverlauf des unbeschichteten Stahlsubstrates und der Probe TBC4 ist zum Vergleich nochmals mitdargestellt. Ausgehend vom Verlauf der 50 Zyklen-Messung kann für letztere Probe ein mindestens genauso gutes Langzeitverhalten erwartet werden, aufgrund der geringeren Schichtdicke kann es jedoch früher zum Versagen der Schicht kommen. Höchst zufriedenstellend ist auch die Tatsache, dass die beiden prozessidentischen Schichten (TiCN6) ein sehr ähnliches Verhalten zeigen.

Die Titankarbid- bzw. die Titankarbonitridschichten wie auch die Titanborkarbidsschichten sollten nach diesen Ergebnissen neben einer Verbesserung der tribologischen Eigenschaften auch eine deutliche Schutzwirkung gegen korrosiven Angriff besitzen. Generell wirken sich dabei eine größere Schichtdicke und ein höherer I/A-Wert (bei gleicher Schichtdicke) positiv auf das Korrosionsschutzverhalten der Schicht aus. Im ersten Fall geschieht dies durch einen höheren Bedeckungsgrad und weniger Poren in der Schicht im zweiten Fall durch eine stärkere Verdichtung der aufwachsenden Schicht durch das Ionenbombardement.

Es ist jedoch nicht möglich das Korrosionsschutzvermögen bzw. die Standzeit einer Beschichtung durch Erhöhen der Schichtdicke beliebig zu steigern. Bei zu dicken Schichten kann es (ohne Einfluss eines korrosiven Angriffs) aufgrund von hohen Schichteigenspannungen zur Ablösung der Schutzschicht kommen. Die optimale Schichtdicke für Korrosionsschutzschichten ist daher gerade substrat-bedeckend. Auch im Hinblick auf die bei der Beschichtung entstehenden Kosten sollte eine Korrosionsschutzschicht so dünn wie möglich sein. Wie im Fall der oben diskutierten Probe TiBC4 ist im Allgemeinen oft eine ca. 0,5 μm -1 μm dicke Schicht ausreichend. Letztendlich hängt die für einen ausreichenden Korrosionsschutz erforderliche Schichtdicke aber vom Schichtsystem und der Beschaffenheit der Oberfläche des zu beschichtenden bzw. zu schützenden Substratmaterials ab.