

Oberflächenmodifikation des Hartmetalls Wolframkarbid-Kobalt durch Bor-Ionenimplantation

Irina Mrotchek

Februar 2007

Wissenschaftlich-Technische Berichte
FZD-462
Februar 2007

Irina Mrotchek

**Oberflächenmodifikation des
Hartmetalls Wolframkarbid-Kobalt
durch Bor-Ionenimplantation**

Bibliothek D 120



100107205



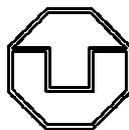
**Forschungszentrum
Rossendorf**

Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden

Oberflächenmodifikation des Hartmetalls Wolframkarbid–Kobalt durch Bor–Ionenimplantation

von

Dipl. Ing. Irina Mrotchek



2007

Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden

Oberflächenmodifikation des Hartmetalls Wolframkarbid–Kobalt durch Bor–Ionenimplantation

Dissertation

zur Erlangung des

Doktorgrades der Naturwissenschaften

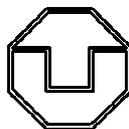
(Doctor rerum naturalium)

vorgelegt von

Dipl. Ing. Irina Mrotchek

geboren am 24.4.1967 in Minsk

Dresden 2007



Eingereicht am 14.03.2006

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Möller
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Pompe
3. Gutachter: Prof. Dr. V. Anishchik

Verteidigt am 17.10.2006

Im Gedenken an
Oleg P. Pavlenko

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Grundlagen	13
2.1	Hartmetalle	13
2.1.1	Herstellung von Hartmetallen	15
2.1.2	Tribologische Eigenschaften von Hartmetallen	16
2.1.3	Borierung von Hartmetallen	18
2.2	Ionenimplantation	20
2.2.1	Tiefenprofil der implantierten Ionen	21
2.2.2	Strahlinduzierte Diffusion, Segregation, Sputter-Effekte	22
2.2.3	Computersimulation	24
2.2.4	Struktur- und Phasenänderungen	26
2.3	Einfluss der Ionenimplantation auf mechanische und tribologische Eigenschaften	28
2.4	Zielsetzung dieser Arbeit	30
3	Experimentelle Grundlagen	31
3.1	Proben-Material	31
3.2	Computersimulation der B-Implantation	32
3.3	Probenvorbereitung, Implantationsexperimente, Temperung	35
3.4	Analyse der Elementverteilung mit ERDA	37
3.5	Untersuchung der Strukturänderung mit XRD	39
3.6	XRD mit Synchrotronstrahlung	43
3.7	Untersuchung der Strukturänderung mit TEM	46
3.8	Härtemessung	47
3.9	Verschleiß-Untersuchungen nach dem Kugel/Ebene Prinzip	51

4 Experimentelle Ergebnisse	53
4.1 Charakterisierung der Mikrostruktur	53
4.1.1 Oberflächenrauheit	53
4.1.2 Oberflächentopografie (SEM)	55
4.1.3 Implantationsprofile (ERDA)	58
4.1.4 Strukturänderungen (XRD)	60
4.1.5 Strukturänderungen (TEM)	67
4.1.6 Diskussion der Ergebnisse zur Mikrostruktur	76
4.2 Einfluss der Bor-Implantation auf Härte und Verschleiß	78
4.2.1 Härtemessung	78
4.2.2 Verschleißuntersuchung: Kugel/Ebene-Prinzip	80
4.2.3 Verschleißuntersuchung: Praxistest	82
4.3 Diskussion der Ergebnisse	85
5 Zusammenfassung	87
Anhang A Monte-Carlo-Rechnungen mit TRIDYN	89
Literaturverzeichnis	91

Abbildungsverzeichnis

3.1	<i>Mit SRIM-2000 berechnetes Implantationsprofil.</i>	32
3.2	<i>Mit TRIDYN 4.0 berechnete Implantationsprofile.</i>	33
3.3	<i>Skizze ERDA-Messprinzip.</i>	37
3.4	<i>Scatterplot bei ERDA.</i>	38
3.5	<i>Strahlengang nach Bragg-Brentano beim Zählrohr-Diffraktometer</i>	39
3.6	<i>Schematische Darstellung zur Unterscheidung von Mischkristallbildung und Makrospannungen durch Röntgendiffraktion.</i>	41
3.7	<i>Rückschlüsse aus Interferenzlinienveränderungen auf Realstruktur-Erscheinungen an Polykristallen.</i>	42
3.8	<i>Schematische Darstellung zur homogenen Aufweitung der WC*-Kristallite nach der Bor-Ionenimplantation und der resultierenden charakteristischen Röntgenreflex-Verbreiterung.</i>	42
3.9	<i>Aufnahmetechniken bei der Röntgenmessung.</i>	43
3.10	<i>Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in WC in Abhängigkeit von der verwendeten Wellenlänge.</i>	44
3.11	<i>Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in WC bei kleinen Einfallswinkeln in Abhängigkeit von der verwendeten Wellenlänge.</i>	45
3.12	<i>Probenpräparation für TEM-Untersuchungen gemäß Querschnittspräparation und planarer Methode.</i>	46
3.13	<i>Prinzip der Härtemessung mit Vickers-Pyramide.</i>	47
3.14	<i>Typische Last-Eindringtiefen-Kurve einer dynamischen Mikrohärtmessung an Hartmetall.</i>	48
3.15	<i>Schematische Darstellung der Einflussparameter bei der Härtemessung von Hartmetallen mit Hilfe einer TEM-Aufnahme.</i>	49
4.1	<i>Rauheit von bei verschiedenen Implantationstemperaturen borimplantiertem Hartmetall H3</i>	54
4.2	<i>SEM-Aufnahmen der Oberfläche des unbehandelten Hartmetalls</i>	56
4.3	<i>SEM-Aufnahmen, Raum-Temperatur (RT)</i>	56
4.4	<i>SEM-Aufnahmen, 450° C</i>	57

4.5	<i>SEM-Aufnahmen, 700° C</i>	57
4.6	<i>SEM-Aufnahmen, 900° C</i>	57
4.7	<i>Konzentrationen in Abhängigkeit von der Tiefe mittels ERDA.</i>	58
4.8	<i>Röntgendiagramme des unbehandelten Hartmetalls, einer bei 900° C getemper-</i> <i>ten und einer mit 40 keV bei Raumtemperatur (RT) mit Bor implantierten</i> <i>Probe mit üblicher Strahlgeometrie.</i>	60
4.9	<i>Röntgendiagramme des unbehandelten Hartmetalls, einer bei 900° C getemper-</i> <i>ten und einer mit 40 keV bei 900° C mit Bor implantierten Probe mit strei-</i> <i>fender Strahlgeometrie.</i>	61
4.10	<i>Röntgenspektren des unbehandelten Hartmetalls und mit 40 keV bei verschie-</i> <i>denen Temperaturen implantierter Hartmetall-Proben.</i>	63
4.11	<i>Deformation in Abhängigkeit von der Implantationstemperatur.</i>	65
4.12	<i>Hexagonale Elementarzelle des Wolfram-Karbids.</i>	66
4.13	<i>TEM-Aufnahme des Ausgangszustandes des Hartmetalls.</i>	68
4.14	<i>Das Beugungsbild von WC des unbehandelten Materials mit eingezeichneten</i> <i>Symmetrieachsen</i>	69
4.15	<i>TEM-Aufnahme des bei Raumtemperatur mit Bor implantierten Hartmetalls.</i>	71
4.16	<i>TEM-Aufnahme des bei Raumtemperatur mit Bor implantierten Hartmetalls</i> <i>(2).</i>	72
4.17	<i>TEM-Aufnahme des bei 900° C mit Bor implantierten Hartmetalls.</i>	74
4.18	<i>TEM-Aufnahme des bei 900° C mit Bor implantierten Hartmetalls (2).</i>	75
4.19	<i>Graphische Darstellung des halben Hexagons des WC-Gitters.</i>	77
4.20	<i>Relative Härte als Funktion der Tiefe von borimplantiertem Hartmetall H3</i> <i>bei verschiedenen Implantationstemperaturen.</i>	78
4.21	<i>Abriebwerte von borimplantiertem Hartmetall H3 sowie vom Gegenkörper</i> <i>(Kugel).</i>	80
4.22	<i>Abriebwerte von borimplantiertem Hartmetall H3 sowie vom Gegenkörper</i> <i>(Kugel) mit Schmiermittel.</i>	81
4.23	<i>Die implantierten Werkzeuge aus Hartmetall H3 in Plättchenform.</i>	82
4.24	<i>Seitenansicht des Hartmetall-Schneiders vor dem Prüfstand-Versuch.</i>	84
4.25	<i>Seitenansicht des Hartmetall-Schneiders nach dem Prüfstand-Versuch.</i>	84

1 Einleitung

Die ökonomische und ökologische Bedeutung von Reibung, Verschleiß und Schmierung ist unbestritten. Die in der Regel nicht beabsichtigten Verluste von Werkstoff und Energie als Folge von Reibung und Verschleiß führen zu einer dauerhaften Verschlechterung der Funktionsfähigkeit von Bauteilen bis hin zu ihrem Ausfall. Im globalen ökonomischen Wettbewerb ist es aber besonders wichtig, die Zuverlässigkeit und Lebensdauer von Bauteilen und Werkzeugen und damit die Effizienz von Maschinen zu steigern.

Die gezielte Verbesserung tribologischer Systeme¹ bedingt aber eine systematische Vorgehensweise, bei der mit Mitteln der Systemanalyse die Hauptschädigungsmechanismen aufgeklärt werden müssen, um sinnvolle Gegenmaßnahmen ergreifen zu können.

Hierbei spielen neben den zahlreichen vorhandenen und neu entwickelten verschleißbeständigen Werkstoffen vor allem die Möglichkeiten der Randschichtbeeinflussung und der Beschichtung eine herausragende Rolle. Man versucht, in verschiedenen tribologischen Systemen die Reibung zu mindern bzw. die Verschleißbeständigkeit zu verbessern. Je höher jedoch die Anforderungen sind, um so schwerer gelingt es, ihnen mit nur einem Werkstoff gerecht zu werden. Allerdings hat man schon vor geraumer Zeit erkannt, dass sich viele Probleme dadurch lösen lassen, dass die Oberfläche der Werkstücke gesondert behandelt wird.

Sintermaterialien bzw. Hartmetalle finden erfolgreiche Verwendung als Instrumental- und Konstruktionsmaterial in verschiedenen Wirtschaftszweigen, wie z.B. Maschinenbau, Bergbau sowie metall- und holzverarbeitende Industrie. Die meistverbreiteten Hartmetalle sind auf der Basis von Wolframkarbid und Kobalt aufgebaut. Die Auswahl der Materialzusammensetzung und des Herstellungsprozesses wird auf Grundlage des Phasendiagrammes und des beabsichtigten Verwendungszweckes getroffen. So soll z.B. die Schneidekante eines Präzisionswerkzeuges über hohe Härte, hohe Festigkeit und minimale Sprödigkeit verfügen. Aus diesem Grund wird in diesem Fall üblicherweise feinkörniges Karbid-Material und möglichst wenig Bindungsmaterial gewählt, um die entsprechenden Eigenschaften zu erhalten. Jedoch kann hierbei schon das geringste Vorhandensein einer Gasphase durch Porenbildung die Festigkeit des Materials drastisch verschlechtern.

Abgesehen von diesem grundsätzlichen Problem werden je nach Verwendungszweck unterschiedliche technologische Methoden im Herstellungsprozess eingesetzt, um die Eigenschaften von Schneide- und Stanzwerkzeugmaterialien zu verbessern. Eine Qualitätssteigerung des Hartmetalls und die Stabilität dieser Verbesserung ist nur durch genaue Kenntnis des Zusammenspiels von Zusammensetzung, Struktur und physikalische Eigenschaften des Materials möglich.

¹Unter "Tribologie" wird laut Duden die Wissenschaft von Reibung, Verschleiß und Schmierung gegeneinander bewegter Körper verstanden.

Es ist bekannt, dass die Materialeigenschaften von einer großen Zahl von Faktoren abhängen, darunter chemische Zusammensetzung, Typ der chemischen Bindung, Phasenzusammensetzung, Konzentration und Verteilung von Strukturdefekten. Deshalb ist die Entwicklung von Materialien mit Solleigenschaften oder die rationelle Auswahl von Materialien für konkrete Ziele nur durch die genaue Kenntnis, wie und in welchem Maße die Eigenschaften von bestimmten Faktoren abhängen und mit welchen technologischen Mitteln man diese beeinflussen kann, möglich. In diesem Sinne ist die Nutzung von Ionenstrahltechnologien neben der traditionellen Bearbeitung ein vielversprechender Ansatz.

In vielen Fällen werden die Charakteristiken von Maschinen, Apparaten oder Geräten nicht von den Volumeneigenschaften ihrer Konstruktionsmaterialien, sondern von deren Oberflächeneigenschaften bestimmt. Die Laufzeit, Zuverlässigkeit und Effizienz von Erzeugnissen ist oft direkt abhängig von deren Oberflächeneigenschaften. Aktuelle Technologien nutzen dies in einem breiten Spektrum aus. Durch Änderung der Eigenschaften der Oberflächenschicht gelingt vielfach eine Verlängerung der Laufzeit von Lagern, Antriebswellen, Kolben, Stanzformen, Meißeln für Drehbänke, Bohrer, Fräser und vieler anderer Maschinenbauteile, welche unter Verschleiß und Reibung leiden.

Die Fähigkeit, die Eigenschaften des Materials effektiv zu steuern, ist wichtig, um Material einsparen zu können. Besonders, wenn es um solch teure und seltene Metalle wie z.B. Wolfram, Molybdän und Kobalt geht. In der traditionellen Metallurgie legiert man das gesamte Material-Volumen, obwohl in vielen Fällen lediglich ein geringer Zusatz in Oberflächenschichten ausreichen würde. Die Schaffung von Materialien mit preiswertem Inneren und dünner, aber hochqualitativer Oberfläche ist aktuelles Ziel heutiger Technologieentwicklung.

Es gibt viele Methoden, welche die Qualität von Oberflächen ändern und ihnen die nötigen Eigenschaften geben. Dazu gehören thermische (z.B. Oberflächenhärtung mittels Hochfrequenz-Strömen), thermochemische (z.B. Karbonierung und Nitrierung) und elektrochemische Beschichtungs-Methoden. Für jede genannte Methode ist eine niedrige Temperatur (oder Energie der Teilchen), die für die Modifikation der Oberfläche verantwortlich sind, charakteristisch. Bei Niedertemperatur-Plasmaprozessen, die in der Metallurgie oft verwendet werden, ist die Teilchenenergie üblicherweise nicht größer als einige 10 eV (CVD-, PVD-Prozesse). Zu Prozessen, bei denen die Teilchen mit viel höherer Energie mit der Oberfläche wechselwirken, zählen die Ionenimplantation und die Plasma-Immersion-Ionenimplantation (PIII). In diesem Fall gibt es die Möglichkeit, äußerst flexibel die Oberflächenmodifikation und somit auch die Oberflächeneigenschaften zu steuern, den Bearbeitungsprozess selbst zu intensivieren und Technologien zu realisieren, die traditionellen Methoden nicht zugänglich sind.

Hartmetalle gehören zu den Werkstoffen, die durch besonders große Härte (vor allem auch bei hohen Temperaturen) und Verschleißfestigkeit ausgezeichnet sind. Jedoch verlangt die Technologieentwicklung nach besseren mechanischen Eigenschaften. Eine effektive Lösung kann die Oberflächenveränderung mittels energiereichen Ionenstrahlen sein. Diese Methode hat sich gut für die Modifikation von verschiedenen Materialien, unter ihnen Metalle und Legierungen, bewährt.

In der vorliegenden Arbeit wird Ionen-Strahl-Implantation von Bor als Methode zur Erhöhung der Festigkeit und zur Verbesserung der Betriebscharakteristiken von Schneidwerkzeugen auf Wolframkarbid-Kobalt-Basis untersucht.

Die Literatur-Lage zur vorliegenden Thematik ist bis zum heutigen Tag sehr dünn. Es

wurden lediglich Untersuchungen veröffentlicht, die die Auswirkung von Ionenstrahlen auf verschiedene Typen von Schneidwerkzeugen, darunter Schnellarbeitsstahl und Hartmetalle, betreffen. Jedoch berichten diese Veröffentlichungen meist nur die Auswirkungen und liefern, wenn überhaupt, lediglich spekulative Begründungen für die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse. In [YMH⁺91] wird durch Mikrohärtmessungen eine Härtesteigerung der Bor-implantierten Oberflächenschicht in WC-Legierungen nachgewiesen. Als Ursache werden durch die Implantation erzeugte Spannungen angesehen, wobei die mittels Röntgenbeugung nachgewiesene Aufweitung des WC-Gitters nur schwach ist. Im Ergebnis von N-Implantation in WC-Co wird in [SWL⁺93] ebenfalls eine Zunahme von Oberflächenhärte und Verschleißfestigkeit nachgewiesen, die mit einer Gitteraufweitung von WC korreliert ist. In [LS88] wurde bei Scratch-Tests an N-implantierten WC-Co gefunden, dass als Folge der Implantation weniger Co aus der Oberfläche herausgedrückt wird. Die Zerstörung des WC-Co-Verbundes wird als erste Stufe des Verschleißmechanismus angesehen. Da nach der Implantation Co₂N nachweisbar ist, wird eine Härtung der Co-Matrix durch die Bildung feinverteilter Co₂N-Ausscheidungen als Ursache postuliert.

Somit stellt sich die Aufgabe, eine komplexe Untersuchung von Struktur- und Phasenübergängen unter Einwirkung der Ionenimplantation durchzuführen. Aktuell ist solch eine Untersuchung sowohl vom Standpunkt der Suche nach einer Verbesserung der mechanischen Charakteristik wirtschaftlich genutzten Materials als auch vom Standpunkt der Klärung des Zusammenhanges von Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften.

Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 werden einerseits allgemeine Grundlagen zu Hartmetallen, ihrer Herstellung und Modifikation und andererseits Grundlagen der Methode der Ionenimplantation dargestellt. Die Auswirkung der Ionenimplantation auf Hartmetalle wird erläutert und die genaue Zielsetzung der vorliegenden Arbeit definiert.

Ausgehend von dieser Zielsetzung werden in Kapitel 3 Grundlagen der experimentellen Problematik diskutiert und die gewählten Methoden erläutert. Dies betrifft alle Punkte von der Auswahl der Proben oder den theoretisch erwarteten Implantationsprofilen bis hin zu den verwendeten Messmethoden.

In Kapitel 4 folgt die detaillierte Darstellung der Ergebnisse gemäß den in Kapitel 3 erläuterten Messverfahren.

In Kapitel 5 folgt schließlich eine Zusammenfassung, in der die experimentellen Befunde von Kapitel 4 interpretiert werden.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden Grundlagen zu Hartmetallen und ihren tribologischen Eigenschaften dargestellt. Es wird dabei insbesondere auf Borierung und Ionenimplantation eingegangen. Außerdem wird die Zielsetzung der Arbeit dargestellt.

2.1 Hartmetalle

Im Gegensatz zur klassischen Metallurgie ist das Ausgangsmaterial von Sintermaterialien ein Metallpulver oder deren Mischungen, das nach Pressung und Formung thermisch bearbeitet (gesintert) wird. Hierbei ist die Temperatur so niedrig, dass keine (oder nur einige Komponenten) schmelzen [Tre62]. Hartmetalle sind nun Verbund-Materialien, die aus harten, schwer schmelzbaren Komponenten und leicht schmelzbaren Metallen, die als Verbindungsmaterial genommen werden, bestehen.

Die geforderten Eigenschaften der Sintermaterialien erhält man, wenn die harten Komponenten (Karbide von solchen Metallen wie Wolfram, Titan, Tantal) während des Herstellungsprozesses nicht schmelzen. Während des Sinterns der Mischung aus einem Pulver harter Karbide und einem Pulver von Verbindungsmaterial schmilzt letzteres und die Karbide werden zum Teil in der Schmelze gelöst.

Die Struktur von Hartmetallen ist heterogen, da diese aus Teilchen von harten Komponenten und Bereichen von Verbindungsmaterial bestehen. Die Dimensionen der Teilchen der harten Karbid-Phase und der elastischeren Verbindungsphase liegen für den größten Teil der Hartmetalle bei ungefähr $0.5 \dots 10 \mu\text{m}$.

Man unterteilt Hartmetalle in drei Gruppen[Tre62]: Instrumental-, Konstruktions- und hitzebeständige Hartmetalle. Unter die erste Gruppe fallen Hartmetalle, die zum Schneiden, spanfreien Verarbeiten, Pressen, Prägen und Stanzen benutzt werden. Sie werden aus Wolfram-Monokarbid, manchmal in Kombination mit Karbiden von Titan, Tantal, Niob, Vanadium oder Chrom, hergestellt. Das Verbindungsmaterial ist Kobalt, manchmal Nickel oder Eisen.

Wolfram-Monokarbid (WC) bildet mit Kobalt Hartmetalle, die die festesten der bekannten Sintermaterialien darstellen. Die in der Industrie verwendeten Hartmetalle dieser Gruppe unterscheiden sich im Kobalt-Gehalt ($2 \dots 30\%$), in der Größe der Karbidkörner und manchmal in der Herstellungstechnologie.

Als Untersuchungsobjekt wird in der vorliegenden Arbeit Wolframkarbid-Kobalt (WC-Co) mit einer Kobalt-Beimischung von 15% und der Korngröße von ca. $1 \mu\text{m}$ betrachtet. Die

physikalischen Eigenschaften sind in Kap. 3.1 dargelegt. Entsprechend der aktuellen Klassifikation von Legierungen laut thermodynamischen und technologischen Merkmalen kann man dieses Material wie folgt charakterisieren:

- Bezüglich der **Technologie der Herstellung** gehört das untersuchte Material zu den Sinter-Metallen.
- Bezüglich der **Komponentenzahl** ist es ein Drei-Komponenten-Material (W, C, Co), in welchem als Hauptbestandteil Mono-Wolfram-Karbid (WC) und als Verbindungsmaterial Kobalt (Co) dient.
- Bezüglich der **Phasenzahl** gehört es zu den Hetero-Phasen-Materialien.
- Bezüglich des **Phasendiagrammes** gehört es zu den Drei-Komponenten-Systemen, welches durch die Zwei-Komponenten-Diagramme von W-C, Co-C und Co-W begrenzt ist.
- Bezüglich der **Eigenschaften** gehört es zu den hitzebeständigen und verschleißfesten Materialien mit Anti-Frictions-Verhalten.
- Bezüglich der **Anwendungsgebiete** ist es Konstruktions- und Werkzeugmaterial.

Die Auswahl dieses Materials als Untersuchungsobjekt ist durch folgende Punkte begründet:

- Das Drei-Komponenten-System W-C-Co liegt allen aktuellen Hartmetallen zugrunde, weswegen es wissenschaftliches und praktisches Interesse besitzt.
- Hartmetalle aus solchen Systemen haben dank ihrer insgesamt hochgeschätzten Eigenschaften eine breite Anwendung in der Technik.
- In der Literatur findet man ausreichend Daten zum Ausgangszustand W-C-Co, z.B. [ČČ75]. So ist z.B. das Phasendiagramm (in bestimmten Temperaturbereichen) als Drei-Komponenten-System bekannt. Dies ist wichtig und nötig für die Interpretation der Änderung der Struktur durch Ionenimplantation.

2.1.1 Herstellung von Hartmetallen

Die Herstellung von Hartmetallen ist prinzipiell ein extrem aufwändiger und komplexer Vorgang und unterliegt meistens Patenten und “industriellen Geheimnissen”. Allerdings kann man sie schematisch im Allgemeinen in folgende Prozessschritte unterteilen:

1. Herstellung von Karbid-Pulver (Wolfram, Titan, Tantal u.a.)
2. Herstellung von Kobalt- (Nickel-)Pulver
3. Mischen der Pulver
Die Karbid-Pulver werden mit dem Kobalt-Pulver mit Hilfe einer flüssigen Phase (Alkohol, Wasser o.a.) mehrere Stunden gemischt, danach getrocknet und gesiebt.
4. Formung der Pulver-Mischung
Hierfür wird zu den Pulvern eine Plastizitäts-Komponente hinzugegeben (Kautschuk, Parafin, ...), die den Press-Prozess vereinfacht.
5. Sintern
Als erster Schritt wird die Plastizitäts-Komponente ausgetrieben. Hierzu wird das Material langsam bis zu 780°C erhitzt, um schlagartiges Entweichen zu verhindern, danach wieder abgekühlt.
Eventuell folgen eine oder mehrere Aufheizungs- und Abkühlungszyklen mit genau auf die verwendeten Materialien abgestimmte Maximal- und Minimal-Temperaturen.
Der letzte Schritt des Sinterns besteht darin, dass das Material bis zu 1350...1450°C erhitzt, auf dieser Temperatur einige Stunden gehalten und danach relativ schnell abgekühlt wird.

Die hohe Temperatur des Sinterprozesses bildet die Voraussetzungen dafür, dass im Sintermaterial eine flüssige Phase erzeugt wird. Diese Phase erleichtert das Einsinken und die Bildung eines kompakten, porenlosen Materials.

Während das Material mehrere Stunden auf der Maximaltemperatur gehalten wird, läuft ein Rekristallationsprozess von Wolframkarbid durch die flüssige Kobalt-Phase ab. Hierdurch wachsen die Körner, womit sich die Struktur entwickelt, die am Ende die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Materials bestimmt.

2.1.2 Tribologische Eigenschaften von Hartmetallen

Mechanische Eigenschaften von Hartmetallen werden in erster Linie durch deren Zusammensetzung bestimmt, so etwa durch das quantitative Verhältnis der Hauptkomponenten Karbiden und Verbindungsmaterial. Einen großen Einfluss üben auch Struktur und Größe der Körner dieser Phasen aus. Deswegen sollen die mechanischen Eigenschaften in Verbindung mit den oben genannten Faktoren berücksichtigt werden.

Die Härte von WC-Co Hartmetallen ändert sich in Abhängigkeit vom Kobalt-Anteil. Und zwar führt eine Erhöhung dieses Anteils zu niedriger Härte (so ist z.B. bei 25 % Kobalt-Anteil die Härte um einen Faktor 5 kleiner als bei 8 % Kobalt) [Pla60]. Für Hartmetalle mit gleicher Zusammensetzung nimmt mit Vergrößerung der Körner der Karbid-Phase die Härte ab.

Auch der Einfluss der Phasenzusammensetzung ist bedeutend, so z.B. ob Graphit und η -Phasen vorhanden sind oder nicht. Diese Graphit-Einschlüsse konzentrieren Spannungen in Legierungen und sind potentielle Quellen für Rissentwicklung.

Wenn bei der Sinterung des Ausgangsmaterials bei 700...800°C nicht genug Kohlenstoff vorhanden ist, bildet sich durch Diffusionsprozesse eine Wolfram-Kobalt-Karbid Phase (W_nCo_nC), die so genannte η -Phase. In Abhängigkeit von der Größe des Kohlenstoff-Mangels und des Kobalt-Anteils, sowie Sinter-Temperatur und Abkühlungsgeschwindigkeit haben die Einschlüsse dieser η -Phase verschiedene Form und Größe. Aber generell führt das Auftreten dieser η -Phase zu einer Abnahme der Kobalt-Phase und zu einer Erniedrigung aller Festigkeits-Charakteristiken des Materials [ŠČ59].

Vergleicht man Hartmetalle mit verschiedenen Kobaltanteilen und betrachtet den Einfluss von Kohlenstoff in fester Lösung im Kobalt, so führt ein hoher Anteil dieser festen Lösung bei Metallen mit hohem Kobaltanteil zu einer Verschlechterung der Härteeigenschaften, während er bei geringem Kobalt-Gesamtanteil das Gegenteil bewirkt. Befindet sich jedoch Wolfram als feste Lösung in Kobalt, ist das Hartmetall mit hohem Kobalt-Anteil härter.

Somit sind die tribologischen Eigenschaften von Hartmetallen stark von dem Verhältnis der Legierungsbestandteile und der Stabilität des Herstellungsprozesses abhängig. Hierbei kann jedoch die Zusammensetzung der Verbindungsphase stärkeren Einfluss auf die Festigkeit haben als ihr Gesamtanteil [AÉS73],

Bei Benutzung von WC-Co Hartmetallen als Schneidwerkzeuge werden an der Schneidkante hohe Temperaturen erzeugt und die Härte fällt von 1200...1800 kg/mm² bei Raumtemperatur auf 300...800 kg/mm² bei 1000°C, wobei der genaue Wert vom Kobalt-Anteil abhängt. Einen Härteunterschied von Hartmetallen, der nur durch den Kobaltanteil hervorgerufen wird (je weniger Kobalt vorhanden, desto härter das Material), gibt es nur bei Raumtemperatur. Dass ein Härteunterschied durch unterschiedliche Korngröße bedingt ist, ist nur für Temperaturen unter 800°C gültig. Bei höheren Temperaturen fällt die Härte von feinkörnigen Materialien sehr stark ab und führt dazu, dass bei 1000°C die Härte dieses Materials geringer ist als bei grobkörnigem Material.

Trotz dieses starken Abfalls zeigen Hartmetalle bei Temperaturen von 800...1000°C immer noch eine Härte, die der von Schnellarbeitsstählen bei 500°C entspricht.

Die tribologischen Eigenschaften von Hartmetallen werden nicht nur von der Zusammensetzung und Struktur bestimmt, sondern auch durch Defekte: Makro- und Mikro-Poren,

Mikrorisse, Existenz von Korngrenzen usw.. Diverse Autoren [And67, SH69, Sak69, LB68] merken an, dass mit Anstieg der Porenzahl die mechanischen Eigenschaften schlechter werden. In diesen Untersuchungen wurde beim Sintern von WC-Co das Salz KCl hinzugegeben, das während des Sinterns verdampft und dadurch Poren unterschiedlicher Größe erzeugt. Der Einfluss solch künstlich erzeugten Poren weist auf die Abnahme von Härte und Festigkeit, sowie Verschleißfestigkeit hin. Nach Meinung der genannten Autoren ist die Ursache der beobachteten Veränderung die hohe Konzentration von Spannungen im Porenbereich, die als Quellen und Senken für Mikrorisse während Belastung des Materials fungieren. Der Abfall der Festigkeit in Abhängigkeit vom Volumeninhalt der Poren hat exponentiellen Charakter, weswegen die Kontrolle dieser Poren bei der Herstellung von Präzisionswerkzeugen sehr wichtig ist [MM68].

2.1.3 Borierung von Hartmetallen

Die Industrie ist immer auf der Suche nach schnelleren Produktionsprozessen und muss somit die Standzeiten hochbeanspruchter Verschleißteile ständig verbessern. Aus der Literatur sind viele Methoden wie das Nitrieren oder das Einsatzhärten mit der Erzeugung von Nitriden, Karbiden und Karbo-Nitriden bekannt. Im Vergleich zu Karbiden und Nitriden ist die charakteristische kristallchemische Besonderheit von Boriden die Existenz von Konfigurationen von Bor-Atomen, die, wie von Bor selbst bekannt, sehr widerstandsfähig gegen plastische Verformung sind und eine hohe Härte aufweisen [BSE].

Im Normalzustand ist Bor eine inerte Substanz, die erst bei hoher Temperatur aktiv wird. Als Zusatz (im Prozentbereich) in metallischen Legierungen verbessert Bor sehr deutlich deren Eigenschaften, was man sich durch die Eigenschaft von Bor erklärt, bei hohen Temperaturen mit Metallen Verbindungen (sog. Boride) einzugehen.

Wegen solcher und anderer besonders guter Eigenschaften hat die Erzeugung von Boriden unter den Verfahren, die bei extremer Oberflächenbeanspruchung in Frage kommen, einen festen Platz eingenommen. Boride haben eine höhere Härte und Stabilität, was genutzt wird, um den mechanischen (besonders den abrasiven) Verschleiß zu erniedrigen und Schlag- und Temperatur-Festigkeit zu erhöhen.

Beim klassischen Borieren handelt es sich um ein Thermodiffusions-Verfahren. Mit Hilfe von Wärmeenergie werden also Bor-Atome in das Metallgitter der Oberfläche von Werkstücken eingebracht und bilden dort zusammen mit den Atomen des Grundwerkstoffes die entsprechenden Boride. Auf Grund seines kleinen Atomradius kann Bor in diesen thermochemischen Prozessen sehr tief diffundieren, und seine chemische Aktivität lässt es neue Phasen bilden die eine sehr hohe Härte (je nach Legierung 1500 bis 3000 HV 0.1) aufweisen. Als Vergleichszahl kann die Härte von 1300 bis 1800 HV 0.1 für kobaltgebundenes Hartmetall je nach Kobaltanteil genannt werden.

Bei Hartmetallen ist der bei Borierung mögliche Temperaturbereich enger gefasst als im allgemeinen Fall: Einerseits muss mindestens eine Temperatur von 800°C erreicht werden, damit die Diffusionsgeschwindigkeit der Boratome eine Größenordnung erreicht, bei der technisch brauchbare Boridschichten entstehen. Andererseits würde bei Temperaturen höher als 900°C nicht nur das Matrixmaterial boriiert werden, sondern auch eine Umwandlung der Karbide von Wolfram in die entsprechenden Boride erfolgen [FTG89].

Aus der Literatur sind einige Methoden von Diffusionssättigung als Borierungsmethode für Oberflächenschichten bekannt, darunter Borierung in flüssigen Phasen (bei Elektrolyse [SO99]), beim Schmelzen [ČAI⁺98] oder im Plasma mit BCl₃ oder B₂H₆ [Tar97]). Hinzu kommt, dass alle gebräuchlichen Stahlqualitäten, darunter Werkzeugstahl, sowie so genannte Superlegierungen, Sintermetalle und Hartmetalle boriiert werden können. Sogar einige NE-Metalle wie Nickel oder Kobalt oder diese als Matrix enthaltende Hartmetalle lassen sich borieren. Sinnvoll ist die Borierung von Hartmetallen jedoch nur bei Bindemetallgehalten über 6 % [FTG89].

Obwohl für manche Verschleißtypen theoretisch schon dünne Schichten von 5 µm ausreichen würden, lassen sich im Allgemeinen solche dünnen Schichten durch klassisches Borieren nicht gleichmäßig erzeugen. Da eventuell auch noch eine Nachbearbeitung der Oberfläche nötig ist, sollten die Boridschichten mindestens 20 µm betragen. Jedoch steigt mit wachsender Dicke die Bearbeitungszeit an (für Schichtdicken von 100 µm in die Größenordnung von 12

Stunden), was durch die lange Aufheizung negative Einflüsse auf das Grundmaterial haben kann.

2.2 Ionenimplantation

Die Nutzung der Methode der Ionenimplantation in der Halbleiterindustrie und zur Modifizierung verschiedener Eigenschaften anderer Materialien (Metalle, Keramiken, Polymere) führte bis zum heutigen Tag zu einer Vielzahl von Erkenntnissen bezüglich der Grundlagen dieser Methode, siehe z.B. [PFJ83, Kom90, Hir85, RR83, PD80, KK79, DLK87].

Die Ionenbewegung in Festkörpern ist von Energieverlust begleitet, der von der Wechselwirkung der Ionen mit den Atomen und Elektronen im Substrat herrührt. Ist der Energietransfer bei einem Stoß des Ions mit einem Atom größer als die Verlagerungsenergie des Atoms, wird dieses von seinem Gitterplatz "gestoßen". Die Zahl der Verlagerungen ist proportional der Energie, die in elastischen Stößen übertragen wird. Während dieses Prozesses bildet sich entlang der Spur des herausgeschlagenen Atoms ein Gebiet mit einem Überschuss von Leerstellen, während sich außerhalb dieses Gebiet ein Überschuss von Zwischengitteratomen befindet. Die Lebensdauer dieser Gebiete wird von der anfänglichen Energiedichte und der Temperaturleitfähigkeit des Materials bestimmt und liegt im Bereich $10^{-13} \dots 10^{-8}$ s [MM89]. Findet dieser Prozess in oberflächennahen Bereichen statt, kann es hierdurch zu einem Austritt von Atomen, Ionen, Elektronen und Photonen aus dem Substrat-Material kommen.

Die Anzahl von erzeugten Paaren einer Leerstelle und eines Zwischengitteratoms (eines so genannten „Frenkel“-Paares) durch ein einfallendes Ion mit der Energie E kann bei Benutzung der einfachen „Kinchin-Pease-Formel“ durch

$$N_F(E) = \frac{E}{2 E_d} \quad (2.1)$$

abgeschätzt werden, wobei E_d die Verlagerungsenergie darstellt [Möl02].

Untersuchungen zur Frenkel-Paar-Bildung bei Implantation [PFJ83] haben gezeigt, dass je nach Dichte und Energie nicht mehr als 30 % der am Anfang gebildeten Paare bis zu dem Zeitpunkt überleben, bei dem die Kaskade abgeschlossen ist.

Nach diesen schnell ablaufenden Strahlwirkungs-Prozessen folgen relativ langsame, thermisch aktivierte Relaxationsprozesse. Die Wechselwirkung der Punktdefekte untereinander, mit Zwischengitteratomen und anderen Defekttypen führt zur Bildung von Clustern von Defekten und anderen linearen und dreidimensionalen Defekttypen. Die Phasen- und Strukturänderung von Materialien unter Implantationseinwirkung ist im Detail von den Eigenheiten dieser Abläufe abhängig.

Als Resultat der Ionenimplantation geht das Material in einen Zustand über, der thermodynamisch instabil sein kann und noch längere Zeit nach dem Ende der Bestrahlung vorliegen kann. Das bestrahlte Material kann einen quasi-stationären Zustand erreichen. Diese metastabilen Systeme sind sehr sensibel bezüglich kleiner Änderungen in den Material- oder Bearbeitungs-Parametern. Auf kleine Parameter-Änderungen folgen große Änderungen im Systemverhalten. Kleine Abweichungen in der Materialzusammensetzung oder in den Implantationsbedingungen können zu stark unterschiedlichen Ergebnissen bei den physikalischen Eigenschaften des implantierten Materials führen.

2.2.1 Tiefenprofil der implantierten Ionen

Als Resultat der Ionenimplantation bilden sich in der Oberflächenschicht des Materials unterschiedliche Verteilungen für die Legierungsatome und die verschiedenen Defekttypen aus. Die Verteilung der eindringenden Legierungsatome als Funktion der Tiefe bei niedriger Fluenz¹ (d.h. $<10^{16}$ Ionen/cm²) im Bereich mittlerer Implantationsenergien (10...500 keV) bei einer Substrattemperatur unter einem Fünftel der Schmelztemperatur kann man durch eine Lindhard-Näherung [LSS63] beschreiben, wobei die Konzentration des implantierten Elements $C(x)$ als Funktion des Abstandes von der Oberfläche x die Form einer Gauß-Verteilung

$$C(x) \propto \Phi (2\pi(\Delta x_p)^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{(x-x_p)^2}{2(\Delta x_p)^2}\right) \quad (2.2)$$

mit Φ als Fluenz, x_p als mittlerer Eindringtiefe und Δx_p als Standardabweichung besitzt. Bei höheren Fluenzen und höheren Implantationstemperaturen wird für die Beschreibung von asymmetrischen Defekt- und Legierungsverteilungen als eine bessere Näherung Pearson-Verteilungen mit höheren statistischen Momenten benutzt, bei der die Konzentration durch

$$C(x) \propto \Phi (2\pi(\Delta x_p)^2)^{-1/2} F^N(x) \quad (2.3)$$

gegeben ist, wobei $F^N(x)$ die entsprechende Pearson-Verteilung darstellt. Gebräuchlich sind die Verteilungen vom Typ $N = I$ und $N = IV$ [BKK⁺80, AOM90].

In der Literatur finden sich Tabellen mit Parametern, mit deren Hilfe sich die entsprechenden Profile errechnen lassen. Jedoch können die experimentell gefundenen Profile stark von den berechneten Profilen abweichen, z.B. indem sie eine sehr asymmetrische oder trapezförmige Form besitzen oder die implantierten Ionen viel weiter eindringen als theoretisch vorhergesagt. Solche Unterschiede zwischen Theorie und Experiment kommen verstärkt bei hohen Fluenzen und Implantationstemperaturen vor. Bei höheren Fluenzen ($>10^{18}$ Ionen/cm²) bilden sich Profile mit einem Maximum nahe der Oberfläche aus. Dies kann durch Sputter-Effekte verstanden werden. Bei der Ionenimplantation mit sehr hoher Ionenstromdichte (einige mA/cm²) erreicht man schnell sehr hohe Fluenzen (ungefähr 10^{19} Ionen/cm²) und hohe Substrattemperaturen. Bei Temperaturen $> 400^\circ\text{C}$ findet man oft eine größere Eindringtiefe vor. Eine Erklärung liefert die durch die erhöhte Substrattemperatur und die Strahlenschäden verstärkte Diffusion [PB98, DV57, Šal88, BIP70].

Außer bei den genannten Fällen, bei denen theoretische und experimentelle Verteilungsprofile voneinander abweichen, kommt dies auch bei Segregation, Bildung neuer Phasen, mechanischen Spannungen und Sputter-Effekten vor.

¹Der Begriff "Fluenz" (Einheit: Ionen/cm²) wird in der vorliegenden Arbeit in deutlicher Abgrenzung von dem Begriff "Dosis" (Einheit: Ionen/cm³) verwendet.

2.2.2 Strahlinduzierte Diffusion, Segregation, Sputter-Effekte

Ionenimplantation erzeugt ein Ungleichgewicht von Punktdefekten, wodurch die Diffusion verstärkt ablaufen kann. Diese strahlstimulierten Diffusionsprozesse müssen klar von üblicher thermischer Diffusion getrennt werden. In Abhängigkeit von der Substrattemperatur während der Implantation kann der Diffusionskoeffizient in drei Typen unterteilt werden [Rus84]:

- Ist die Implantations-Temperatur hoch (höher als ca. 60 % der Schmelztemperatur), so ist die Ausheilung der Leerstellen so schnell, dass die strahlinduzierten Defekte lediglich einen vernachlässigbaren Beitrag zur Diffusion liefern. Als Resultat handelt es sich in diesem Temperaturbereich um thermische Diffusion, deren Aktivierungsenergie durch die Summe der Energien für Erzeugung und Wanderung der Leerstellen definiert ist.
- Bei niedrigen Temperaturen (niedriger als ca. 20 % der Schmelztemperatur) ist die Beweglichkeit der durch die Implantation erzeugten Leerstellen begrenzt und eine Leerstelle wird direkt durch ein ankommendes Atom besetzt.
- Im Bereich zwischen diesen beiden Temperaturen sind die strahlerzeugten Defekte beweglich und können auf dem Weg zu Orten bevorzugter Annihilation (Oberfläche, Versetzungen, Korngrenzen, Phasenausscheidungen und anderen) zu verstärkter Diffusion beitragen. Haben diese Annihilations-Orte eine homogene Verteilung, ist dieser temperaturabhängige Diffusionsmechanismus sehr schwach. Im allgemeinen Fall sind die Grenzen dieses Temperaturbereiches, bei dem es zu einem verstärkten Anteil der strahlinduzierter Diffusion kommt, durch die Aktivierungsenergie für die Wanderung der Leerstellen bestimmt und die Intensität dieses Prozesses ist durch die Intensität der Erzeugung überzähliger Defekte und die Dichte der Annihilations-Orte gegeben.

Die Beweglichkeit der Defekte während der Implantation und ihre Annihilation an verschiedenen Plätzen führt zu einer Umverteilung von den Orten, an denen die Defekte erzeugt werden zu den Orten, an denen sie annihilieren. Hierdurch kommt es zu einem Fluss von Defekten. Dieser Fluss kann zur Oberfläche gerichtet sein oder auch vom Gebiet des Maximums der Defekterzeugung hin zu einem Gebiet mit hoher Dichte von Defektsenken, das vor oder hinter dem Maximum liegt. Das erzeugt einen Gegenfluss von Atomen, was zu einer nicht gleichmäßigen Verteilung dieser Atome im Material führt. Dieser Effekt der strahlinduzierten Segregation erfolgt nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die strahlinduzierte Diffusion. Aber im Gegensatz zur strahlinduzierten Diffusion, die die Ausbildung eines thermodynamischen Gleichgewichts der Komponenten beschleunigt, erzeugt die strahlinduzierte Segregation einen Konzentrationsgradienten und führt oft zu einer Erzeugung von Ungleichgewichten von Ausscheidungen neuer Phasen.

Es gibt viele experimentelle Daten über Stickstoff-Implantation in die Metalle Fe, Ni, Cr, Ti, Co [FOI89, Dan87, TPB89] mit hoher Fluenz. Die Autoren beobachten die anormale Anreicherung von Stickstoff in oberflächennahen Regionen im Vergleich zu einer Gauß- oder anderen Verteilung mit einem Konzentrations-Maximum in der Tiefe von x_p (vgl. Kap. 2.2.1). Dies deutet auf das Auftreten von strahlinduzierter Diffusion hin. Die Analyse dieser Literaturdaten zeigt, dass die Tiefenprofile von den Implantationsparametern (Fluenz, Temperatur, Energie, Ionenstromdichte) sowie dem Anfangszustand des Substrats abhängig sind. Den

Einfluss des Substrats sowie die Verteilung verschiedener Defekttypen und die Wechselwirkung mit implantierten Atomen zeigen die Ergebnisse in [Fin89]. Dort wurde die Segregation in Zirkon bei Bor-Implantation untersucht. Eine Erhöhung der strahlinduzierten Segregation auf der Zirkon-Oberfläche findet im Temperaturintervall 200...300°C statt, wenn Defekte, die mit dem Bor wechselwirken, zur Oberfläche wandern, während die tieferen Bereiche an Bor verarmen.

Oberflächen-Zerstäubung während der Implantation führt erstens zur Oberflächen-Verschiebung (Rezession) und zweitens zur Änderung des Verhältnisses der Element-Konzentrationen im Oberflächenbereich des Materials. Als Resultat des Sputterns wandern die Maxima der berechneten Konzentrationsverteilungen der implantierten Ionen zur Oberfläche.

Wie Experimente an Eisen und anderen Metallen bei der Implantation der leichten Ionen Bor, Kohlenstoff und Stickstoff mit 40 keV Strahlenergie zeigen, liegt der Sputter-Koeffizient je nach Ion-Substrat-Kombination im Bereich von 1 bis 3 Atomen pro Ion [Ber86, Dra82]

Ein wichtiger Effekt kann auch die Umverteilung der Legierungselemente in den Oberflächenschichten unter Bestrahlung sein [Dra82]. Als Mechanismus wird in jener Arbeit bei dem untersuchten Oxid eine Verdrängung des Sauerstoffs durch das implantierte Ion genannt.

2.2.3 Computersimulation

Um Metalleigenschaften durch Ionenimplantation zu modifizieren, ist, wie oben erwähnt, meist eine Fluenz in der Größenordnung von $10^{17} \dots 10^{18}$ Ionen/cm² erforderlich. Die Modellierung des Verteilungsprofils der eingedrungenen Ionen bei solchen Dosen verlangt eine Berücksichtigung von Sputter-Prozessen, der Änderung der Materialstrukturen (z.B. Zusammensetzung, Gitteraufweitung), strahlinduzierte Diffusion und Segregation, des Ionen-“Mixing” sowie der möglichen Bildung neuer Phasen und Verbindungen. Außerdem beobachtet man bei solchen Hochdosis-Ionenimplantationen ein kompliziertes Wechselspiel aller genannter Faktoren, einen Einfluss der Atomstöße, der Kinetik der Strahlungsdefekte und eine Abhängigkeit von den Eigenschaften des Substrats.

Somit ist die Modellierung eine hinreichend komplizierte Aufgabe und viele Modelle berücksichtigen aus diesem Grund nur einige Prozesse. Insbesondere wurde früher der Hauptaugenmerk bei der Modellierung der Implantationsprofile nur auf zwei Faktoren gelegt, nämlich das Sputtern und die Änderung der Struktur des Substrats, da diese in den meisten Fällen dominieren. Jedoch sind die theoretischen Modelle, die nur die physikalischen Implantationseffekte (Sputtern, Aufweitung, Mixing und Diffusion) beinhalten, oft nicht fähig, die experimentell beobachteten Ionenprofile zu beschreiben.

Die Eigenschaften der implantierten Materialien sind abhängig von der Dosis und der räumlichen Verteilung der implantierten Ionen im Substrat [Kom89, RR83, PFJ83]. Einen wesentlichen Einfluss haben darauf auch chemische (thermo-chemische und strahl-thermo-chemische) Effekte, wie z.B. die Bildung neuer Verbindungen im Oberflächenbereich und Gibbs-Segregation [Kom89]. Erreicht die Konzentration der implantierten Ionen ein bestimmtes Niveau, so tritt dann Sättigung ein. Es bilden sich stabile oder metastabile Phasen, und eine weitere Implantation führt nicht zur Erhöhung der Konzentration. In diesem Fall beobachtet man die Ausbildung von trapezförmigen Profilen entweder direkt an der Oberfläche oder in tieferen Bereichen des Substrats.

Da die Vorgänge bei Ionen-Implantationen äußerst komplex sind, kann keine geschlossene analytische Berechnung die tatsächlichen Vorgänge wirklich darstellen. Jedoch kann man versuchen, alle möglichen Einzelprozesse möglichst genau zu modellieren und mittels Computer eine Simulation des Stoßes eines einzelnen Ions mit dem Substrat zu berechnen. Hierbei kann nur mit dem Begriff der Wahrscheinlichkeit argumentiert werden und letztendlich nähert sich erst eine Überlagerung unzähliger Einzelstöße der Natur an. Auf Grund des Zufalls-Charakters des Einzelstoßes in diesen Berechnungen bezeichnet man dies als “Monte-Carlo-Methode”. Auf dieser Grundlage gibt es eine große Anzahl von Programmen [ZBL85, BH80, EVB80, CL83], die für die Analyse von Gesetzmäßigkeiten bei der Ionenimplantation benutzt werden.

So ist zum Beispiel SRIM [ZBL85] ein Paket von verschiedenen Programmen, die Stopping und die Reichweite von Ionen in Materie auf der Grundlage einer klassischen Behandlung von Ion-Atom-Stößen berechnen. Das in diesem Paket enthaltene Program TRIM berechnet die finalen dreidimensionalen Verteilungen der Ionen mit allen kinetischen Phänomenen, die mit dem Energieverlust verknüpft sind, darunter Sputtering, Ionisation und andere. Es werden hierbei alle angestoßenen Target-Atome auf ihrem Weg im Target-Material genau verfolgt.

Programme, die keine dynamische Änderung des Substrats berücksichtigen sind nur für Fluenzen unter 10^{15} Ionen/cm² gerechtfertigt. Bei Hochdosis-Implantation kommt es zur

Änderung der Zusammensetzung der Matrix, was eine Änderung der Abbremsung und als Folge auch der Eindringtiefe der implantierten Ionen bewirkt. Die Effekte von ballistischem “Mixing”, Substrataufweitung und Oberflächensputtern gewinnen an Bedeutung. In [ME84, CG86, GAR⁺86] wurden Modelle (TRIDYN, TRIPOS, EVOLVE) vorgeschlagen, die dies berücksichtigen.

Wie die oben genannten Programme setzen auch diese dynamischen Modelle Additivität und Unabhängigkeit der Prozesse voraus. Sie basieren ebenfalls auf statistischen Monte-Carlo-Methoden und sind dadurch ebenfalls, da meist eine endliche Rechenzeit gewählt werden muss, in ihrer Genauigkeit und Reproduzierbarkeit eingeschränkt. Durch den statistischen Charakter des Modellierungsverfahrens erhält man Verteilungen lediglich in Form eines Histogramms bzw. als Momente einer Verteilungsfunktion, die zur genäherten Beschreibung und für weitere Berechnungen genutzt werden. Gebräuchlich sind in diesem Feld Gauß-[RR83] oder Pearson-Verteilungen (meist vom Typ I oder IV) [BKK⁺80, AOM90] (s. o.).

2.2.4 Struktur- und Phasenänderungen

Zu den Vorteilen der Bearbeitung mittels Ionenimplantation gehört, dass es keine scharfe Grenze zwischen Material und bearbeiteter Oberflächenschicht gibt. Außerdem bleibt das geometrische Maß des bearbeiteten Materials nahezu unverändert. Darüberhinaus lassen sich der Bestrahlungsprozess, die Konzentration und die Dosis genau kontrollieren, wobei es keine Einschränkungen für die Wahl der Ion-Substrat-Kombinationen gibt. Ganz besonders ist jedoch der Vorteil dieser Methode hervorzuheben, dass es wegen des Ungleichgewichtszustandes im Substrat während des Implantationsprozesses möglich ist, Strukturen zu erzeugen, die mit anderen Methoden nicht erreicht werden können.

Während die Liste der Vorteile hier sicherlich noch nicht vollständig genannt ist, hat man auch die Nachteile der Ionenimplantation zu berücksichtigen. Einer von diesen Nachteilen ist die geringe Tiefe der modifizierten Oberflächenschicht des Materials. Bei der Ionenimplantation sind die Schichten, in denen Struktur-, Phasen- und Zusammensetzungsänderungen, und als Folge die Modifikation der mechanischen Eigenschaften, stattfinden, üblicherweise weit unter $1\ \mu\text{m}$ dünn. In der Industrie verbraucht sich so eine Schicht oft in ersten Versuchen. Deswegen benötigt man eine Verstärkung dieser Schicht bis zu einigen μm . Um dieses Problem zu lösen, nimmt man hochenergetische Strahlen (ca. 1 MeV) [Kom90, Dea94], was jedoch eine Kostenfrage ist, oder höhere Fluenz ($10^{18}\dots 10^{19}$ Ionen/ cm^2) in Verbindung mit verstärkter Diffusion [AGU⁺96, ZHJ⁺94, MES⁺94, FUT⁺94, FTO⁺96, MIS⁺96, SVA⁺96, JZW⁺94], was aber die Strahlzeit sehr erhöht. Mittels Hochstrom-Ionenimplantation [Wei96, WVM⁺96, WDW⁺96, BJM96, JB96, WOW⁺94], bei der man sehr hohe Ionenstromdichten (bis $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$) benutzt, erreicht man in kurzer Zeit eine hohe Dosis und gleichzeitig erhitzt sich das Substrat auf bis zu 500°C , womit die implantierten Ionen per Diffusion einige $10\ \mu\text{m}$ in die Tiefe wandern. Zu den Besonderheiten letzterer Methode gehört ihre Effizienz für die Implantation von Ionen mit hohem Diffusions-Koeffizienten, wie z.B. Stickstoff, Bor und Kohlenstoff in Metalle und Stähle mit sehr hoher Hitzebeständigkeit (z.B. Schnellarbeitsstahl und Hartmetalle). Für andere, nicht gut hitzebeständige Materialien ist es nötig, Kühlungssysteme zu benutzen, die die Effizienz und Diffusion verringern.

In [WOW⁺94] wurden interessante Effekte bei der Hochstrom-Stickstoff-Implantation in rostfreiem Stahl gefunden. Darunter waren eine unterschiedliche Diffusion von Stickstoff in Körnern mit unterschiedlicher Orientierung zur Oberfläche. In Richtung [100] läuft die Diffusion intensiver als in Richtung [111]. Außerdem ist in der Ebene (200) parallel zur Oberfläche mehr Stickstoff zu finden als in der Ebene (111). Während der Stickstoff-Ionenimplantation ändert sich die Phasenzusammensetzung der Oberflächenschichten des Stahls durch Bildung von Fe_{2+x}N und Nitriden anderer legierender Elemente [Wei96, WVM⁺96, WDW⁺96, BJM96, JB96, WOW⁺94]. Die Bildung der Nitridschicht und die Lösung des Stickstoffs in Eisen führen zu einer Verbesserung der tribologischen Eigenschaften des Stahls [Wei96, WVM⁺96, BJM96, JB96, WOW⁺94] und der Härte [Wei96, WVM⁺96, WDW⁺96, BJM96, JB96, WOW⁺94]. Zu den Nachteilen dieser Hochstrom-Ionenimplantation gehört, dass es äußerst schwierig ist, komplizierte Detailformen zu bearbeiten ("line-of-sight-process"), und dass es zu starker Zerstäubung an der Oberfläche kommt, die die Rauigkeit um einen Faktor 3...4 steigert [WVM⁺96].

Es wurde festgestellt [WDW⁺96], dass man bei der Bor-Implantation in Stahl mit der Energie 1 keV, der Stromdichte $2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ und der Temperatur 400°C die implantierten Ionen nicht in so großer Tiefe wie im Fall von Stickstoff-Implantation antrifft. Bor akkumu-

liert sich in einer dünnen Oberflächenschicht. Dieser Unterschied zwischen der Stickstoff- und der Bor-Verteilung erklärt sich nach Meinung der Autoren von [WDW⁺96] durch die unterschiedliche chemische Natur dieser Elemente. Da Bor (bei Normalbedingungen) ein Festkörper ist, wird auf der Oberfläche eine Schicht von Bor gebildet, welche ein weiteres Eindringen von Bor verhindert. Stickstoff ist aber ein Gas und bildet deswegen keine Oberflächen-Schicht und diffundiert in die Tiefe des Materials [WDW⁺96]. Um die gebildete Oberflächen-Barriere für Bor zu überwinden, sollte man entweder die Temperatur erhöhen, um die Diffusion zu steigern (was jedoch nicht immer möglich ist), oder die Ionenenergie erhöhen. So wurde in der in der Einleitung zitierten Arbeit [YMH⁺91] durch Implantation von Bor im MeV-Bereich Härtesteigerungen in der Oberflächenschicht von WC-Co erreicht. Die hier vorliegende Arbeit zeigt, dass auch die Ionenimplantation von Bor mit moderater Energie, aber erhöhter Temperatur ein wirkungsvolles und vielversprechendes Werkzeug ist, um dickere Modifikationsschichten zu bilden und damit die charakteristischen Oberflächeneigenschaften des Materials gezielt zu ändern.

Mit der Entwicklung der Ionenimplantation wurden Möglichkeiten untersucht, verschiedene Strukturen und Phasen auf Basis des implantierten Elements zu bilden. Zuerst wurde diese Idee mit unterschiedlichen Post-Implantations-Temperaturen verfolgt und entwickelt. So wurden verschiedene Nitride, Boride und Karbide der mit diesen Elementen implantierten Metalle gebildet. Der nächste Schritt war die Bildung von Phasen und Strukturen, die nur aus implantierten Elementen bestehen. Diese Lösung ist von der wissenschaftlichen Seite her interessant, da sie unsere Kenntnisse im Bereich von Drei-Komponenten-Phasendiagrammen, der Phasenbildung mit mehr als zwei Elementen im Nicht-Gleichgewichtszustand und der Wechselwirkung der Elemente untereinander und des gegenseitigen Einflusses auf ihre Diffusion erweitert. Es gibt auch eine wichtige praktische Bedeutung, wenn man die Kombination der implantierten Ionen und der Matrix so auswählt, dass Verbindungen mit guten mechanischen Eigenschaften entstehen. Die Anwesenheit dieser Verbindungen in der Oberflächenschicht kann die Nutzungseigenschaften verbessern. Für die Bildung von gewünschten Phasen und Strukturen benutzt man in heutiger Zeit verschiedene Methoden: Ionenstrahl-Mixing [KYO94], Ionenimplantation in Beschichtungen [ROW⁺96], Implantation von ionisierten Molekülen [Nag91], Vielelement-Ionenimplantation [ZHJ⁺94, ZWL⁺96, Ruc94, SHS⁺94, OAV⁺94, WZS⁺94, EP94, AAG⁺94, HSS⁺94, WDR⁺94] und andere. Besonderes Interesse findet zur Zeit die letztgenannte Methode, die sequentielle Implantation von Metall-Ionen und Metalloiden (Mo+C, Ti+C, Ti+N, V+C, Cr+C, Mo+N, W+C und andere). Es wurden Schichten mit Einschlüssen von verschiedenen Karbiden, Boriden, Nitriden, Karbonitriden, amorphe Schichten, harte feste Lösungen, intermetallische Verbindungen, Viel-Schicht-Strukturen und so weiter gebildet. Das Vorhandensein solcher Strukturen in Oberflächenschichten führte zu einer Verbesserung der mechanischer Eigenschaften bei verschiedenen Materialien wie Erhöhung von Verschleißfestigkeit, Festigkeit, Härte, Korrosions-Beständigkeit oder Reduzierung des Reibungskoeffizienten.

2.3 Einfluss der Ionenimplantation auf mechanische und tribologische Eigenschaften

Tribologie, d.h. die wissenschaftlichen und technischen Aspekte der Oberflächenwechselwirkung während der relativen Bewegung zweier Materialien, umfasst den ganzen Komplex wichtiger Phänomene, die mit Reibung und Verschleiß verbunden sind. Im allgemeinen Fall ist die Verschleißfestigkeit eines Materials deutlich wichtiger als seine Härte und sein Reibungskoeffizient. Deswegen wurde seit den ersten Experimenten in diesem Bereich Ionenimplantation bezüglich der Erhöhung der Verschleißfestigkeit untersucht. So wurde in [Har75] festgestellt, dass Ionenimplantation von Edelgasen (Ne, Ar) Druckspannungen in Oberflächenschichten bildet, aber nicht zur Verringerung der Verschleißintensität führt. Jedoch war die Implantation von Einlagerungsatomen wie Bor, Kohlenstoff und Stickstoff mit Ionenfluenzen von 10^{17} Ionen/cm² effektiv. Dabei ist die beeinflusste Oberflächenschicht deutlich dicker als die Reichweite der Implantation. Die Effektivität der Beeinflussung der Verschleißfestigkeit wird dadurch erklärt, dass Ionenimplantation leichterer Einlagerungsatome wie Kohlenstoff, Stickstoff und Bor die Erzeugung und Fortentwicklung von Rissen begrenzt, indem diese Atome die Bewegung von Versetzungen blockieren und damit die Oberflächenschicht verfestigen [DC81].

Beim Verschleiß treten zwei weitere Prozesse auf, die eine Erklärung für die große Tiefe der beeinflussten Schicht liefern können: Der erste Prozess ist die Erzeugung und Fortpflanzung von neuen Versetzungen unter der Wirkung lokaler Belastung. Diese Versetzungen werden in der Region der höheren Belastung erzeugt und transportieren bei ihrer Bewegung Legierungsatome in die Tiefe [Har79]. Der zweite Prozess ist eine lokale Erhitzung der Oberfläche am Kontaktpunkt. Die Bewegung von Legierungsatomen findet unter der Wirkung großer Temperaturgradienten statt, wobei Diffusion entlang von Versetzungen oder Korngrenzen am wahrscheinlichsten ist [RQ80].

In [PFJ83] wird dargelegt, dass im Fall eines Verbundmaterials wie z.B. WC-Co die Situation komplizierter und unklarer ist. So wird Verschleiß unter hohen Temperaturen von Diffusion begleitet, wobei Kobalt zur Oberfläche und solche Elemente wie z.B. Eisen (aus dem Bearbeitungsmaterial) in die Tiefe wandern. Dies schwächt die Struktur vom Hartmetall und führt zum Abplatzen von Karbidkörnern. Auch bei niedrigen Temperaturen, bei denen die Ionenimplantation effektiv ist, kann Kobalt aus der Oberfläche durch Adhäsion und Abrieb von Kobalt verloren gehen und so die Oberflächenstruktur schwächen.

Implantierte Stickstoff- und Kohlenstoff-Atome können zu Versetzungen im Kobalt wandern. Weil Kobalt keine stabile Karbide oder Nitride bildet, bleiben die implantierten Atome in fester Lösung. Dies kann zu Gitterverzerrungen und einer möglichen Verfestigung des Verbundmaterials führen. Jedoch wurde bei Stickstoffimplantation in Hartmetalle dieser Effekt nicht gefunden [PFJ83]. Dagegen wurde die Lebensdauer von Präzisions-Stempeln aus Hartmetallen mit Kobalt durch Kohlenstoffimplantation um einen Faktor sechs erhöht [FK82].

Die Autoren von [AAK96] kommen zu dem Schluss, dass es für die Bor-Implantation in Stähle eine kritische Fluenz gibt, ab der eine Veränderung der Struktur, aber auch eine Verbesserung der Mikrohärtigkeit und der Verschleißfestigkeit beginnt. Diese Grenze liegt bei ihren Untersuchungen bei $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² bei 40 keV Strahlenergie. In [KWG⁺97] beobachtet man ebenfalls bei diesen Fluenzen, jedoch bei einer Strahlenergie von 75 keV, eine

Verbesserung von Mikrohärtigkeit und Verschleißfestigkeit durch Bor-Implantation in Stähle. In beiden Fällen wird als Erklärung für die Verbesserung der tribologischen Eigenschaften der Stähle nach der Bor-Implantation unter anderem sowohl die Bildung von Boriden als auch die Effekte von Strahlungsdefekten herangezogen.

2.4 Zielsetzung dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden Aspekte untersucht, die die Möglichkeit betreffen, tribologische Eigenschaften von Wolframkarbid–Kobalt (WC–Co) durch Ionenimplantation zu verbessern. Wie bekannt, sind diese Eigenschaften nicht nur durch Zusammensetzung und Struktur, sondern auch durch Mikro– und Makrodefekte bestimmt (Poren, Mikrorisse, usw.). Somit ergeben sich folgende Ziele der Arbeit:

1. Untersuchung des Einflusses der Ionenimplantation auf die tribologischen Oberflächeneigenschaften
2. Experimentelle Untersuchung der Wechselbeziehung von Parametern der Ionenimplantation mit der Änderung der Struktur des Materials
3. Untersuchung der Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Materials von den Änderungen der Struktur
4. Studium der Wechselbeziehung zwischen Implantations–Parametern, thermischen Faktoren, der Änderung der Zusammensetzung und der Strukturen sowie der Stabilität der Struktur und der Standzeit von Werkzeugen.

Da sich eine Borierung von Metallen grundsätzlich als eine wirksame Methode der Härtung und Verschleiß–Verbesserung von (Hart–)Metallen herausstellt, sollen hier auch lediglich Aspekte der Bor–Ionenimplantation berücksichtigt werden. In [MGR⁺99] wurde schon für die Implantation von acht verschiedenen Elementen bei Raumtemperatur gezeigt, dass die Härte durch Bor–Implantation am stärksten verbessert wird und hierbei auch die Verschleißverbesserung mit die besten Ergebnisse liefert.

Im Falle der Behandlung von gesinterten Karbiden und Metallen mittels Ionenimplantation bieten sich Substrat–Temperaturen, die auch schon bei der Herstellung des Materials verwendet wurden, als besonders erfolgversprechend an. Dabei wird das Material den gleichen thermischen Belastungen ausgesetzt, die es auch schon bei der Herstellung erfuhr.

Weiterhin soll sich diese Arbeit auch nur auf momentan praktikable und industriennahe Aspekte der Implantationsmethode beschränken. Somit sind die Parameter der Ionenimplantation eng eingeschränkt, womit klar ersichtlich ist, dass es sich hier nicht um eine Arbeit im (enggefassten) Sinne von Grundlagenforschung handelt. Der Bereich der in dieser Arbeit berücksichtigten Implantationsparameter erstreckt sich über eine Substrat–Temperatur von 0°C ... 900°C, Ionenstrahl–Energien von 40 keV und Ionen–Fluenzen von $5 \cdot 10^{16} \dots 5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm². Diese Bereiche entsprechen unter Anderem den Möglichkeiten der Plasma–Immersion–Ionenimplantation. Wie oben erwähnt, handelt es sich aber bei diesen Parametern auch um Werte, bei denen zumindest bei Implantation von Stählen schon deutliche Verbesserung der tribologischen Eigenschaften festgestellt wurden.

3 Experimentelle Grundlagen

Im Folgenden wird auf die experimentelle Problematik wie Probenwahl und -vorbereitung, Durchführung der Implantation und angewandte Untersuchungsmethoden eingegangen. Außerdem wird die Wahl der Implantations- und Temperparameter dargestellt, die zu den Ergebnissen in Kapitel 4 führen.

3.1 Proben-Material

Die Hartmetall-Systeme WC-Co sind die häufigst verbreiteten Hartmetall-Typen, die in verschiedensten Industriebereichen verwendet werden. Eine wichtige Voraussetzung hierfür ist, dass bei aller Flexibilität der Werkstoffe und Einsatzgebiete äußerste Sorgfalt der Verfahrensabläufe gegeben sein muss. Die Industrie stellt solche Hartmetalle sehr stark anwendungsorientiert und oft bis auf die einzelnen Produkte abgestimmt her. Bei den Hartmetallen der WC-Co-Gruppe liegen die Unterschiede lediglich im Kobalt-Gehalt und der Wolframkarbid-Korngröße. Hierbei gehören die Hartmetalle mit einem Kobaltgehalt unter 10 % zu den härtesten.

Es wurden Proben gewählt, die von der Firma CERAMETAL hergestellt werden. Das Material der Sorte H3 besteht aus Wolfram-Karbid-Kristallen mit der Verbindungsphase Kobalt mit einem Gewichtsanteil von 15 %. Die WC-Körner in diesem Hartmetall haben die Form von dreiseitigen (regulären) Prismen, wie sie auch die natürlich gewachsenen Monokristalle von Wolframkarbid zeigen. Die Korngröße von Hartmetall H3 wird als "mittel" bezeichnet. Dies heißt, dass die Wolframkarbid-Kristalle, die in das Kobalt eingebettet sind, bis 1 μm groß sind. Einige physikalischen Eigenschaften des verwendeten Hartmetalls H3 sind in Tab. 3.1 zusammengefasst. Weitere Angaben zu Hartmetallen diesen Typs sind unter Anderem in [Sch88] zu finden.

Dichte	g/cm^3	14.02
Härte	HV10	1240
	HRA	88.9
Thermische Leitfähigkeit	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	90
mittlerer therm. Ausdehnungskoeff. (20 bis 400°C)	10^{-6}K^{-1}	5.7

Tabelle 3.1: *Einige Physikalische Eigenschaften des Hartmetalls H3.*
(Zum Begriff der „Härte“ s. Kap. 3.8)

3.2 Computersimulation der B-Implantation

Der Einfluss von äußeren Parametern wie Temperatur oder Substrat-Temperatur auf die Eigenschaften von Wolfram-Karbid bei Bor-Implantation kann nicht verstanden werden, wenn man nicht berücksichtigt, welche Veränderungen im Substrat durch Implantation bei Normalbedingungen bewirkt werden. Um einen Eindruck hiervon zu erhalten, wurden Simulations-Rechnungen der Vorgänge bei der Bor-Ionenimplantation bei einer Fluenz von $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² und einer Energie von 40 keV mit den Programmen SRIM-2000 [ZBL85] und TRIDYN 4.0 [ME84] durchgeführt (vgl. Kap. 2.2.3).¹

Das Programm-Paket SRIM-2000 berücksichtigt keine dynamischen Änderungen während der Implantation. Das resultierende Implantationsprofil der Bor-Ionen ist in Abb. 3.1 dargestellt.

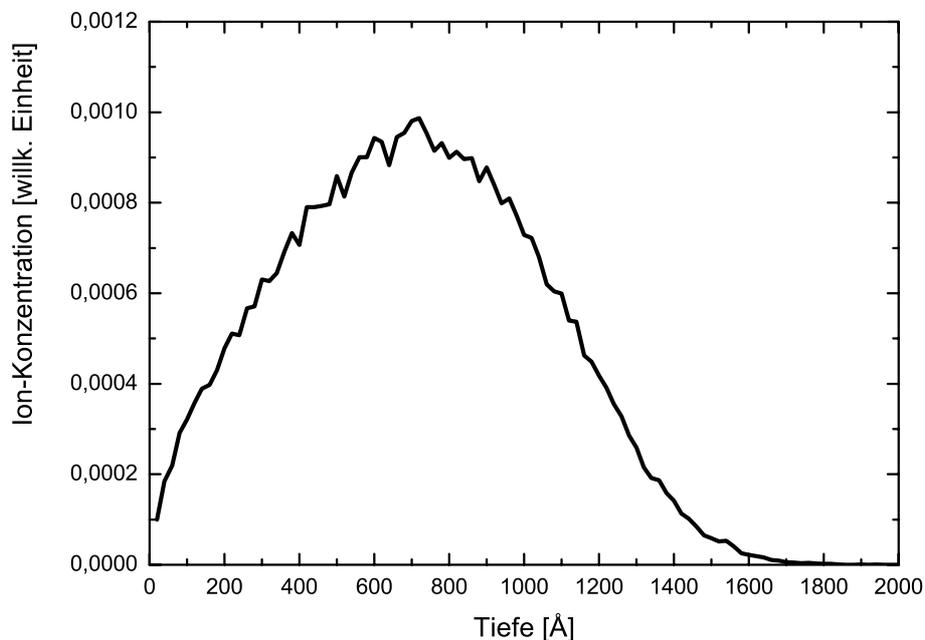


Abbildung 3.1: Mit SRIM-2000 berechnetes Implantationsprofil für Bor bei Implantation von WC-Co mit 40 keV-Bor-Ionen für $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm².

Die Simulation erfolgte mit Standard-Vorgaben, wobei die Statistik durch die Vorgabe der Berechnung von 100000 Ionen gegeben ist. Das Substrat wurde durch einen Festkörper, der aus jeweils 39 % Wolfram und Kohlenstoff und 22 % Kobalt homogen aufgebaut ist, repräsentiert.

Das Bor-Ionen-Profil wird durch eine Verteilung beschrieben, deren Zentrum bei 698 Å

¹Die verwendeten Programme benutzen $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ als Basis-Einheit, weshalb dies auch zur Einheit der Wahl in diesem Unterkapitel gewählt wird.

liegt. Die weiteren von dem Programm ausgegebenen Momente der Verteilung (Standardabweichung, 'Skewness', 'Kurtosis') sind 334 Å, 0.1315, 2.4030.

Um eine realistischere Berechnung der Vorgänge bei der Implantation von Wolfram-Karbid mit Bor-Ionen zu erhalten, wurden ebenfalls Simulationen mit dem Programm TRIDYN in der Version 4.0 durchgeführt (Details hierzu in Anhang A). Bei diesem Programm werden die dynamischen Prozesse während der Implantation berücksichtigt. Somit können die hiermit berechneten Implantationsprofile (Abb. 3.2) im Gegensatz zu oben als eine bessere Approximation an die wirklichen Vorgänge bei den verwendeten Strahlenergien und Flüssen angesehen werden.

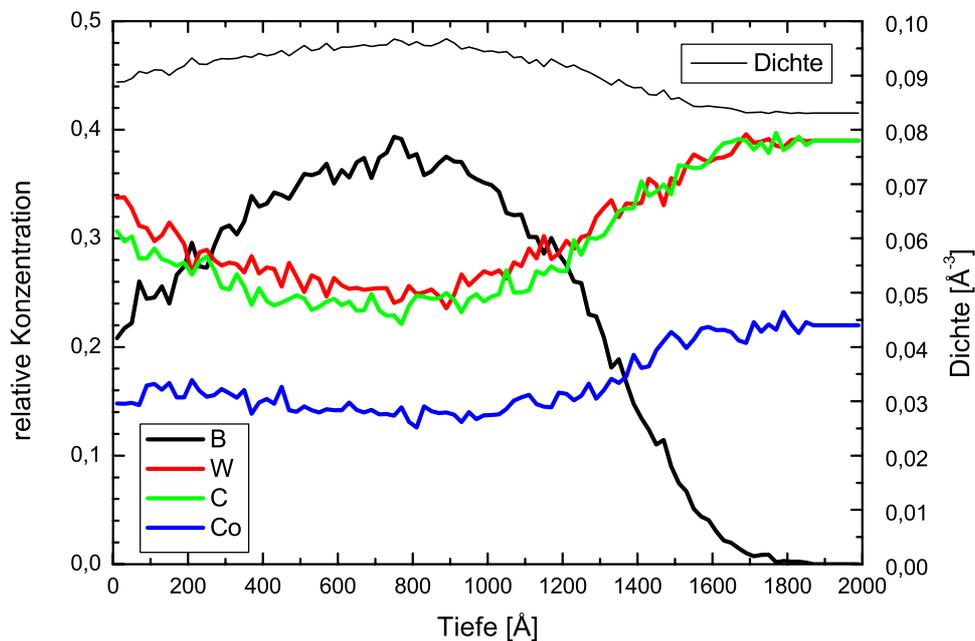


Abbildung 3.2: Mit TRIDYN 4.0 berechnete Implantationsprofile für Bor, Wolfram, Kohlenstoff und Kobalt bei Implantation von WC-Co mit 40 keV-Bor-Ionen für $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm². Als dünne Linie ist die resultierende Atomdichte in Å⁻³ dargestellt.

Wie auch schon oben erfolgten die Rechnungen mit Standard-Vorgaben, wobei bei diesem Programm auch die resultierenden Verteilungen der Substrat-Atome zu der Standard-Ausgabe gehören.

Auch bei den Rechnungen mit diesem Programm zeigt sich (Abb. 3.2), dass das errechnete Maximum der Bor-Ionen bei einer Tiefe von ungefähr 700 Å liegt. Außerdem erkennt man, dass die Dichte des Materials sich analog zur Bor-Konzentration verhält und in deren Maximum bei ungefähr 700 Å von dem Standardwert 0.083 Å⁻³ auf den Wert 0.096 Å⁻³ ansteigt.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser beiden Modell-Rechnungen, so stellt man fest, dass das Maximum der Bor-Verteilung nicht durch die Berücksichtigung der dynamischen Prozesse beeinflusst ist. Lediglich die Bor-Verteilung nahe der Oberfläche zeigt bei der realistischeren TRIDYN-Rechnung höhere Werte.

Es wird sich jedoch zeigen, dass die Tiefe der berechneten Maxima den experimentellen Werten durchaus nahe kommt (vgl. Kap. 4.1.3). Die Tatsache, dass sich das Implantationsprofil für manche Ziele noch recht nahe an der Oberfläche befindet, wird weiter unten diskutiert.

3.3 Probenvorbereitung, Implantationsexperimente, Temperung

Informationen über den Einfluss der Experimente auf die dünnen Schichten des Probenmaterials erhält man durch komplizierte und sensible Analysemethoden. Hieraus ergibt sich im Vorfeld ein hoher Anspruch an die Qualität der Oberfläche. So muss zum Beispiel für eine XRD-Analyse mit streifendem Einfallwinkel die Probe spiegelpoliert sein. (Messergebnisse zur Rauheit der betrachteten Proben sind in Kap. 4.1.1 zu finden.)

Die in einem Block gelieferten Hartmetall-Proben wurden bis auf die Größe $4 \times 6 \times 25$ mm geteilt. Die größte Fläche wurde mit $30 \dots 3 \mu\text{m}$ Diamant-Paste poliert. Vor der Implantation (Temperung) wurden die Proben im Ethanol-Ultraschallbad gereinigt.

Um verschleißresistente Schichten zu erzeugen, sollten diese mindestens einige μm Dicke betragen. Hierzu wäre normalerweise, falls man keine Diffusion nutzen kann eine Implantation mit Ionen, deren Energie im Bereich einiger MeV liegt nötig. Kann man starke Diffusion ausnutzen, reduziert sich die Energie auf einige 100 keV. Im vorliegenden Fall war aber auch eine Übertragung der Ergebnisse auf Plasma-Immersion-Ionenimplantation beabsichtigt. Außerdem wird behauptet[PPV⁺97], dass während der Anwendung des Werkzeuges unter Hochtemperatur-/tribomechanischem Einfluss die modifizierten verschleißresistenten Schichten in die Tiefe wandern und ihre verbesserten Schutzmechanismen beibehalten. Aus diesem Grund wurde lediglich mit Ionen der Energie 40 keV implantiert.

Für die Ionenimplantations-Experimente wurden die Fluenzen $5 \cdot 10^{16}$ Ionen/cm², 10^{17} Ionen/cm² und $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² gewählt. Die Begründung für diese Wahl liegt in der Erfahrung, dass es (im Gegensatz zu Halbleitern) bei Ionenimplantation in Metallen erst bei solchen Werten zu signifikanten Eigenschaftsänderungen kommt (vgl. Kap. 2.3 und u.A. [Kom90, HSS⁺94, MIS⁺96, FUT⁺94]). Im Verlauf der Härte- und Verschleiß-Experimente mit implantierten Proben wurde festgestellt, dass nur die Proben mit höchster Fluenz deutliche Unterschiede zum unbehandelten Material zeigen. Außerdem sind diese Proben besser für alle folgenden Struktur-Analysen geeignet, da bei den anderen Proben der Einfluss der Ionenimplantation geringer ist. Aus diesem Grund werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit nur Ergebnisse mit der Fluenz $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² implantierter Proben diskutiert.

Für die Modifikation des Sinter-Materials durch Ionenimplantation sind solche Regime am interessantesten, bei denen das Material während der Ionenstrahl-Bearbeitung ähnliche thermische Belastungen wie während des Herstellungsprozesses durchläuft. Aus diesem Grund wurde die Temperatur während der Implantation wie das thermische Regime bei der Herstellung und der Borierung von Hartmetallen gewählt. Somit ist die höchste Temperatur, bei der implantiert wird, 900°C, was ungefähr der Borierungstemperatur von Hartmetallen dieses Typs entspricht (vgl. Kap. 2.1.3). Als weitere Temperatur wurde 700°C gewählt, da ab dieser Temperatur Bor sehr aktiv mit Kobalt wechselwirkt (vgl. Phasendiagramm Co-B, [Mas86]). Außerdem ist (ungefähr) 780°C die so genannte "Effektiv-Sinter-Temperatur", also die Temperatur, bei der es zur Karbidauflösung infolge von verstärkter Diffusion im Kobalt kommt. 450°C wurde als Zwischenwert zwischen dieser Temperatur und Raumtemperatur (RT) gewählt.

Zum Vergleich wurde eine Probe bei 900°C lediglich getempert. Dies fand in Argon-Atmosphäre statt und die Dauer wurde so gewählt, wie sie auch für eine entsprechende

Ionenimplantation gebraucht worden wäre.

In Tab. 3.2 ist dies noch einmal zusammengefasst.

	Fluenz			Temperung
	$5 \cdot 10^{16}$ Ionen/cm ²	10^{17} Ionen/cm ²	$5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm ²	
RT	x	x	x	
450°C	x	x	x	
700°C	x	x	x	
900°C	x	x	x	x

Tabelle 3.2: *Überblick über Fluenzen und Temperaturen, bei denen implantiert oder getempert wurde.*

3.4 Analyse der Elementverteilung mit ERDA

Das ERDA-Messprinzip (“Elastic Recoil Detection Analysis”) beruht darauf, dass man eine Probe mit hochenergetischen Ionen unter einem flachen Winkel beschießt, vgl. Abb. 3.3. Die

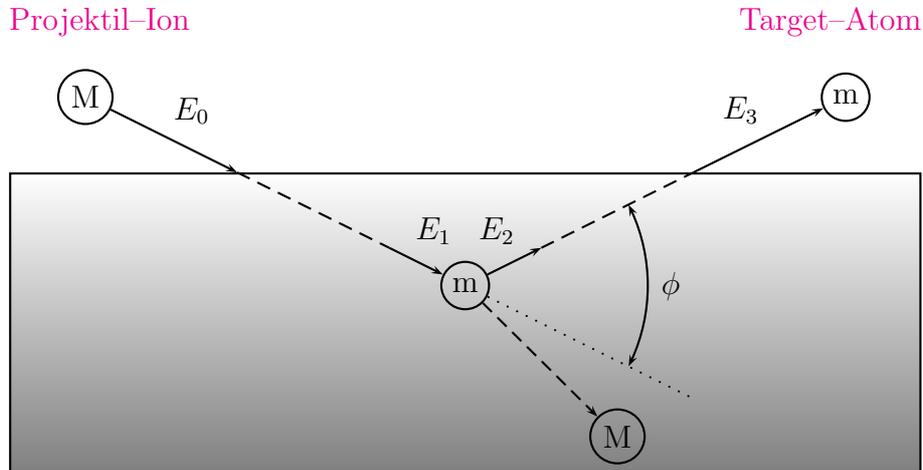


Abbildung 3.3: Skizze des ERDA-Messprinzips für tieferliegende Target-Atome.

eingeschossenen Ionen der Masse M streuen an den Target-Atomen der Masse m und stoßen diese aus dem Substrat heraus. Der Einzelstoß wird durch den Rutherford-Querschnitt (im Laborsystem)

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \left(\frac{Zz e^2}{4\pi\epsilon_0 2E_1} \right)^2 \left(\frac{M+m}{m} \right)^2 \frac{1}{\cos^3 \phi} \quad (3.1)$$

beschrieben, wenn Z und z für die Ladungszahlen von Projektil und Target stehen.

Da im Experiment sowohl Einfallswinkel und Anzahl der Projektil-Ionen N_0 sowie der Detektor-Raumwinkel $\Delta\Omega$ bekannt sind, ist ERDA eine standardfreie Absolutmethode. Lediglich durch den Energieverlust der Ionen und Atome im Medium ($E_0 \rightarrow E_1$, $E_2 \rightarrow E_3$ in Abb. 3.3) kommt eine gewisse Modell-Abhängigkeit ins Spiel.

Durch gleichzeitige Messung von Energie und Flugzeit der herausgeschlagenen Atome bei fester Flugstrecke können die unterschiedlichen Massen m der herausgeschlagenen Target-Atome gemäß $E = \frac{1}{2}mv^2$ in einem Scatterplot relativ gut separiert werden. Dies ist in Abb. 3.4 verdeutlicht.

Somit kann mit ERDA die Konzentration eines Elements an der Oberfläche relativ genau aus der gemessenen Zahl der herausgeschlagenen Probenatome bestimmt werden. Darüberhinaus ist es möglich, durch die genaue Kenntnis der Anzahl der Projektile (Masse M) und der Anzahl der gestreuten Atome (Masse m) unter dem fest vorgegeben Streuwinkel ϕ Tiefenprofile der Atome der Masse m zu bestimmen, wenn man die gemessene Energie E_3 der Targetatome auswertet. Hierbei nimmt man für den Energieverlust von Projektil- und Target-Atomen ($E_0 \rightarrow E_1$, $E_2 \rightarrow E_3$ in Abb. 3.3) ein effektives Bremsvermögen $dE/dx|_{\text{eff}}$ an, womit die zu erwartende Energie E_3 eine Funktion der (senkrechten) Eindringtiefe x wird. Die Zählrate bei einer bestimmten Energie E_3 ist dann ein Maß für die Konzentration der Atome mit der betrachteten Masse m in dieser Tiefe.

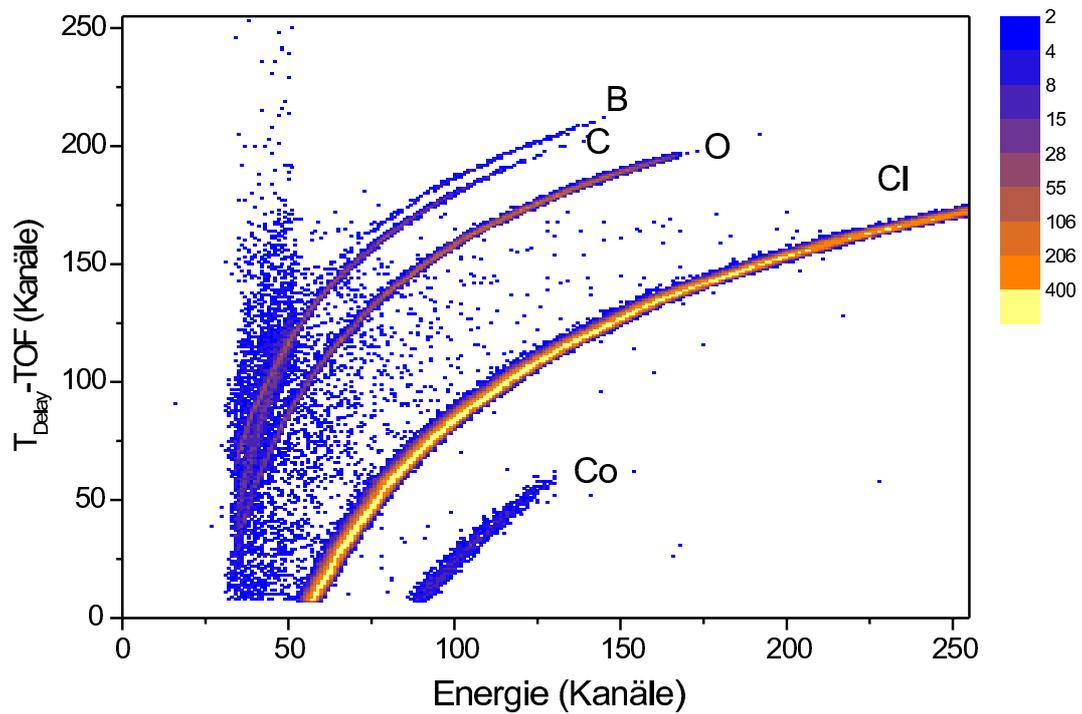


Abbildung 3.4: *Beispiel für einen Scatterplot bei ERDA: Mit Bor implantiertes WC-Co wird mit Cl^{7+} -Ionen der Energie 35 MeV untersucht. Durch die Farbgebung ist die Intensität der detektierten Atome kodiert.*

3.5 Untersuchung der Strukturänderung mit XRD

Als Röntgenfeinstrukturanalyse (XRD: “X-Ray Diffraction”) wird die Untersuchung der Beugungsphänomene von Röntgenstrahlung an Objekten mit kristallinem oder teilkristallinem Aufbau bezeichnet. Die methodisch und gerätetechnisch weit aufgefächerten Verfahrensvarianten werden zur Strukturaufklärung, zur qualitativen und quantitativen Phasenanalyse, zur Ermittlung von Texturen und Korngrößen, zur Untersuchung der Art, Anzahl und Verteilung von Strukturbaufehlern und zum Nachweis mechanischer Spannungen eingesetzt. Es lassen sich alle Festkörper — sowohl als Kompaktproben als auch in Pulverform — untersuchen, wobei nicht jede Verfahrensvariante den Einsatz jeder Probenart und -form zulässt. In großem Umfang dient die Röntgenfeinstrukturanalyse der Werkstoffforschung und -entwicklung. Ebenso ist sie eine wichtige Methode zur Beurteilung von Schadensfällen. [Hun95]

Zur Bestimmung der Parameter des Kristallgitters wird das von Bragg vorgeschlagene Modell benutzt. Eine konstruktive Interferenz tritt dann auf, wenn der Gangunterschied zwischen zwei Teilwellen, die an benachbarten und parallelen Netzebenen reflektiert werden, ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung wird (Abb. 3.5).

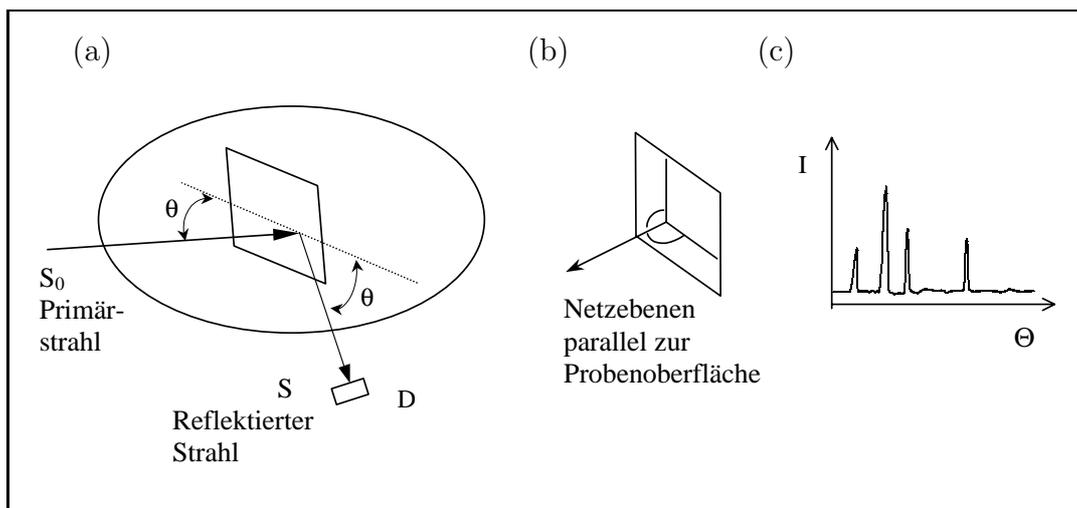


Abbildung 3.5: Strahlengang nach Bragg–Brentano beim Zählrohr–Diffraktometer (a) mit der Ausrichtung der Netzebenen (b) und skizzenhaft das Intensitätsspektrum als Funktion des Winkels (c).

Mit Hilfe der Braggschen Gleichung

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (3.2)$$

kann man aus den Bragg–Winkeln Θ_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) die Netzebenenabstände d bestimmen, die mit den Gitterparametern gesetzmäßig verbunden sind.

Die Braggsche Gleichung (3.2) ist eine Fundamentalgleichung der Röntgenfeinstrukturanalyse. Änderungen des Netzebenenabstandes Δd in den Kristalliten führen zu Glanzwinkelabweichungen $\Delta\theta$. In Abb. 3.6 sind diese Verhältnisse schematisch wiedergegeben.

Netzebenenabstandsänderungen können auf zwei Ursachen zurückgeführt werden:

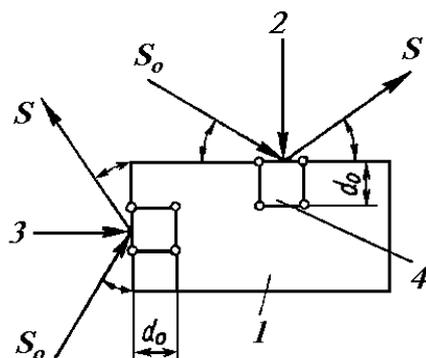
- Mischkristallbildung; der Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter führt zu dessen Aufweitung oder Kontraktion,
- Auftreten von Spannungen; sie setzen sich in atomare Bereiche fort und führen zu einer Netzebenenabstandsänderung Δd .

Ionenimplantation kann zu starken Strukturänderungen in den oberflächennahen Bereichen führen, wie z.B. zur Verformung des Kristallgitters, sowie zu verkleinerter Kristallitgröße. Es zeigt sich beim Vergleich verschiedener Proben, dass die Verschiebung der Linien-Maxima durch Gitterdeformation und die Zunahme der Halbwertsbreite der Bragg-Reflexe durch Kristallitverkleinerung oft von der Implantationstemperatur oder auch von der Dosis abhängig sind. Abb. 3.7 vermittelt einen Überblick über mögliche Rückschlüsse aus Interferenzlinienveränderungen auf Realstrukturerscheinungen in Polykristallen.

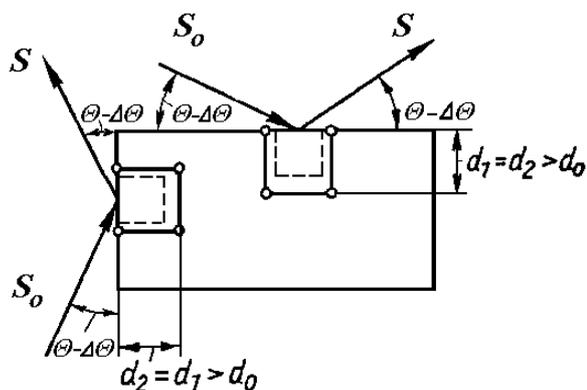
Bei Mischkristalleffekten ist das Vorzeichen aller $\Delta\Theta$ gleich, da die Netzebenenabstandsänderung Δd nur von der Konzentration der Legierungselemente abhängt. Falls Gitterspannungen die Ursache sind, kann $\Delta\Theta$ in Abhängigkeit von der Lage der Netzebenen zur Deformationsrichtung des Gitters (siehe Abb. 3.6. Makrospannungen) entweder positiv oder negativ sein. Eine Verschiebung der Linienmaxima in Richtung kleiner Θ entspricht einer Vergrößerung der Kristallgitterabstände der Kristallite. Die entgegengesetzte Richtungsverschiebung der Linienmaxima beruht auf der Verkleinerung der Kristallgitterabstände und einer entsprechenden Kompression.

In Abb. 3.8 sind die Änderungen nach der Bor-Ionenimplantation schematisch dargestellt. An implantierten makroskopischen Probenbereichen sind die einzelnen Spannungskomponenten im Gleichgewicht (im Volumenmittel ergibt sich jeweils Null), wohingegen die Summe der Beträge nicht verschwindet.

a) Ausgangszustand



b) Mischkristallbildung



c) Makrospannung

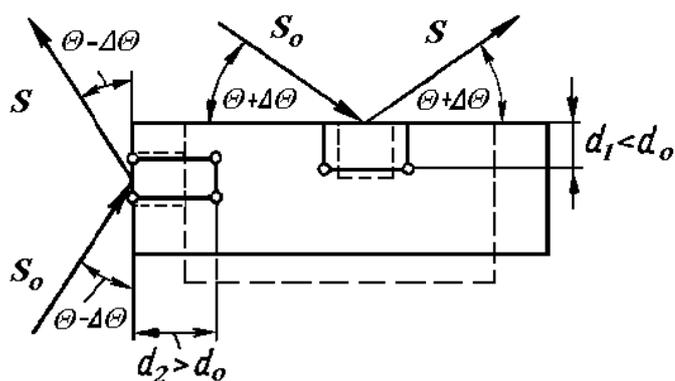


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung zur Unterscheidung von Mischkristallbildung und Makrospannungen durch Röntgendiffraktion. Mit 1 ist die Probe mit 2 und 3 die Messrichtung und mit 4 die Elementarzelle bezeichnet (siehe Bild a)).

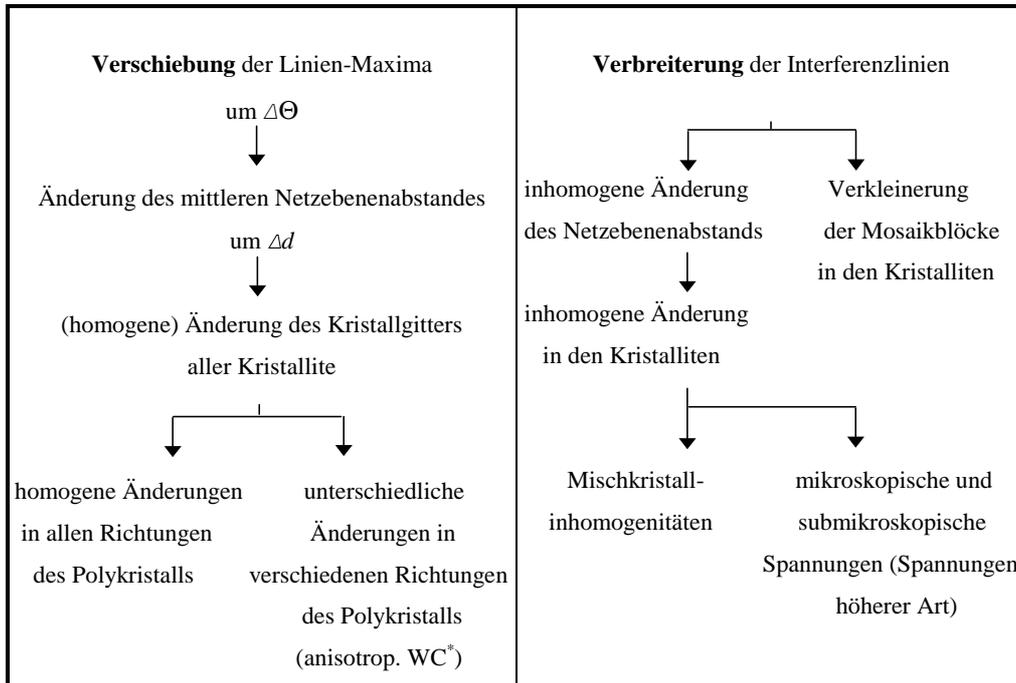


Abbildung 3.7: Rückschlüsse aus Interferenzlinienveränderungen auf Realstruktur-Erscheinungen an Polykristallen (nach [Hun95]).

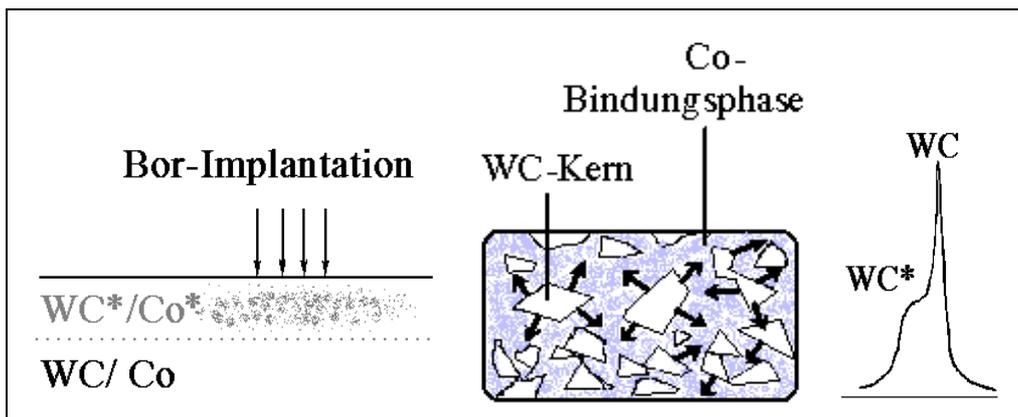


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung zur homogenen Aufweitung der WC*-Kristallite nach der Bor-Ionenimplantation und der resultierenden charakteristischen Röntgenreflex-Verbreiterung.

3.6 XRD mit Synchrotronstrahlung

Da das hier zu untersuchende Material ein Mehrphasensystem ist, wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen mittels Synchrotronstrahlung an ROBL (ESRF Grenoble) durchgeführt. Dieser Messplatz bietet folgende Vorteile:

- Durch die freie Wahl der Wellenlänge ist es möglich, Co-Fluoreszenz-Strahlung auszuschließen.
- Außerdem besitzt der einfallende Strahl eine sehr hohe Intensität, sodass auch Phasen mit sehr kleinem Anteil eine messbare Intensität liefern.
- Durch die geringe Divergenz kommt es zu schmalen Interferenzlinien und einer gut bestimmten Eindringtiefe.

Um Aufschluss über die implantierten Bereiche zu erhalten, wurden sowohl die Standard-Geometrie (Streuvektor senkrecht zur Oberfläche) als auch streifender Strahleintritt verwendet. Diese Strahlgeometrien sind in Abb. 3.9 dargestellt.

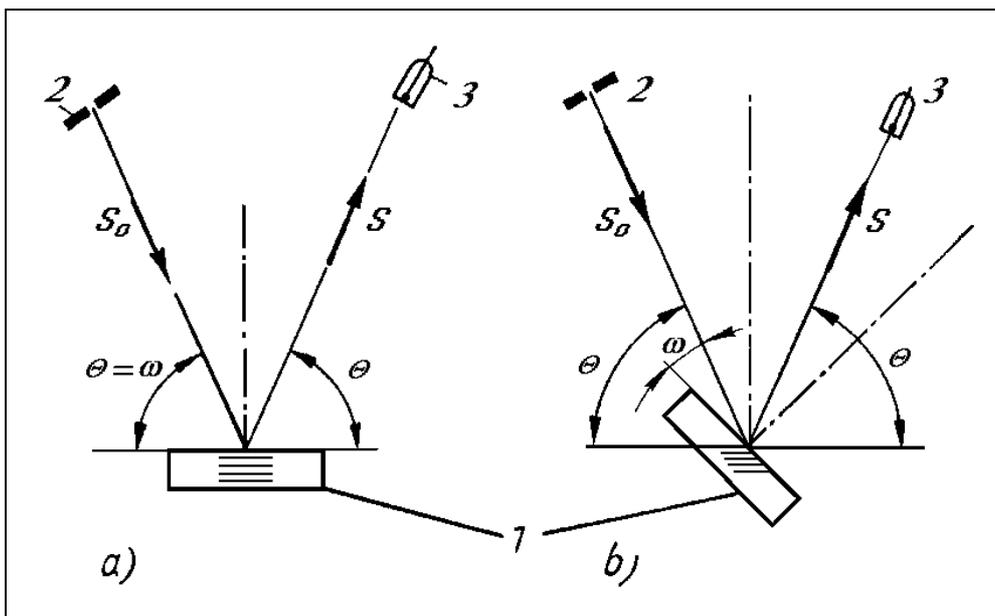


Abbildung 3.9: Aufnahmetechniken bei der Röntgenmessung: Diffraktometerverfahren in üblicher Strahlgeometrie (a) und mit streifendem Strahleintritt (b). Hierbei ist mit 1 die Probe, 2 die Eintrittsblende und 3 das Zählrohr bezeichnet.

Unter der Annahme einer einfallenden ebenen Welle kann man für den eindringenden Wellenanteil einen Ausdruck für dessen exponentielle Dämpfung angeben, bei dem die Eindringtiefe T durch [Gal]²

$$T = \frac{\lambda}{\pi\sqrt{2}} \left(\sqrt{(\sin^2 \Theta - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\sin^2 \Theta - 2\delta) \right)^{-1/2} \quad (3.3)$$

²Der hier angegebene Ausdruck korrigiert teilweise fehlerhafte Angaben der Literatur.

bestimmt ist. Hierbei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und die Größen β und δ sind durch

$$\beta = \frac{\lambda\mu}{4\pi} = \frac{\lambda N\sigma_a}{4\pi}, \quad \delta = \lambda^2 \frac{ZNr_e}{2\pi} \quad (3.4)$$

gegeben. N steht hierbei für die gemittelte Anzahl von Atomen pro Volumeneinheit, deren Ladungszahl Z ist. r_e stellt den klassischen Elektronen-Radius, σ_a den Absorptionsquerschnitt und μ den linearen Röntgenabsorptionskoeffizienten dar. β wird als Extinktionkoeffizient bezeichnet [Dos92].

In Abbildung 3.10 ist die Eindringtiefe T für WC in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für die verwendeten Wellenlängen der Röntgenstrahlung für den Bereich oberhalb des kritischen Einfallswinkels für die Totalreflektion dargestellt, d.h. ohne Berücksichtigung der evaneszenten Wellen (Die Front der evaneszenten Welle verläuft parallel zur Oberfläche eines ideal transparenten Kristalls.). Ihr Einfluss wird in Abb. 3.11 für den Fall des streifenden Strahleintritts dargestellt.

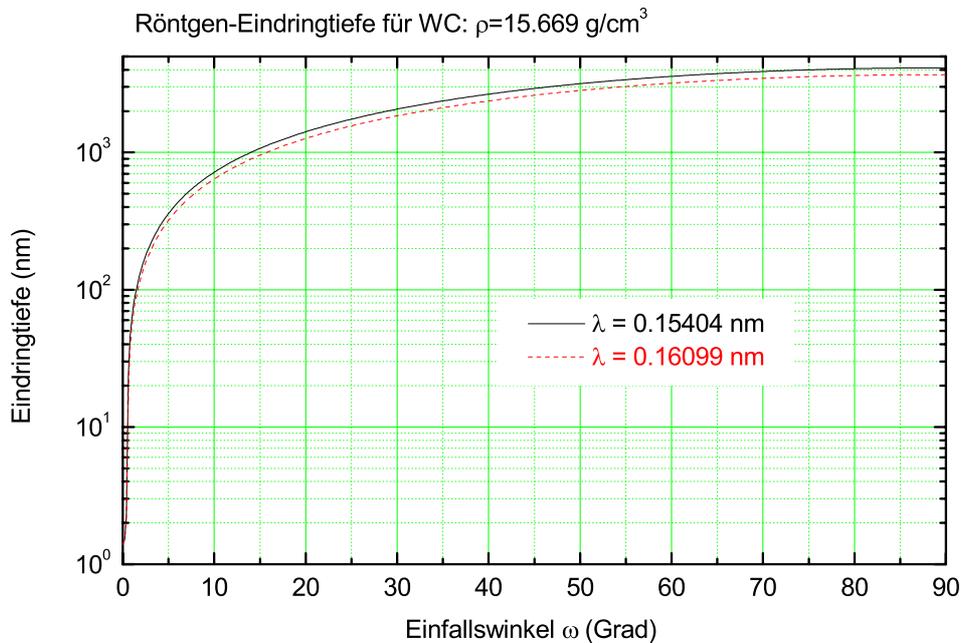


Abbildung 3.10: *Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in WC in Abhängigkeit von der verwendeten Wellenlänge $\lambda = 0.15404 \text{ nm}$ (Cu-K Strahlung) und $\lambda = 0.16099 \text{ nm}$ für WC mit der Dichte $\rho = 15.669 \text{ g/cm}^3$.*

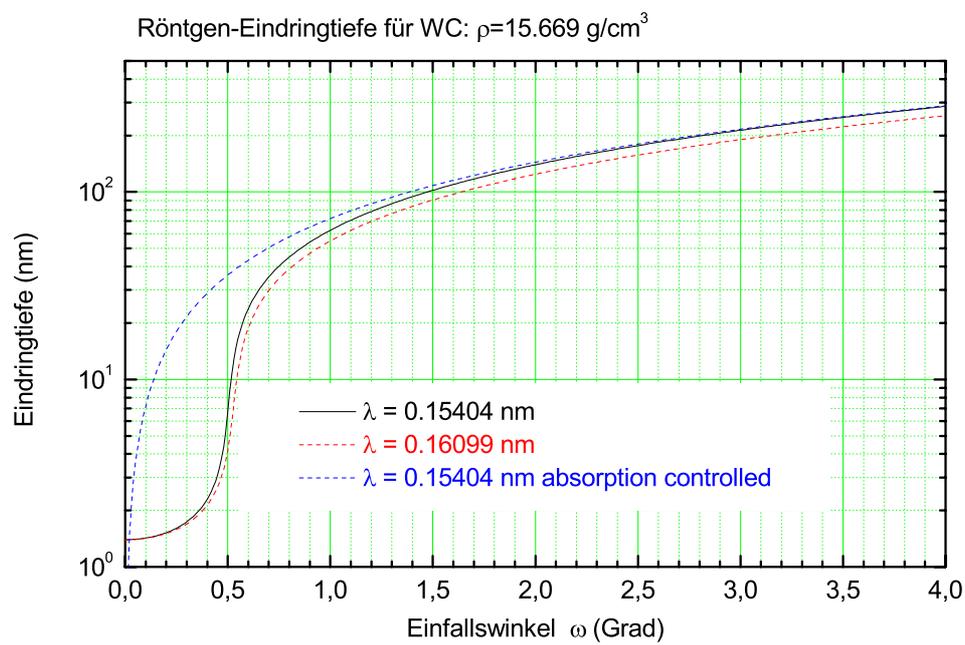


Abbildung 3.11: Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in WC bei kleinen Einfallswinkeln in Abhängigkeit von der verwendeten Wellenlänge (vgl. Abb. 3.10). “absorption controlled” steht für $\delta = 0$ in Glchg. (3.3).

3.7 Untersuchung der Strukturänderung mit TEM

Die Änderungen der Struktur- und Phasenzusammensetzung wurden in der vorliegenden Arbeit unter Anderem mittels Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) untersucht. Das benutzte Elektronenmikroskop Philips CM300 arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV.

Die Proben wurden mittels zweier verschiedener Methoden vorbereitet. Bei der als “Querschnittspräparation” bezeichneten Vorgehensweise werden die Oberflächen zweier Probenfilme zusammengeklebt und nach mechanischer Abdünnung mittels Argonstrahl-Zerstäubung ausgedünnt. Dies ist in Abb. 3.12(a) graphisch dargestellt. Bei der so genannten “planaren Methode” wird ein dünner Probenfilm so präpariert, dass eine Abdünnung auf der Gegenseite der implantierten Oberfläche stattfindet, vgl. Abb. 3.12(b).

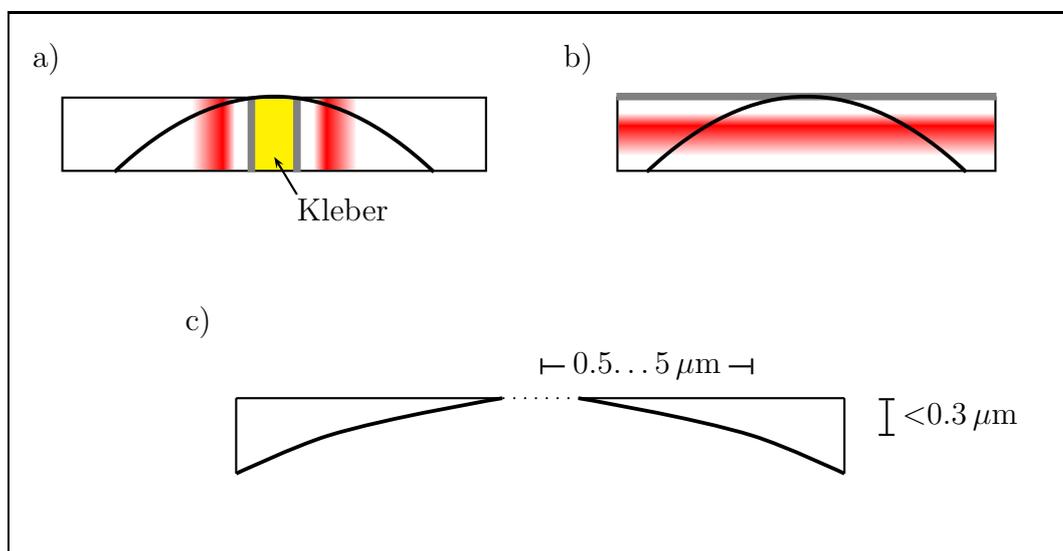


Abbildung 3.12: Probenpräparation für TEM-Untersuchungen gemäß Querschnittspräparation (a) und planarer Methode (b) mit typischen Abmessungen (c).

Die Bestimmung der Phasenzusammensetzung wird durch die Entschlüsselung von Beugungsbildern getroffen. Die Methodik dieser Phasenanalyse ist in [IR78, GRS63] detailliert dargelegt.

Die Kristallgitterabstände d werden mittels

$$d = 2\lambda L/D \quad (3.5)$$

berechnet, wobei λ die Elektronenwellenlänge, L die Gerätekonstante und D der Durchmesser der entsprechenden Beugungsringe ist. Die Gerätekonstante wurde durch Eichmessungen bestimmt. Die Genauigkeit der Messung der Kristallgitterabstände bewegt sich damit um 0.005 nm in Abhängigkeit von der Beugungsliniendicke und der Aufnahmequalität. Die Bestimmung der Phasenzusammensetzung wurde durch Vergleich einer Kombination von Gitterabständen mit Literaturwerten durchgeführt.

3.8 Härtemessung

Im praktischen Gebrauch werden unterschiedliche Bedeutungen dem Begriff “Härte” zugeordnet. So wird hohe Härte unter Anderem mit hoher Verschleißfestigkeit, geringer Verformungsfähigkeit oder hoher Festigkeit gleichgesetzt. Dies trifft jedoch nicht in jedem Fall zu. Die Beziehungen zwischen den verschiedenen technologischen Eigenschaften sind nur empirisch für jeden Schicht- bzw. Legierungstyp zu ermitteln.

An dieser Stelle soll unter Härte lediglich ein nach einem festgelegtem Prüfverfahren ermittelter Materialkennwert verstanden werden. Aus den Messkurven erhält man Informationen über plastische, elastische und Brucheigenschaften des untersuchten Materials. Eine Übersicht über gebräuchliche Verfahren findet man in [Bre97, OJ97, Sch88].

Zur Begriffsklärung sei angemerkt, dass der Begriff der Härte durch ISO-Normen eng gefasst ist. So wird z.B. die “Rockwell-A-Härte” (HRA), die vor allem in den USA gebräuchlich ist, und die in Europa übliche “Vickers-Härte” (HV) definiert, die sich prinzipiell lediglich durch die Benutzung unterschiedlicher Indenter-Formen (Diamant-Kegel für HRA und Pyramid-Kegel für HV) unterscheiden. Wichtig ist zusätzlich die Angabe der Belastung des Indenters, z.B. üblicherweise ein Bereich von $1 \dots 50$ kg für “HV”. Benutzt man eher einen Bereich $10 \dots 50$ g, so spricht man von “Mikrohärte” [Sch88].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die in diesem Kapitel beschriebene dynamische Mikrohärteprüfung mit Vickers Indenter verwendet. Die Messungen wurden an dem dynamischen Mikrohärtetestgerät DVH-201 der Firma Shimadzu durchgeführt. In Abb. 3.13 sind Eindringkörper und Eindruckform bei diesem Verfahren schematisch dargestellt.

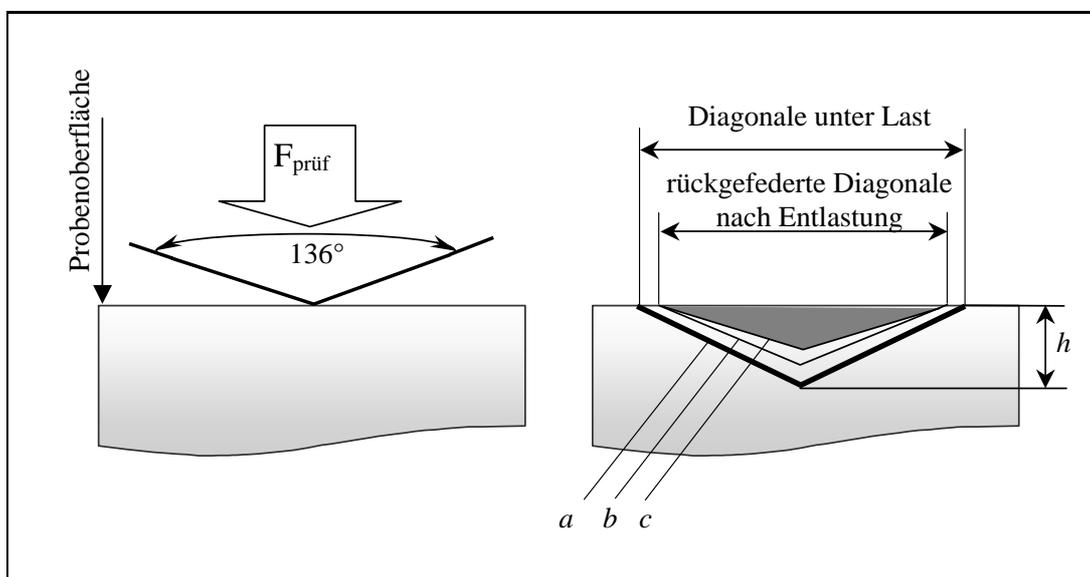


Abbildung 3.13: Prinzip der Härtemessung. Hierbei ist h die Eindringtiefe der Vickers-Pyramide (=Pyramide mit quadratischer Grundfläche mit einem Winkel von 136° zwischen den Flächen), $[a]$ die Eindruckfläche zur Härteberechnung unter Last, $[b]$ die “fiktive” Eindruckfläche zur Härteberechnung nach Entlastung und $[c]$ die verbleibende Eindruckfläche.

Das Verfahren beruht darauf, dass ein harter Prüfkörper mit definierter Form in das weichere Prüfstück eingedrückt wird. Dabei ist die Prüfkraft bei der dynamischen Härtemessung in bestimmten Bereichen variabel. Mittels einer Pendeltechnik wird die Indenterspitze in kleinen Kraftschritten bei hoher Kraftauflösung (<100 nN) in die Probe gedrückt. Ein kapazitiver Wegsensor (Auflösung <0.1 nm) bestimmt die Eindringtiefe als Funktion der Last. Die erzeugte Eindringtiefe wird vermessen und (unter Berücksichtigung der Prüflast) die Härte berechnet. Aus der Last–Entlastungs–Kurve ergeben sich die Härte und der Elastizitäts–Modul. Mit Hilfe der “Continuous”–Messoption der verwendeten Apparatur — kontinuierliche Änderung der aufgeprägten Kraft mit kleiner Amplitude — kann man die entsprechenden Parameter als Funktion der Eindringtiefe ermitteln. Ein Beispiel für die Messung der Eindringtiefe ist in Abb. 3.14 gezeigt.

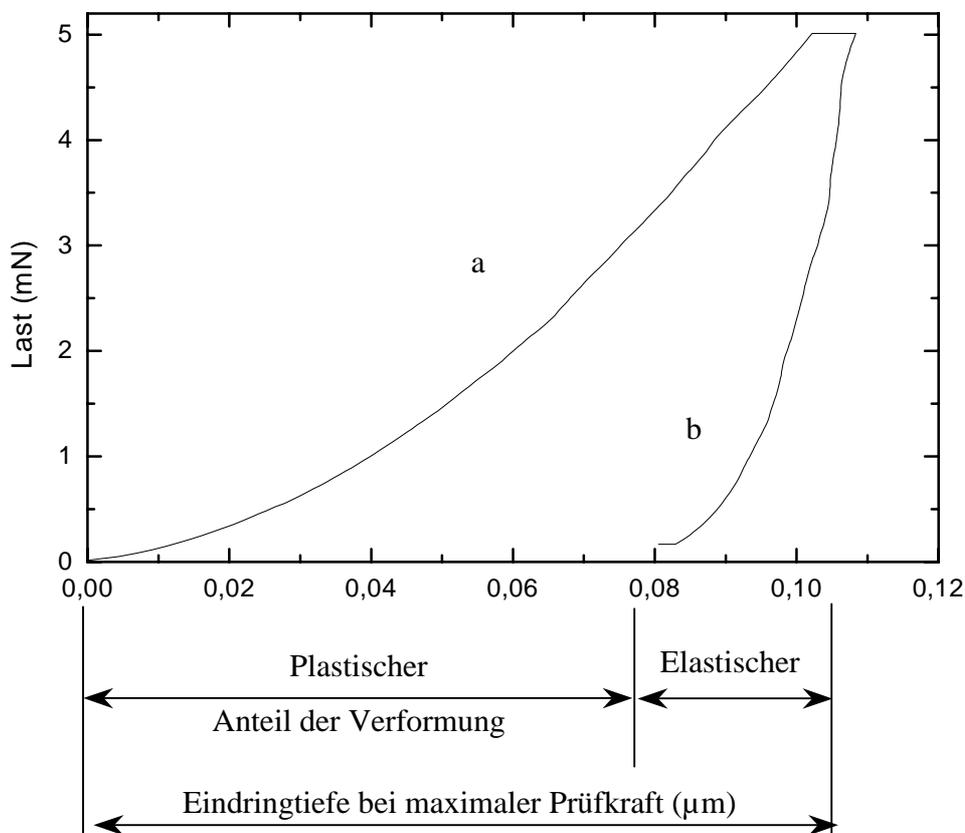


Abbildung 3.14: *Typische Last–Eindringtiefen–Kurve einer dynamischen Mikrohärtmessung an Hartmetall (Maximallast 5 mN) mit ansteigender (a) und abnehmender Prüfkraft (b).*

Die Härte wird normalerweise aus der plastischen Verformung bestimmt. Bei dem hier verwendeten Messverfahren wird die Härte aus der Summe von plastischer und elastischer Verformung ermittelt. Auf eine Korrektur des hier recht kleinen elastischen Anteils wird verzichtet. Aus der Eindringtiefe h (in mm) des Vickers–Diamanten bei der momentanen

Prüflast F (in N) ergibt sich dann die Härte H (in N/mm²) durch

$$H = \frac{F}{A} \stackrel{\text{Vickers}}{=} \frac{F}{26.43 h^2} \quad (3.6)$$

wobei A die Eindruckoberfläche unter Prüfkraft (in mm²) angibt [OJ97]. Der zweite Ausdruck folgt für die spezielle, hier verwendete Geometrie der Vickers-Pyramide.

Die ermittelte Härte ist (wie oben erwähnt) prinzipiell abhängig von der verwendeten Prüfkraft. Es können nur Werte verglichen werden, die mit gleicher Prüfkraft bestimmt wurden. Neben diesem prinzipiellen Einfluss der Prüfkraft ist weiter zu berücksichtigen, dass kleinere Eindringtiefen mit größerer Messunsicherheit behaftet sind. Sie werden außerdem stark von Inhomogenitäten des Material beeinflusst. Je nach Ort des Auftreffens des Indenters auf der Oberfläche des Hartmetalls kann der berechnete Härtewert stark variieren (Abb. 3.15).

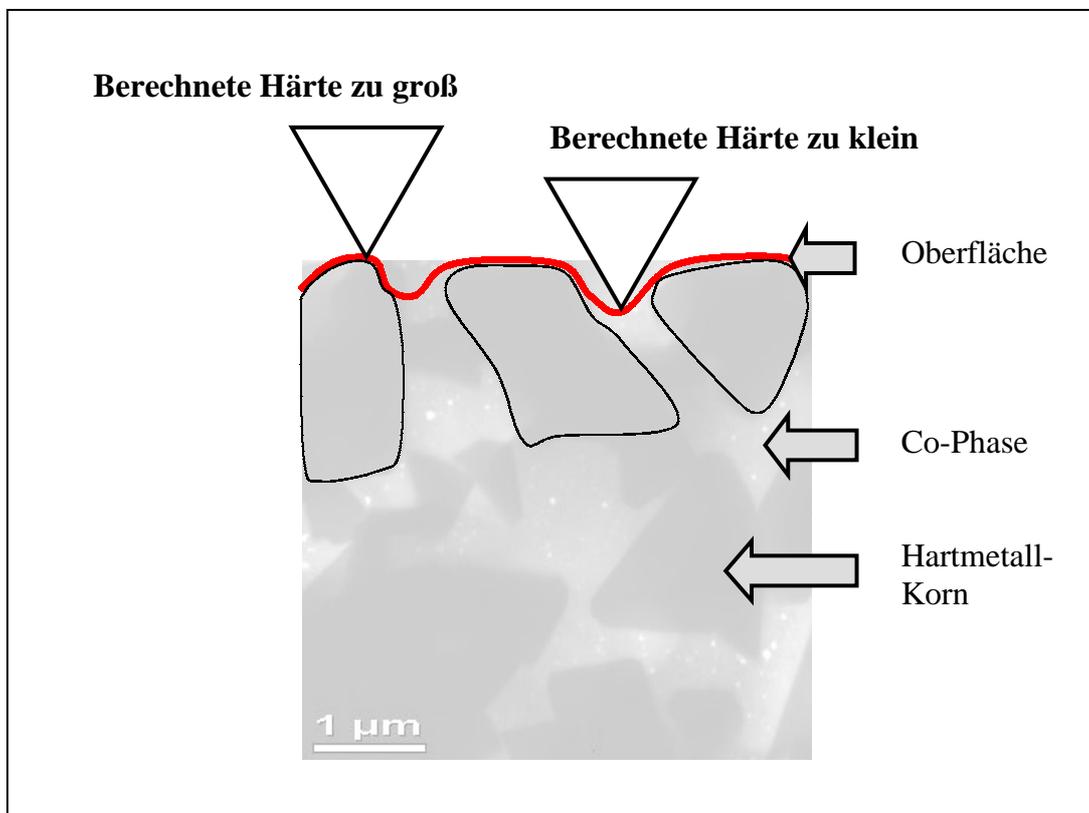


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Einflussparameter bei der Härtemessung von Hartmetallen mit Hilfe einer TEM-Aufnahme im Hintergrund.

Um daher zu akzeptablen Messwerten zu kommen, ist es notwendig, an mehreren Stellen der Oberfläche Messungen durchzuführen und die Härte als Mittelwert zu berechnen. Da die implantierten Schichten relativ dünn sind, ist es außerdem erforderlich, relativ kleine Prüfkraft ($<1\text{ N}$) zu benutzen, um Veränderungen der Härte im Vergleich zum Ausgangsmaterial messen zu können. Mit zunehmender Eindringtiefe wird der Beitrag des nicht modifizierten Substrats größer. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mindestens drei verschiedene

Lasten für die Messungen verwendet und ausgewertet. Bei jeder Last wurden zehn Last-Eindringtiefen-Kurven aufgenommen und dann gemittelt. Zwischen Be- und Entlastung wurde die Last eine gewisse Zeit gehalten, damit ein Nachfließen des Materials die Entlastungskurve nicht verfälscht. In Tab. 3.3 sind die typischen verwendeten Messparameter aufgeführt.

Lastbereich (mN)	2...5	10...50
Belastungsgeschwindigkeit (mN/s)	0.009	0.09
Haltezeit nach der Belastung (s)	3	

Tabelle 3.3: *Messparameter bei den Härtemessungen.*

In dieser Arbeit werden die Messergebnisse als Härteverhältnisse dargestellt (vgl. Kap. 4.2.1), indem die Härte-Tiefen-Profile der implantierten Probe auf die Profile der nicht implantierten Probe normiert werden. Somit ist es möglich, den Effekt der Implantation direkt abzulesen und zu diskutieren.

Es ist zu erwähnen, dass bei Messungen der Härte von homogenen Schichtsystemen mittels der beschriebenen Punktbelastungen die so genannte „Bückle-Regel“ existiert, nach der im Allgemeinen davon ausgegangen wird, dass bei Eindringtiefen kleiner $1/10 \dots 1/7$ der Schichtdicke das beschichtete Substrat keinen Einfluss mehr auf das Messergebnis hat [Bü65, BR87]. Auf diesen Punkt wird weiter unten im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen noch weiter eingegangen werden. Aber schon hier sei erwähnt, dass es sich bei mittels Ionen-Implantation behandelten Materialien nicht um Schicht-Systeme im engeren Sinne handelt, da es keine klare Trennung zwischen „Beschichtung“ und „Substrat“ gibt. Damit ist die Anwendung der „Bückle-Regel“ erschwert.

3.9 Verschleiß–Untersuchungen nach dem Kugel/Ebene Prinzip

Unter Verschleiß wird der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Körpers verstanden [OJ97]. Bewegte Bauteile und vor allem Werkzeuge unterliegen dem Verschleiß. Will man die Lebensdauer dieser Teile verlängern, muss man den Verschleiß verringern. Dies gelingt durch verschiedenste Methoden, wie z.B. durch die Auswahl der günstigsten Reibungspaarung und die Erhöhung der Oberflächenhärte des Teiles, das nicht verschleifen soll. Zur Lösung des tribologischen Problems ist die Modellprüfung (wie z.B. ein Kugel/Ebene–Test) meist der erste Schritt, der Informationen über die Nützlichkeit von Oberflächenmodifikationen liefert.

Für die Bestimmung des Verschleißverhaltens von Materialien wird in dieser Arbeit mit einer Kugel/Ebene–Anordnung mit den in Tab. 3.4 angegebenen Parametern geprüft.

Gegenkörper (Kugel)	Si ₃ N ₄ , Durchmesser 5mm
Last	1 N
Versuchsweg	12 m
Geschwindigkeit	0.015 m/s
Zahl der Oszillationen	3000
Temperatur	20°C
rel. Luftfeuchtigkeit	25...33 %

Tabelle 3.4: *Versuchsparameter bei den Verschleißtests.*

Dabei reibt eine fest eingespannte Kugel mit einer fest definierten Gewichtskraft auf der zu testenden Probe geradlinig mit vorgegebener Amplitude und Oszillationszahl hin und her. Der gemessene Verschleiß hängt nicht nur von dem Material der reibenden Kugel ab, sondern auch von der Reibgeschwindigkeit, der Raumtemperatur und der Luftfeuchte. Die Abriebwerte werden hier mit und ohne Schmiermittel gemessen. Das verwendete Schmiermittel ist Wisura–Alkafill der Firma Mineralölwerke Bremen.

Tiefe und Länge der Verschleißspur wurden mit einem Dektak 8000 Oberflächenprofilometer bestimmt. Der Abrieb am Gegenkörper V_{Kugel} wurde durch Ausmessen des Durchmessers des verschlissenen Kugelteils unter einem Lichtmikroskop nach der geometrischen Gleichung

$$V_{Kugel} = \pi h^2 (3R - h)/3 \quad (3.7)$$

mit $h = R - \sqrt{R^2 - r^2}$ bestimmt. Hierbei sind R der Kugelradius und r der Radius der Abriebfläche.

4 Experimentelle Ergebnisse

4.1 Charakterisierung der Mikrostruktur

In diesem Kapitel werden die strukturellen Aspekte der Modifikation von Oberfläche und Oberflächenschichten von Hartmetallen bei Bor-Ionenimplantation behandelt.

4.1.1 Oberflächenrauheit

Wie bereits erwähnt und in Abschnitt 4.1.2 noch näher behandelt werden wird, spielt bei manchen Anwendungsfällen von Hartmetallen die Oberflächengüte eine große Rolle. Diese kann man unter Anderem mit Rauheitsmessgeräten nach dem Prinzip einer mechanischen Abtastung der Oberfläche entlang einer bestimmten Strecke mittels Nadel, deren Ausschläge stark vergrößert aufgezeichnet werden, (z.B. mittels DEKTAK 8000 wie im vorliegenden Fall) messen. Gebräuchlich ist die Charakterisierung nach arithmetischem Mittel $R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ und quadratischem Mittel $R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2}$, wobei die x_i die entlang der Strecke gemessenen Abweichungen der Nadel von der Mittelwertlinie sind [Sch88].

Diese Größen sind für die die behandelten Proben in Abb. 4.1 dargestellt. Die Messungen wurden mit einer Streckenlänge von $2000 \mu\text{m}$ aufgenommen, wobei die ersten $600 \mu\text{m}$ zur Fehlerreduktion vernachlässigt wurden. Es wurde über 5 Messungen gemittelt.

Wie man erkennt, wurde die kleinste Rauheit bei der unbehandelten Probe gemessen. Bei den behandelten Proben ist die bei 450°C implantierte die glatteste. Dies wird sich auch später in Kap. 4.1.2 wiederfinden.

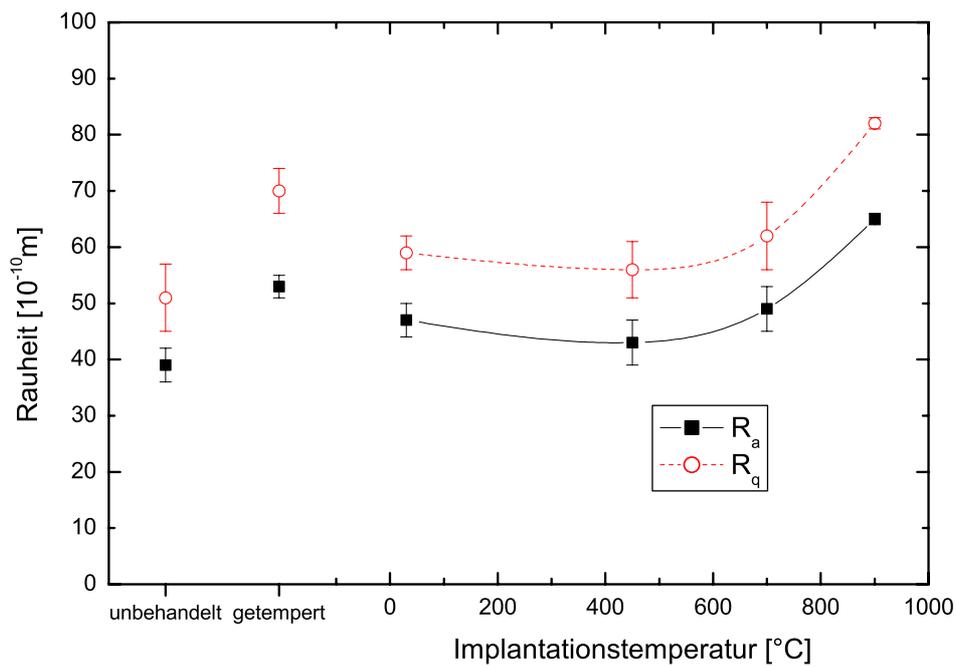


Abbildung 4.1: Rauheit von bei verschiedenen Implantationstemperaturen borimplantiertem Hartmetall H3 (siehe Text für die Definition der Rauheitsparameter und weitere Details).

Für die Temperaturabhängigkeit wurden Linien eingezeichnet, die lediglich das Auge führen sollen. Die Fehlerbalken stellen die statistische Fluktuation bei der Mittelung über 5 Messungen dar (Bei 900°C sind die Fehler optisch nicht aufzulösen.).

4.1.2 Oberflächentopografie (SEM)

Die Resultate der topographischen Untersuchung sind in Abb. 4.2 bis 4.6 dargestellt. Die Oberflächen–Aufnahmen wurden direkt nach der Implantation ohne spezielle Oberflächenbehandlung gewonnen.

Abb. 4.2 zeigt die Oberfläche des Ausgangsmaterials. Man erkennt die hellen Wolfram–Karbid–Kristalle (von 1 bis $5\ \mu\text{m}$ im Durchmesser) mit ihren scharfen Kanten. Das Verbindungsmaterial Kobalt im Bereich zwischen den Kristallen ist schlecht zu erkennen. Als mögliche Erklärung könnte dienen, dass das Kobaltmaterial während des Polierens bei der Behandlung vor der Implantation entfernt wurde. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Nachweistiefe von SEM, die in Kobalt größer als in WC sein dürfte, diesen Eindruck lediglich suggeriert. Die Abbildungen des unbehandelten Materials (Abb. 4.2) und des Materials, das bei Raumtemperatur mit der Fluenz $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² und der Energie 40 keV implantiert wurde (Abb. 4.3), sind optisch nicht zu unterscheiden.

Es scheint jedoch so, dass man bei den Abbildungen des behandelten Materials tiefer in die Struktur blicken kann, was darauf hindeutet, dass mehr Verbindungsmaterial durch die Implantation (selektives Sputtern) entfernt wurde.

Abb. 4.4 zeigt die Oberflächenmorphologie von Material, welches mit der gleichen Energie und Fluenz wie in Abb. 4.3 jedoch bei der höheren Temperatur von 450°C implantiert wurde. Hier sind nun die Ränder der Wolfram–Karbid–Kristalle im Allgemeinen nicht mehr so scharf. (Dass es sich nicht um ein Problem der optischen Einstellungen handelt, kann man daran erkennen, dass durchaus einige wenige Ränder noch die gleiche Schärfe besitzen wie in Abb. 4.3.) Auch sind keine Kanten, die aus dem Material herauszeigen, mehr zu erkennen. Bis auf einige Krater sind die Kristalle im Kobaltmaterial eingebettet und die Oberfläche ist sehr glatt.

Diese optischen Einschätzungen decken sich mit den Aussagen über die Oberflächen–Rauheit aus Kapitel 4.1.1.

Die Oberflächenmorphologie des Materials das bei 700°C implantiert wurde (Abb. 4.5) ist ähnlich dem bei der Temperatur 450°C (Abb. 4.4). Hier sind jedoch die Kristallgrenzen verwaschen und manche Nachbarkristalle fließen zusammen, sodass die Grenzen nicht mehr zu erkennen sind. Es sind mehr Krater im Bereich zwischen den Wolfram–Karbid–Kristallen entstanden, was auf das Herauslösen des Verbindungsmaterials Kobalt hindeutet.

Abb. 4.6, die die Oberflächenmorphologie der bei 900°C implantierten Probe zeigt, unterscheidet sich deutlich von den anderen. Man erkennt helle “Flocken”, die möglicherweise auf neue Phasen hindeuten. Aus dem Herstellungsprozess ist bekannt, dass im Hartmetall die so genannte η –Phase gebildet wird, wenn während des Sinter–Prozesses ein Defizit von Kohlenstoff (und/oder Kobalt) besteht [ČČ75]. Um diese kann es sich auch im vorliegenden Fall handeln. Sie ist von der chemischen Form $\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$ und stellt sich in Abhängigkeit von vielen Prozess–Faktoren (C– und Co–Gehalt, Abkühlungsgeschwindigkeit etc.) in unterschiedlichen Formen und Verteilungen dar. Auf jeden Fall ist es eine unerwünschte Phase, die zu einer Verringerung der Co–Phase führt und damit alle Festigkeits– und Härte–Charakteristiken erniedrigt. In Abb. 4.6 besitzen die Wolfram–Karbid–Kristalle keine glatte Oberfläche mehr. Man erkennt Bereiche, die durch ihre Reliefstruktur Abplatzungen darstellen können.

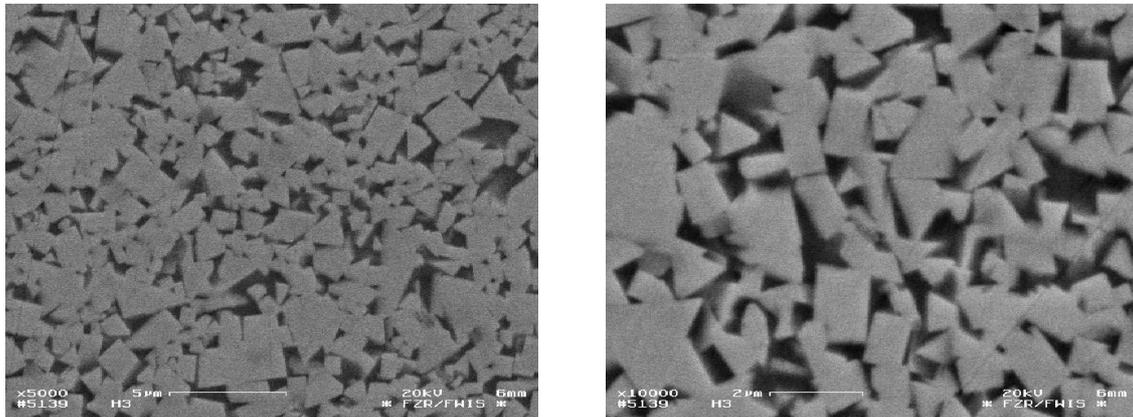


Abbildung 4.2: SEM-Aufnahmen der Oberfläche des unbehandelten Hartmetalls H3 mit 5000-facher (links) und 10000-facher Vergrößerung (rechts).

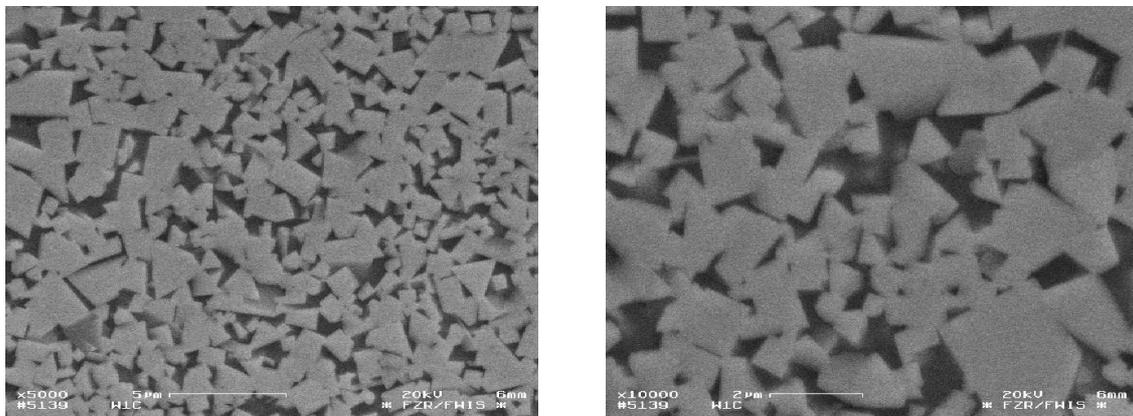


Abbildung 4.3: SEM-Aufnahmen des bei Raum-Temperatur (RT) mit der Fluenz $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² und der Energie 40 keV implantierten Materials (vgl. Abb. 4.2)

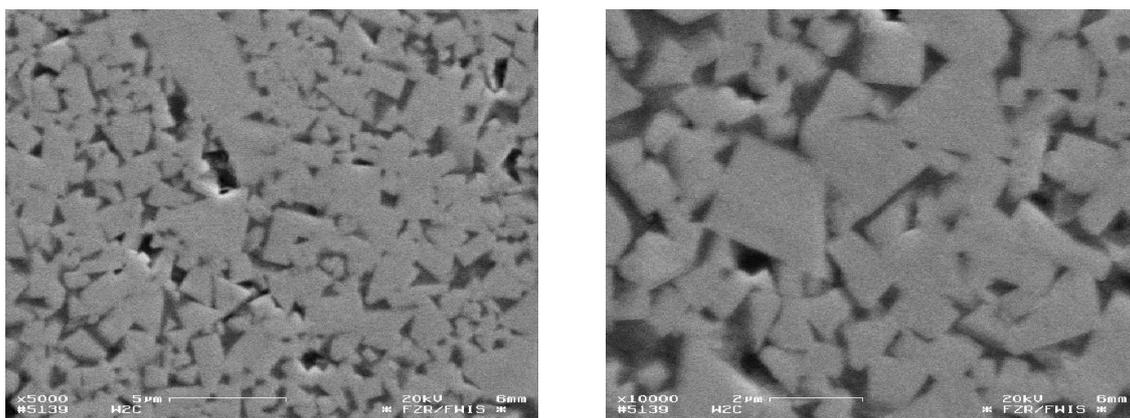


Abbildung 4.4: SEM-Aufnahmen, 450°C (vgl. Abb. 4.2, 4.3)

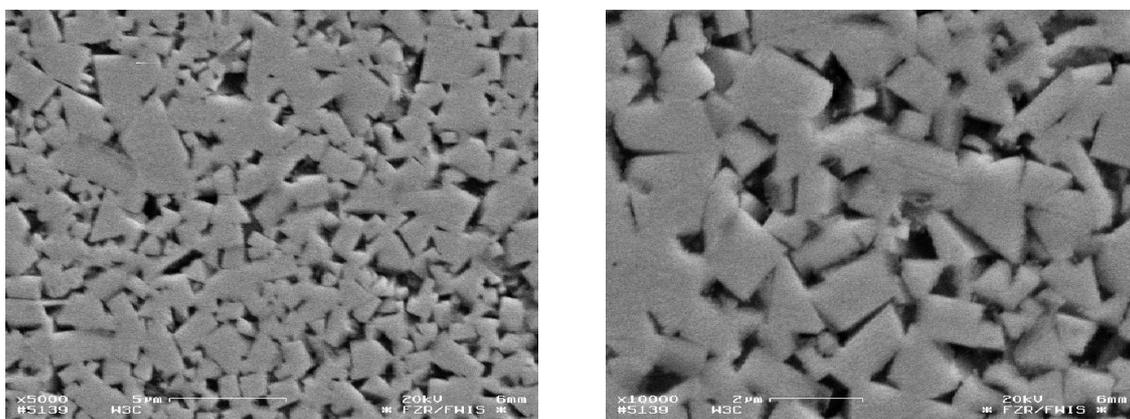


Abbildung 4.5: SEM-Aufnahmen, 700°C (vgl. Abb. 4.2, 4.3)

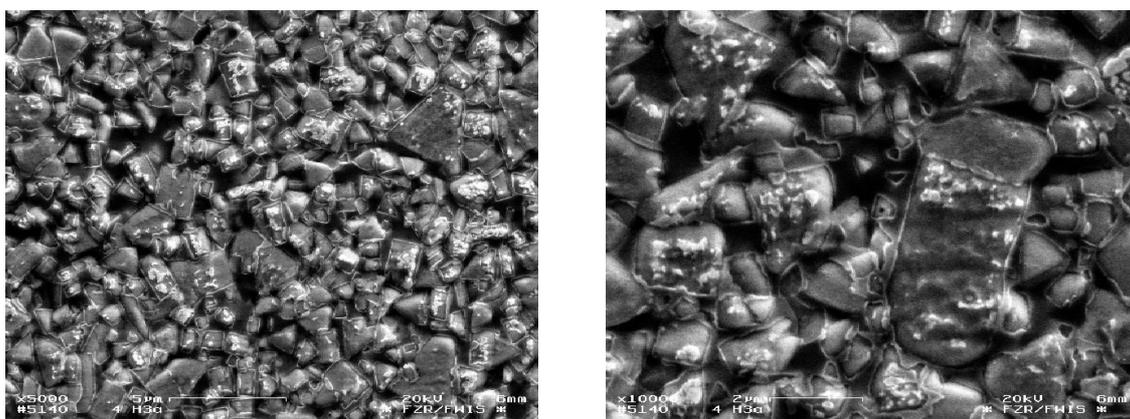


Abbildung 4.6: SEM-Aufnahmen, 900°C (vgl. Abb. 4.2, 4.3)

4.1.3 Implantationsprofile (ERDA)

Wie in Kapitel 3.4 dargestellt, lassen sich Tiefenprofile von Elementen durch die ERDA-Methode messen. Im vorliegenden Fall wurden Proben, die bei Raumtemperatur, 450°C, 700°C und 900°C mit Bor implantiert wurden, untersucht und die Verteilung der Bor-Ionen gemessen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abb. 4.7 dargestellt. Man erkennt

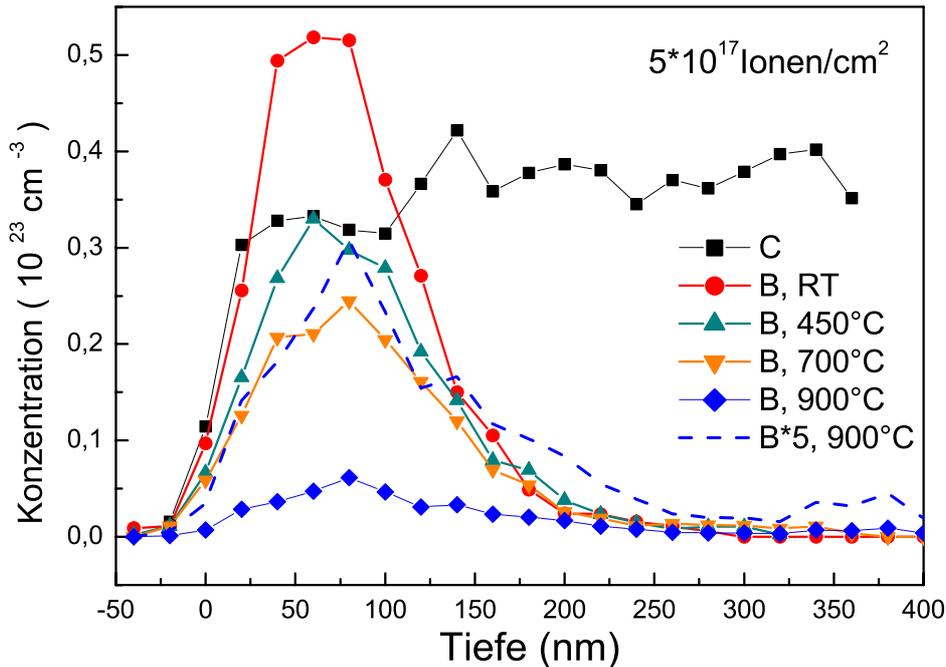


Abbildung 4.7: Konzentrationen von Bor und Kohlenstoff in den bei versch. Temperaturen implantierten Proben in Abhängigkeit von der Tiefe mittels ERDA. (Das Bor-Profil für 900°C wurde zusätzlich mit einem Faktor 5 multipliziert eingezeichnet.)

für die Bor-Profile, dass das Maximum in allen vier Fällen ungefähr in der gleichen Tiefe von etwa 70 nm liegt. Dies entspricht ziemlich exakt dem in Kapitel 3.2 mittels TRIDYN bzw. SRIM berechneten Wert. Betrachtet man die Bor-Konzentration an der Oberfläche, so erkennt man, dass die gemessenen Werte hier nicht auf Null abfallen, eine Tatsache, die auch die theoretischen Ergebnisse der TRIDYN Rechnungen zeigen. Allerdings kann man davon ausgehen, dass der Fehler in der experimentellen Tiefenbestimmung in der Ordnung von ≈ 10 nm liegt. Da die Konzentration als Funktion der Tiefe an der Oberfläche jedoch eine schnell anwachsende Größe ist, ist die Ungenauigkeit in dieser Bestimmung auch entsprechend groß. Eine konservative Abschätzung würde bedeuten, dass der gemessene Wert mit Null verträglich ist. Somit ist die Aussage, dass die Bor-Konzentration an der Oberfläche nicht verschwindet, mit Vorsicht zu genießen, aber durchaus vertretbar.

In Abb. 4.7 ist zusätzlich eine repräsentative Kohlenstoff-Verteilung eingezeichnet. In dem Tiefenbereich, in dem die Bor-Konzentration einen beträchtlichen Wert annimmt, ist die Kohlenstoff-Konzentration verringert. Eine mögliche Erklärung kann darin liegen, dass Kohlenstoff-Atome durch die Bor-Ionen in größere Tiefen verdrängt wurden. Man beachte, dass in Abb. 4.7 nur die Kohlenstoff-Verteilung der bei Raumtemperatur implantierten Probe eingezeichnet wurde. Die Kohlenstoff-Verteilungen der bei den anderen Temperaturen implantierten Proben zeigen (im Rahmen der Messgenauigkeit) ebenfalls diese Stufe, womit es sich also nicht um eine statistische Fluktuation handeln dürfte. Die starken Schwankungen der Kohlenstoffkurve sind jedoch sicherlich ein Zeichen für die zu unterstellenden Messgenauigkeit. Dennoch scheint die Tiefenauflösung von ERDA eine Genauigkeit zu bieten, die zwar besser ist als die Änderungen der Konzentrationen, die andererseits aber die 25 nm nicht unterschreitet.

Die maximale Bor-Konzentration ist für die bei Raumtemperatur implantierte Probe am höchsten und fällt mit steigender Temperatur ab. Jedoch ist eine erwartete Verbreiterung der Verteilung zwar vorhanden, aber nur schwach zu erkennen. Dies kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass bei höheren Temperaturen Bor-Ionen entlang der Korngrenzen sehr schnell bis in Tiefen viel größer als die hier dargestellten 400 nm diffundieren. Die Volumenkonzentration dieses Bor-Anteils liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Die gemessenen Profile repräsentieren nur die Verteilung des in den Kristalliten befindlichen Bors, die von der Implantationsenergie abhängt.

4.1.4 Strukturänderungen (XRD)

Um Aufschluss über die Phasenzusammensetzung der implantierten Bereiche zu erhalten, wurde zunächst die Standard-Methodik (symmetrische Strahlgeometrie) verwendet. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 4.8 als Beugungsdiagramme des nicht implantierten Hartmetalls, einer bei 900°C getemperten Probe und einer bei Raumtemperatur (RT) mit 40 keV und $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² Bor-implantierten Probe dargestellt. Die Eindringtiefe der

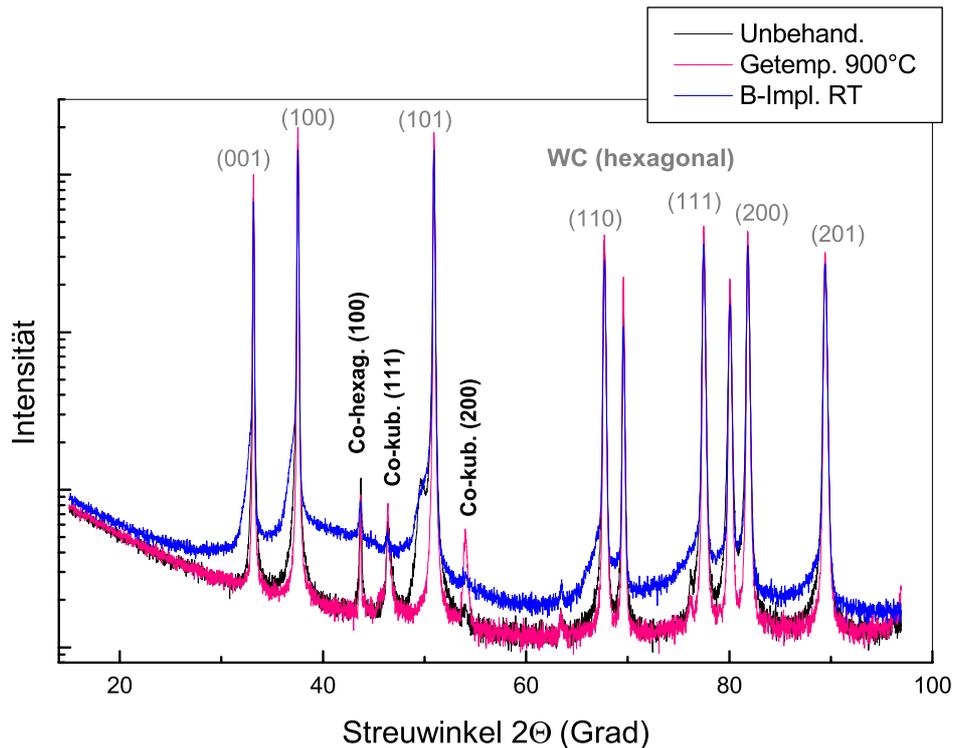


Abbildung 4.8: Röntgendiagramme des unbehandelten Hartmetalls (schwarz), einer bei 900°C getemperten (rot) und einer mit 40 keV und $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² bei Raumtemperatur (RT) mit Bor implantierten Probe (blau) gemessen in üblicher Strahlgeometrie (vgl. Abb. 3.9). Die Spektren wurden im Winkelbereich $2\Theta = 15 \dots 97^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.02° aufgenommen.

Röntgenstrahlung liegt im Bereich von $1.2 \dots 3.6 \mu\text{m}$ für Streuwinkel 2Θ von $20 \dots 90^\circ$. Der Strahl dringt im vorliegenden Fall im Vergleich zur gesamten modifizierten Schichtdicke um Größenordnungen tiefer ein. Diese Methodik erlaubt somit, Informationen nicht nur aus den oberflächennahen Bereichen zu erhalten.

Um quantitative Aussagen über die Materialveränderung durch die Bor-Implantation machen zu können, wurden alle integralen Intensitäten der deutlich beobachteten Bragg-Reflexe mit Hilfe der Computerprogramme EVA[Eva00] und WIN-METRIC[Win99] ermittelt (entsprechend der Indizierung der WC- und Co-Phasen von Abb. 4.8).

der Phasen eindeutig identifizieren. Neben hexagonalem WC wurden die charakteristischen Reflexpositionen von hexagonalem und kubischem Kobalt sowie der neuen Phasen CoWB und Co₃W bestimmt und in Tab. 4.1 zusammengefasst.

CoWB (23–0194)		Co ₃ W (02–1298)		Co–hexagonal (05–0727)		Co–kubisch (15–0806)	
<i>hkl</i>	2 Θ (°)	<i>hkl</i>	2 Θ (°)	<i>hkl</i>	2 Θ (°)	<i>hkl</i>	2 Θ (°)
(101)	21.6	(101)	31.2	(100)	43.9	(111)	46.6
(002)	28.2	(200)	43.0	(103)	89.6	(200)	54.3
(202)	43.8	(112)	60.8	(200)	96.5	(311)	98.3
(112)	44.3	(211)	62.9				
(113)	55.5	(202)	65.0				
(004)	58.5						
(401)	70.6						
(321)	83.6						

Tabelle 4.1: *Einige Kenndaten der beobachteten Intensitäten.*

Informationen über den Einfluss von Temperung und Bor–Implantation auf die Phasenzusammensetzung im Hartmetall erhält man durch den Vergleich von Röntgenspektren. Die Temperatur 900°C stabilisiert die kubische Co–Phase (siehe (200)–Reflex bei 54.3° der nur getemperten und der bei 900°C implantierten Probe). Es handelt sich also um einen rein thermischen Effekt und ist nicht Folge der Implantation. Andererseits können alle neuen Reflexe der Bor–Implantation zugeordnet werden. Die Identifizierung dieser Reflex–Positionen zeigt die Ausbildung der Phasen CoWB (23–0194), Co₃W (02–1298) [PDF98] (Abb. 4.9 und Tab. 4.1).

In Abb. 4.10 sind die Röntgenspektren des nicht implantierten und des Bor–implantierten Hartmetalls (Fluenz $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² mit 40 keV) für die Implantationstemperaturen RT (< 100°C), 450°C, 700°C und 900°C dargestellt, um den Einfluss der Implantationstemperaturen zu illustrieren.

Es zeigt sich beim Vergleich ein durch die Implantation bei RT stark erhöhter Untergrund. Diese Untergrundmodulation wird von amorphisiertem Material verursacht. Solche durch die Ionenimplantation erzeugten “Untergrundwellen” sind nach der RT–Implantation am stärksten ausgeprägt und sinken mit steigender Implantationstemperatur. Ebenfalls mit steigender Implantationstemperatur nimmt die Intensität der WC–Reflexe ab. Die WC–Reflexe zeigen eine Schulter im Bereich kleinerer Streuwinkel, die auf eine Gitteraufweitung durch die Bor–Implantation (“strained WC”–Phase) hinweist.

Für die Berechnung der Gitterdeformationen des Wolfram–Karbids wurden die 6 Reflexe (001), (100), (101), (110), (111), und (201) benutzt. Der Reflex WC(200) wurde wegen des Einflusses des benachbarten hexagonalen Co (110)–Reflexes nicht verwendet.

Als Zusammenfassung der Röntgenbeugungs–Untersuchungen sind folgende Effekte festzuhalten:

- Die Abnahme der Intensität der Bragg–Reflexe deutet auf Strahlenschäden (Punktdefekte) und Amorphisierung hin;

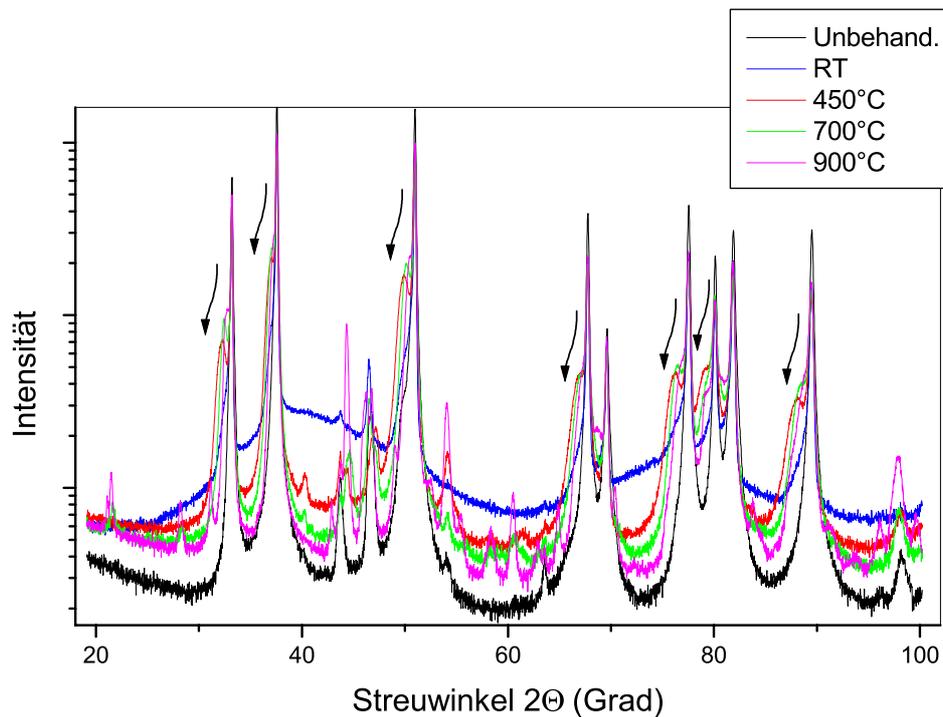


Abbildung 4.10: Röntgenspektren des unbehandelten Hartmetalls und mit 40keV bei den Temperaturen RT, 450°C, 700°C und 900°C implantierten Hartmetall-Proben bei streifender Strahlgeometrie. Die Pfeile deuten auf die Aufweilungen, die nur in Richtung kleinerer Streuwinkel auftreten.

- Modulation des Untergrundes neben den Peaks der kristallinen Phase: durch Implantation amorphisiertes Volumen, Anteil sinkt mit steigender Implantationstemperatur;
- Auftreten von Peaks neugebildeter Phasen (Co_3W , CoWB): ihre Intensität und damit ihr Volumenanteil wächst mit zunehmender Implantationstemperatur;
- Peaks der kubischen Modifikation von Co treten unter Hochtemperatureinfluss auf, sie existieren auch nach Temperung ohne Implantation;
- Positionen der WC-Peaks unverändert, jedoch Ausbildung einer Schulter in Richtung kleinerer Streuwinkel: verspannte WC-Phase WC^* : Abstand des Schulterpeaks und seine Breite variieren mit der Implantationstemperatur, sie sind ein Maß für die Deformation des Gitters der WC^* -Phase und deren Fluktuation. Der Maximalwert wird bei einer Implantationstemperatur von 450°C erreicht, mit zunehmender Implantationstemperatur sinkt ihr Wert.

Die Verschiebung des Reflexmaximums und die Änderung der Halbwertsbreiten der “Schulterreflexe” (Phase WC^*) wurden quantitativ ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 zusammengefasst.

		nicht implantiert	implantiert bei			
			RT	450°C	700°C	900°C
Gitter- Parameter von WC	a (Å)	2.905	2.915	2.935	2.931	2.921
	c (Å)	2.833	2.849	2.911	2.890	2.867
	v (Å ⁻³)	20.70	20.97	21.71	21.49	21.19
	c/a	0.9755	0.9773	0.9920	0.9861	0.9816
Deformation im Vergleich zum undeformierten WC-Gitter	$\Delta a/a$ (%)	—	0.37	1.03	0.89	0.57
	$\Delta c/c$ (%)	—	0.56	2.74	1.99	1.19
	$\Delta v/v$ (%)	—	1.30	4.88	3.82	2.34
	$\Delta(c/a)/(c/a)$ (%)	—	0.19	1.69	1.09	0.62
Fluktuation der Deformation	$\delta a/a_{\text{def}}$ (%)	—	2.31	3.38	2.78	2.40
	$\delta c/c_{\text{def}}$ (%)	—	2.18	6.23	4.56	3.87
	$\delta v/v_{\text{def}}$ (%)	—	6.82	13.00	10.13	8.68
	$\delta(c/a)/(c/a)_{\text{def}}$ (%)	—	0.06	1.41	0.88	0.72

Tabelle 4.2: *Resultate für die 'strained' WC-Phase. a, c bezeichnen Gitter-Parameter, v das Volumen der Wolfram-Karbid-Zelle, $\Delta x/x$ relative Deformationen und $\delta x/x_{\text{def}}$ Fluktuationen der Deformationen bezogen auf das deformierte Gitter.*

Aus der Auswertung folgt, dass sich die beiden Gitterparameter a und c des hexagonalen WC-Gitters anisotrop vergrößert haben. Die Dehnung in Richtung der hexagonalen c -Achse ist deutlich stärker als in Richtung der a -Achse. Die maximale Aufweitung wurde für beide Parameter durch Implantation bei der Temperatur 450°C gefunden. Abb. 4.11 zeigt die relativen Werte für die mittlere Aufweitung ($\Delta a, \Delta c$) und deren Fluktuationen ($\delta a, \delta c$) bezogen auf das deformierte Gitter für die beiden Achsen a und c in Abhängigkeit von der Implantationstemperatur. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial steigen die Werte der Gitter-Parameter bis 450°C Implantationstemperatur an, danach nehmen sie wieder ab. Die Vergrößerung des c -Parameters ist dabei um einen Faktor 2 größer als die Zunahme des a -Parameters. Bis zu 6% erreicht die Fluktuation der Gitterdeformationen (oder die bleibende Dehnung) nach der Bor-Implantation bei 450°C.

Eine ähnliche detaillierte Auswertung der Kobalt-Reflexe findet hier nicht statt, da für die Kobalt-Phasen nur geringe Änderungen in den Abbildungen zu erkennen sind. Dies ist unter anderem eine Folge des geringen Kobalt-Anteils im Substrat. Zusätzliche Erschwernis bei einer solchen Untersuchung wären auch die teilweisen Überlagerungen von verschiedenen Reflexen.

Abb. 4.12 zeigt die Struktur der hexagonalen Elementarzelle von Wolframkarbid.

Die Gitteraufweitung kann sowohl durch eine Substitution des Kohlenstoff-Atoms durch das größere Bor-Atom als auch durch den Einbau von Bor-Atomen auf Zwischengitterplätzen der hexagonalen Wolfram-Karbid-Zelle verursacht werden.

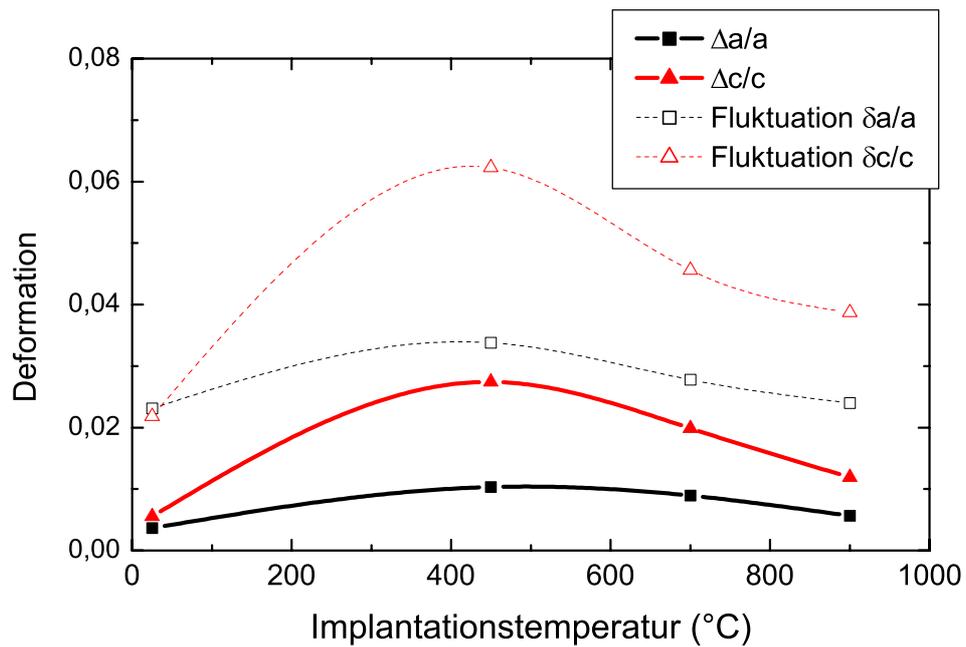


Abbildung 4.11: Die Deformation in Abhängigkeit von der Implantationstemperatur: die bleibende Dehnung und das Gitterkonstantenverhältnis der hexagonalen WC-Phase nach der Implantation mit Bor-Ionen der Fluenz $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² und der Energie 40 keV. Die Kurven sind lediglich Orientierungshilfen.

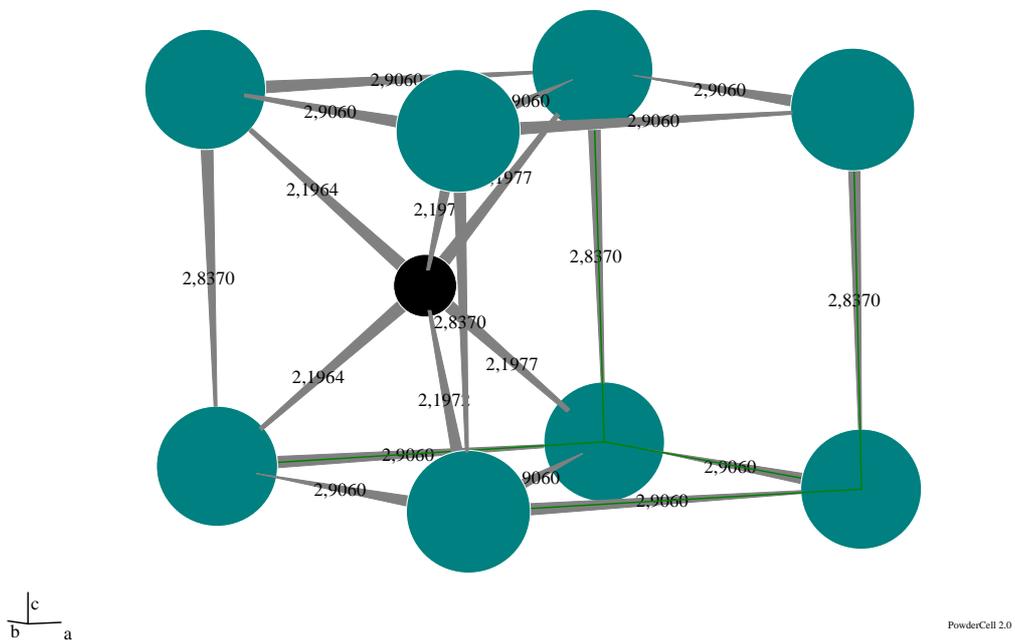


Abbildung 4.12: *Hexagonale Elementarzelle des Wolfram-Karbid. Das Kohlenstoffatom ist im Zentrum des hexagonalen Gitters angeordnet. (Programm: PowderCell 2.0)*

4.1.5 Strukturänderungen (TEM)

Die Untersuchungen der Struktur und der Phasenzusammensetzung und deren Änderungen mittels TEM ist im vorliegenden Fall kompliziert, da das Hartmetall ein Vielphasensystem ist und außerdem die Schichten, in denen es durch Bor-Implantation zu Veränderungen kommt, sehr dünn sind. Für detaillierte Untersuchungen der Phasen- und Struktur-Änderungen durch Bor-Implantation in Hartmetallen wurden die Proben nach zwei verschiedenen Methoden (Querschnitt- und Planar-Präparation) vorbereitet. Diese sind in Kap. 3.7 beschrieben. Es wurden folgende Proben untersucht:

- das Ausgangsmaterial, d.h. das nicht implantierte Hartmetall,
- das bei $T < 100^\circ\text{C}$ (RT) mit einer Fluenz von $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² und einer Energie von 40 keV Bor-implantierte Hartmetall und
- das bei einer Temperatur von 900°C mit ansonsten gleichen Parametern implantierte Material.

Die unterschiedlichen Methoden der Probenvorbereitung (Querschnitt- und Planar-Präparation) liefern analoge experimentelle Befunde, wobei sich jedoch die planare Methode als die praktikablere herausstellte (vgl. Kap. 3.7).

Abb. 4.13 zeigt die Hellfeld-Abbildung des Ausgangsmaterials. Morphologisch lassen sich zwei verschiedene Typen von Hartmetall-Strukturen unterscheiden, die dunklen Kristalle mit glatten Kanten und verschiedenen Eckwinkeln ($45 \dots 90$ Grad) und die hellen Felder, die den Rest des Raumes ausfüllen. Unter der Annahme einer konstanten Probendicke kann man die dunklen Kristalle dem Wolfram-Karbid ($Z_{\text{W}} = 74$) und die hellen Stellen dazwischen dem Kobalt ($Z_{\text{Co}} = 27$) zuordnen. WC streut die Elektronen wegen der höheren Ordnungszahl stärker.

Die in Abb. 4.13 dargestellten Beugungsbilder a) und b) wurden durch Feinbereichsbeugung der im Hellfeld-Bild gekennzeichneten Bereiche gewonnen. Mittels Beugungs-Analyse lässt sich Kobalt als Polykristall kubischer und hexagonaler Modifikationen (Abb. 4.13a) und Wolfram-Karbid als hexagonaler Monokristall (Abb. 4.13b) charakterisieren. Entsprechende Netzebenenabstände sind in Tab. 4.3 zusammengestellt.

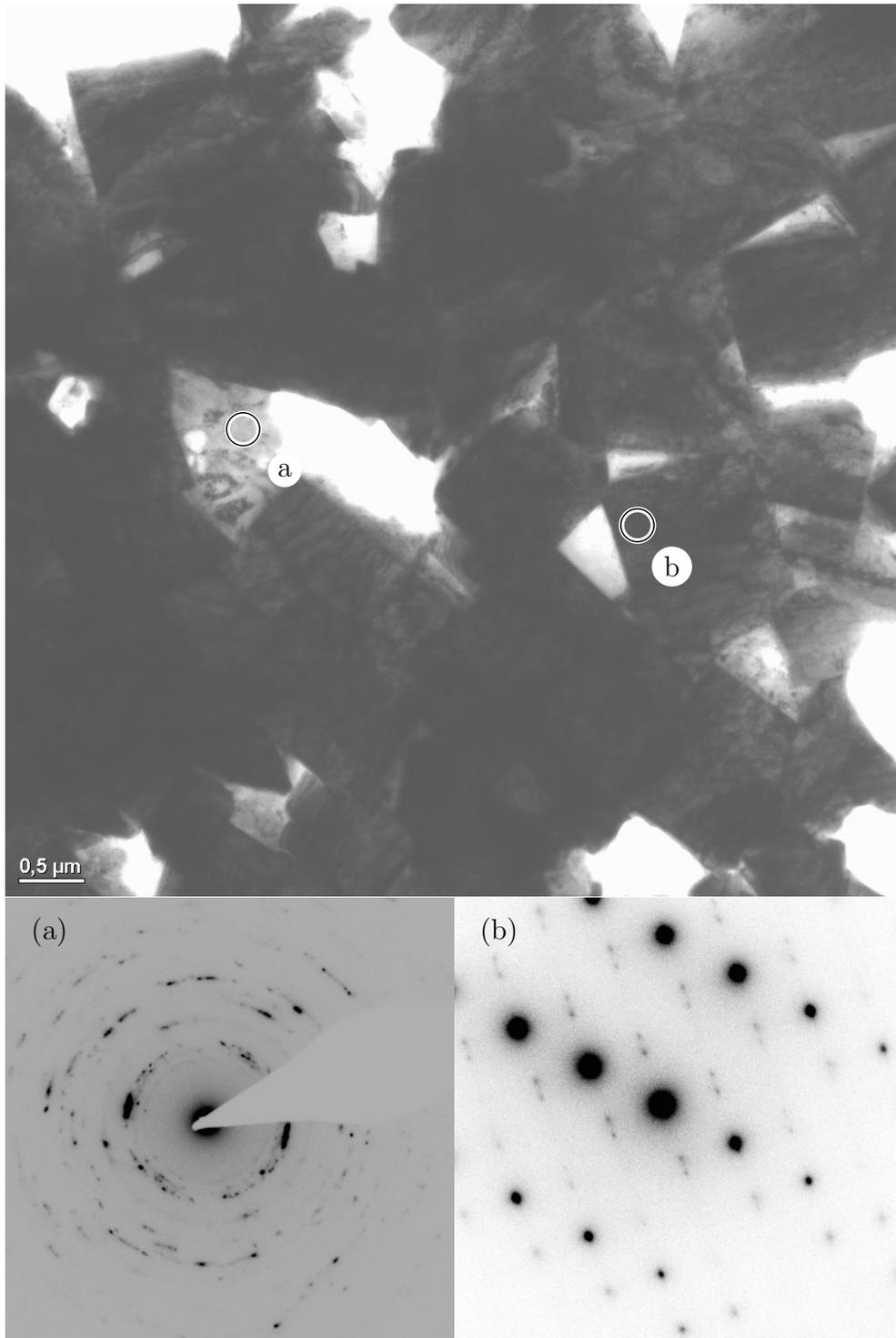


Abbildung 4.13: TEM-Hellfeld-Aufnahme des Ausgangszustandes des Hartmetalls (oben) und Beugungsbilder des Kobalt-Gebietes (a) und eines Kristalliten von WC (b) (unten).

Experiment d (nm)	Literatur					
	h-WC		h-Co		c-Co	
	d (nm)	hkl	d (nm)	hkl	d (nm)	hkl
0.1009	0.1015	(112)				
0.1255	0.1259	(200)	0.1252	(110)	0.1253	(220)
0.1495			0.1480	(102)		
0.1770					0.1772	(200)
0.1873	0.1884	(101)				
0.1921			0.1910	(101)		
0.2035			0.2023	(002)	0.2040	(111)
0.2163			0.2165	(100)		

Tabelle 4.3: Netzebenen-Abstände, die aus den Beugungsbildern von Abb. 4.13 errechnet wurden, verglichen mit entsprechenden Literaturwerten [PDF98].

Die Reflexe von kleiner Intensität, die man im Beugungsbild von WC erkennt, und die geometrisch regelmäßig zu den Hauptreflexen angeordnet sind, lassen sich als “Verzwilligung” zuordnen (oder kommen von Doppelreflektionen). Es ist charakteristisch für diesen Effekt, dass der Abstand der Hauptreflexe durch die Reflexe geringerer Intensität gedrittelt wird, wie in Abb. 4.14 eingezeichnet [HHN⁺65, Her83]. Diese Art von Deformation des Kristall-

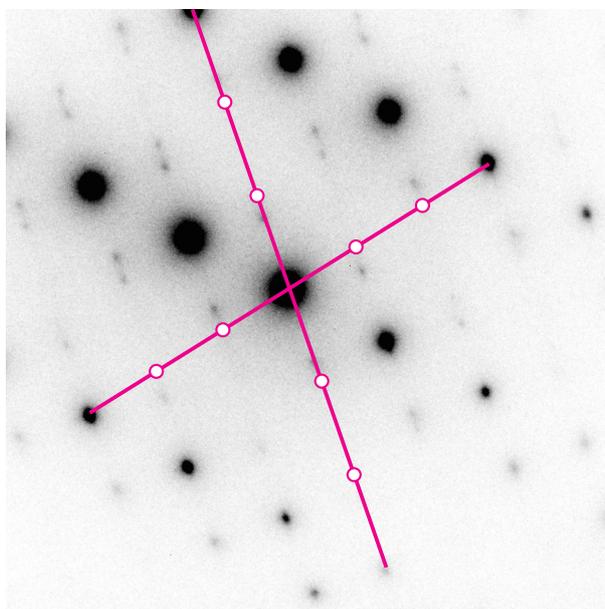


Abbildung 4.14: Das Beugungsbild von WC des unbehandelten Materials (Abb. 4.13(b)) mit eingezeichneten Symmetrieachsen. Unter jeder Drittelung der Achsen befindet sich (verdeckt durch die Einzeichnung) ein Reflex minderer Intensität.

gitters ist beim Herstellungsprozess des Hartmetalls (Pressung) möglich und bietet eine Erklärung dafür, dass es diesen Struktureffekt nur bei der Probe im Ausgangszustand gibt.

In Abb. 4.15 ist eine Hellfeldaufnahme der Hartmetallstruktur nach Bor-Implantation mit einer Fluenz von $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² und einer Energie von 40 keV bei einer Temperatur $< 100^\circ\text{C}$ dargestellt. Das Beugungsbild entspricht dem Bereich von WC und zeigt (abgesehen von dem Verschwinden der oben diskutierten Reflexe mit kleiner Intensität) keinen Unterschied zum unbehandelten Material. Errechnete Werte für den Netzebenen-Abstand sind $d = 0.1144$ nm und 0.1451 nm, die den WC-Werten 0.1151 nm (201), 0.1420 nm (002) und 0.1445 nm (110) zugeordnet werden können.

Jedoch zeigt die Untersuchung eines anderen Proben-Bereiches Strukturänderungen. Während sich die Morphologie in den Hellfeldaufnahmen Abb. 4.15 und Abb. 4.16 nicht unterscheidet, zeigen die Beugungsbilder für die in Abb. 4.16 eingezeichneten Kobalt- und WC-Bereiche Punktreflexe, aber auch breite, diffuse Ringe. Diese Ringe können als Folge von starker Deformation und Amorphisierung von Volumenbereichen der Oberflächenschicht interpretiert werden.

Die diffusen Ringe in Abb. 4.16(a) und Abb. 4.16(b) lassen sich den Ebenen (110) für Wolframkarbid und (011) für Kobalt zuordnen.

Durch sehr starkes Aufhellen der Abb. 4.16(b) lassen sich zusätzlich noch zentrumsnahe Spots ausfindig machen. Sie stehen für Abstände von 0.128 nm bzw. 0.247 nm, die annähernd den WC-Abständen (111) mit 0.1294 nm bzw. (100) mit 0.2518 nm entsprechen. Die daraus resultierenden Gitterverzerrungen würden ca. -1.1% bzw. -1.8% betragen. Anhand Tab. 4.3 bezüglich des Ausgangsmaterials kann man erkennen, dass die Messgenauigkeit der hier gezeigten Werte im Bereich $\pm 1\%$ liegt. Die hier für das bei RT implantierte Material gemessenen Gitterebenenabstände weichen um $\pm 2\%$ nach oben und unten von den Literaturangaben ab. Somit lassen diese Ergebnisse lediglich den Schluss auf existierende Veränderungen zu, erlauben aber nicht eine genauere Aussage über die Deformationsrichtung. Hierzu sind die XRD Ergebnisse heranzuziehen.

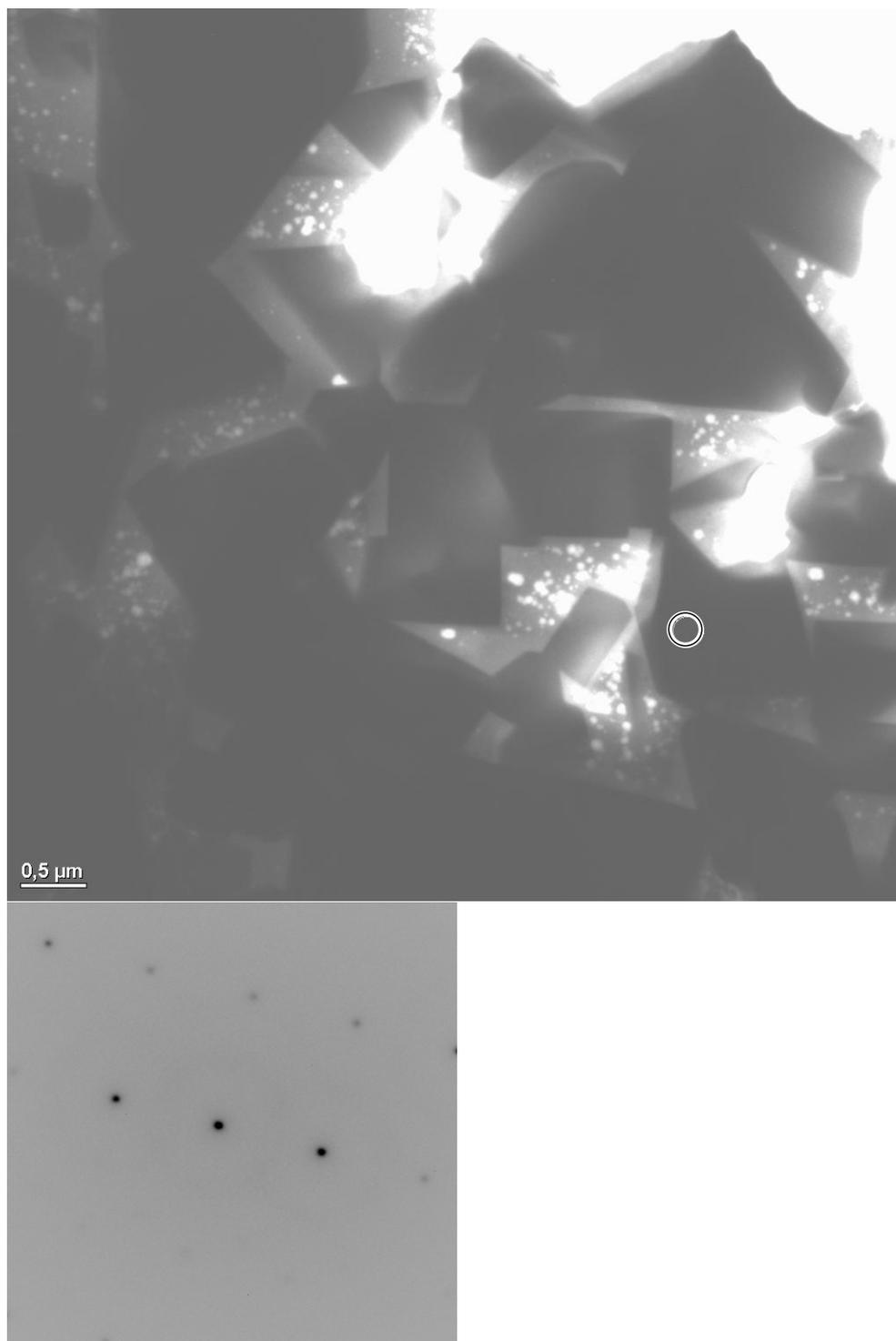


Abbildung 4.15: TEM-Hellfeld-Aufnahme des bei Raumtemperatur mit Bor implantierten Hartmetalls (oben) und des Beugungsbildes eines Kristalliten von WC (unten).

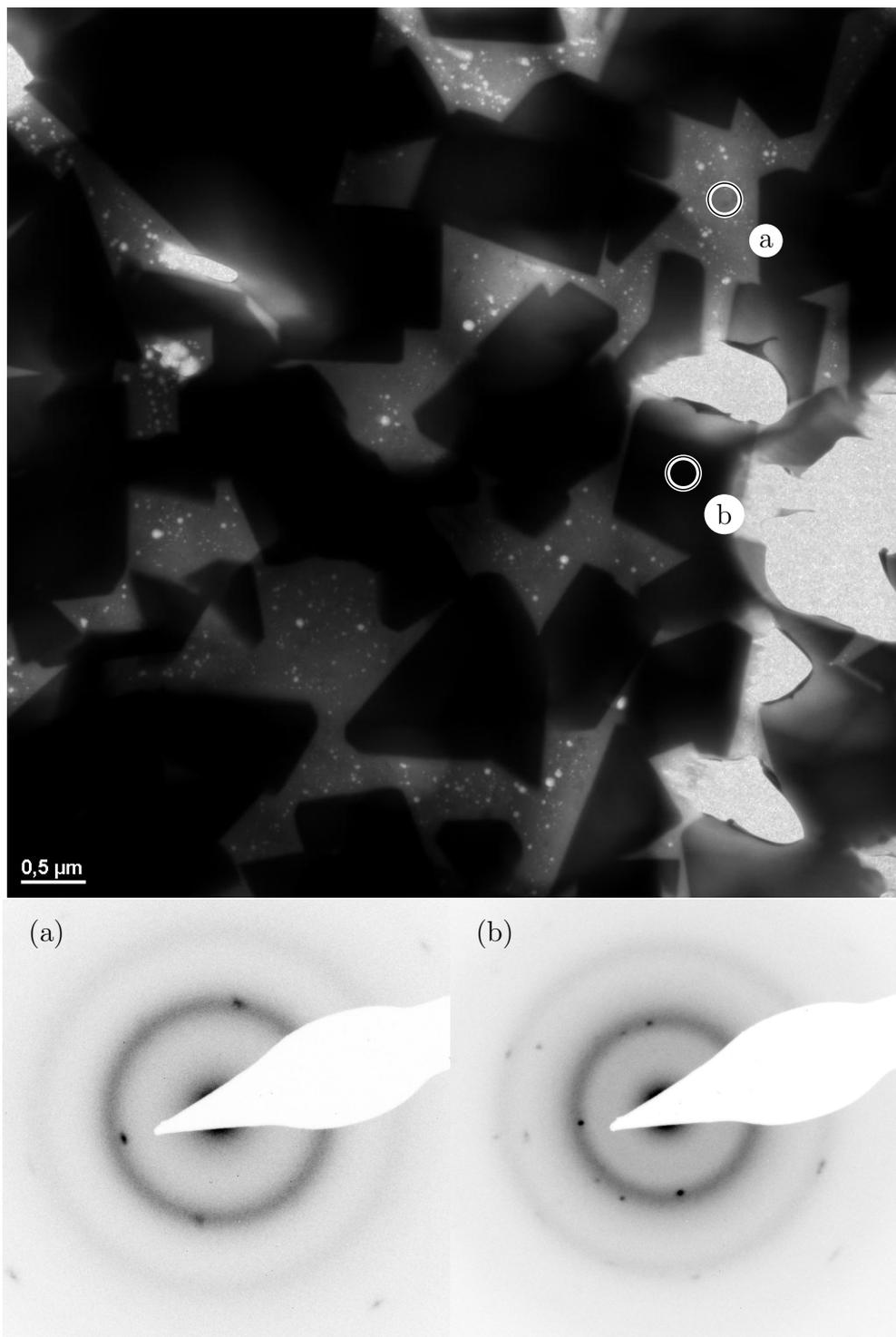


Abbildung 4.16: TEM-Hellfeld-Aufnahme des bei Raumtemperatur mit Bor implantierten Hartmetalls (oben) und Beugungsbilder des Kobalt-Gebietes (a) und eines Kristalliten von WC (b) (unten). Im Vergleich zu Abb. 4.15 ist ein anderer Proben-Bereich gewählt.

In Abb. 4.17 sind eine Hellfeldaufnahme der Hartmetallstruktur nach Bor-Implantation mit der Fluenz $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² und einer Energie von 40 keV bei einer Temperatur 900°C und die entsprechenden Beugungsbilder der Co- und WC-Bereiche dargestellt. Im Hellfeldbild erkennt man, dass die Kanten der WC-Kristalle nicht mehr so deutlich sondern verwaschen sind. In den Beugungsbildern ist eine Amorphisierung nicht mehr nachzuweisen.

In Tab. 4.4 sind die aus den Beugungsbildern Abb. 4.17 errechneten Netzebenenabstände und entsprechende Literaturwerte für hexagonale und kubische Kobalt-Gitter zusammengefasst.

Experiment d (nm)	Literatur			
	h-Co		c-Co	
	d (nm)	hkl	d (nm)	hkl
0.2043	0.2023	(002)	0.2040	(111)
0.1818	0.1910	(101)	0.1772	(200)
0.1437	0.1480	(102)		
0.1166	0.1149	(103)		
0.1017			0.1023	(222)

Tabelle 4.4: Aus den Beugungsbildern Abb. 4.17 (Implantation bei 900°C) errechnete Netzebenenabstände und entsprechende Literaturwerte für hexagonale und kubische Kobalt-Gitter [PDF98].

Untersucht man einen anderen Probenbereich des bei 900°C implantierten Hartmetalls (Abb. 4.18), so sind die Hellfeldaufnahmen vergleichbar. Das Beugungsbild für den Kobalt-Bereich von Abb. 4.18(a) lässt sich vorwiegend mit der Existenz von h-Co erklären. Es gibt jedoch auch Abstände um 0.17 nm. Sie sind zu verstehen, wenn man annimmt, dass auch c-Co vorkommt. Die mit XRD nachgewiesene Phase Co₃W (vgl. Kap. 4.1.4) ist nicht auszuschließen, da sie mit $d_{210} = 0.167$ nm einen vergleichbaren Abstand aufweist.

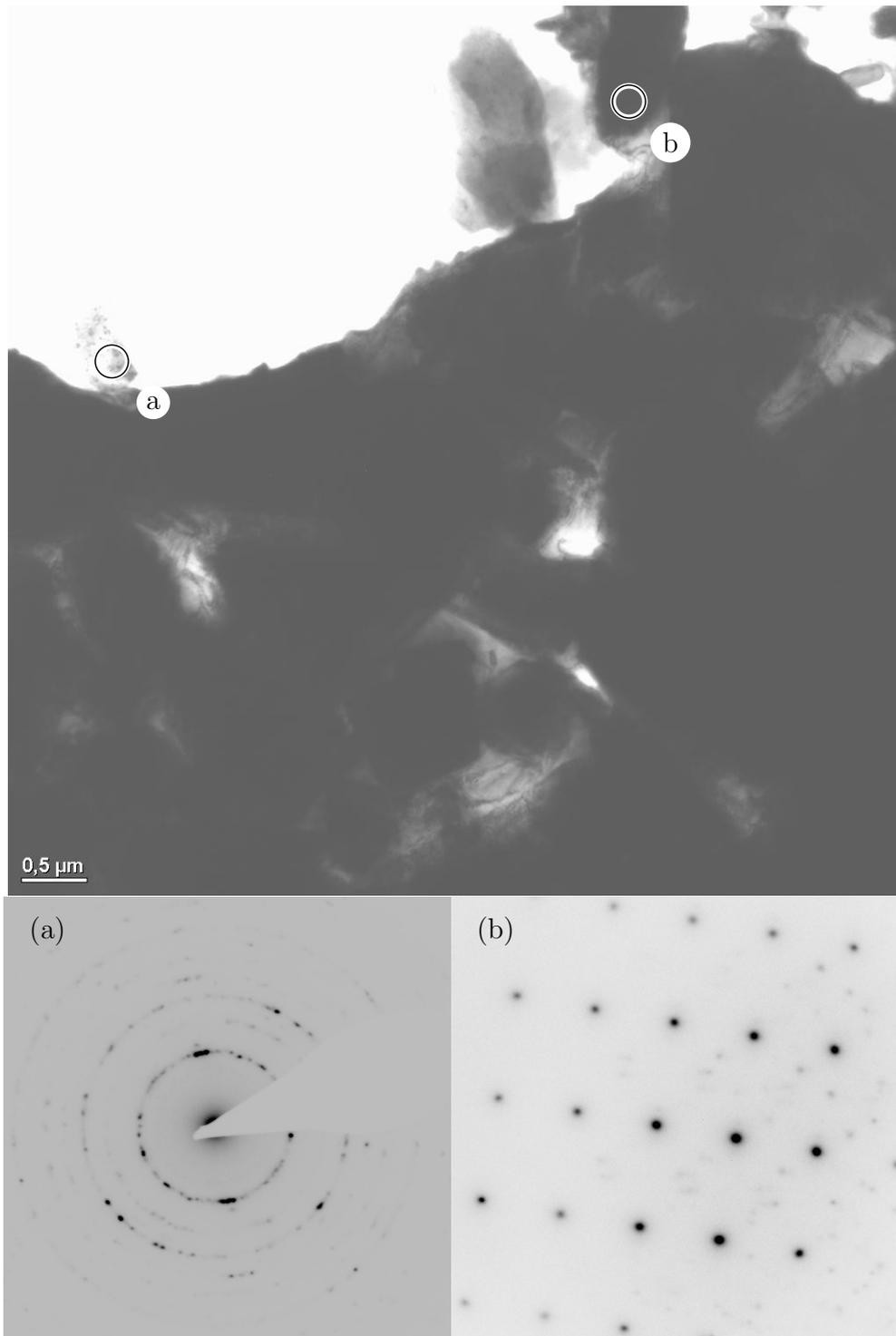


Abbildung 4.17: TEM-Hellfeld-Aufnahme des bei 900° C mit Bor implantierten Hartmetalls (oben) und Beugungsbilder des Kobalt-Gebietes (a) und eines Kristalliten von WC (b) (unten).

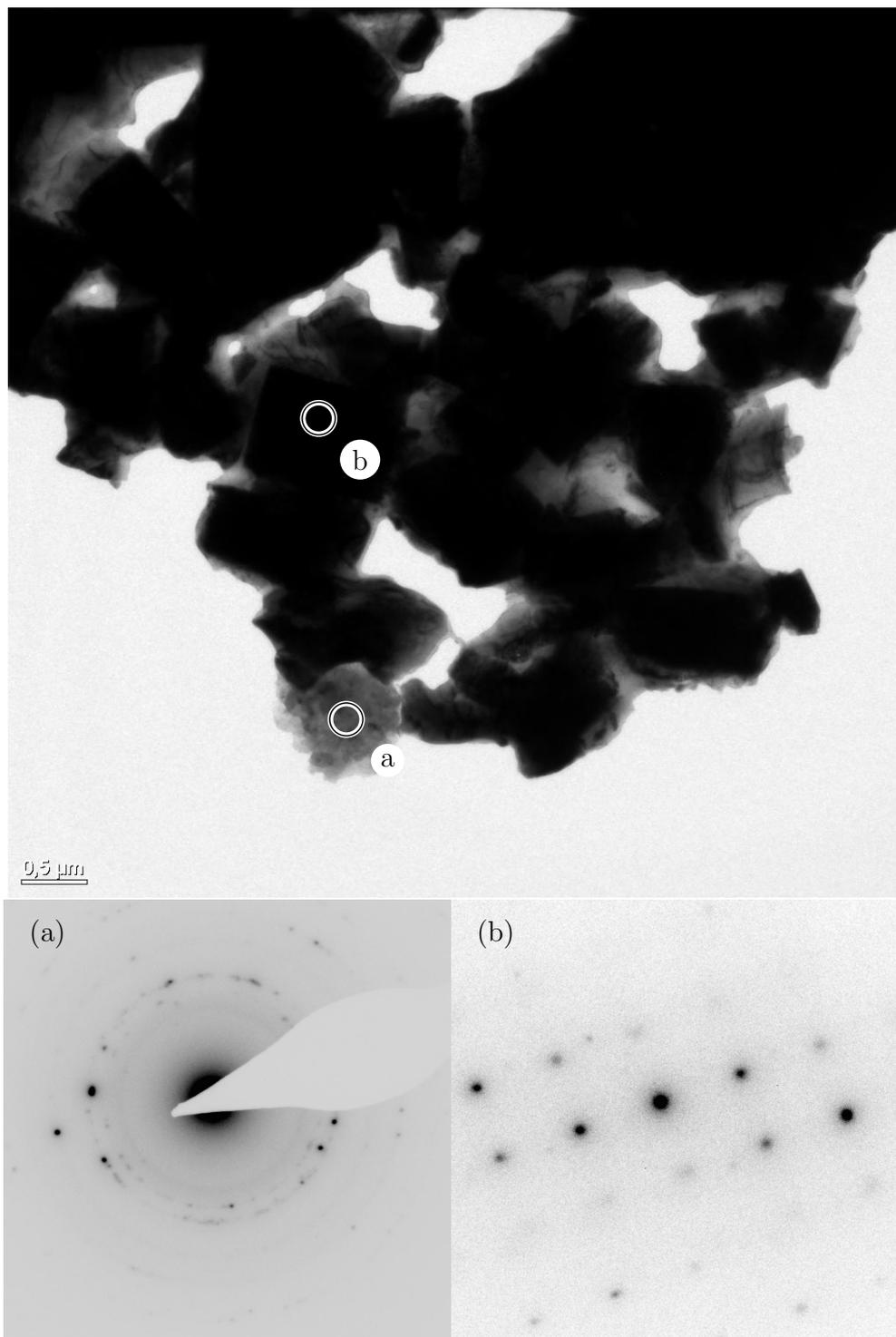


Abbildung 4.18: TEM-Hellfeld-Aufnahme des bei 900° C mit Bor implantierten Hartmetalls (oben) und Beugungsbilder des Kobalt-Gebietes (a) und eines Kristalliten von WC (b) (unten). Im Vergleich zu Abb. 4.17 ist ein anderer Proben-Bereich gewählt.

4.1.6 Diskussion der Ergebnisse zur Mikrostruktur

Durch eine Zusammenfassung der Ergebnisse obiger Einzelanalysen kann man folgende Aussagen über den Einfluss der Borimplantation und insbesondere der Substrattemperatur auf die wesentlichen Strukturänderungen der Oberflächenschichten von Hartmetall gewinnen.

Die Implantation von Bor-Ionen bei Temperaturen $< 100^\circ\text{C}$ führt zu starker Amorphisierung der Oberflächenschicht des Hartmetalls. Der Grad der Amorphisierung sinkt mit steigender Implantationstemperatur. Sie ist aber auch bei Proben, die mit einer Temperatur von 900°C implantiert wurden, immer noch vorhanden.

Die Verbreiterung der Röntgenreflexe ist Ergebnis inhomogener Spannungen in den Oberflächengebieten, d.h. unterschiedlich starker Deformation verschiedener Kristallite ("Mosaik-Blöcke") und auch innerhalb eines einzelnen Kristalls. Eine Aufweitung des WC-Gitters wurde bei allen implantierten Materialien beobachtet.

Entsprechend der XRD-Analyse ändert das hexagonale WC-Gitter abhängig von der Implantationstemperatur seine Parameter in einer charakteristischen Art und Weise. Abb. 4.11 zeigt ein Diagramm der Aufweitung der Gitterparameter mit steigender Implantationstemperatur. Den maximalen Wert der Gitterparameter erhält man für die Temperatur von 450°C und somit auch die maximale Kompressionsspannung im Gitter. Bei einer weiteren Erhöhung der Implantationstemperatur auf 700°C verringert sich dieser Effekt, was wahrscheinlich mit der abnehmenden Bor-Konzentration zusammenhängt (siehe Abb. 4.7). Aber auch noch bei einer mit 900°C implantierten Probe sind die Spannungen größer als bei den bei Raumtemperatur implantierten Proben, bei denen die Amorphisierung dominiert.

Nach Abb. 4.11 ist der Anstieg der Gitterparameter in Richtung c wesentlich höher als in Richtung a (vgl. Abb. 4.12 für die Definition der Richtungen). Dies stimmt mit den Ergebnissen der TEM-Beugungsbilder überein. Diese zeigen eine Verzerrung der (110)-Ebene parallel zur Richtung c . Man kann annehmen, dass die Unterschiede der Deformation als Folge der Implantation durch die spezielle Geometrie (unterschiedliche Gitterabstände in horizontaler und vertikaler Richtung) des unausgefüllten Volumens im WC-Gitter hervorgerufen werden. Dieses ist in Abb. 4.19 graphisch dargestellt. Die verwendeten Atomradien entsprechen Wolfram in metallischen Verbindungen (0.136 nm) und Kohlenstoff in kovalenten Verbindungen (0.077 nm) [PL75, VC96]. Es sind dargestellt: eine Lage W (rot), darüber eine Lage C (blau), und wieder eine Lage W (rot). Die Atom-Größen sind nicht realistisch, sondern verdeutlichen lediglich die Position des Atoms. Das freie Volumen ist transparent grün dargestellt, während die Schnittflächen (ebenfalls transparent) mit den (realistischen) Atom-Radien ($R_C = 0.077$ nm, $R_W = 0.136$ nm) in der entsprechenden Farbe (W: rot, C: blau) dargestellt sind. Hier erkennt man deutlich den Unterschied bzgl. Breite bzw. Höhe des freien Volumens: In c -Richtung ist weniger Platz als in a - oder b -Richtung.

Beim Eindringen des Bor-Atoms in das freie Volumen erfolgt eine Aufweitung des Gitter bevorzugt in vertikaler Richtung c .

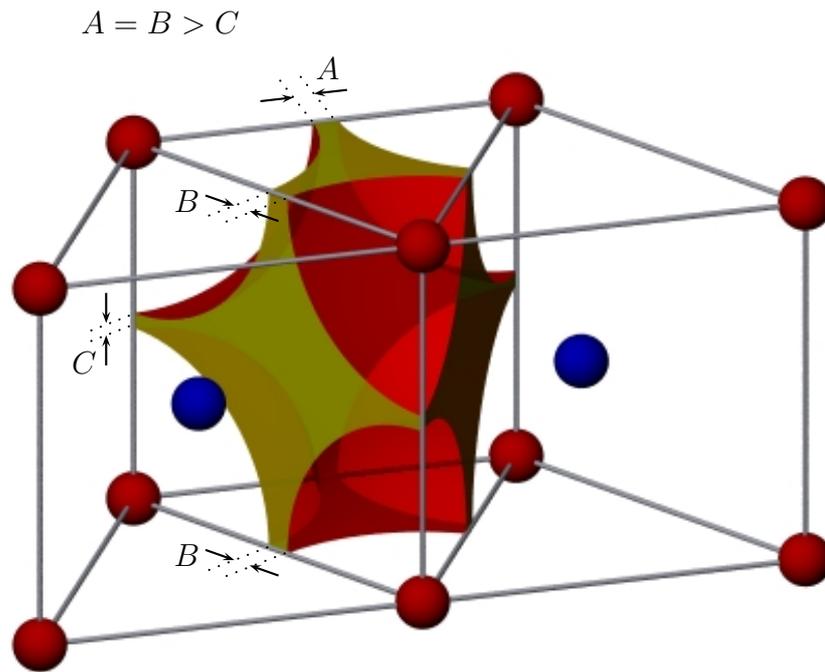


Abbildung 4.19: Eine graphische Darstellung des halben Hexagons des WC-Gitters [Gal]. Das (eingefärbte, transparente) Volumen stellt den unausgefüllten Bereich dar. Die entsprechenden Atomradien sind 0.136 nm (W) und 0.077 nm (C), für die Abstände vgl. Abb. 4.12. Während die horizontalen Dicken A und B (Gitterrichtungen a und b) des freien Volumens identisch sind, ist die vertikale Dicke C (Gitterrichtung c) kleiner. Weitere Erläuterungen sind im Text zu finden.

4.2 Einfluss der Bor-Implantation auf Härte und Verschleiß

Die Eigenschaften von Bauteilen werden neben den Volumeneigenschaften maßgeblich durch ihre Oberflächengüte bestimmt. Die Oberflächeneigenschaften haben dabei insbesondere Einfluss auf das Verschleißverhalten, die Härte und den Korrosionsschutz.

Durch Oberflächencharakterisierung ist es möglich, die Wechselwirkungen der einzelnen Elemente eines Tribosystems im mm-, μm - und nm-Bereich zu analysieren.

4.2.1 Härtemessung

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Bor-Implantation auf das Härteverhalten des Materials untersucht. Im Vordergrund der Untersuchung steht dabei der Einfluss der Implantationstemperatur auf die Materialeigenschaften. Abb. 4.20 zeigt die tiefenabhängige relative Härte des borimplantierten Hartmetalls H3 für verschiedene Implantationstemperaturen.

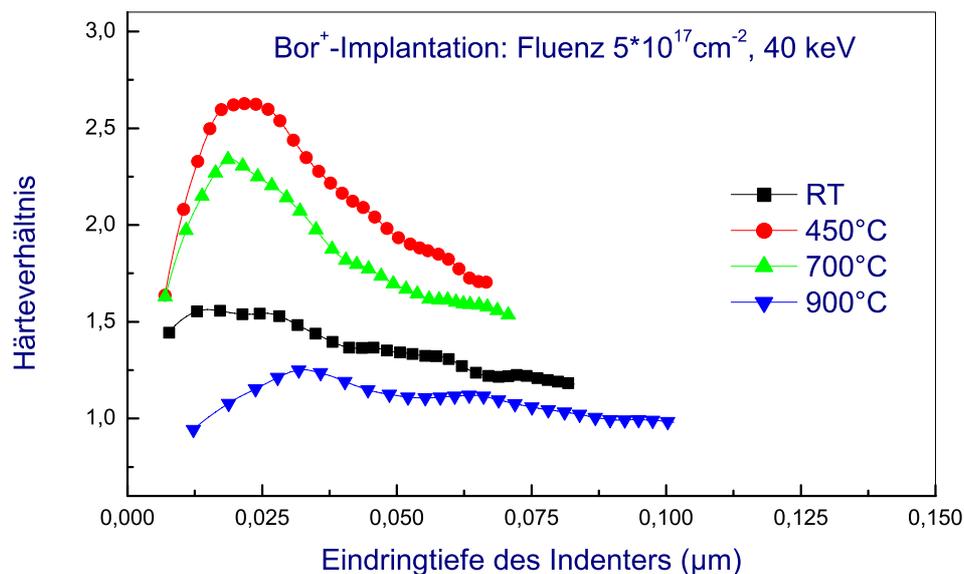


Abbildung 4.20: Relative Härte als Funktion der Tiefe von borimplantiertem Hartmetall H3 bei verschiedenen Implantationstemperaturen.

Wie in Abschnitt 3.8 erläutert wurde, sind die Härte-Tiefen-Profile der implantierten Proben auf das Härte-Tiefen-Profil der nicht implantierten Probe normiert worden, um den Einfluss der Implantation und der Temperatur zu verdeutlichen. Die Eindringtiefe bezeichnet die jeweilige Indentertiefe.

Bei Raumtemperatur-Implantation ergibt sich nur eine geringe Härteänderung. Im Oberflächenbereich wird eine leichte Härtesteigerung gemessen. Mit Erhöhung der Implantationstemperatur nimmt die Härte im gleichen Tiefenbereich zu. Das Material ist nach Implantation bei 450°C und 700°C im Oberflächenbereich bis zu einem Faktor 2...2.5 härter. Bei weiterer Erhöhung der Implantationstemperatur nähert sich die Härte wieder dem nicht implantierten Zustand an. Es ist bei allen Messungen ein Maximum im Härteverlauf über die Tiefe zu beobachten. Bei einer Indentertiefe von 25...30 nm wird eine höhere Härte als tiefer im Material gemessen. Dort fällt die Härte auf den Wert des Ausgangszustands zurück.

Allerdings muss beachtet werden, dass die Härte als Volumeneigenschaft des Materials nicht einer bestimmten Tiefe direkt zugeordnet werden kann. Sie stellt nur einen charakteristischen Wert für den bei gegebener Indentertiefe deformierten Tiefenbereich dar, der deutlich größer ist. Aus diesem Grund ist es schwierig, das Maximum des Härteverhältnisses einem Defekt- oder Implantationsprofilmaximum zuzuordnen.

Wie oben schon erwähnt, wird bei Härtemessungen bei Schichtsystemen davon ausgegangen, dass bei Eindringtiefen von $1/10 \dots 1/7$ der Schichtdicke das beschichtete Substrat keinen Einfluss mehr auf das Messergebnis hat ("Bückle-Regel"). Im vorliegenden Fall handelt es sich natürlich nicht um ein homogenes Schicht-System. Ersetzt man jedoch die Begriffe "Beschichtung" und "Substrat" durch "modifizierte" und "unmodifizierte Bereiche", so kann man versuchen, die Bückle-Regel auf den vorliegenden Fall anzuwenden.

Extrapoliert man die Härteverhältnis-Kurven aus Abb. 4.20, so „beobachtet“ man ein Abfallen auf den ursprünglichen Härtewert bei Eindringtiefen des Indenters bei ca. 100 nm für alle Implantationsbedingungen. Geht man von der Annahme aus, dass die Bückle-Regel hier anwendbar ist, kann man versucht sein zu schließen, dass die "Beschichtung" (hier: "modifizierter Bereich") in Tiefen bis maximal 700...1000 nm reicht: Würde die Modifikation tiefer reichen, sollte dies im Härteverhältnis bei 100 nm zu erkennen sein. Nimmt man die Verhältnisse von Eindringtiefe zu Schichtdicke der Bückle-Regel als exakt an, so handelt es sich bei den Werten 700...1000 nm nicht nur um eine Obergrenze. Dies wäre insofern interessant, dass man damit in eine Größenordnung für Tiefenbereiche käme, die bei "normaler" Oberflächenbehandlung als Voraussetzung für veränderte tribologische Eigenschaften angeführt wurden. Ob solch eine Invertierung der Bückle-Regel erlaubt ist, sei dahingestellt. Allerdings sind solche Größen nicht von den theoretischen Rechnungen (Kap. 3.2) zu erwarten. Ebenfalls zeigen auch die Messungen mit ERDA (Kap. 4.1.3), dass die Eindringtiefe des Bors nicht so groß ist. Geht man jedoch umgekehrt davon aus, dass die „Beschichtung“ 200 nm dick ist, sollte gemäß Bückle-Regel keine Modifikation der Härte für Tiefen größer als 20...30 nm mehr zu erkennen sein. Wie also zu erwarten ist, ist eine strikte Anwendung der Bückle-Regel für mit Ionen-Implantation behandelte Materialien erschwert.

4.2.2 Verschleißuntersuchung: Kugel/Ebene-Prinzip

Um den Einfluss der Bor-Implantation und der Temperatur auf die tribologischen Eigenschaften des Hartmetalls H3 zu untersuchen, wurden zuerst Verschleißtests nach dem Kugel/Ebene Prinzip als Modell-Versuch ohne Schmierung durchgeführt. Durch mehrfache Kratzsequenzen wird der Verschleiß in kleinen Probenbereichen untersucht. Abb. 4.21 zeigt die Abhängigkeit des Verschleiß-Volumenverlustes der Probe und des Gegenkörpers von der Implantationstemperatur. Zum Vergleich sind ebenfalls Werte für eine unbehandelte und eine bei 900°C getemperte Probe angegeben. Im Gegensatz zur Kugel wird keine signifikante Abnahme des Volumenverlustes der Probe durch die 450...700°C-Bor-Implantation beobachtet. Eine ähnliche Abhängigkeit zeigt sich bei längerer Versuchsdauer. Es ist zu beachten, dass die Abhängigkeiten der Härte- und Verschleiß-Werte von der Implantationstemperatur miteinander in Beziehung stehen.

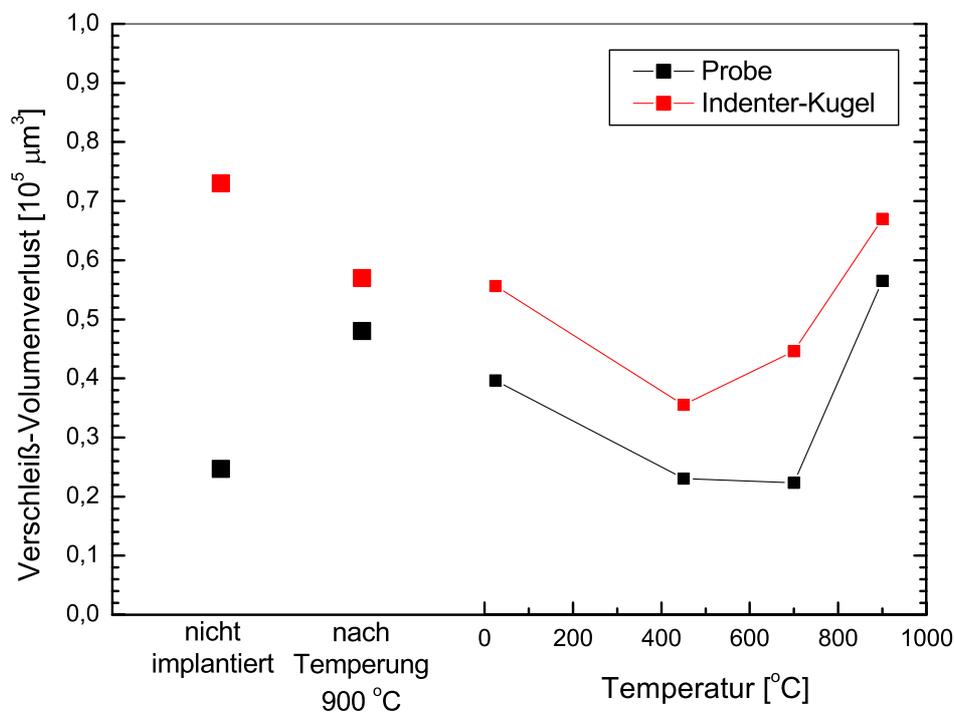


Abbildung 4.21: Abriebwerte von bei verschiedenen Implantationstemperaturen borimplantiertem Hartmetall H3 sowie vom Gegenkörper (Kugel). Der Reibweg betrug 640 m. Die Kurven dienen lediglich als Orientierungshilfe.

Bei der tribologischen Systemanalyse ist stets zu berücksichtigen, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Bauteiloberfläche bzw. -randzone für die Reibungs- und Verschleißprozesse eine herausragende Bedeutung haben. Für eine umfassende tribologische Charakterisierung einer Werkstoffoberfläche sind weitere Versuche mit variierten Prüfparametern erforderlich. Aus diesem Grund wurde zusätzlich zu den oben beschriebenen

nen Tests mit trockenen Betriebszuständen auch Tests durchgeführt, bei denen der Einfluss von Schmierstoffen untersucht wurde. Für einen Modell-Versuch wurde das Hochleistungsschmiermittel Wisura-Alkafill verwendet. Dieser Schmierstoff wird vom Mineralölwerk Bremen produziert und ist besonders für Kohlenstoffstähle, Hartmetalle und hochlegierte Werkstoffe geeignet. Abb. 4.22 zeigt die Abhängigkeit des Volumenverlustes durch Verschleiß der Probe und des Gegenkörpers von der Implantationstemperatur. Als direkte Messgröße des Verschleißes wird ein volumetrischer Verschleißbetrag angegeben (vgl. Abb. 4.21).

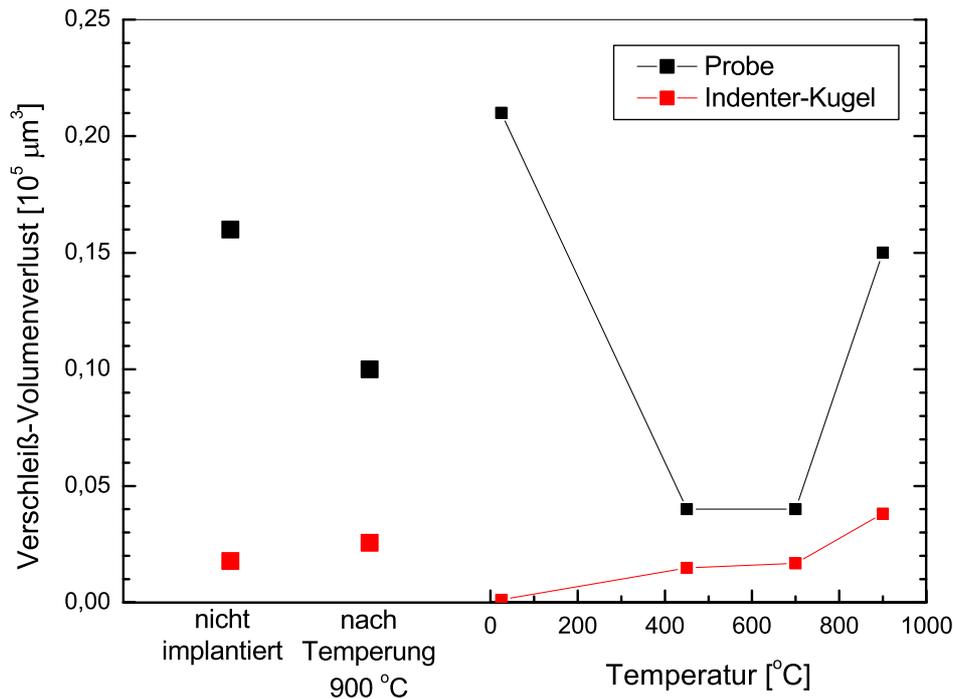


Abbildung 4.22: Abriebwerte von bei verschiedenen Implantationstemperaturen borimplantiertem Hartmetall H3 sowie vom Gegenkörper (Kugel). Der Versuch wurde mit Schmierstoff durchgeführt. Die Werte beziehen sich auf einen Reibweg von 400 m. Die Kurven dienen lediglich als Orientierungshilfen.

Die Abhängigkeit von der Implantations-Temperatur ist in Abbildung 4.22 nicht mehr so gering, wie bei dem trockenen Modell-Versuch (Abb. 4.21). Der Volumenverlust durch Verschleiß nach der 450...700°C-Bor-Implantation ist um einen Faktor 4 geringerer als bei Messungen der unbehandelten Probe. Der positive Implantationseffekt ist demzufolge nur bei nicht zu harten Verschleißbedingungen nachweisbar. Auch hier ist zu beachten, dass diese Aussagen über das Verschleißverhalten die Abhängigkeit der Härte-Werte von der Implantationstemperatur bestätigen. Das Verschleißminimum entspricht der maximalen Härtesteigerung.

4.2.3 Verschleißuntersuchung: Praxistest

Weitergehende Untersuchungen zum Verschleiß unter anderen Prüfbedingungen wurden in einem praxisnahen Prüfstand durchgeführt. Das komplette tribotechnische System wird unter den originalen Betriebsbedingungen getestet, d.h. implantierte Werkzeuge (Hartmetall H3 in Plättchenform mit mehreren Schneidkanten, vgl. Abb. 4.23) werden unter typischer Arbeitsbelastung geprüft.

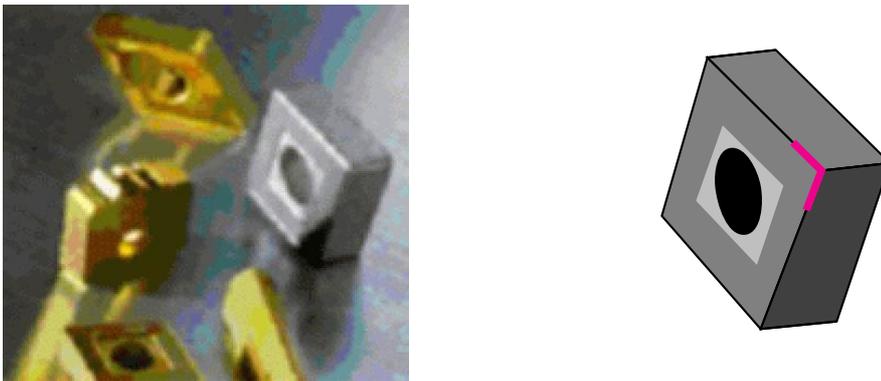


Abbildung 4.23: Die implantierten Werkzeuge aus Hartmetall H3 in Plättchenform, die unter Betriebsbedingungen getestet wurden. In der Skizze (rechts) ist eine mögliche Schneidkante farblich hervorgehoben.

Für Vergleichszwecke werden Verschleißmessgrößen, die auf die Arbeitszeit bezogen sind, verwendet. Unbehandelte und implantierte Materialien wurden unter verschiedenen Prüfregimen untersucht, die in Tabelle 4.5 zusammengefasst sind. Zusätzliche Implantationspa-

Nr.	Probe	Rotation (Umdr./min)	Vorschub (mm/Umdr.)	Schneidge- schwindigkeit (mm/min)	Stand- zeit (min)	Schnitt- länge (m)
1	unbehandelt	125	0.3...0.4	37.5	240	6600
2	implantiert				720	19800
3	unbehandelt	315	0.3	94.5	280	41542
4	implantiert				960	142430
5	unbehandelt	500	0.3	150	120	39564
6	implantiert				420	138474

Tabelle 4.5: Die verschiedenen Prüfregime zur Messung des Einflusses der Bor-Implantation mit einer Ionenflussdichte von 10^{17} Ionen/cm² auf die Verschleißfestigkeit von Schneidplatten aus Hartmetall H3 unter Betriebsbedingungen.

parameter waren: Energie 150 kV, Ionenstrom bis $5 \mu\text{Acm}^{-2}$, Implantationstemperatur unter 100°C . Die Implantation erfolgte entlang der Befestigungs-Achse des Schneiders auf der Seite, auf der sich die zu untersuchende Schneidkante befindet. Als Bearbeitungsmaterial wurde Schmiedestahl U45 verwendet.

Für den Vergleich der untersuchten Hartmetall-Schneidkanten werden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen benutzt. Die Oberfläche des mit Bor implantierten Werkzeugs zeigt ein völlig anderes Bild (Abb. 4.25 (rechts)) nach der Prüfung als das unbehandelte (Abb. 4.25 (links)).

Während die Bilder der implantierten Probe vor und nach der Prüfung nur geringe Unterschiede zeigen, weist die unbehandelte Probe deutliche Verschleißspuren nach dem Test auf. Die in Abb. 4.25 (links) durch Pfeile angedeuteten inneren Risse beim unbehandelten Material sind bei dem behandelten Material (Abb. 4.25 (rechts)) nicht vorhanden. Dies deutet auf eine Verbesserung durch die Bor-Implantation hin.

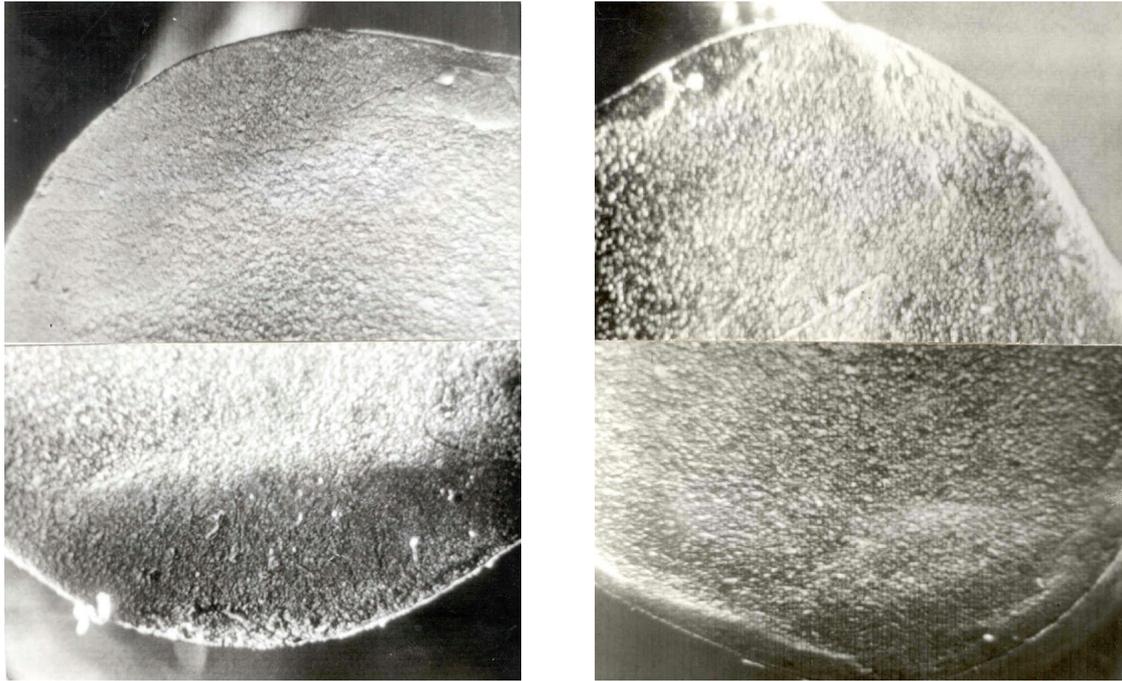


Abbildung 4.24: *Seitenansicht des Hartmetall-Schneiders vor dem Prüfstand-Versuch: ohne Implantation (links) und Bor-implantiert mit 10^{17} Ionen/cm² (rechts); Nr. 5 und Nr. 6 aus Tab. 4.5.*

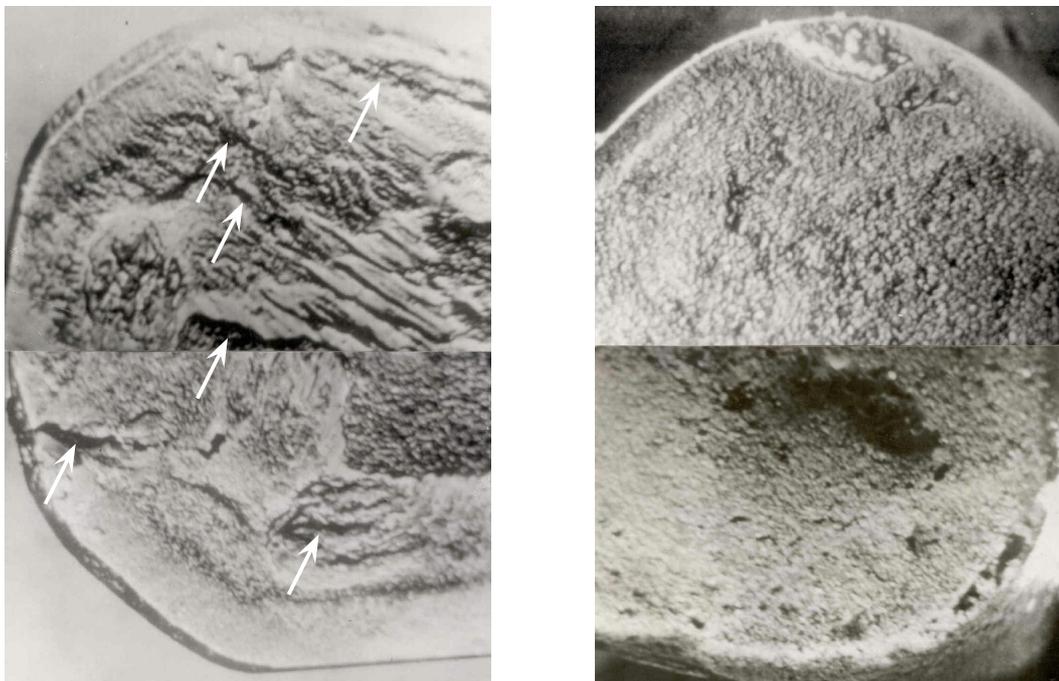


Abbildung 4.25: *Seitenansicht des Hartmetall-Schneiders nach dem Prüfstand-Versuch, vgl. Abb. 4.24. Die Pfeile deuten auf besondere Merkmale, die im Text erläutert sind.*

4.3 Diskussion der Ergebnisse

Die vorgestellten Erkenntnisse über die Mikrostruktur des implantierten Bereich zeigen eine Korrelation zwischen der Mikrostrukturänderung und den makroskopischen Eigenschaften wie Härte und Verschleiß.

Im Fall des Hartmetalls H3 als einem Verbundmaterial ergeben sich Änderungen der tribologischen und mechanischen Charakteristik unter dem Einfluss verschiedener Mechanismen. In Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen dominiert in der konkreten Situation der eine oder der andere Prozess.

Wie schon in Kapitel 2.3 dargelegt, sind zum Beispiel die Verschleißmechanismen bei hohen Temperaturen von Kobaltdiffusion begleitet, wobei Kobalt zur Oberfläche wandert und solche Elemente wie Eisen (aus dem Bearbeitungsmaterial) in das Volumen des Materials diffundieren, die Struktur schwächen und zur Versprödung führen. Bei niedrigen Temperaturen ist Adhäsion und Abrieb von Kobalt hoch wahrscheinlich, wobei weiches Kobalt-Verbindungsmaterial aus den Zwischenräumen der Karbidkörner herausgedrückt wird.

Die Untersuchung des Härteverhältnisses in Abhängigkeit von der Implantationstemperatur gibt Anlass zu der Vorstellung, dass es einen Temperatur-Intervall (für eine gegebene Fluenz) gibt, in dem die optimale Modifikation der Struktur- und der Phasen-Zusammensetzung für das betrachtete Material erreicht wird. In diesem Fall wird ein Niveau der Konzentration des in WC gelösten Bors erreicht, bei dem die resultierenden Gitterspannungen zu einer Erhöhung der Mikrohärtigkeit und Verschleißfestigkeit führen. Wie aus den experimentellen Daten folgt, steigt die Mikrohärtigkeit der Oberflächenschicht des implantierten Hartmetalls mit Erhöhung der Implantationstemperatur, erreicht ein Maximum und fällt wieder ab, bis es bei 900°C fast keine Änderung der Mikrohärtigkeit mehr gibt. Das Maximum liegt im Bereich der Implantationstemperaturen von 450°C mit einer Erhöhung um den Faktor um 2.5 und 700°C mit einem Faktor von ungefähr 2. Dies steht im Einklang mit der in Kapitel 4.1.4 dargestellten Aufweitung der WC-Phase (Abb. 4.11). Hier ist ebenfalls bei 450°C die Deformation am größten.

Die Ionenimplantation ergibt eine Verteilung der Bor-Konzentration als Funktion der Tiefe (Abb. 4.7) mit einem Maximum bei etwa 50...70 nm Tiefe und einem Abfall zu größeren Tiefen. Die Verzerrung des Gitters, die durch das Eindringen von Bor verursacht wird, nimmt daher auch mit der Tiefe ab. Messungen der Mikrohärtigkeit-Verteilung (Abb. 4.20) als Funktion der Tiefe bestätigen diese Annahme. Somit ist einer der Mechanismen für die Verfestigung des Oberflächenbereiches durch Bor-Implantation die Bildung von Gitterspannungen in der Oberflächenschicht.

Die implantierten Bor-Ionen werden nicht nur die WC- sondern auch die Kobalt-Phase verändern. Da die XRD-Analyse keine Kobaltboride gezeigt hat, ist zu vermuten, dass die implantierten Atome als feste Lösung im Kobalt bleiben, wodurch das Kobalt-Verbindungsmaterial verfestigt wird. Außerdem können Bor-Atome an Korngrenzen segregieren, d.h. in Gebieten, wo Wolframkarbid und Kobalt aneinanderstoßen. Somit kommt es zu einer so genannten Korngrenzverfestigung.

Die Testergebnisse für Verschleiß unter Praxis-Bedingungen mit Schmierstoff stehen im Einklang mit den Resultaten zur Mikrohärtigkeit. Der geringste Volumenverlust durch Verschleiß wurde für die Implantationstemperaturen 450...700°C mit einem um den Faktor vier geringeren Effekt im Vergleich zum unbehandelten Material gemessen. Eine geringe Verbes-

serung der Verschleißfestigkeit für die Probe, die lediglich getempert wurde, kann man einer zusätzlichen Sinterung und Entgasung des Materials zuschreiben, wodurch restliche Poren nach dem Herstellungsprozess entfernt werden.

Außerdem soll darauf hingewiesen werden, dass man einen positive Einfluß der Bor-Ionen-Implantation bis in Tiefen vorfindet, die die Eindringtiefe der Bor-Atome während 40 keV Implantation und die Korngröße des untersuchten Hartmetalls deutlich übersteigen. Davon zeugen die Ergebnisse im Praxistest in Kap. 4.2.3. Die im unbehandelten Material erkennbaren Abnutzungerscheinungen gehen tiefer als die Dicke der modifizierten Oberflächenschicht (Abb. 4.10 (links)). Nach der Bor-Implantation ändert sich der Verschleißcharakter der Hartmetall-Schneidwerkzeuge deutlich. Man beobachtet praktisch keine Versprödung der Schneidkante, die Abnutzung der Kontaktfläche des Schneiders verläuft gleichmäßig und ohne Herausreißen und Abbrechen von Material und ohne die Bildung von inneren Rissen (Abb. 4.10 (rechts)). Man kann annehmen, dass die implantierten Bor-Ionen von der Oberfläche ausgehende Risse blockieren und die Bewegung und Bildung von Versetzungen unter Belastung verhindern. Ionenimplantation von Bor führt somit zu erhöhter Festigkeit und einer Verhinderung von frühzeitiger Abnutzung des Materials.

Es gibt zwei alternative Vorstellungen von Bruchmechanismen. Bei der ersten geht der Bruch durch die WC-Kerne und entlang der WC-WC-Grenzen, wohingegen bei der zweiten Vorstellung die Risse meist dem Verbindungsmaterial und dessen Grenze zum WC-Kobalt folgen. Die Reaktion von Karbidkörnern und Verbindungsmaterial auf äußere Belastung, plastische Deformation und Bildung von Mikrorissen ist abhängig von Belastungsart und Lokalität [ČT80]. Bei schnellem Schneiden ist ein Bruch durch die Körner wahrscheinlich, während bei langsamen Schneiden der Bruchmechanismus zwischen den Korngrenzen und entlang des Verbindungsmaterials bevorzugt wird [PBV93].

Im vorliegenden Fall wurde eine Modifikation der WC-Körner festgestellt. Dies könnte einerseits zu einer Verfestigung der Körner führen und somit den ersten Bruchmechanismus reduzieren. Andererseits könnten ebenso die modifizierten WC-Körner fester in das Verbindungsmaterial eingepasst werden, was wiederum den zweiten Bruchmechanismus betreffen würde. Eine Unterscheidung zwischen diesen Bruchmechanismen und somit eine definitive Antwort auf die Frage, welcher der beiden Mechanismen dominiert (und modifiziert wurde) ist im Rahmen der hier präsentierten Arbeit nicht möglich.

5 Zusammenfassung

Es ist deutlich hervorzuheben, dass mit der vorliegenden Arbeit erstmals eine Untersuchung dazu vorliegt, wie man die Eigenschaften eines der härtesten Materialien, des Hartmetalls WC-Co, durch den Einfluss von (Bor-)Ionen-Implantation noch weiter verbessern kann und was die zugrunde liegenden Mechanismen sind

Es wurde eine komplexe Untersuchung der Struktur- und Phasenänderungen als Folge der Bor-Ionen-Implantation und des Einflusses der Substrattemperatur auf diese durchgeführt. Die experimentellen Befunde zur Mikrostrukturänderungen werden mit Änderungen der technisch relevanten Eigenschaften korreliert, die für den Einsatz solcher Materialien als Schneid-Werkzeug wichtig sind: Härte und Verschleiß. Letztere wurden nicht nur durch modellierte Versuchsaufbauten untersucht, sondern auch im Praxistest, also unter realistischen Anwendungsumgebungen, getestet.

Oberflächencharakteristiken von WC-Co wurden durch die Implantation von Bor-Ionen so verändert, dass sich positive Auswirkungen auf Härte und Verschleißverhalten ergeben. Hierbei war die Wahl der Parameter (Fluenz und Energie der Ionen) jedoch recht eng gefasst, da die Möglichkeit einer zukünftigen Plasma-Immersion-Implantation dieser Materialien im Vordergrund stand, für die Energien größer als 40 keV unvorteilhaft sind.

Es konnte jedoch gezeigt werden, dass auch die Modifikationen unter diesen Bedingungen schon signifikante Verbesserungen der Materialeigenschaften hervorrufen, auch wenn die Dicke der behandelten Obertflächenschichten bei den genannten Bedingungen als sehr dünn erwartet wird.

Es wurden für die Bor-Ionenimplantation mit 40 keV Energie und $\approx 5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² Fluenz folgende Punkte gezeigt:

- Die Inkorporation von Bor führt zu einer Deformation und bleibender Dehnung des Gitters von WC, die unterschiedliche Stärke in den verschiedenen Richtungen der Elementarzelle besitzt. Das Maximum der Deformation wird bei einer Implantationstemperatur von 450°C erreicht.
- Es wurde die Ausscheidung der neuen Phasen CoWB und Co₃W bei 900°C Implantationstemperatur nachgewiesen. Bei niedrigeren Temperaturen wurden keine neuen Phasen gefunden.
- Die tribologische Charakteristik von WC-Co verbessert sich. Hierbei wurde der maximale Effekt für Implantationstemperaturen von 450°C bis 700°C gemessen: Verbesserung der Mikrohärtigkeit um den Faktor 2...2.5, Verbesserung der Verschleißfestigkeit um den Faktor 4.

- Die tribologischen Effekte erstrecken sich auf größere Tiefen als die Eindringtiefe des Implantationsprofils von Bor.
- Die nachgewiesenen Eigenschaftsverbesserungen des Hartmetalls H3 zeigen die Möglichkeit einer praktischen Anwendung von Bor-Ionenimplantation in der Industrie.

Die für die Verschleißminderung wesentlichen Effekte sind eine Verfestigung der Karbidphase durch Deformation des Gitters, eine Verfestigung des Kobalt-Verbindungsmaterials und der Zwischenphasengrenzen auf Grund der Bildung einer festen Lösung der eingebrachten Bor-Atome in Co und dadurch eine Blockade der Versetzungsbewegung und der Rissausbreitung unter Belastung. Diese Faktoren erhöhen den Widerstand des Hartmetalls H3 gegenüber Zerstörung durch Abplatzung, verringern die Intensität des Verschleißes und erhöhen die Lebensdauer von Hartmetall-Präzisionswerkzeugen.

Anhang A Monte-Carlo-Rechnungen mit TRIDYN

Im Folgenden sollen einige Details zu den Monte-Carlo Rechnungen zu den Implantationsprofilen mittels des Programmpakets TRIDYN dargestellt werden, die in Kap. 3.2 gezeigt wurden.

Die in Abb. 3.2 dargestellten Kurven wurden durch Mittelung über 5 Rechnungen mit verminderter Statistik gewonnen. Eine typische Parameter-Datei hierbei lautete:

```
tri1xxxx.IN
n
10
50000 1000 1000 4 0 0 -1 147483647 0 1 1 1
0.500e+2 1 1 1
0.200e+4 0.200e+4 200 0.200e+4 0 200 0
5.00 10.8 0.00 20.0 1.000 0.00 0.131 1.0
40000. 0. 1. 1.00 5.73000002 5.73000002 5.73000002 5.73000002
74.0 184. 0.00 38.0 1.000 0.390 0.632e-1 1.0
0. 0. 0. 0.39 8.68000031 8.68000031 8.68000031 8.68000031
6.0 12.0 0.00 25.0 1.000 0.390 0.114 1.0
0. 0. 0. 0.39 7.40999985 7.40999985 7.40999985 7.40999985
27.0 58.9 0.00 22.0 1.000 0.220 0.899e-1 1.0
0. 0. 0. 0.22 4.42999983 4.42999985 4.42999983 4.42999985
```

Die Bedeutung der einzelnen Parameter entnehme man der Beschreibung zu dem Programm. Es handelt sich hier weitestgehend um Standard-Vorgaben. Lediglich die „Cut-Off-Energy“ wurde von 0.1 eV auf 1 eV heraufgesetzt, da dies einen Gewinn an Rechenzeit um den Faktor 4 brachte und die resultierenden Tiefenprofile unwesentlich veränderten. In der Programm-Beschreibung wird die Oberflächen-Bindungsenergie, die sich im Bereich 4.4...8.7 eV bewegt, als eine gute Wahl für diesen Parameter angegeben.

Durch die Mittelung über mehrere Rechnungen kann man eine Abschätzung für den statistischen Fehler der gezeigten Ergebnisse gewinnen. Es zeigt sich, dass dieser in der Größenordnung der in Abb. 3.2 Schwankungen der Kurven ist und somit keinerlei Relevanz besitzt.

Literaturverzeichnis

- [AAG⁺94] F. ALONSO, A. ARIZAGA, A. GARCIA, J. I. ONATE.
Tribological effects of yttrium and nitrogen ion implantation on a precipitation hardening stainless steel.
Surf. Coat. Techn. **66** (1994) 291.
- [AAK96] A. A. AVDIENKO, K. I. AVDIENKO, S. E. KUZENKOV.
Application of pure B-Ion Beams for Changing Properties of Metal Surface Layer.
Poverhnoct' **2** (1996) 86.
- [AÈS73] N. A. ALEKSEEVA, È. F. ÈJHMANS, N. A. SKAPA.
Tverdye splavy, pp. 3–9.
Metallurgiâ, Moskau, 1973.
- [AGU⁺96] F. ALONSO, A. GARCIA, J. J. UGARTE et al.
Changes in tribological properties of an AISI 440C martensitic stainless steel after ion implantation of carbon at very high doses.
Surf. Coat. Techn. **83** (1996) 263.
- [And67] P. B. ANDERSON.
Planseeber. Pulvermet. **15** (1967) 180.
- [AOM90] D. G. ASHWORTH, R. OVEN, B. MUNDIN.
Representation of Ion Implantation Profiles by Pearson Frequency Distribution Curves.
J. Phys. **D 23** (1990) 870.
- [Ber86] R. BERIŠA (editor).
Raspylenie tberdyh tel ionnoj bombardirovkoj, volume 2.
Mir, Moskau, 1986.
- [BH80] J. P. BIERSACK, L. P. HAGGMARK.
Monte-Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets.
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **174** (1980) 257.
- [BIP70] L. N. BYSTROV, L. I. IVANOV, Û. M. PLATOV.
Mehanizm radiacionnoj diffusii v metallah.
Physika i himiâ obrabotki materialov **1** (1970) 14.

- [BJM96] S. J. BULL, A. M. JONES, A. R. McCABE.
Improving the mechanical properties of steel using low energy, high temperature nitrogen ion implantation.
Surf. Coat. Techn. **83** (1996) 257.
- [BKK⁺80] A. F. BURENKOV, F. F. KOMAROV, M. A. KUMAHOV, M. M. TEMKIN.
Tablitzij parametrov prostranstvennogo paspredelenija ionno-implantirovannjih prime-sejĭb.
BGU, Minsk, 1980.
- [BR87] P. J. BURNETT, D. S. RICKERBY.
Assessment of Coating Hardness.
Surface Engineering **3** (1) (1987) 69.
- [Bre97] F. BRENSCHIED.
Modifizierung der tribologischen, mechanischen und korrosiven Eigenschaften von Siliziumnitrid-Keramik mittels Ionenimplantation.
Dissertation, Technische Universität Dresden (1997).
- [BSE] *Bolschaâ sovjetskaâ enziklopedâa (3).*
- [Bü65] H. BÜCKLE.
Mikrohärteprüfung und ihre Anwendung.
Berliner Union Verlag, Stuttgart, 1965.
- [ČAI⁺98] Â. B. ČERNOV, A. I. ANFINOGENOV, N. G. ILÛŠENKO et al.
Židkostnoe borirovanie stalej v rasplave hlorida kal'ciâ.
Rasplavy, RAN, 1998.
- [ČČ75] I. N. ČAPOROVA, K. S. ČERNÂVSKIJ.
Struktura spečennyh twerdyh splawow.
Metallurgîâ, Moskau, 1975.
- [CG86] P. S. CHOU, N. M. GHONIEM.
Collisional aspects of preferential sputtering using the Monte Carlo method.
J. Nucl. Matter **141/143** (1986) 216.
- [CL83] F.-Z. CUI, H.-D. LI.
Implantation and diffusion models for arsenic in silicon.
J. Nucl. Matter **117** (1983) 55.
- [ČT80] K. S. ČERNÂVSKIJ, G. G. TRAVUŠKIN.
Sovremennye predstavleniâ o svâzi struktury i pročnosti twerdyx splawow WC-Co (ob-zor).
Problemy pročnosti **4** (1980) 11.
- [Dan87] L. O. DANIELS.
Effects of nitrogen ion implantation on load-bearing capacity and adhesive wear behavior in steel.
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B 19/20** (87) 221.

- [DC81] G. DEARNELEY, S. J. B. CHARTER.
Ion Implantation of Cemented Carbide Cutting and Forming Tools.
In *Int. Conf. on New Tool Materials. Metal Cutting and Forming.* London
(1981).
- [Dea94] G. DEARNALEY.
Historical perspective of metal implantation.
Surf. Coat. Techn. **65** (1994) 1.
- [DLK87] A. N. DIDENKO, A. E. LIGAČEV, I. B. KYRAKIN.
Vosdejstvie pyčkov zarâžennyh častic na poverhnost' metallov i splavov.
Energoatomizdat, Moskau .
- [Dos92] H. DOSCH.
*Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces: Evanescent X-Ray and Neutron
Scattering.*
Springer, Berlin, Heidelberg, 1992.
- [Dra82] W. M. DRAKO.
*Strukturno-fazovye izmeneniâ v železe i molibdene, oblučennyh ionami hi-
mičeski aktivnyh elementov.*
Dissertation, Minsk (1982).
- [DV57] G. J. DIENES, G. H. VINEYARD.
Radiation Effects in Solids.
Interscience, New York, 1957.
- [EP94] P. J. EVANS, F. J. PAOLONI.
Wear properties of metal ion implantation 4140 steel.
Surf. Coat. Techn. **65** (1994) 175.
- [Eva00] *EVA (Profile Plus v1.07).*
Bruker AXS GmbH, Karlsruhe (2000).
- [EVB80] W. ECKSTEIN, H. VERBEEK, J. P. BIERSACK.
Computer simulation of the backscattering and implantation of hydrogen and helium.
J. Appl. Phys. **51** (1980) 1194.
- [Fin89] D. FINK.
Surface precipitation of natural and ion-implanted lithium and boron in metals.
Mat. Science and Eng. **A 115** (1989) 37.
- [FK82] R. E. FROMSON, R. KOSSOWSKY.
In *Proc. of the 1981 Mat. Res. Soc. Meeting.* , North Holland, Amsterdam,
1982.
- [FOI89] T. FUJIHANA, Y. OKABE, M. IWAKI.
*Microstructure and mechanical properties of high dose nitrogen implanted iron, chro-
mium and titanium sheets.*
Mat. Science and Eng. **A 115** (1989) 292.

- [FTG89] W. FICHTL, N. TRAUSNER, A. GRAF VON MATUSCHKA.
Borieren mit EKabor.
In *Informationsschrift*, Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, 1989.
- [FTO⁺96] T. FUJIHANA, M. TANIGUCHI, Y. OKABE, M. IWAKI.
Crytal structure of carbon-implanted Group 4 transition metals.
Surf. Coat. Techn. **83** (1996) 120.
- [FUT⁺94] T. FUJIHANA, Y. UEDA, K. TAKAHASHI, M. IWAKI.
Microscopic characterization and electrochemical behavior of high-dose carbon-implanted stainless steel.
Surf. Coat. Techn. **66** (1994) 441.
- [Gal] K. GALLMEISTER.
private communication.
- [GAR⁺86] O. F. GOKTEPE, T. D. ANDREADIS, M. ROSEN et al.
Model dependence of recoil implantation in binary solids.
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B 13** (1986) 434.
- [GRS63] S. S. GORELIK, L. N. RASTORGUEV, Û. A. SKAKOV.
Rentgenografičeskij i elektronografičeskij analiz metallov.
Metallurgizdat, Moskau, 1963.
- [Har75] N. E. W. HARTLEY.
The Tribology of Ion Implanted Metal Surfaces.
Tribology **8** (1975) 65.
- [Har79] N. E. W. HARTLEY.
Friction and Wear of Ion-Implanted Metals: A Review.
Thin Solid Films **64** (1979) 177.
- [Her83] R. W. HERTZBERG.
Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials.
John Wiley & Sons, New York, 1983, 2nd edition.
- [HHN⁺65] P. B. HIRSH, A. HOWIE, R. B. NICHOLSON, D. W. PASHLEY, M. WHELAN.
Electron Microscopy of Thin Crystals.
Butterworths, London, 1965.
- [Hir85] J. K. HIRVONEN.
Ion Implantation.
Metallurgiâ, Moskau, 1985.
- [HSS⁺94] K. HAYASHI, J. SASAKI, K. SUGIYAMA et al.
Changes in friction characteristics and microstructure of steel by ion implantation of titanium and additional carbon in various doses (II).
Surf. Coat. Techn. **66** (1994) 430.

- [Hun95] H.-J. HUNGER (editor).
Werkstoffanalytische Verfahren: Eine Auswahl.
Dt. Verl. Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1995.
- [IR78] V. I. IVERONOVA, G. P. REVKOVIČ.
Teoriâ rasseâniâ rentgenovskih lučei.
Izd. Moskovskovo universiteta, Moskau, 1978, 2nd edition.
- [JB96] A. M. JONES, S. J. BULL.
Changing the tribological performance of steel using low energy, high temperature nitrogen ion implantation.
Surf. Coat. Techn. **83** (1996) 269.
- [JZW⁺94] C. JI, Y. ZENG, A. WANG, Y. LOU.
The behavior of high-dose Ti implants in H13 steel with a metal vapor vacuum arc source.
Surf. Coat. Techn. **66** (1994) 521.
- [KK79] M. A. KUMAROV, F. F. KOMAROV.
Énergetičeskie poteri i probegi v tverdyh telah.
BGU, Minsk, 1979.
- [Kom89] F. F. KOMAROV.
Ionnaâ implantaciâ v metally.
Metallurgîâ, Moskau, 1989.
- [Kom90] F. F. KOMAROV.
Ionnaâ implantaciâ v metally.
Metallurgîâ, Moskau, 1990.
- [KWG⁺97] K. T. KERN, K. C. WALTER, A. J. GRIFFIN, Y. LU, M. NASTASI, W. K. SCARBOROUGH, J. R. TESMER, S. MAYEULLE.
Boron and Nitrogen Implantation of Steels.
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B 127** (1997) 972.
- [KYO94] Y.-Z. KUANG, J. YAN, Q. OUYANG.
Surface modification of M50 steel by dual-ion-beam dynamic mixing.
Surf. Coat. Techn. **66** (1994) 326.
- [LB68] M. G. LOŠAK, A. V. BYDÂK.
Kontrol' kačestva izdelij iz tverdyh splavov.
Ukr. NII informacii, Kiev, 1968.
- [LS88] S. B. LUYCKX, J. P. F. SELLSCHOP.
Effects of Ion Implantation on the Abrasive Wear of WC-Co.
J. Mat. Sc. Lett. **7** (1988) 265.
- [LSS63] J. LINDHARD, M. SCHARF, H. E. SCHITT.
Range concepts and heavy ion range.
Mat. Fys. Dan. Vid. Selsk. Mat. **33** (1963) 1.

- [Mas86] T. B. MASALSKI (editor).
Binary Alloy Phase Diagrams.
ASM International, Materials Park, OH, 1986.
- [ME84] W. MÖLLER, W. ECKSTEIN.
TRIDYN - a TRIM simulation code including dynamic composition changes.
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B 2** (1984) 814.
- [MES⁺94] N. J. MIKKELSEN, S. S. ESKILDSEN, C. A. STRAEDE, N. G. CHECHENIN.
Formation of low friction and wear-resistant carbon coatings on tool steel by 75 keV, high-dose carbon ion implantation.
Surf. Coat. Techn. **65** (1994) 154.
- [MGR⁺99] I. MROTCHEK, R. GÜNZEL, E. RICHTER et al.
Ion Assisted Surface Modification of Hard Metals.
In *Materialy III Meždunarodnoe konferenzij: Vzaimodejstvie izlučenij s tberdym telom, Minsk, 6-8 Okt. 1999*, volume 2, p. 73 (1999).
- [MIS⁺96] Y. MIYAGAWA, M. IKEYAMA, K. SAITOH, S. NAKAO, S. MIYAGAWA.
High-fluence nitrogen implantation into metals.
Surf. Coat. Techn. **83** (1996) 275.
- [Möl02] W. MÖLLER.
Fundamentals of Ion-Surface Interaction.
Short Resume of a lecture held at TU Dresden (2002).
- [MM68] W. MADER, K. MÜLLER.
Planseeber. Pulvermet. **16** (1968) 39.
- [MM89] N. G. MOSKOVKIN, Ū. V. MARTYNYENKO.
Usloviâ plavleniâ b oblasti termičeskogo pika.
Ž. Tehn. Fiz. **59** (1989) 155.
- [Nag91] S. NAGAI.
Surface chemical reaction of Al induced by low-energy P_2^+ , N_2^+ , CO^+ and CO_2^+ ion bombardement.
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B 59/60** (1991) 936.
- [OAV⁺94] J. I. ONATE, F. ALONSO, J. L. VIVIENTE, A. ARIZAGA.
A study of dual chromium plus carbon ion implantation into high speed steel.
Surf. Coat. Techn. **65** (1994) 165.
- [OJ97] D. OTT, H. A. JEHN.
In *Prüfung von funktionellen metallischen Schichten*, edited by T.W.JELINEK.
Eugen G. Leuze Verlag, Berlin, 1997.
- [PB98] N. V. PLEŠIVCEV, A. I. BAŽIN.
Fizika vosdejctviâ ionnyh pučkov na materialy.
Vusovskaâ kniga, Moskva, 1998.

-
- [PBV93] V. A. PETROV, A. Â. BAŠKAREV, V. I. VETMEDREN'.
Fizičeskie osnovy prognozirovaniâ dolgovečnosti konstrukcionnyh materialov.
Politehnika, Sankt-Peterburg, 1993.
- [PPV⁺97] K. N. POLEŠENKO et al.
*Vliânie migracii implantirovannoj mpimesi na iznosoustojčivost' modificirovan-
nyh tverdyh splavov.*
Vestnik Omskogo universiteta, Omsk, 1997, Vyp. 2, 23.
- [PD80] L. PRANÂVIČUS, Ū. DUDONIS.
Modifikaciâ cvoict' tverdyh tel ionnymi pučkami.
Mokslas, Vil'niûs, 1980.
- [PDF98] *Powder Diffraction File.*
International Centre for Diffraction Data, Newton Square, Pennsylvania, USA
(1998).
- [PFJ83] J. M. POATE, G. FOTI, D. C. JACOBSON (editors).
Surface Modification and Alloying by Laser, Ion and Electron Beams.
Plenum Press, New York, 1983.
- [PL75] P. PAUFLER, D. LEUSCHNER.
Kristallographische Grundbegriffe der Festkörperphysik.
Akademie Verlag, Berlin, 1975.
- [Pla60] A. B. PLATOW.
Savisimust tverdosti po Vickersu WC-Co ot soderschjanija Co (4-25%).
Sbornik trudov WNII TS .
- [ROW⁺96] Z. RAO, B. H. O'CONNOR, J. S. WILLIAMS, D. K. SOOD.
Carbon implantation into hard chrome coating.
Surf. Coat. Techn. **84** (1996) 512.
- [RQ80] D. M. ROWSON, T. F. J. QUINN.
Frictional Heating and the Oxidational Theory of Wear.
J. Phys. **D 13** (1980) 209.
- [RR83] U. RUSSEL, I. RUGE.
Ionnaâ implantaciâ.
Nauka, Moskau, 1983.
- [Ruc94] D. M. RUCK.
Experience with the MEVVA source for implanting metals for improved wear.
Surf. Coat. Techn. **65** (1994) 121.
- [Rus84] K. C. RUSSEL.
Phase stability under irradiation.
Progress in Mat. Science, 1984, p. 229.
- [Sak69] X. SAKANOUÉ.
J. Japan Soc. Powder and Powder Met. **16** (1969) 82.

- [Šal88] A. M. ŠALAEV.
Radiacionno-stimulirovannye processy v metallah.
Energoatomizdat, Moskva, 1988.
- [ŠČ59] E. A. ŠETILINA, I. N. ČAPOROVA.
Tverdye splavy, chapter , pp. 209–225.
Metallurgiâ, Moskau, 1959.
- [Sch88] W. SCHEDLER.
Hartmetall für den Praktiker: Aufbau, Herstellung, Eigenschaften und industrielle Anwendung einer modernen Werkstoffgruppe.
VDI-Verlag, Düsseldorf, 1988.
- [SH69] H. SUZUKI, K. HAYASHI.
Trans. Jap. Inst. Met. **10** (1969) 360.
- [SHS+94] J. SASAKI, K. HAYASHI, K. SUGIYAMA, O. ICHIKO, Y. HASHIGUCHI.
Changes in friction characteristics and microstructure of steel by ion implantation of titanium and additional carbon in various doses (I).
Surf. Coat. Techn. **65** (1994) 160.
- [SO99] B. P. SEREDA, N. B. OSCHUR.
Isnosostojkie boridnye pokrytiâ évtektičeskogo tipa, polučennye v usloviâh samorasprostranâjšegosâ vysokotemperaturnogo sinteza.
Visnik Čerkas'kogo inženerno tehnologičnogo institutu **2**.
- [SVA+96] D. SANSOM, J. L. VIVIENTE, F. ALONSO, J. J. UGARTE, J. I. ONATE.
Ion implantation of TiN films with carbon or nitrogen for improved tribomechanical properties.
Surf. Coat. Techn. **83** (1996) 519.
- [SWL+93] W. D. SHI, X. Y. WEN, J. H. LIU, C. S. REN, Z. H. LONG, G. B. ZHANG, Z. X. GONG, Y. N. WANG, T. ZHANG.
Study of Surface Modification of WC-Co Alloy by Nitrogen Implantation.
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B80/81** (1993) 229.
- [Tar97] S. U. TARASOV.
Struktura poverhnostnyh sloev treniâ i upročnenie vysokonagružennyh tribotehničeskikh kontaktov diffuzionnym borirovaniem.
Dissertation, 1997, Chiffre 539.6 1-818973k.
- [TPB89] G. TERWANGE, M. PIETTE, F. BODART.
Temperature and dose dependence of nitrogen implantation int iron: experimental results and numerical modelling.
Mat. Science and Eng. **A 115** (1989) 25.
- [Tre62] V. I. TRET'ÂKOV.
Metallokeramičeskie tvërдыe splavy.
Metallurgiâ, Moskau, 1962.

-
- [VC96] P. VILLARS, C. D. CALVERT.
Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases.
ASM, Materials Park, 1996, volume 2.
- [WDR⁺94] G. S. WAS, J. D. DEMAREE, V. ROTBERG, K. KIM.
Corrosion and mechanical behaviour of ion implanted bearing steel for improved fretting behaviour.
Surf. Coat. Techn. **66** (1994) 446.
- [WDW⁺96] P. J. WILBUR, J. A. DAVIS, R. WEI, J. J. VAJO, D. L. WILLIAMSON.
High current density, low energy ion implantation of AISI-M2 tool steel for tribological application.
Surf. Coat. Techn. **83** (1996) 250.
- [Wei96] R. WEI.
Low energy, high current density ion implantation of materials at elevated temperatures for tribological applications.
Surf. Coat. Techn. **83** (1996) 218.
- [Win99] *Win-Metric v3.0.7.*
SIGMA-C GmbH (1999).
- [WOW⁺94] D. L. WILLIAMSON, O. OZTURK, R. WEI, P. J. WILBUR.
Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies.
Surf. Coat. Techn. **65** (1994) 15.
- [WVM⁺96] R. WEI, J. J. VAJO, J. N. MATOSSIAN, P. J. WILBUR.
A comparative study of beam ion implantation, plasma ion implantation and nitriding of AISI 304 stainless steel.
Surf. Coat. Techn. **83** (1996) 235.
- [WZS⁺94] W. WANG, Q. Y. ZHANG, W. D. SHI, T. C. MA, S. Z. HOU.
Effect of Mo and Mo+N implantation on corrosion resistance of austenitic stainless steel.
Surf. Coat. Techn. **65** (1994) 171.
- [YMH⁺91] Y. YOSHIDA, A. MATSUMURA, K. HIGETA, T. INOUE, S. SHIMIZU, Y. MOTONAMI, M. SATO, T. SADAHIRO, K. FUJII.
Hardness Depth Profile of Lattice Strained Cemented Carbide Modified by High-Energy Boron Ion Implantation.
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B59/60** (1991) 962.
- [ZBL85] J. F. ZIEGLER, J. P. BIERSACK, U. LITTMARK.
The Stopping and Range of Ions in Solids (SRIM).
Pergamon Press, New York, 1985.
Program: SRIM.EXE, (c) 1984–2002, J. F. Ziegler.
- [ZHJ⁺94] T. ZHANG, H. HUANG, C. JI et al.
Formation of complex carbon films on implanted carbon layers by pulsed V+C and

Ti+C dual implantation into steel.
Surf. Coat. Techn. **65** (1994) 148.

- [ZWL⁺96] T. ZHANG, W. WANG, H. LIANG, H. ZHANG, G. ZHOU, G. SUN, W. ZHAO,
J. XUE.
Behavior of MEVVA metal ion implantation for surface modification of materials.
Surf. Coat. Techn. **83** (1996) 280.

Autoren und Titel aus dem Russischem (und verwandten Sprachen) wurden nach dem ISO-
Transliterationsystem (s. DUDEN) übertragen.

Danksagung

Zum guten Schluss dieser Arbeit möchte ich mich natürlich noch bei allen bedanken, die auf direkte oder indirekte Weise zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Möller für die Aufnahme in sein Institut, die interessante Themenstellung und kritische Kommentare zum Manuskript.

Ein ganz herzlicher Dank geht an Prof. Dr. Egbert Wieser für sein reges Interesse und die vielen fachlichen Diskussionen, die ihren Eingang in diese Arbeit gefunden haben. Zudem danke ich für die sorgfältige Durchsicht großer Teile des Manuskripts.

Insbesondere möchte ich Dr. Edgar Richter für die gute Zusammenarbeit, die zahlreichen fachlichen, semi-fachlichen und fachfremden Diskussionen und für die nette Atmosphäre in der Abteilung FWII danken.

Herrn Prof. Dr. V.M. Anishchik danke ich für die überaus gute fachliche Unterstützung und ständige Bereitschaft zu Diskussionen.

Ein großes Dankeschön geht auch an Herrn Dr. Frank Eichhorn für die Durchführung der Messungen an der Europäischen Synchrotron-Strahlungsquelle (ESRF) in Grenoble, Frankreich, sowie für fachliche Diskussionen über die Interpretation der Ergebnisse. In zahlreichen gemeinsamen Gesprächen habe ich viel gelernt und seine Ideen haben den Fortgang dieser Arbeit maßgeblich beeinflusst. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank ebenso Dr. Wolfgang Matz.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Instituts für Ionenstrahlphysik und Materialforschung danke ich für die überaus gute Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gilt Dr. Ulrich Kreissig, Dr. Arndt Mücklich, Dr. Matthias Posselt, Dr. Helfried Reuther und Dr. Joachim Schöneich, die mir darüber hinaus mit kompetenter Hilfe häufig und gerne zur Seite standen.

Ebenso bin ich Frau A. Schneider, Frau R. Aniol, Frau A. Scholz, Frau E. Christalle, Frau A. Kunz, Herrn G. Winkler und Herrn I. Winkler für die bereitwillige Behandlung von Proben und Experimenten zu Dank verpflichtet.

Vor allem danke ich Dr. Sylvia Schibli und Dr. Cherie Schenker für ihren vielen aufmunternden Worte, die mich während der Promotionszeit in den vergangenen Jahren sehr unterstützt haben. Mein Dank geht ebenso an Herrn Dr. Stephan Hausmann, Dr. Christoph Klein, Dr. Joachim Noetzel, Dr. Matthias Strobel, Dr. Stefano Parascandola, Dr. Igor Ziganov, Dr. Viktor Belko und Frau Dr. Anita Peeva.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meiner Mutter bedanken, die mir auf alle meinen Wegen und somit auch auf diesem immer voll und ganz den Rücken gestärkt hat.

Schließlich gilt mein ganz besonderer Dank meinem Mann. Ohne seine große sprachliche Unterstützung und Rücksichtnahme in den vergangenen Jahren wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde am Forschungszentrum Rossendorf, Dresden, unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. W. Möller und Dr. E. Richter angefertigt.

Dresden, den
