Katrin Zimmermann

In-situ-beschichtete Schneidkeramik Processing und Charakterisierung

Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

In-situ-beschichtete Schneidkeramik
Processing und Charakterisierung

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieurin
genehmigte Dissertation

von
Katrin Zimmermann
aus Lichtenfels
2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2010
Zugl.: Hamburg, Univ., Diss., 2010

978-3-86955-513-3

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Gerold A. Schneider

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Hintze

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 2010

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2010
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-513-3

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

2. Grundlagen **3**

2.1. Schneidwerkstoffe 3

2.2. Al_2O_3-TiC-Keramik 7

2.2.1. Eigenschaften 7

2.2.2. Herstellung 8

2.3. Oberflächenmodifikation 10

2.4. Randzonenmodifikation reaktionsgesinterter Mischkeramik 11

2.5. Materialien 12

2.5.1. Al_2O_3 12

2.5.2. ZrO_2 12

2.5.3. Das Stoffsystem Ti-C-O-N 13

2.6. Verschleiß bei der Zerspanung 15

2.7. Grundlagen der Elastizität und Plastizität 20

2.7.1. Elastischer Kontakt 20

2.7.2. Elastisch-plastischer Kontakt 22

2.7.3. Atomistische Betrachtungsweise der Plastizität 23

3. C15-Mischkeramik **25**

3.1. Herstellung 25

3.2. Eigenschaften 26

4. Prozessentwicklung zur Schichtbildung **29**

4.1. Grundlagen 29

4.1.1. Reaktionsmechanismus der carbothermischen Reduktion von TiO_2 zu TiC 29

4.1.2. Zersetzungsreaktionen im System Al_2O_3-TiC 32

4.2. Eingangsmodell und dessen Umsetzung 35
4.3. Experimentelles 38
4.3.1. Probenmaterial 38
4.3.2. Auslagerung 38
4.3.3. Charakterisierung 39
4.4. Ergebnisse und Diskussion 42
4.4.1. Schichtbildung in Abhängigkeit der Ofenatmosphäre 42
4.4.2. Schichtbildung in Abhängigkeit der Temperatur 46
4.4.3. Schichtbildung in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer 49
4.4.4. Einfluss der Bulk-Zusammensetzung 49
4.4.5. Elementmapping Übergang Gefüge-Schicht 51
4.4.6. Röntgenographische Analyse mittels Rietveld 53
4.5. Zusammenfassung 55
4.6. Reaktionsmodell 56

5. Funktionelle Charakterisierung in-situ-beschichteter Mischkeramik 59
5.1. Schneidverhalten 59
5.1.1. Eingriffsverhältnisse beim Drehen 60
5.1.2. Experimentelles 61
5.1.3. Ergebnisse und Diskussion 63
5.1.4. Zusammenfassung 66
5.2. Deformationsverhalten im Scratchtest 67
5.2.1. Experimentelles 67
5.2.2. Ergebnisse 68
5.2.3. Zusammenfassende Diskussion 71
5.3. Oxidationsverhalten 73
5.3.1. Literaturübersicht 73
5.3.2. Experimentelles 74
5.3.3. Ergebnisse und Diskussion 75
5.3.4. Zusammenfassung 80

6. Nanoindentation 81
6.1. Grundlagen 81
6.2. Experimentelles 85
6.2.1. Untersuchte Werkstoffe 85
6.2.2. Versuchsdurchführung und Kalibration 87

6.3. Ergebnisse 88
6.3.1. Bestimmung des Indenterradius 88
6.3.2. Saphir 89
6.3.3. TiC 91
6.3.4. Mischkeramik mit in-situ-TiC-Schicht (C15-A5) 91
6.3.5. Vergleich 94
6.4. Diskussion 95
6.5. Zusammenfassung 99

7. Zusammenfassung und Ausblick **101**

Literaturverzeichnis **103**

A. Anhang **115**
A.1. Kristallographische Daten 115
A.2. Fehlerabschätzung Oxidationskurven 116

1. Einleitung

Schneidwerkzeuge bestimmen seit Urzeiten die Entwicklung der Menschheit. Die frühesten bekannten Werkzeuge, die nach ihrem Fundort benannten „Oldowanwerkzeuge“, sind bearbeitete Steine. Diese wurden erstmals vor etwa 2,5 Mio. Jahren vom frühzeitlichen Homo rudolfensis hergestellt. Daraus entwickelte sich der bekanntere Nachfolger, der Faustkeil. Der zweiseitig bearbeitete Faustkeil war ein Universalwerkzeug, welches zum Schneiden, Hacken und Schaben bis in die Spätzeit der Neandertaler vor 40 000 Jahren verwendet wurde. Im Mittelpaläolithikum (vor etwa 200 000 Jahren) wurden die ersten Steinklingen durch eine ausgeklügelte Abschlagtechnik hergestellt. Geschliffene Steinkwerkzeuge, wie z. B. Beilklingen, treten ab der Jungsteinzeit vor ca. 7500 Jahren auf. Zu dieser Zeit gelang den Menschen auch die erste erfolgreiche metallurgische Verarbeitung. Das Vermögen, Bronze und daraus entsprechende Werkzeuge herzustellen, bedeutete das Ende der Ära der Steinwerkzeuge und den Beginn der sogenannten Bronzezeit. Bronze, einer Legierung aus 90 % Kupfer und 10 % Zinn, übertraf alle anderen, damals zur Verfügung stehenden Werkstoffe in ihren Anwendungseigenschaften, was ihr zu ihrer herausragenden Stellung in dieser Zeit verhalf. Die Erfindung des Schwertes fällt ebenfalls in diese Zeit. Abgelöst wurde die Bronzezeit schließlich mit Entwicklung der Eisenverhüttung und -verarbeitung durch die danach benannte Eisenzeit. Werkzeuge und Waffen aus Eisen waren in ihren Eigenschaften denen aus Bronze deutlich überlegen [1, 2].

Die Entwicklung neuer Werkzeuge war der Indikator für die evolutionäre Entwicklung hin zum modernen Menschen. Allein schon der Umstand, dass die frühzeitlichen Etappen der Menschheit - Steinzeit, Bronzezeit, Eisenzeit - nach dem Material ihrer damaligen Werkzeuge benannt wurden, zeigt, wie wichtig die Entwicklung von Werkzeugen und insbesondere der dazugehörigen Werkstoffe für den Menschen war und auch bis heute ist. Wer damals das bessere Schneidwerkzeug hatte, dessen Überlebenschancen stiegen. So kam es zur Verdrängung und dem Untergang anderer Kulturen aufgrund der Überlegenheit eines neuen Schneidwerkzeugs.

Natürlich hat sich heutzutage, im postindustriellen Zeitalter, die Bedeutung des Schneidwerkzeugs relativiert, es geht nicht mehr um Leben oder Tod; aber die Entwicklung neuer Schneidwerkstoffe ist weiterhin eine Grundlage des technologischen Fortschritts der Gesellschaft. Schneidstoffe ermöglichen die Bearbeitung verschiedenster Werkstoffe und machen damit die Herstellung einer Vielzahl komplizierter, feinstruktierter Bauteile überhaupt erst möglich. Auch spielt der Kostenfaktor eine immense Rolle. Erst wenn ein Bauteil wirtschaftlich im Serienmaßstab gefertigt werden kann, kann es sich gesellschaftlich durchsetzen. Der Entwicklung neuer, kostengünstiger Schneidstoffe kommt also eine Schlüsselrolle zu.

Die Ära der modernen Schneidstoffe wurde mit Erfindung des Hartmetalls eingeläutet. Wendeschneidplatten aus Hartmetall wurden erstmals 1926 unter dem Namen Widia ("Wie Diamant") von der Firma Krupp auf den Markt gebracht [3]. Seitdem tragen stetige Neu- und Weiterentwicklungen im Sektor der Schneidstoffe dazu bei, Eigenschaften wie Oberflächengüte, Toleranzgenauigkeit, Schnittgeschwindigkeit, Einsatzdauer, usw. einer Wendeschneidplatte zu erhöhen, und dies bei einer Verringerung der Herstellkosten. Auch wird durch entsprechende Innovationen die Bearbeitbarkeit schwer zerspanbarer Stoffe zunehmend möglich.

Diese Arbeit befasst sich mit der Weiterentwicklung einer bereits am Institut für keramische Hochleistungswerkstoffe entwickelten Mischkeramik, welche für das Hartdrehen bestimmt ist. Motivation und Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Entdeckung, dass sich dünne TiC-Schichten in-situ auf der Mischkeramik bilden können und diese offenbar zu einer beträchtlichen Leistungssteigerung der Wendeschneidplatte führen.

Die Arbeit lässt sich in drei Teilbereiche untergliedern. Zunächst wurde ein Prozess zur in-situ-Beschichtung von Mischkeramik entwickelt. Dieser wird im ersten Teil dargestellt. Im Anschluss daran folgt im zweiten Abschnitt die Charakterisierung funktionaler Eigenschaften, wie Schneidverhalten, Deformationsverhalten und Oxidationseigenschaften. Der dritte Schwerpunkt liegt in der nanomechanischen Charakterisierung des elastisch-plastischen Verhaltens der neu entwickelten Keramik.

2. Grundlagen

2.1. Schneidwerkstoffe

Die großen mechanischen und thermischen Werkzeugbeanspruchungen, die bei der Zerspanung gehärteter Stahlwerkstoffe mit geometrisch bestimmter Schneide auftreten, erfordern eine hohe Warmhärte und innere Bindefestigkeit sowie hohe Kantenfestigkeit des Schneidstoffes. Die Verschleißfestigkeit und die Kantenstabilität bestimmen primär die Oberflächengüte und die Maßgenauigkeit eines Werkstückes. Wegen der im Prozess auftretenden hohen Zerspantemperaturen muss der Schneidstoff außerdem eine sehr hohe chemische Stabilität aufweisen. Zusammengefasst ergeben sich daraus wesentliche Anforderungen an die Materialien der heutigen Schneidwerkzeuge [4]:

- große Härte und Druckfestigkeit
- hohe Zähigkeit und Biegefestigkeit
- hohe Verschleißfestigkeit
- hohe Temperaturbeständigkeit
- hohe chemische Beständigkeit
- hohe Oxidationsbeständigkeit
- Wirtschaftlichkeit.

Die Zerspanungstechnik unterscheidet drei Gruppen harter Schneidstoffe: (1) Hartmetalle bzw. Cermets, (2) Schneidkeramiken sowie (3) die sogenannten hochharten Schneidstoffe kubisches Bornitrid (CBN) und polykristalliner Diamant (PKD) [5]. In Abb. 2.1 sind die verschiedenen Schneidstoffe gemäß ihrer charakteristischen Härte und Zähigkeit eingeordnet.

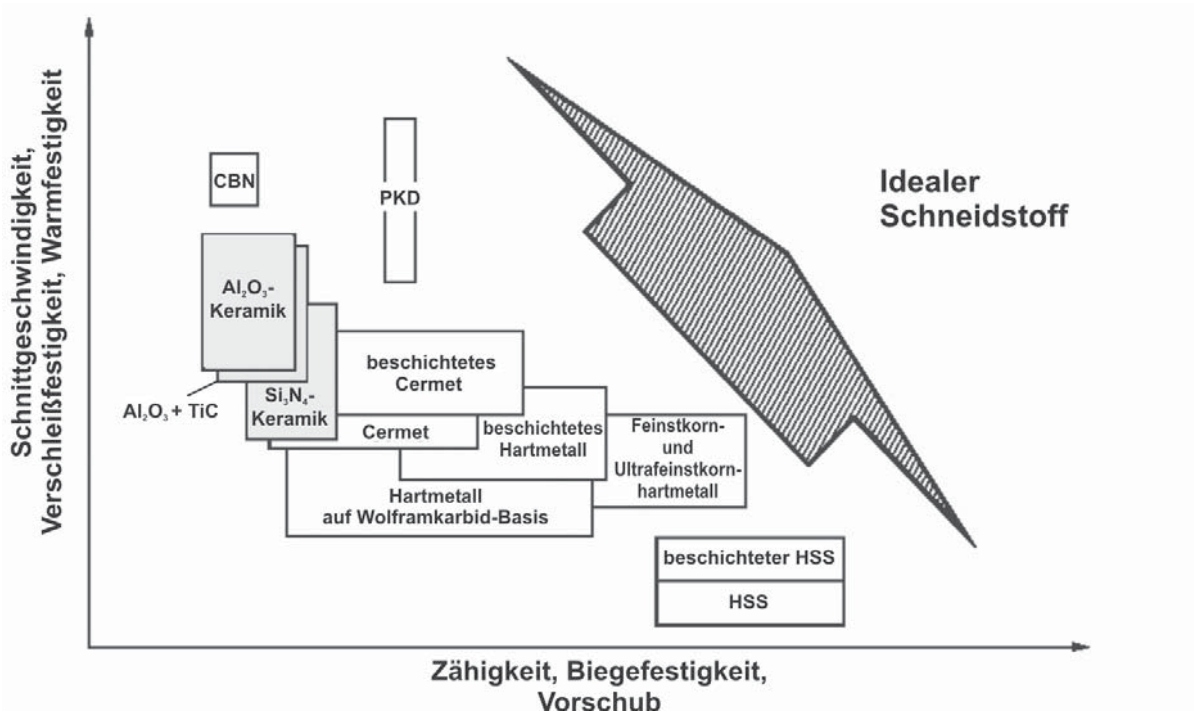


Abbildung 2.1.: Einordnung von Schneidstoffen nach König [4].

Hartmetalle und Cermets Die klassischen Hartmetalle bestehen aus WC als Hartstoffphase und Co als metallische Binderphase und werden pulvermetallurgisch hergestellt. Durch Variation des Binder/Hartstoffanteils sowie der Korngröße der Hartstoffphase kann die Zähigkeit des Werkstoffs in einem weiten Bereich eingestellt werden. Cermets gehören ihrem Aufbau nach ebenfalls zu den Hartmetallen. Jedoch sind hier TiN und TiC die Haupthärtebildner, als Binder wird in erster Linie Nickel eingesetzt [4]. Generell werden für die Hartstoffphase interstitielle Carbide, Nitride oder auch Boride der Metalle aus den Gruppen IV (Ti, Zr, Hf), V (V, Nb, Ta) und VI (Cr, Mo, W) des Periodensystems eingesetzt. Für die Binderphase wird eine Legierung der Elemente Fe, Co, Ni oder Mo [6] verwendet.

Hartmetalle bzw. Cermets decken mit Abstand den größten Bereich der Zerspanungsanwendungen ab und haben dadurch den weitaus größten Anteil am Schneidstoffmarkt. Realisierbar ist dies letztendlich durch die große Variationsvielfalt des Substratmaterials sowie der Optimierungsmöglichkeiten der Eigenschaften durch nachträglich aufgebrachte CVD (chemical vapour deposition)- oder PVD (physical vapour deposition)-Schichten. Sie sind daher nahezu universell einsetzbar, wie z. B. zur Bearbeitung von Guss, NE-Metallen, Stahl oder schwer zerspanbaren Legierungen [5].

Etwa 70 % der zum Drehen verwendeten Hartmetalle werden beschichtet, um die Verschleißfestigkeit zu erhöhen [4]. Die Beschichtung erfolgt standardmäßig über PVD- oder CVD-Verfahren. Weitere Details zu diesen Verfahren werden hier nicht gegeben. Bei Interesse wird auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen [7, 8, 9]. TiAlN ist am Markt momentan das Standardbeschichtungsmaterial, welches aufgrund seiner höheren Oxidations- und Verschleißbeständigkeit die ursprünglichen TiN- oder TiCN-Schichten abgelöst hat. Die PVD-Technologie erlaubt eine breite Variation der elementaren Zusammensetzung, wodurch die Schichteigenschaften weiter optimiert wurden. Eine Steigerung des Al-Anteils (AlTiN-Schichten) führt beispielsweise zu noch höherer Härte und erlaubt höhere Einsatztemperaturen. AlCrNi-Schichten zeigen extreme Oxidationsbeständigkeit, jedoch eine geringere Härte. Ebenso kann durch den Einbau weiterer Elemente, wie z. B. Si, durch Gitterverzerrungen die Härte gesteigert werden. Oxidische Schutzschichten, die eine maximale Verschleißbeständigkeit bei hohen Temperaturen aufweisen, konnten in der Vergangenheit nur über das CVD-Verfahren bei relativ hohen Prozesstemperaturen (ca. 1000°C) abgeschieden werden, wodurch die Substratwahl stark eingeschränkt war. Seit wenigen Jahren sind nun auch erstmals PVD-abgeschiedene Al_2O_3-Schichten erhältlich. Ein weiterer Trend ist die Optimierung der Mikrostruktur der Schichten. So weisen sogenannte Nanocomposites oder Schichten mit Superlattice-Strukturen eine höhere Härte und Stabilität im Vergleich zur herkömmlichen Schichtstruktur auf. Neueste Schichttypen sind meist Mehrschichtsysteme für eine optimale Anpassung der Eigenschaften auf den Anwendungsfall [5, 10, 9, 11].

Hochharte Schneidwerkstoffe (Superabrasives) Der Einsatzbereich für PKD (Polykristalliner Diamant) beschränkt sich im Wesentlichen auf die Bearbeitung von Nichteisenwerkstoffen, insbesondere Aluminium. Schneidplatten aus kubischem Bornitrid (CBN) sind ähnlich spröde wie Keramik jedoch mit deutlich gesteigerter Verschleißfestigkeit. Sie werden zum einen für das Schlichten von perlitischem Guss bei sehr hohen Schnittgeschwindigkeiten sowie für die Hartbearbeitung (ab 56 HRC) eingesetzt [5]. Kubisches Bornitrid ist somit ein direkter „Gegenspieler“ der Mischkeramik (Al_2O_3-TiC) im Bereich der Hartzerspanung.

Schneidkeramik Aufgrund der positiven Materialeigenschaften wie hohe Warmfestigkeit, gute chemische Beständigkeit sowie hohe Verschleißfestigkeit, dringen keramische Schneidstoffe immer weiter in die Anwendungsbereiche der konventionellen Schneidstoffe,

den Hartmetallen, ein. Beim Einsatz von Schneidkeramiken ist kein Kühl- und Schmiermittel erforderlich. Es sind wesentlich höhere Geschwindigkeiten und kürzere Bearbeitungszeiten als bei dem Einsatz konventioneller Schneidstoffe erreichbar und daher eine höhere Wirtschaftlichkeit erzielbar. Als generelle Nachteile können im Wesentlichen das spröde Materialverhalten sowie die Empfindlichkeit gegenüber thermischer und mechanischer Wechselbeanspruchung genannt werden [12, 4]. Schneidkeramiken lassen sich in vier Untergruppen einteilen:

- Oxidkeramik
- Mischkeramik
- Siliziumnitridkeramik
- Whiskerverstärkte Keramik

Reine **Aluminiumoxidkeramik**, die aufgrund ihrer Farbe häufig „weiße Keramik“ genannt wird, zeichnet sich durch eine maximale Warmhärte sowie Inertheit gegenüber anderen Materialien aus und wird daher erfolgreich bei sehr hohen Schnittgeschwindigkeiten eingesetzt. Allerdings hat sie den Nachteil, dass sie sehr spröde ist. Mit Hilfe von ZrO_2 ist es möglich, die Zähigkeit der Oxidkeramik deutlich zu steigern und somit den Bruchwiderstand zu erhöhen. Das Haupteinsatzgebiet der Oxidkeramiken (Al_2O_3 oder Al_2O_3-ZrO_2) ist das Schrupp- und Schlichtdrehen von Gusseisen- und Stahlwerkstoffen sowie das Einstechdrehen [4, 12, 13, 14].

Durch das Einbringen eines Hartstoffes in die Al_2O_3-Matrix, wie zum Beispiel TiC oder TiN, können die Härte und Wärmeleitfähigkeit verbessert werden. Diese Art der Schneidkeramik bezeichnet man als **Mischkeramik** oder schwarze Keramik. Die Mischkeramik besitzt im Vergleich zur Oxidkeramik eine bessere Verschleißfestigkeit und Thermoschockbeständigkeit. Da Mischkeramiken außerdem eine hohe Warmhärte und Kantenfestigkeit besitzen, werden sie neben der klassischen Anwendung bei der Gussbearbeitung zunehmend zur Hartbearbeitung eingesetzt [4, 12, 14]. Die Mischkeramik ist zwar im Bereich der Hartzerspanung technisch dem CBN unterlegen, der geringere Preis macht den Einsatz jedoch wieder wirtschaftlich. In Kapitel 2.2 wird auf Mischkeramiken genauer eingegangen, da die vorliegende Arbeit auf diesem Material basiert.

Siliziumnitridkeramiken beinhalten als Basis Si_3N_4 und können als weitere Bestandteile SiAlONe oder Hartstoffzusätze enthalten. Sie wurden für die Bearbeitung von Gusseisenwerkstoffen entwickelt und weisen eine für Keramiken hohe Bruchzähigkeit und ein

gutes Thermoschockverhalten auf. Der hohe Bruchwiderstand resultiert aus der stängeligen Form der Si_3N_4-Kristalle. Daher eignen sie sich für die Hochgeschwindigkeitsbearbeitung oder den Einsatz bei schwierigen Bedingungen wie stark unterbrochenen Schnitten und schwankenden Aufmaßen. Aufgrund ihrer hohen Affinität zu Eisen ist eine Stahlbearbeitung mit Si_3N_4 nicht möglich [12].

Schließlich gibt es noch **whiskerverstärkte Schneidkeramiken**, welche aus einer Al_2O_3-Matrix mit 20 bis etwa 40 Vol-% SiC-Whiskern bestehen. Die stäbchenförmigen, einkristallinen SiC-Whisker verbessern die Festigkeit und in einem hohen Maß die Zähigkeit der Keramik. Eingesetzt wird dieser Schneidstoff nur für schwer zerspanbare Werkstoffe, wie zum Beispiel Ni-Basislegierungen. Hier können aufgrund ihrer Eigenschaften wirtschaftliche Vorteile durch höhere Schnittgeschwindigkeiten erreicht werden [4, 12, 14].

Schneidkeramiken werden in aller Regel unbeschichtet eingesetzt. Das PVD-Beschichten von keramischen Wendeschneidplatten stellt seit Jahren eine Herausforderung dar. Hauptgründe sind die schlechte Haftung der abgeschiedenen Schichten sowie die geringe Leitfähigkeit des Substratmaterials [15]. Jedoch ist die Industrie bestrebt, die Entwicklung von PVD-Beschichtungen nichtleitender Schneidstoffe voranzutreiben [16], um deren Standzeit zu erhöhen. Einige Ausnahmen sind bereits am Markt erhätlich. So vertreibt CeramTec neuerdings SiAlON-Keramik mit Al_2O_3-Beschichtung [10]. Cemecon bietet die Beschichtung von Si_3N_4-Keramik mit TiAlN an [17]. Ebenso werden auch Mischkeramiken vereinzelt mit TiN-Beschichtung vertrieben, wobei die Beschichtung hier vor allem der Verschleißerkennung dient.

2.2. Al_2O_3-TiC-Keramik

2.2.1. Eigenschaften

Al_2O_3-TiC, die sogenannte Mischkeramik, wird in erster Linie zum Hartfeindrehen von gehärteten Stählen mit Härten bis zu 62 HRC eingesetzt, für die Feinbearbeitung von Graugusswerkstücken und das Hartdrehen von Walzen. Durch den Zusatz von TiC zum Aluminiumoxid wird die Bruchzähigkeit, Wärme- und elektrische Leitfähigkeit gegenüber dem Al_2O_3-Polykristall gesteigert. Allerdings verringert sich die Oxidationsbestän-

digkeit und auch die Warmhärte des Materials. Als Optimum hat sich ein Mischungsverhältnis von ca. 70 % Al_2O_3 zu 30 % TiC durchgesetzt [12, 4].

2.2.2. Herstellung

Industriell werden Mischkeramiken nichtreaktiv aus den Ausgangspulvern Al_2O_3, Ti(C, N) sowie weiterer Sinterhilfsmittel durch Heißpressen oder Sintern, gefolgt von einem HIP[1]-Schritt, hergestellt. Für die vollständige Verdichtung werden neben sehr hohen Temperaturen von bis zu 1800°C auch hohe Drücke benötigt. Der erhöhte Druck ist notwendig, um die Bildung gasförmiger Produkte zwischen Al_2O_3 und TiC zu unterdrücken, welche sonst die Sinterfähigkeit der Mischkeramik wesentlich herabsetzen würden [14] (siehe hierzu auch Kap. 4.1.2). Der grundsätzliche Fertigungsablauf dieses klassischen Prozesses ist in Abbildung 2.2 dem am Institut für keramische Hochleistungswerkstoffe entwickelten, alternativen reaktiven Verfahren gegenübergestellt. Das dieser Arbeit zugrunde liegende Ausgangsmaterial wurde ebenfalls unter Anwendung des Reaktivverfahrens hergestellt.

Reaktive Herstellung Unter Ausnutzung der aluminothermischen Reaktion von metallischem Aluminium mit edleren Metalloxiden können Al_2O_3-TiC-Keramiken durch Reaktionssynthese hergestellt werden. Der Prozess basiert auf dem s-3A-Verfahren (sintered Alumina-Aluminide Alloys), welches von Claussen et al. [18] entwickelt wurde. Bei der Herstellung von Al_2O_3-TiC ist er durch die Reaktion von pulverförmigen TiO_2 mit Aluminiumpulver (siehe Gl. 2.1) bei Temperaturen zwischen 550°C und 700°C, gefolgt von einer drucklosen Verdichtung bei 1625°C, charakterisiert.

$$2\ \mathrm{Al(s)} + 3\ \mathrm{TiO_2(s)} \rightarrow \mathrm{Al_2O_3(s)} + 3\ \mathrm{TiO(s)} \tag{2.1}$$

Die Pulveraufbereitung sowie die Prozessparameter wurden von Bruhn [19] und Püschel [20] untersucht und optimiert. Zur Kontrolle der exothermen aluminothermischen Umsetzung des Al zu Aluminiumoxid wird zusätzlich inertes Al_2O_3 und TiC zugegeben. Dies reduziert die Energiefreisetzung pro Volumeneinheit. In Verbindung mit der Wahl einer sehr langsamen Aufheizrate in diesem Bereich wird so gewährleistet, dass es während der reaktiven Umsetzung nicht zu Temperaturinhomogenitäten innerhalb der

[1] Heißisostatisches Pressen

Probe kommt. Dadurch ist die Bildung einer homogenen, feinkörnigen Mikrostruktur möglich. In der nachfolgenden Sinterphase bei 1625°C wird das Material endverdichtet. Die lückenlose Mischbarkeit der kubischen TiO- und TiC-Phase [21] führt dabei zur Ti(C, O)-Mischkristallbildung, so dass nach dem Sintern ein zweiphasiges Gefüge aus Al_2O_3 und kubischem Ti(C, O) erhalten wird. Aufgrund des ZrO_2-Mahlkugelabriebs während der Pulveraufbereitung sind darüber hinaus ZrO_2-/ZrC-Anteile im Gefüge vorhanden. Das ZrC resultiert aus einer teilweisen Reduktion des ZrO_2 während der Reaktionssinterung. Diese erfolgt wohl durch die im Material enthaltenen Kohlenstoffreste des zum Attritieren verwendeten Lösungsmittels [20].

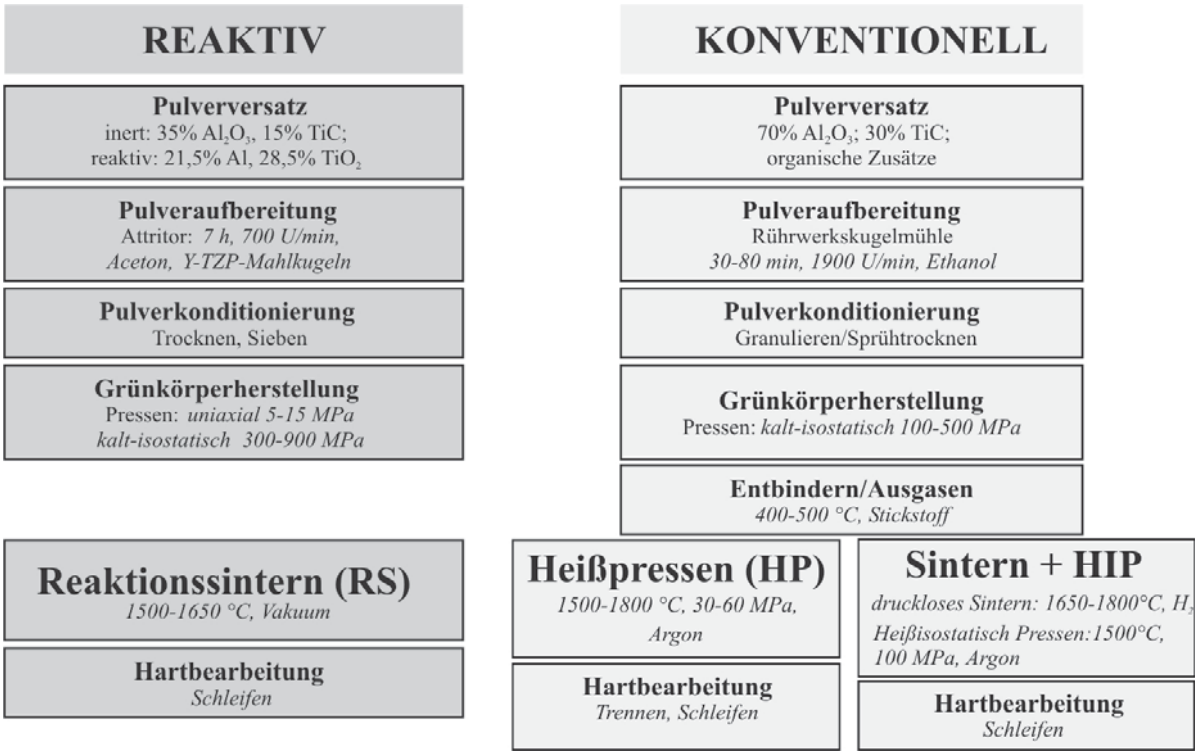


Abbildung 2.2.: Gegenüberstellung des reaktiven, am Institut für keramische Hochleistungswerkstoffe entwickelten Verfahrens und des konventionellen Prozesses zur Herstellung von Mischkeramik.

2.3. Oberflächenmodifikation

Neben den klassischen PVD- und CVD-Beschichtungsverfahren zur Optimierung der Oberflächeneigenschaften des Schneidmaterials existieren Alternativen zur Modifizierung der Werkstoffoberfläche. Eine Methode ist z. B. die Ionenimplantation. Durch Implantation von Argon- oder Stickstoffionen konnte die Festigkeit von Al_2O_3 um bis zu 60 % gesteigert werden [22]. Mittels einer Variante, dem Pulsed high-energy density plasma (PHEP), beschichteten Miao et al. [23] Siliziumnitrid und Wolframcarbid-Schneidkeramiken mit TiN, TiCN und (Ti, Al)N, wodurch der Freiflächenverschleiß um das bis zu Zehnfache verringert werden konnte.

Eine Gruppe um Zum Gahr veränderte die Oberfläche von Aluminiumoxidkeramiken durch das Einbringen von TiO_2, ZrO_2, HfO_2, TiC, TiN sowie TiB_2 mit Hilfe von Laserstrahlung. Das pulverbeschichtete Substrat wurde mit einem Laser bestrahlt und so das Pulvermaterial in der Oberfläche umgeschmolzen. So konnten Modifikationstiefen von bis zu 400 µm erreicht werden. Die tribologischen Eigenschaften der modifizierten Keramiken konnten dadurch hinsichtlich des Reibverschleißes deutlich verbessert werden [24, 25].

Industriell haben sich diese beiden Methoden jedoch noch nicht durchgesetzt. Im Gegensatz dazu sind die von Lengauer et al. entwickelten, sogenannten Functionally Graded Hardmetals (FGHM) bereits kommerziell erhältlich [26, 27, 28, 29]. Diese basieren auf der Änderung der Diffusionsrichtung von Stickstoff im Material in Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes in der Ofenatmosphäre. So kann durch eine gezielte Einstellung des Stickstoffgehaltes in der Ofenatmosphäre die Oberflächenzusammensetzung der Hartmetalle modifiziert werden. Bei hohem Stickstoffdruck kommt es zur Eindiffusion von Stickstoff in das Material. Gleichzeitig diffundiert das stickstoffaffine Titan aufgrund der erhöhten Stickstoffaktivität zur Oberfläche und es bildet sich dort TiN [29, 30]. Die TiN-angereicherte Oberflächenzone resultiert in einer erhöhten Härte und verringerten Zähigkeit des Materials. Durch Sintern bei Stickstoffdrücken unterhalb des Gleichgewichtsdruckes kann ein gegenteiliger Effekt bewirkt werden. Es kommt zur Diffusion von N_2 aus dem Material und Ti tiefer in das Material hinein. Die entstandene WC-Co-reiche Oberfläche weist eine erhöhte Zähigkeit auf. So können je nach Anwendungsziel die Eigenschaften des Materials maßgeschneidert werden.

2.4. Randzonenmodifikation reaktionsgesinterter Mischkeramik

Bei der am Institut für keramische Hochleistungswerkstoffe entwickelten, reaktionsgesinterten Mischkeramik wurde erstmals von Püschel [20] eine Randzonenmodifikation beobachtet. In der Folge einer HIP-Nachbehandlung bei 1625°C konnte er die Ausbildung einer ca. 1 µm dünnen TiC-reichen Schicht nachweisen. Püschel stellte zudem fest, dass diese Nachbehandlung zu einer deutlichen Steigerung der Gebrauchseigenschaften als Schneidkeramik führte [31].

Als Ergebnis ihrer Untersuchungen postulierten Püschel und Dorsch [20, 32] folgendes Modell zur Ausbildung der Randzonenmodifikation: Während der Reaktionssinterung entstehe aufgrund der aluminothermischen Reaktion röntgenamorphes Ti_xO_y, das von ebenfalls entstehendem Al_2O_3 umschlossen werde und so nicht mehr weiter reagiere. Während der Auslagerung diffundiere dieses Ti_xO_y an die Oberfläche und reagiere dort mit C (g) zu TiC. Als Triebkraft der Diffusion gibt Püschel die Ausbildung eines Kohlenstoffgradienten zwischen Ofenatmosphäre und Probe an. Als Schwachpunkte dieses Modells müssen zwei Dinge kritisiert werden:

1. Einen eindeutigen Beweis für die Existenz des röntgenamorphen Ti_xO_y, welches der Kern des vorgeschlagenen Mechanismus ist, gibt es nicht. Anhand von TEM-Aufnahmen gefundene titanhaltige Einlagerungen in Al_2O_3-Körnern wurden als das Ti_xO_y postuliert. Allerdings konnte aufgrund der geringen Menge dieser titanhaltigen Einlagerungen nicht einmal deren kristallographischer Aufbau sowie ihre Zusammensetzung näher spezifiziert werden. Weiterhin fehlt jeder experimentelle Hinweis auf eine Diffusion dieser Ti_xO_y während der Auslagerung hin zur Oberfläche. Im Gegensatz dazu weisen Püschel und Dorsch der Reduktion von Ti(C, O) nur einen geringen Beitrag zur TiC-Schichtbildung zu, obwohl Ti(C, O) zweifelsfrei und in großer Menge vorhanden ist.

2. Püschel und Dorsch gehen davon aus, dass die Reaktion des Ti_xO_y nur durch gasförmigen Kohlenstoff (und nicht z. B. durch CO) erfolgen kann, denn sie betrachten in ihren thermodynamischen Überlegungen nur die Reaktionsenthalpie für Standardbedingungen. Sie ziehen jedoch nicht die Partialdrücke der Gasphasen mit ein, was unabdingbar ist, sobald Gase an der Reaktion beteiligt sind. Dies führt zu der falschen Annahme, dass eine Reduktion durch CO bei den gegebenen

Temperaturen nicht möglich ist. Zudem gibt Püschel selbst den Dampfdruck des Kohlenstoffs bei 1625°C mit $3 \cdot 10^{-12}$ bis $1,3 \cdot 10^{-11}$ bar an, was nach Überlegungen von Dorsch [32] nicht annähernd für die Bildung der beobachteten Schichtdicken ausreicht. Von daher ist davon auszugehen, dass die oberflächliche Reduktion zumindest nicht nur auf C(g) basiert.

Unabhängig davon waren diese Ergebnisse der Ausgangspunkt für die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten zur in-situ-Schichtbildung auf Mischkeramiken.

2.5. Materialien

2.5.1. Al_2O_3

Von Al_2O_3 exisitieren verschiedenste kristallographische Modifikationen. Das rhomboedrisch kristallisierende α-Al_2O_3 (Korund) ist die für technische Anwendungen bei weitem wichtigste Modifikation. Korund kristallisiert in der Raumgruppe Nr. 167. Es ist durch ein hexagonal dichtest gepacktes Sauerstoffgitter (Schichtenfolge ABAB) charakterisiert, in dem 2/3 der Oktaederlücken durch Al^{3+} besetzt sind. Der ionische Bindungsanteil der Al-O-Bindung beträgt nach Pauling 46 %. Aufgrund der Kristallstruktur besitzt monokristalliner Korund („Saphir“) entsprechend anisotrope Eigenschaften.

Zu den Eigenschaften des Aluminiumoxids zählen unter anderem eine hohe chemische und thermische Stabilität (T_S = 2050 °C), eine geringe Dichte (3,98 g/cm^3) sowie ein hoher elektrischer Widerstand (10^{14} Ωcm). Al_2O_3 zeichnet sich außerdem durch eine hohe Härte (22 GPa) aus. Der E-Modul beträgt 400 GPa. Die thermische Ausdehnung liegt bei $8 \cdot 10^{-6}$/K [33].

2.5.2. ZrO_2

Zirkoniumdioxid tritt in drei technologisch relevanten kristallographischen Modifikationen auf: kubisch (Raumgruppe Nr. 225), tetragonal (Raumgruppe Nr. 137) und monoklin (Raumgruppe Nr. 14), der bei Raumtemperatur eigentlichen thermodynamisch stabilen Phase. Die martensitische tetragonal-monokline Phasenumwandlung ist spannungsinduziert und mit einer Volumenzunahme von etwa 3-5 % verbunden, was in reiner ZrO_2-Keramik zu Rissen und damit zur Zerstörung der Keramik führen würde. Daher muss

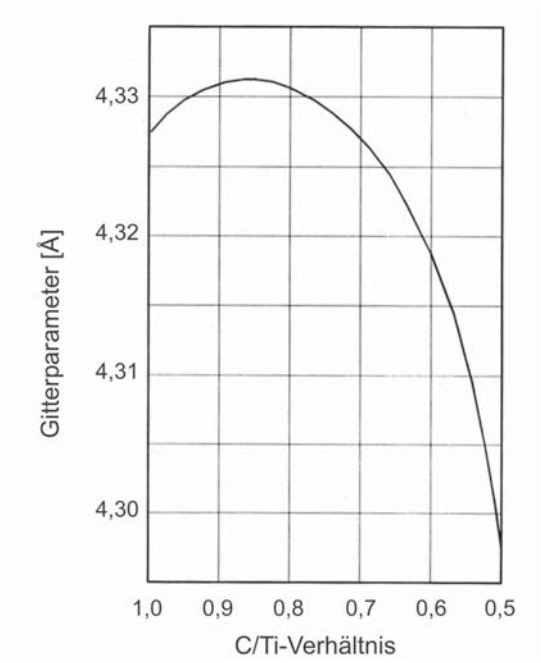
entweder die kubische oder tetragonale Phase bei Raumtemperatur stabilisiert werden, um als technische Keramik eingesetzt werden zu können. Dies geschieht durch Dotierung mit Fremdatomen wie Y, Ca oder Mg. ZrO_2-Keramiken zeichnen sich durch sehr hohe Bruchzähigkeiten (bis über 15 MPa$\sqrt{m}$) aus sowie einen eher geringen E-Modul (200 GPa) und eine geringe Härte (12 GPa). Die Dichte beträgt (je nach stabilisierter Modifikation) ca. 6 g/cm^3. Der spezifische elektrische Widerstand liegt bei 10^{10} Ωcm, der Schmelzpunkt bei 2750°C. Da die thermische Ausdehnung (ca. 10^{-6}/K) ähnlich derjenigen von Stahl ist, eignet sich ZrO_2 auch sehr gut für die Kombination mit Metallen [33, 34].

2.5.3. Das Stoffsystem Ti-C-O-N

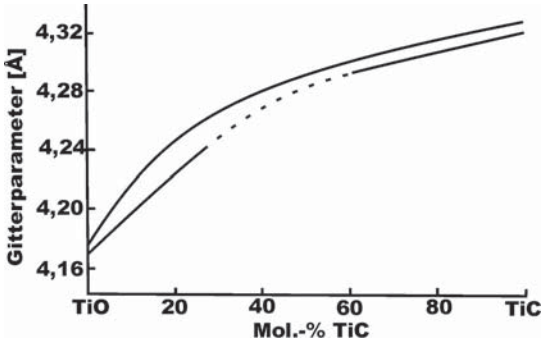
TiC TiC kristallisiert in der kubischen Struktur (Raumgruppe Nr. 225), wobei die Titanatome ein flächenzentriertes Gitter bilden, in dessen Oktaederlücken sich die Kohlenstoffatome befinden. Aufgrund unvollständiger Oktaederlückenbesetzung existiert TiC über einen Homogenitätsbereich von 32 bis 48,8 at.% [35]. Mit steigender Kohlenstoffkonzentration nimmt die Gitterkonstante zunächst deutlich zu. In einem Bereich von x= 0,7 bis 1,0 ändert sie sich nur wenig (siehe Abb. 2.3 a). Die Gitterkonstante von nahezu stöchiometrischem TiC wird mit 0,4328 nm angegeben [36].

Eine der herausragenden Eigenschaften des TiC ist seine hohe Härte (HV = 28-32 GPa). Die Dichte des Titankarbids beträgt 4,93 g/cm^3. Der Schmelzpunkt liegt bei 3100°C und macht TiC so zu einer sehr stabilen Verbindung [36]. Der E-Modul von stöchiometrischem, polykristallinem TiC wird in der Literatur mit ca. 460 GPa angegeben. Weiterhin nehmen E-Modul wie auch Härte mit sinkendem C/Ti-Verhältnis linear ab [38]. TiC ist elektrisch leitfähig ($\rho = 45 \cdot 10^{-6} \Omega cm$) und besitzt einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $7{,}4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} [33]. Auf die Oxidationseigenschaften des TiC wird in Kap. 5.3 eingegangen.

TiO TiO kristallisiert ebenfalls in der Kochsalzstruktur und besitzt einen Homogenitätsbereich von 34,5 bis 55,6 at. % [35]. Der Gitterparameter von stöchiometrischem TiO beträgt ca. 0,417 nm. Der verringerte Gitterparameter im Vergleich zum TiC ist laut Ehrlich [39] auf den stärker ionischen Charakter der Ti-O-Bindung zurückzuführen, welcher zu einer Gitterkontraktion führt.



(a) TiC_x mit $0,5 \leq x \leq 1$



(b) TiC_xO_{1-x} mit $0 \leq x \leq 1$

Abbildung 2.3.: Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der chemischen Zusammensetzung für a) substöchiometrisches Titankarbid [36] und b) stöchiometrisches Titanoxikarbid (unterbrochene Linie nach Angern [37], durchgezogene Linie nach Neumann [21]).

Ti(C, O) Die Mischkristallphase TiC_xO_y existiert über einen sehr weiten Homogenitätsbereich, wobei x + y sowohl sub- $(1 \geq x + y \geq 0,5)$ als auch überstöchiometrische Werte annehmen kann. Gemäß Zainulin et al. [40] kann x + y dabei maximal den Wert 1,3 annehmen.

Bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung steigt der Gitterparameter zunächst deutlich mit zunehmendem C/O-Verhältnis, ab ca. 50 mol.% TiC jedoch kaum mehr (siehe Abb. 2.3 b). Komplizierter wird die Abhängigkeit beim Vorliegen sub- bzw. überstöchiometrischer Phasen [40], so dass vom Gitterparameter allein nicht auf die Zusammensetzung der TiC_xO_y-Phase geschlossen werden kann.

Untersuchungen von Fernandes et al. [41] an TiC_xO_y-Schichten zeigten, dass sowohl die Härte als auch der E-Modul mit zunehmendem Sauerstoffanteil abnimmt.

Ti(C, O, N) Aufgrund des identischen kristallographischen Aufbaus ist auch TiN lückenlos mit TiO und TiC mischbar. Reines TiN ist vor allem wegen seines niedri-

gen Reibkoeffizienten technisch interessant. Titankarbonitrid-Schichten erlauben durch eine Variation des Kohlenstoff/Stickstoff-Verhältnisses die Reibungs- und Verschleißeigenschaften auf die jeweilige Anwendung abzustimmen und haben daher in der Zerspanungstechnik eine wichtige Stellung errungen. Die Einstellung der Stöchiometrie erfolgt dabei meist über die Anpassung des Stickstoffdruckes während der Abscheidung [9].

2.6. Verschleiß bei der Zerspanung

Während des Zerspanprozesses unterliegen die eingesetzten Schneidstoffe einem außerordentlich komplexen Belastungszustand, der durch hohe Druck- und Schubspannungen sowie hohe Temperaturen gekennzeichnet ist [42]. Der Zerspanprozess kann als Black-Box-System verstanden werden. Durch das Zusammenspiel einer Vielzahl von Eingangsoperanden (u.a. Werkstückmaterial, Werkzeugmaterial, Wendeschneidplattengeometrie, Stellgrößen wie Schnittgeschwindigkeit, Vorschub, Eingriffszeiten) werden Prozessgrößen (dies sind z. B. Zerspankräfte, Temperaturen, Schwingungen) vorgegeben, welche Art und Ausmaß der Ausgangsgröße Verschleiß bestimmen [43].

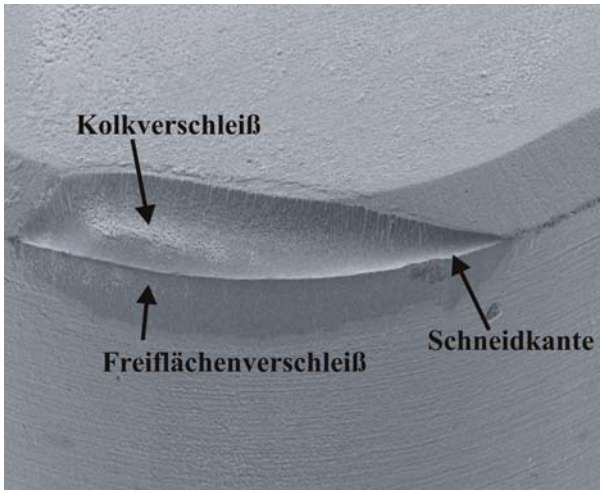


Abbildung 2.4.: Schneidecke einer Wendeschneidplatte, die Kolk- und Freiflächenverschleiß aufweist.

Anhand des Ortes des Verschleißes können die Verschleißformen Kolk- und Freiflächenverschleiß unterschieden werden (siehe Abb. 2.4).

Die dabei auftretenden Verschleißmechanismen können unterteilt werden in:

- Abrasion
- Rissbildung/Oberflächenzerrüttung
- Tribochemischer Verschleiß

Abrasion, auch mechanischer Abrieb genannt [44], ist ein kontinuierlicher, furchenförmiger Materialabtrag, hervorgerufen durch harte Partikel, die über den Schneidstoff gleiten und dabei in ihn eindringen. Je nach Duktilität des Werkstoffs kommt es dabei zum Mikropflügen, -spanen oder -brechen (siehe Abb. 2.5). Beim Mikropflügen wird das Material im Kontaktbereich plastisch verformt und zu den Furchenrändern verdrängt. Mikrobrechen erfolgt bei rein sprödem Verhalten durch Rissbildung und -ausbreitung in der belasteten Oberfläche. Das Abtragsvolumen übersteigt dabei deutlich das Volumen der Verschleißfurche. Das Mikrospanen liegt dazwischen. Das Material wird hier durch plastische Verformung und Scherung abgetragen. Ideales Mikrospanen führt zu einem Materialabtrag in Form eines Spanes, dessen Volumen gleich dem Volumen der entstehenden Verschleißfurche ist [42].

Das Ausmaß des abrasiven Verschleißes in Abhängigkeit der Bruchzähigkeit und Härte ist nach Moore [45] und Zum Gahr [46] in Abb. 2.6 schematisch dargestellt. Bei Materialien mit geringer Bruchzähigkeit erfolgt der Abtrag aufgrund von Sprödbruch (= Bereich I). Eine Zunahme an Zähigkeit führt zu geringerem Materialabtrag, also höherer Verschleißbeständigkeit. Bei zähen Materialien ist jedoch der abrasive Verschleiß durch den Mechanismus der plastischen Verformung kontrolliert (= Bereich II). In diesem Bereich wird die Verschleißbeständigkeit durch die Härte des Materials bestimmt. Da für die meisten Materialien eine Zunahme an Härte auch eine Abnahme der Zähigkeit

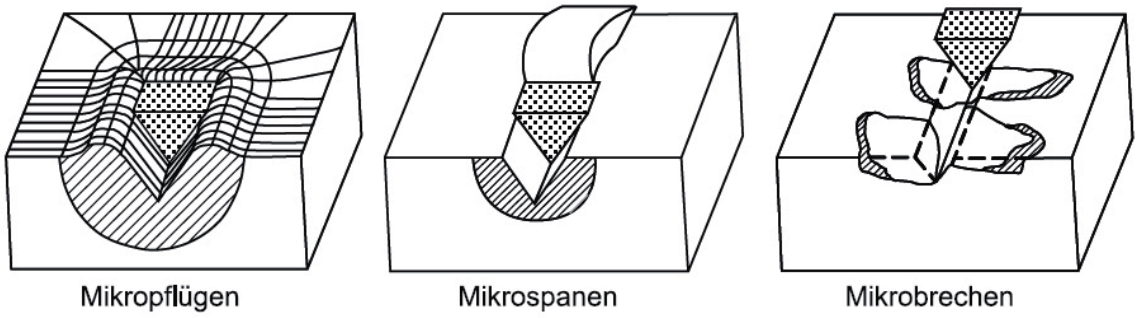


Abbildung 2.5.: Arten der Werkstoffschädigung durch abrasive Teilchen [42].

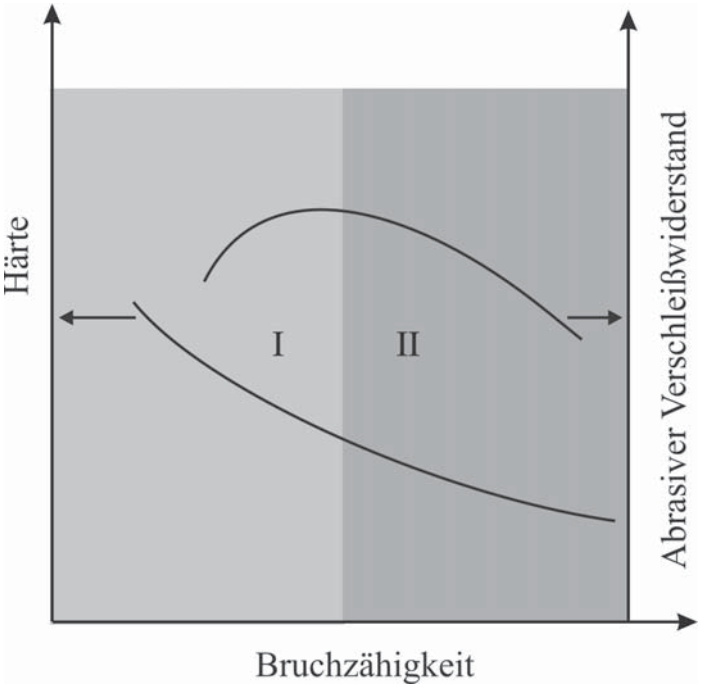


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung des abrasiven Verschleißwiderstands und der Härte in Abhängigkeit der Bruchzähigkeit nach [45]. Die Härte fällt im Allgemeinen mit zunehmender Bruchzähigkeit ab. Der Verschleißwiderstand nimmt zunächst mit der Bruchzähigkeit zu, der Materialabtrag erfolgt in diesem Bereich aufgrund von Sprödbruch (Bereich I). Bei sehr hohen Bruchzähigkeiten nimmt der Verschleißwiderstand mit der Bruchzähigkeit ab, die Abrasion ist hier kontrolliert durch plastische Deformation (Bereich II). Sein Maximum erfährt der Verschleißwiderstand am Übergang der beiden Verschleißmechanismen.

bedeutet, fällt hier der Verschleißwiderstand mit steigender Bruchzähigkeit. Ein Maximum an Verschleißbeständigkeit wird am Übergang beider Regime erreicht [45, 47].

Unter **Rissbildung bzw. Oberflächenzerrüttung** ist Mikrorissbildung und Risswachstum aufgrund thermomechanischer Belastungen, insbesondere Wechselbelastungen, zu verstehen. Diese können schließlich zu katastrophalem Bruch führen. Die Neigung hierzu wird von Werkstoffkenngrößen wie K_{IC} und Thermoschockwerten bestimmt [4]. Eine typische Erscheinung dafür sind z. B. Kammrisse. Sie entstehen auf der Spanfläche in Richtung des ablaufenden Spans. Ihr Verlauf deckt sich mit dem Verlauf der Isothermen des Temperaturfeldes im Schneidteil [42].

Tribochemischer Verschleiß nimmt im Allgemeinen mit steigenden Temperaturen zu und ist dadurch vor allem an der Spanfläche von Bedeutung. Unterarten des tribo-

chemischen Verschleißes sind Oxidation, Adhäsion, Diffusion (z. T. in Kombination mit chemischer Reaktion). Bei rein oxidativem Verschleiß führt die Oxidation des Schneidmaterials zu dessen mechanischer Schwächung und damit letztlich zu Gewaltbruch. Bei der Adhäsion erfolgt lokales Verschweißen von Werkstückstoff und Schneidstoff, aufgrund von Diffusion, mechanischer Verhakung, Elektronentransfer oder Adsorption. Anschließende Abscherung führt zu Materialabtrag an der Schneide. Ein- oder Ausdiffusion bestimmter Elemente kann die mechanischen Eigenschaften des Schneidstoffs negativ beeinflussen. So ist die Eindiffusion von Fe in WC ein typisches Beispiel für Versprödung aufgrund von Diffusion. Wegen der in der Kontaktzone herrschenden hohen Drücke und Temperaturen bietet der Zerspanvorgang gute Vorraussetzungen für Diffusionsvorgänge. Weiterhin bleibt ein vorhandenes Konzentrationsgefälle aufgrund des ständig neu zugeführten Spans dauerhaft erhalten. Infolge von Diffusion kann es auch zur Bildung von Reaktionsschichten zwischen Schneidstoff und Werkstück kommen, die dann ebenfalls beschleunigt abrasiv abgetragen werden [4, 42].

Da sich die beschriebenen Mechanismen überlagern und gegenseitig beeinflussen, lassen sich die einzelnen Verschleißursachen und deren Wirkungen nur schwer voneinander abgrenzen. Aufgrund der Komplexität der ablaufenden Vorgänge wird daher in der Fertigungspraxis der Einfluss von Prozessparametern auf den Verschleiß meist nur anhand makroskopischer Größen, wie z. B. der Verschleißmarkenbreite (siehe dazu Kap. 5.1.1), quantifiziert. Es wird dabei im Allgemeinen nicht auf die jeweiligen verschleißverursachenden Mechanismen eingegangen. Entsprechend werden die optimalen Schnittbedingungen oft aufgrund empirischer Werte bestimmt.

Es gibt nur wenige Autoren, die sich mit Verschleißerscheinungen auf bruchmechanischer Ebene auseinandersetzen. Eine Ausnahme ist Hutchings [47]. Er entwickelte auf der Basis bruchmechanischer Modelle für das Einsetzen von Sprödbruch bzw. plastischer Deformation schematische Verschleißkarten für abrasiven und erosiven Verschleiß von spröden Materialien. Im Fall abrasiver Beanspruchung leitete er vier verschiedene Verschleißregime in Abhängigkeit der Korngröße und der Last der eindringenden Partikel ab (siehe Abb. 2.7). Im Bereich I erfolgt rein elastische Deformation, wodurch Verschleiß nur durch tribochemische Prozesse oder Oberflächenermüdung erfolgen kann. Bei geringerem Partikeldurchmesser geschieht bei Lasten unterhalb P_L Materialabtrag aufgrund plastischer Deformation. Das Überschreiten von P_L führt zu lateralem Bruch (Bereich IV) bzw. bei Partikeln größer als d_H zu Hertz´schem Bruch (Bereich III). Dem Hertz´schen Bruch, welcher mit dem Kontakt abgerundeter Partikel assoziiert wird, geht dabei nur rein elas-

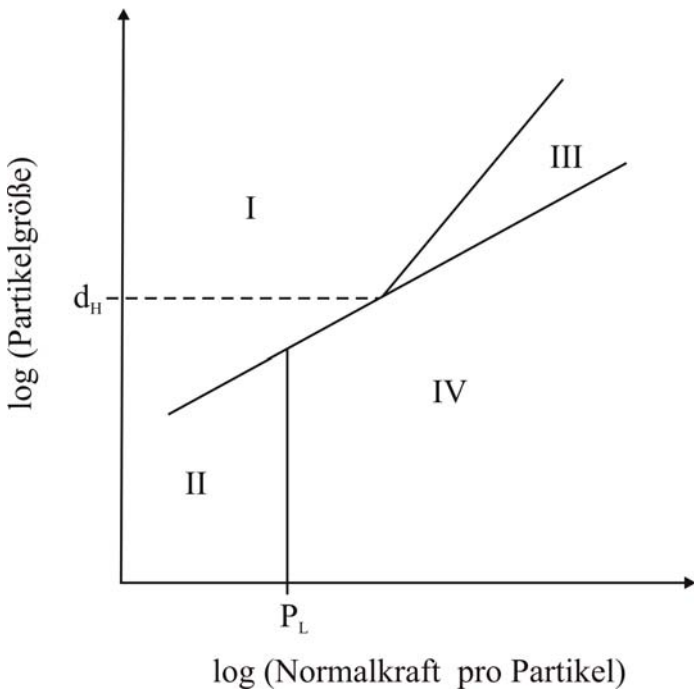


Abbildung 2.7.: Schematische Verschleißkarte für abrasiven Verschleiß (nach [47]) in Abhängigkeit von Größe und Last der eindringenden Partikel. Im Bereich I, bei geringen Kräften und ausreichend großen Partikeln, erfolgt rein elastische Deformation. Bei kleineren Partikeln kommt es zu plastischer Deformation (Bereich II). Bei Überschreiten einer gewissen Kraft pro Partikel (P_L) tritt Lateralbruch (Bereich IV) ein, oder, wenn die Partikelgröße d_H überschritten ist, Hertz´scher Bruch (Bereich III).

tische Deformation voraus, während lateraler Bruch durch harte, scharfkantige Partikel verursacht wird, die vorab zu lokaler Indentation und plastischer Deformation führten. In den Bereichen III und IV nimmt der Verschleiß schlagartig zu.

Twigg et al. [48] untersuchten die Initiierung von Oberflächenschädigung unter punktueller Belastung an Aluminiumoxidkeramiken mittels Nanoindentation und verglichen diese mit Verschleißraten im Naßerosionsversuch. Sie fanden eine Korrelation zwischen Verschleißrate und E-Modul des Materials. Allerdings konnten sie dieser kein bruchmechanisches Modell zugrunde legen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass das Verschleißverständnis während der Zerspanung vor allem auf empirischer Erfahrung beruht. Bisher exisitieren keine ausgearbeiteten Modelle, welche Werkstoffkenngrößen, Prozessgrößen und Verschleißmechanismen miteinander verknüpfen, um so Verschleißraten oder Lebensdauern abschätzen zu können.

2.7. Grundlagen der Elastizität und Plastizität

Beim Einwirken einer äußeren Kraft auf einen Körper kommt es zu einer Deformation des Körpers. Im Falle einer elastischen Verformung handelt es sich um einen reversiblen Prozeß, bei dem der Körper nach Entlastung wieder seine ursprüngliche Form annimmt, während es bei der plastischen Verformung zu einer irreversiblen Formänderung kommt.

Spannungen und Dehnungen, die aus dem Kontakt zweier Festkörper resultieren, sind in der technischen Anwendung enorm wichtig, wie z. B. für die Auslegung mechanischer Bauteile oder deren Verschleiß- und Versagensverhalten.

Im folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Elastizität und Plastizität erläutert, welche zum Verständnis des Deformationsverhaltens sowie insbesondere der Nanoindentationsexperimente nötig sind.

2.7.1. Elastischer Kontakt

Für den typischen Fall des Kontakts zwischen einer steifen Kugel und einer ebenen Fläche (siehe Abb. 2.8), konnte Hertz [49] bereits 1882 den Zusammenhang zwischen Kontaktradius a, Eindruckkraft P, dem Indenterradius R und den elastischen Eigenschaften der beteiligten Materialien darstellen:

$$a^3 = \frac{3}{4}\frac{PR}{E_r}, \tag{2.2}$$

wobei E_r der „reduzierte Elastizitätsmodul“ ist mit

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1-\nu_p^2)}{E_p} \tag{2.3}$$

mit dem Elastizitätsmodul E und der Querkontraktionszahl ν. Der Index i steht hierbei für den Indenter, p für die Probe. Der reduzierte E-Modul berücksichtigt also sowohl die Verformung der Probe als auch die des Indenters.

Der Zusammenhang zwischen Kontaktradius a und Kontakttiefe h_c ist für eine sphärische Geometrie gegeben durch

$$A = \pi a^2 = \pi \left(2Rh_c - h_c^2\right), \tag{2.4}$$

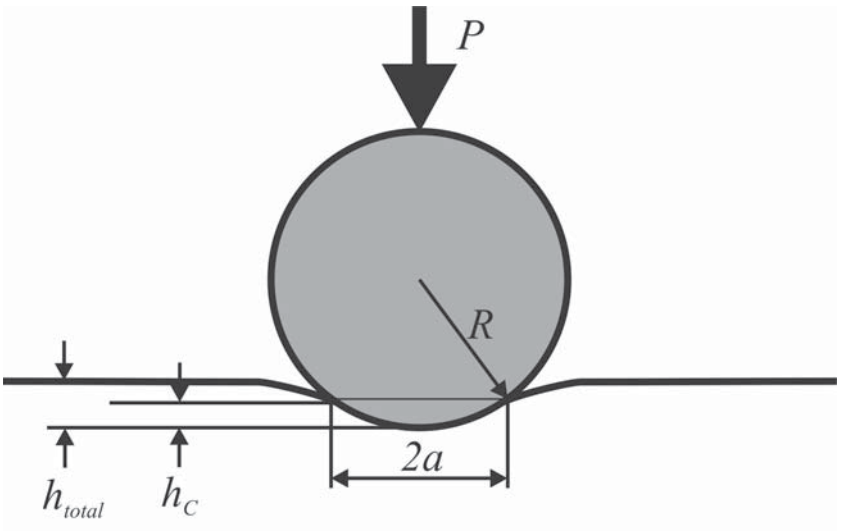


Abbildung 2.8.: Darstellung des elastischen Kontakts zwischen einem steifen sphärischen Indenter und einer ebenen Fläche; der Kontaktradius a wird an der Kontaktstelle zwischen der elastisch verformten Probe und dem Indenter gemessen.

wobei A der projezierten Kontaktfläche entspricht. h_c ergibt sich im rein elastischen Fall nach Sneddon [50] zu

$$h_c = \frac{h_{total}}{2}. \tag{2.5}$$

Die Gesamteindringtiefe h_{total} lässt sich nach Hertz in Abhängigkeit der aufgebrachten Last P berechnen zu [51]:

$$h_{total} = \left(\frac{9}{16}\right)^{1/3} \left(\frac{P}{E_r}\right)^{2/3} \left(\frac{1}{R}\right)^{1/3}. \tag{2.6}$$

Der mittlere Anpressdruck P_m ist definiert als die aufgebrachte Last geteilt durch die projizierte Kontaktfläche A (Gl. 2.7).

$$P_m = \frac{P}{A} = \frac{P}{\pi a^2}. \tag{2.7}$$

Durch Einsetzen von Gl. 2.7 in Gl. 2.2 und Umformung erhält man

$$P_m = \left(\frac{4}{3\pi} E_r\right) \frac{a}{R}. \tag{2.8}$$

Der mittlere Anpressdruck kann nun als „Indentationsspannung“ und die Größe a/R

als „Indentationsdehnung“ verstanden werden. Eine solche Darstellung ausgehend von einer aufgenommenen Kraft-Eindringkurve wurde erstmals von Tabor [52] verwendet und später von anderen Autoren ebenfalls aufgenommen [53, 54]. Dadurch erhält man eine Auftragung, die dem bekannten Spannungs-Dehnungs-Diagramm aus Zug- oder Druckversuchen äquivalent ist. Da die elastische Dehnung im Material mit der Größe a/R skaliert, ergibt sich in beiden Fällen ein linearer Verlauf bei rein elastischer Deformation.

An der Oberfläche der Probe, außerhalb des Kontaktbereichs des Indenters, ergibt sich eine radiale Zugspannung σ_r. Sie ist maximal an der Kontaktgrenze und beträgt dort

$$\sigma_r = (1 - 2\nu)\,\frac{P}{2\pi a^2}\ [55]. \tag{2.9}$$

Die Verteilung der Scherspannung unter dem Indenter kann für den rein elastischen Fall ebenfalls bestimmt werden. Für einen sphärischen Indenter liegt die maximale Scherspannung τ_{max} bei ca. 0,49 P_m (für $\nu = 0,22$) und tritt in einer Tiefe 0,5 a unterhalb des Indenters auf [55].

2.7.2. Elastisch-plastischer Kontakt

Beim Überschreiten einer kritischen Zug- oder Druckspannung, der Fließgrenze Y, kommt es bei vielen Materialien, insbesondere Metallen, zum Einsetzen irreversibler plastischer Deformation. Dabei ist für das plastische Fließen in erster Linie die Höhe der maximal wirkenden Scherspannung τ_{max} entscheidend. Entsprechend wurde von Tresca [56] folgendes Kriterium für den Beginn plastischer Deformation entwickelt:

$$\tau_{max} = \frac{1}{2}Y = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3)\ bzw.\ Y = |\sigma_1 - \sigma_3|\,. \tag{2.10}$$

Parallel dazu existiert das von Mises-Kriterium (Gl. 2.11), ausgehend von einer kombinierten Belastung der drei orthogonal stehenden Hauptspannungen $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ [57]

$$Y = \sqrt{\frac{1}{2}\left[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2\right]}. \tag{2.11}$$

Je nach Anwendungsfall wird eines der beiden Kriterien eingesetzt, wobei das von Mises-Kriterium im Ingenieursbereich weiter verbreitet ist.

Im klassischen Spannungs-Dehnungsdiagramm stellt sich der Übergang vom elastischen zum plastischen Verhalten in einer zunehmenden Abweichung vom linearen Zusammenhang dar, bis sich idealerweise eine nahezu konstante Spannung bei steigender Dehnung einstellt (siehe Abb. 2.9).

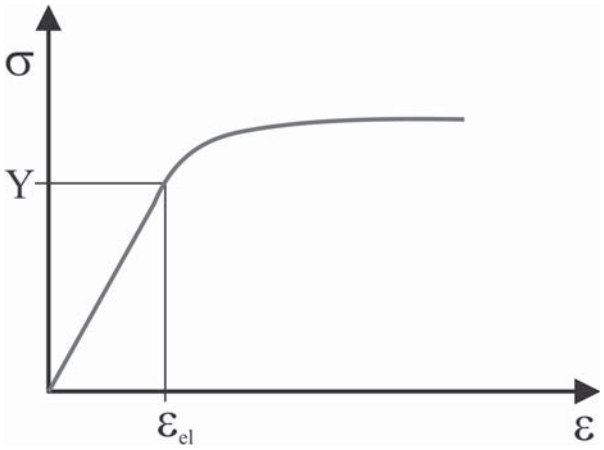


Abbildung 2.9.: Schematisches Spannungs-Dehnungsdiagramm eines Metalls, wie z. B. Kupfer, für eine Belastung der Probe über die Fließgrenze Y hinaus ohne Berücksichtigung des Effekts der Kaltverfestigung. ϵ_{el} entspricht dem Grenzwert für rein elastische Dehnung.

2.7.3. Atomistische Betrachtungsweise der Plastizität

Auf atomarer Ebene betrachtet, stellt sich elastische Dehnung als Auslenkung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage verbunden mit einer Längenänderung atomarer Bindungen dar. Die plastische Verformung kristalliner Materialien hingegen basiert auf dem Abgleiten von Kristallbereichen längs kristallographisch ausgezeichneter Ebenen.

Die Schubspannung, die notwendig ist, um zwei Kristallteile auf einer kristallographischen Ebene gegeneinander um einen Atomabstand b zu verschieben, ist die theoretische Schubfestigkeit τ_{th},

$$\tau_{th} = \frac{G}{2\pi}\frac{b}{d} \tag{2.12}$$

wobei G dem Schubmodul, b dem Burgersvektor (bzw. dem Atomabstand) und d dem Netzebenenabstand entspricht. Der Schubmodul G wiederum ergibt sich zu

$$G = \frac{E}{2\,(1+\nu)}. \tag{2.13}$$

Da die Bewegung der Atome jedoch nicht gleichzeitig erfolgt, sondern zeitlich nacheinander - dies entspricht etwa dem Fortbewegungsmuster einer Raupe - ist die nötige Scherspannung tatsächlich geringer. Im Kristall stellt dieser „Raupen"-Mechanismus die Bewegung einer Versetzung dar. Die Scherspannung, die nötig ist, um eine Versetzung entlang einer Gleitebene zu verschieben wird als Peierls-Spannung τ_P bezeichnet.

$$\tau_P = \frac{2G}{(1-\nu)} exp\left(-\frac{2\pi}{(1-\nu)}\frac{d}{b}\right) \tag{2.14}$$

τ_P wird mit zunehmendem Gleitebenenabstand und abnehmendem Burgersvektor kleiner. Entsprechend sind die Gleitsysteme, bestehend aus Gleitrichtung und -ebene, auf denen Versetzungsbewegung erfolgt, abhängig von der Kristallstruktur. Um plastisches Fließen in alle Richtungen zu ermöglichen, ist ein Minimum an fünf aktivierten Gleitsystemen notwendig [58]. Bei Kristallstrukturen mit geringer Symmetrie, wie das oft bei Keramiken der Fall ist, sind Kristallebenen und -richtungen nur wenig dicht gepackt. Die Peierls-Spannung dieser Gleitsysteme übersteigt daher die Bruchspannung, so dass keine plastische Deformation aufgrund von Versetzungsbewegung eintreten kann [59]. Stattdessen kommt es zum Versagen durch Sprödbruch. Schließlich können Versetzungen über ihr elastisches Spannungsfeld miteinander in Wechselwirkung treten und sich so gegenseitig in ihrer Versetzungsbewegung behindern, ja sogar gegenseitig immobilisieren [59].

3. C15-Mischkeramik

3.1. Herstellung

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Material wurde nach dem in Kap. 2.2.2 beschriebenen reaktiven Prozess hergestellt und trägt die Bezeichnung "C15". Die Ausgangspulvermischung besitzt eine Zusammensetzung von 21,5 Vol.-% Al, 35 Vol.-% TiO_2, 35 Vol.-% Al_2O_3 sowie 15 Vol.-% TiC. Die Spezifikation der eingesetzten Rohstoffe kann Tab. 3.1 entnommen werden. Diese Pulvermischung wird in einem Attritor (PE075, Netsch-Feinmahltechnik GmbH, Selb) gemahlen und homogenisiert. Der Attritortopf bestand aus Aluminiumoxid und hatte ein Fasssungsvermögen von 500 ml. Die Mahlscheiben des Rührers sowie die Mahlkugeln (3 mm Durchmesser) waren aus Y-TZP. Zur Herstellung einer Charge wurden 50 g Pulvermischung mit ca. 250 ml Aceton und 1500 g Mahlkugeln bei 700 Umdrehungen/min für 7 h gemahlen. Der Schlicker wurde in der Folge in 48 h im Trockenschrank an Luft getrocknet. Die Konditionierung zu einem pressfähigen Pulver erfolgte mittels Sieben mit einer Maschenweite von 200 µm.

Rohstoff	**Partikel-größe (µm)**	**Dichte (g/cm^3)**	**Reinheit (%)**	**Hersteller**	**Produkt**
Al	5,4	2,69	99,78	Toyal America	Alcan 105
Al_2O_3	0,45	3,97	99,95	Sasol	Ceralox HPA-0,5
TiO_2 (Anastas)	0,032	3,9	99,9	Alfa Aesar	Nr. 39953
TiC	5-10	4,93	99,5	Alfa Aesar	Nr. 40178

Tabelle 3.1.: Rohstoffspezifikation

Das Pulver wurde kaltisostatisch zu Probenkörpern verpresst. Dazu wurden zunächst Grünkörper in einer Uniaxialpresse (WHC, Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden) unter

Verwendung einer Pressform mit fliegender Matrize bei 15 kN hergestellt. Diese wurden kaltisostatisch 2 min bei 900 MPa (KIP 200 ES, Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden) nachverdichtet. Die Reaktivsinterung fand in einem graphitbeheizten Gasdrucksinterofen (ibv Vakuumtechnik GmbH, Hamburg) in Vakuum (10^{-2} Pa) statt. Der verwendete Sinterzyklus ist in Tab. 3.2 aufgeführt.

Segment	Starttemperatur (°C)	Endtemperatur (°C)	Heizrate (K/min)
1	20	300	6
2	300	550	3
3	550	700	1
4	700	1625	30
5	1625	1625	0
6	1625	575	-10
7	575	20	natürliche Abkühlung

Tabelle 3.2.: Eingesetztes Temperaturprogramm zur Reaktionssinterung der C15-Mischkeramik.

3.2. Eigenschaften

In Abb. 3.1 ist das Gefüge der gesinterten Keramik dargestellt. Die Keramik besitzt ein feinkörniges Gefüge mit Korngrößen um einen Mikrometer und einer Restporosität von ca. 0,1 %. Durch XRD-Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass es sich bei den drei vorhandenen Phasen um $\alpha-Al_2O_3$, kubisches Ti(C, O) sowie ZrO_2 handelt. Die ZrO_2-Phase weist im Allgemeinen eine kubische Struktur auf. Weiterhin wurde festgestellt, dass es in einigen Fällen während der Reaktionssinterung zu einer teilweisen Reduktion des ZrO_2 zu ZrC kommt.

Der Gitterparameter des Ti(C, O) beträgt 0,4295 ± 0,0005 nm. Unter Annahme (1) einer stöchiometrischen Zusammensetzung, (2) dass keine signifikante Dotierung mit Fremdatomen (Al, Zr, N) vorliegt sowie (3) Spannungsfreiheit kann damit nach [21] und [60] eine Zusammensetzung von $TiO_{0,5 \pm 0,1}C_{0,5 \pm 0,1}$ abgeschätzt werden.

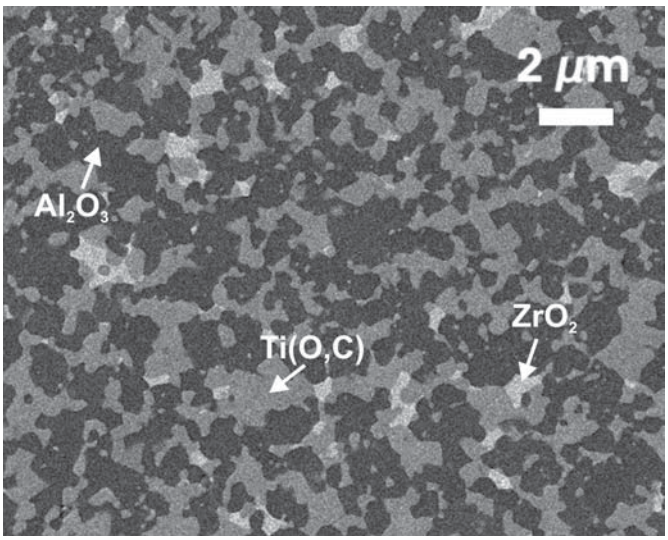


Abbildung 3.1.: Mikrostruktur der gesinterten Keramik C15.

Mittels quantitativer Rietveldanalyse (Topas R, Version 3.0, Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland) wurde die Zusammensetzung der gesinterten Keramik zu 61,9 ± 0,6 Gew.-% Al_2O_3, 32,3 ± 1,1 Gew.-% Ti(C, O) und 5,8 ± 0,6 Gew.-% ZrO_2/ZrC bestimmt. Die Dichte der Keramik wurde pyknometrisch (Accupyc 1330, Micromeritics, Moenchengladbach, Deutschland) gemessen und beträgt 4,41 ± 0,02 g/cm^3.

4. Prozessentwicklung zur Schichtbildung

Wie bereits in Kap. 2.4 beschrieben, wurde von Püschel festgestellt, dass aluminothermisch hergestellte Mischkeramik, die eine dünne TiC-Schicht aufweist, ein deutlich verbessertes Standverhalten im Drehversuch zeigt [20]. Dies führte zu dem Bestreben, den Mechanismus der TiC-Schichtbildung genauer zu verstehen sowie einen optimierten Prozess zur Erzeugung dieser zu entwickeln.

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass die TiC-Schichtbildung während der HIP-Behandlung, wie sie von [20] postuliert wurde, nicht konsistent erfolgt. Daher wurde zunächst anhand des vorhandenen Literaturwissens eine Einganghypothese zur in-situ-Schichtbildung entworfen. Diese basiert auf der Reduktion von Ti(C, O) zu TiC über eine CO-Gasphasenreaktion. In der Folge wurden entsprechende Untersuchungen zum Verständnis und zur Prozessoptimierung durchgeführt. Die Ergebnisse flossen in ein verfeinertes Reaktionsmodell ein. Teile der hier aufgeführten Ergebnisse sowie das vorgeschlagene Reaktionsmodell wurden in [61] veröffentlicht.

4.1. Grundlagen

4.1.1. Reaktionsmechanismus der carbothermischen Reduktion von TiO_2 zu TiC

Großtechnisch wird TiC entweder durch CVD aus $TiCl_2$, der Karburierung von metallischem Titanschwamm oder der carbothermischen Reduktion von TiO_2 gewonnen.

Bei der carbothermischen Reduktion im industriellen Maßstab wird eine TiO_2/Kohlenstoff-Pulvermischung in inerter Atmosphäre bei Temperaturen um 2000 °C zu TiC um-

gesetzt [36]. Die Gesamtreaktion ist demnach $TiO_2(s) + 3\ C(s) = TiC(s)$. Aufgrund der technologischen Relevanz dieser Reaktion war sie in der Vergangenheit der Forschungsgegenstand einer Vielzahl von Wissenschaftlern. Ziel war es, den Reaktionsmechanismus im Detail zu verstehen und aufzuklären. Ein Überblick über frühe Untersuchungen, mit teils widersprüchlichen Ergebnissen, wird von Berger et al. [62] gegeben. So postulierten Meerson und Lipkes [63] bereits 1945 einen dreistufigen Reaktionsmechanismus. Zunächst erfolge eine Reduktion des TiO_2 zu Ti_2O_3, weiter zu TiO und schließlich zu TiC. Außerdem vermutete Meerson bereits, dass der Transport des Kohlenstoffs über die Gasphase läuft und wies entsprechend auf den Einfluss des CO-Partialdrucks hin [64]. In der Folge wurden neben einer Vielzahl von Magnelliphasen (Ti_nO_{2n-1};(n>10)), weitere Zwischenphasen, wie Ti_3O_5, Ti_4O_7 oder Ti_5O_9 von verschiedenen Autoren nachgewiesen [62]. Ebenso wurde der Einfluss des CO-Partialdrucks auf die Zusammensetzung der entstehenden (Zwischen-)phasen bestätigt. Schließlich wurde von Berger et al. [62] folgende allgemeine Reduktionssequenz etabliert: $TiO_2 \rightarrow Ti_nO_{2n-1}$,(n>10) $\rightarrow Ti_nO_{2-1}$,(10>n>4) $\rightarrow Ti_3O_5$ ($\rightarrow Ti_2O_3$) $\rightarrow TiC_xO_y \rightarrow TiC$. Dabei hat das zuerst gebildete kubische Oxicarbid eine ungefähre Zusammensetzung von x = 0,65, y = 0,35. Dies wurde unabhängig von Berger et al. bereits 1979 von Ouensanga [65] experimentell festgestellt. Aufgrund massenspektrometischer Untersuchungen gehen Berger et al. davon aus, dass der erforderliche Massentransport des Kohlenstoffs zum TiO_x in allen Reaktionsschritten über das gasförmige CO erfolgt, welches somit als Reduktionsmittel dient [66, 67]. Durch Reaktion des CO_2 mit C an dessen Oberfläche zu CO, erfolgt eine sofortige Regeneration des CO (siehe auch Abb. 4.1 rechts). Weiter wird angenommen, dass zu Beginn der Reaktion CO entweder durch eine Festphasenreaktion zwischen dem TiO_2 und dem Kohlenstoff gebildet wird oder durch Zersetzung organischer Gruppen, die auf der Oberfläche des Kohlenstoffs adsorbiert sind [66].

Da für diese Arbeit insbesondere der letzte Schritt der carbothermischen Reduktion von TiC_xO_y zu TiC von Bedeutung ist, wird dieser im folgenden explizit dargelegt. Schematisch ist der Vorgang in Abb. 4.1 dargestellt. Die Substitution des Sauerstoffs durch Kohlenstoff im TiC_xO_y erfolgt durch oben genannten CO-Gastransfermechanismus. An der Oberfläche der Ti(C, O)-Partikel disproportionieren die CO-Gasmoleküle. Zum einen reduzieren die CO-Gasmoleküle das Oxid unter Bildung von CO_2, wodurch es im Ti(C, O)-Kristallgitter zur Sauerstoffverarmung kommt. Gleichzeitig wird Kohlenstoff in das Gitter der TiC_xO_y-Phase eingebaut, welche reich an Gitterdefekten ist und so den Einbau erleichtert. Dabei ist die Geschwindigkeit des Sauerstoffausbaus schneller als der

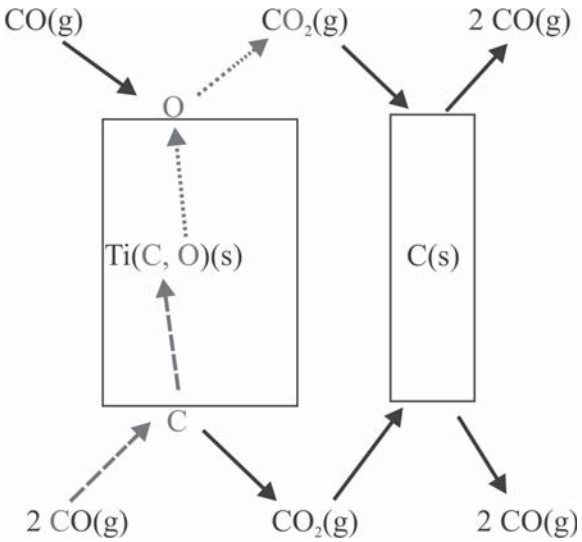


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der carbothermischen Reduktion von Ti(C, O) nach [66]: An der Oberfläche der Ti(C, O)-Partikel disproportionieren die CO-Gasmoleküle. Kohlenstoff wird in das Ti(C, O)-Kristallgitter eingebaut (gestrichelt dargestellt), Sauerstoff ausgebaut (gepunktete Pfeile). So entsteht sukzessive TiC. Das dabei entstehende CO_2 regeneriert an Kohlenstoff sofort wieder zu Kohlenmonoxid.

Kohlenstoffeinbau [66]. In Summe ergibt sich die Reaktion Gleichung 4.1. Das CO_2 wird gemäß der Bouduoard-Reaktion 4.2 wieder zu CO rückgebildet.

$$\mathrm{TiO\ (s) + CO(g) \rightarrow TiC\ (s) + CO_2(g)} \tag{4.1}$$

$$\mathrm{C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2\ CO(g)} \tag{4.2}$$

CO ist also zum Ablauf der carbothermischen Reduktion nötig. Andererseits zeigen thermodynamische Berechnungen von Berger et al. [62], dass der CO-Gehalt sehr gering sein muss, um nahezu reines TiC zu erhalten. Je höher die Temperatur, desto höhere CO-Partialdrücke sind dabei akzeptabel. Der letzte Schritt der carbothermischen Reduktion ist somit durch sehr widersprüchliche Anforderungen seitens der Thermodynamik und der Kinetik des Systems gekennzeichnet. Aus thermodynamischer Sicht sollte CO aus dem System möglichst entfernt werden, während hinsichtlich der Kinetik ein hoher CO-Partialdruck für einen schnellen Massetransport wünschenswert ist.

Die Herstellung von Ti(C, N) kann ebenfalls durch die Reduktion von TiO_2 erfolgen, mit dem Unterschied, dass zusätzlich Stickstoff in der Atmosphäre vorhanden sein muss. Die Reaktionssequenz verläuft dabei ebenfalls über die bereits beschriebene carbothermische

Reduktion. Die Inkorporation des Stickstoffs geschieht erst in der neu gebildeten kubischen Phase, gleichzeitig mit dem Einbau des Kohlenstoffs [62, 68]. Die Gesamtgleichung dieser Reaktionsfolge ist zusammengefasst:

$$TiO_2(s) + C(s) + N_2(g) \rightarrow Ti(C,N)(s) + 2\ CO(g) \tag{4.3}$$

4.1.2. Zersetzungsreaktionen im System Al_2O_3-TiC

Während Al_2O_3 aufgrund seiner oxidischen Natur in oxidierenden Umgebungen bis zu seinem Schmelzpunkt (2050°C) stabil ist, kann es unter reduzierenden Bedingungen bereits bei niedrigeren Temperaturen zur Zersetzung kommen.

Experimentell wiesen Klug et al. [71] nach, dass im System Al-C-O die Zersetzung von Al_2O_3 durch Kohlenstoff ab Temperaturen von 1550°C signifikant wird. Die Bildung volatiler Al-Suboxide sowie CO bzw. CO_2 führt dabei zu starkem Masseverlust. Es wird angenommen, dass die Reaktion nicht direkt durch eine fest-fest-Reaktion abläuft, sondern über die Gasphase [71, 69]. Durch spektrometrische Messungen wiesen Lefort et al. [69] bei der Umsetzung von Al_2O_3 mit Kohlenstoff unter fließendem Argon in einem graphitbeheizten Ofen das Entstehen von Al(g) ab 1400°C nach. Durch Zusatz von

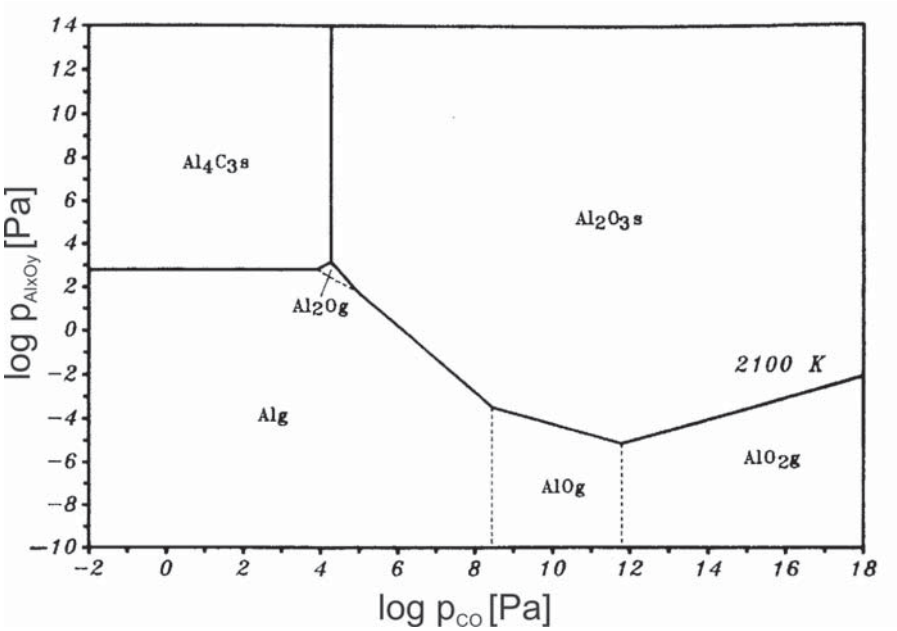


Abbildung 4.2.: Stabilitätsdiagramm der Aluminiumphasen im System Al-C-O in Abhängigkeit des CO-Partialdruckes bei 2100 K [69].

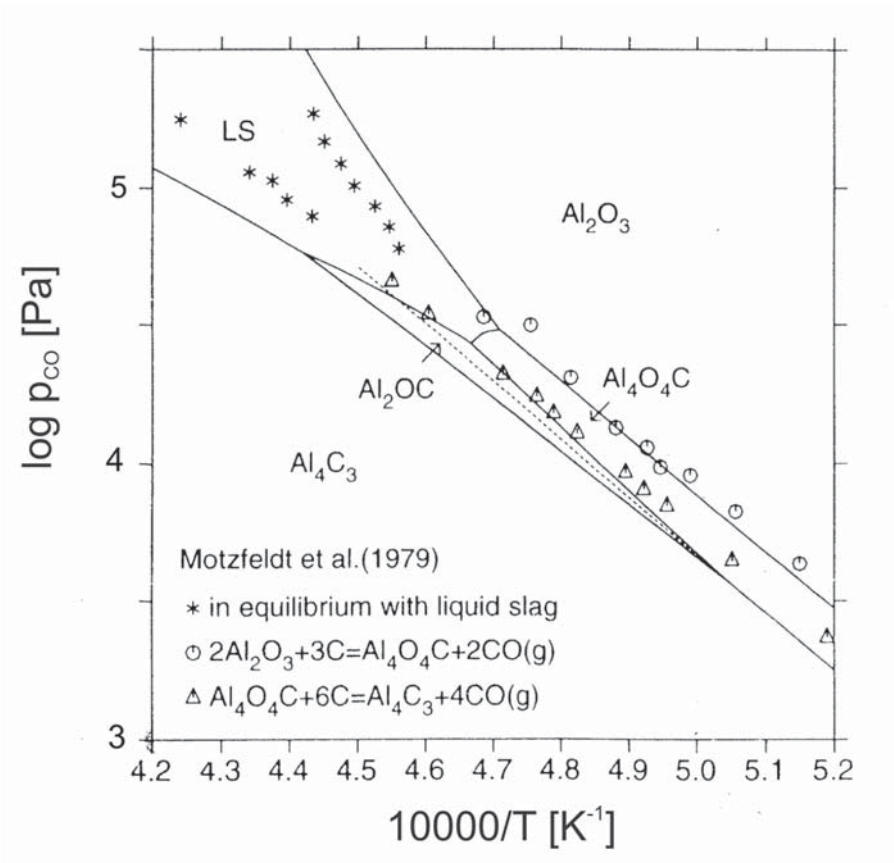


Abbildung 4.3.: Stabilitätsdiagramm kondensierter Aluminiumphasen im System Al-C-O in Abhängigkeit des CO-Partialdruckes und der Temperatur [70].

5 Vol.-% CO zur Ar-Atmosphäre wurde die Al-Gasphasenentwicklung verzögert und erst bei 1600°C detektiert. Bei der Aufheizung von Al_2O_3 ohne Kohlenstoff wurde ebenfalls eine, wenn auch verlangsamte, Zersetzung festgestellt. Es kommt dabei ab 1600 °C zu einer CO-Bildung. Der Kohlenstoff muss dabei aus den Graphitheizelementen des Ofens stammen. Neben Al(g) gibt es weitere aluminiumhaltige Gasphasen (Al_2O(g), AlO(g) und AlO_2(g)) in diesem System, die jedoch erst bei höheren CO-Partialdrücken gebildet werden (siehe Abb. 4.2). Qiu und Metselaar [70] befassten sich ebenfalls mit den thermodynamischen Eigenschaften im System Al_2O_3-Al_4C_3. Unter anderem berechneten sie für Temperaturen von 1000 bis 2000 °C die Stabilitätsbereiche der kondensierten Phasen Al_2O_3, C, Al_4C_3, Al_2OC, Al_4O_4C in Abhängigkeit der Partialdrücke von Al, CO und CO_2. Daraus geht hervor, dass für Temperaturen bis 2000 K und CO-Partialdrücke größer 10^4 Pa Al_2O_3 stabil bleibt (Abb. 4.3).

Im erweiterten System Al-Ti-C-O wurden ab ca. 1550 °C ebenfalls Zersetzungsreaktionen zwischen Al_2O_3 und TiC detektiert, welche die Verdichtung behindern [72]. Anhand thermodynamischer Berechnungen identifizierten Kim u. Lee [73] bei T=1700 °C die Zersetzungsreaktionen Gl. 4.4 und 4.5 als die entscheidenden.

$$Al_2O_3(s) + TiC(s) \rightarrow Al_2O(g) + TiO(s) + CO(g) \tag{4.4}$$

$$Al_2O_3(s) + \frac{3}{2}\,TiC(s) \rightarrow 2\,Al(g) + \frac{3}{2}\,TiO(s) + \frac{3}{2}\,CO(g) \tag{4.5}$$

Aufgrund der beobachteten, relativ schnell ablaufenden Zersetzung folgerten Kim und Lee [73], dass diese nicht direkt gemäß den obigen Gleichungen abläuft, sondern über eine Gas-Festkörper-Reaktion. Es wird eine Reduktion des Al_2O_3 durch CO, wie es im System Al-C-O geschieht, angenommen. Ursächlich für die anfängliche Entstehung von CO vermuteten Kim und Lee eine Fest-Fest-Reaktion zwischen Al_2O_3 und TiC an deren Kontaktflächen. Da beide Reaktionen Gl. 4.4 und 4.5 abhängig vom CO-Partialdruck sind, ist der im Ofen herrschende Druck entscheidend dafür, ob und in welchem Maße die Zersetzung der Al_2O_3-TiC-Keramik eintritt. So können nach [73] die oben genannten Zersetzungsreaktionen unterdrückt werden, wenn der CO-Partialdruck während des Sinterns mehr als $4{,}5 \cdot 10^2$ Pa beträgt. Alternativ kann auch der Gesamtdruck während des Sinterns erhöht werden, was das Gleichgewicht der beiden Reaktionen Gl. 4.4 und Gl. 4.5 nach links verschiebt und so der Zersetzung des Al_2O_3-TiCs entgegenwirkt. Dies wird bei der konventionellen Herstellung von Mischkeramik angewandt.

Zusammenfassend kann also gefolgert werden, dass ab etwa 1550 °C mit dem Einsetzen einer Zersetzung des Al_2O_3 gerechnet werden muss, wobei das Vorhandensein von Kohlenmonoxid in der Ofenatmosphäre den Beginn der Zersetzung zu größeren Temperaturen hin verschiebt, ebenso wie ein Arbeiten unter erhöhtem Gesamtdruck.

Im Gegensatz zu den obigen Untersuchungen erreichten Borom und Lee [74] durch Sintern von Al_2O_3/TiC in CO-haltiger Atmosphäre jedoch keine größere Verdichtung. Stattdessen führte die Verwendung einer He-10 % CO-Gasmischung bei Temperaturen bis zu 1950°C zur Ausbildung einer gradierten Randzone, bestehend aus einer ca. 60 µm breiten, Ti und C angereicherten Schicht, gefolgt von einer ca. 240 µm dicken Zone, angereichert mit Al und O, bevor die normale Bulkzusammensetzung vorlag. Hier wurde also bereits durch das Auslagern in CO-Atmosphäre eine Diffusion von Ti und C zur Oberfläche hin beobachtet.

4.2. Eingangsmodell und dessen Umsetzung

Als Ausgangspunkt der Hypothese dient der Reaktionsmechanismus zur carbothermischen Reduktion von TiO_2 zu TiC, wie er von Berger et al. postuliert wurde (siehe Kapitel 4.1.1). Es wird also eine Reduktion des Ti(C, O)s zu TiC über einen CO-Gastransfer angenommen, welche über die beiden Reaktionen Gl. 4.1 und 4.2 abläuft. Das bedeutet, dass die Auslagerung in einer kohlenmonoxidhaltigen Atmosphäre erfolgen muss, um eine TiC-Schichtbildung zu erhalten. Die beiden parallel ablaufenden Einzelreaktionen können zur Summenreaktion Gl. 4.6

$$\mathrm{TiO(s)} + 2\ \mathrm{C(s)} \rightarrow \mathrm{TiC(s)} + \mathrm{CO(g)} \tag{4.6}$$

zusammengefasst werden. Die Gleichgewichtskonstante K dieser Reaktion in Abhängigkeit der Temperatur lässt sich mit Hilfe der Software HSC Chemistry (HSC Chemistry Version 5.1, Outokumpo Research Oy, Pori, Finnland) berechnen. Im Gleichgewicht gilt weiterhin Gl. 4.7

$$\frac{X_{TiC}}{X_{TiO}} = \frac{K(T)\ p_\theta}{p_{CO}} \tag{4.7}$$

mit X gleich dem Molenbruch der indizierten Substanz, p_{CO} dem CO-Partialdruck und p_θ dem Standarddruck (1013 mbar)[1].

In Abb. 4.4 ist das Ergebnis dieser Berechnungen dargestellt. Es wird deutlich, dass für Temperaturen über 1400°C und CO-Partialdrücke $\leq$ 200 mbar die Gleichgewichtszusammensetzung des TiC_xO_{1-x} mit $x > 0{,}98$ nahezu reinem TiC entspricht. Aufgrund der mit der Temperatur zunehmenden Zersetzungsreaktionen im System Al_2O_3-TiC (siehe Kap. 4.1.2), erscheint ein Temperaturbereich von nicht höher als 1700°C als sinnvoll. Insgesamt ergeben sich so als angemessenes Prozessfenster ein CO-Partialdruckbereich von 0 bis 200 mbar sowie Temperaturen von 1400-1700°C.

Kohlenmonoxid wird aufgrund seiner Toxizität und Entflammbarkeit als Gefahrstoff der Kategorien F^+ und T (R61, R23, R12, R48/23, S53, S45) eingestuft, wodurch der Umgang damit rigiden Sicherheitsbestimmungen unterliegt. Deshalb musste für die Versuche auf die Verwendung von CO als Ausgangsgas verzichtet werden. Als Alternative wurde ein CO_2/Argon-Gasgemisch verwendet (hier als „Ausgangsgasmischung“ bezeichnet), mit welchem der Ofen bei Raumtemperatur befüllt wurde.

[1] X_C kann gleich 1 gesetzt werden, da Kohlenstoff im Überschuss im System vorhanden ist und angenommen werden kann, dass sich dessen Menge durch die Reaktion nicht ändert.

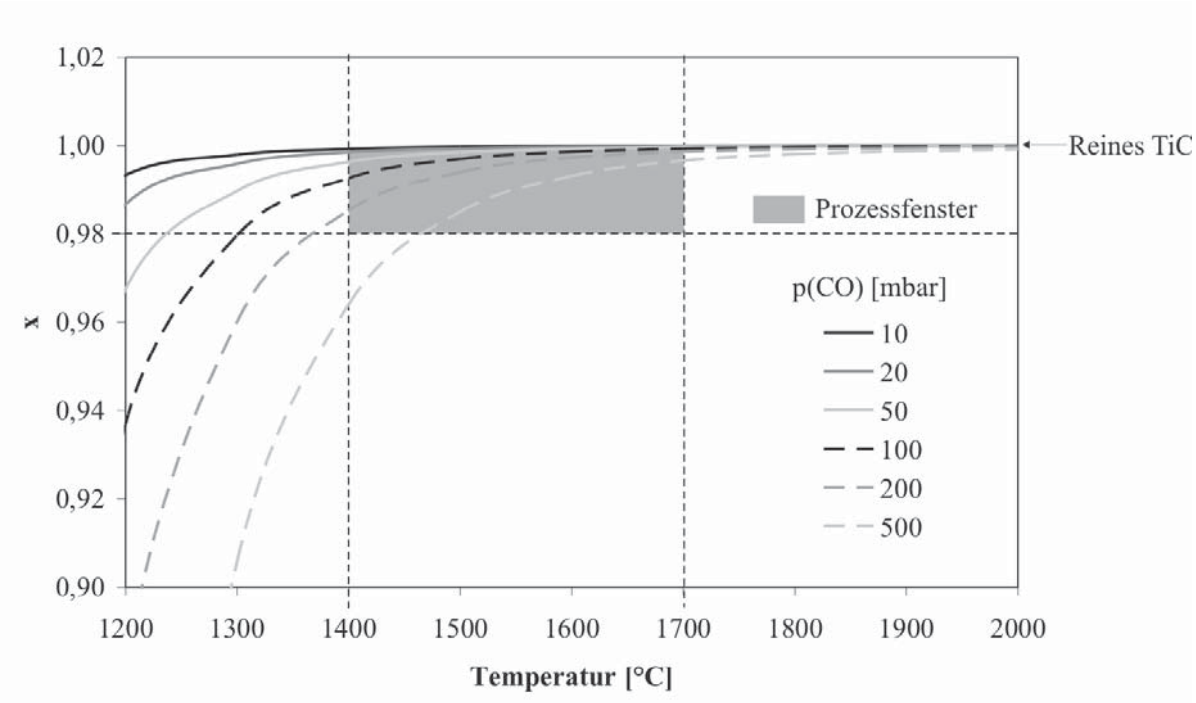


Abbildung 4.4.: Zusammensetzung TiC_xO_{1-x} in Abhängigkeit des Kohlenmonoxidpartialdrucks und der Temperatur. In grau ist das prognostizierte Prozessfenster eingezeichnet. Bezogen auf Gl. 4.7 ist x äquivalent mit x_{TiC}.

Der Druck im Ofen, p_{ges}, betrug während des Prozesses 1 bar. Es wurde mit stehender Atmosphäre gearbeitet, d.h. während der Wärmebehandlung fand kein Gaseinlass statt. In Gegenwart von Kohlenstoff reagiert CO_2 gemäß der Boudouard-Reaktion (Gl. 4.2) bei erhöhten Temperaturen zu CO. Die Gleichgewichtskonstante K dieser Reaktion ist

$$K = \frac{p_{CO}^2/p_\theta^2}{p_{CO_2}/p_\theta}. \text{ [2]} \tag{4.8}$$

mit p_{CO_2}: CO_2-Partialdruck im Gleichgewicht.

Weiterhin ergibt sich direkt aus der Reaktionsgleichung 4.2

$$p_{CO_2} = p_{CO_2}^A - \frac{1}{2}p_{CO} \tag{4.9}$$

mit $p_{CO_2}^A$: CO_2-Partialdruck in der zugeführten Ausgangsgasmischung.

[2] Wieder unter der Annahme, dass $X_C = 1$.

Durch Einsetzen von Gl. 4.9 in Gl. 4.8 erhält man nach Umformung

$$\frac{p_{CO}}{p_\theta} = \frac{1}{4}\left(-K + \sqrt{K^2 + 16K\frac{p^A_{CO_2}}{p_\theta}}\right). \tag{4.10}$$

Die notwendigen Gleichgewichtskonstanten K(T) wurden mit HSC Chemistry berechnet. Abb. 4.5 zeigt als Ergebnis dieser Berechnungen, dass für Temperaturen $\geq$ 800°C das Gleichgewicht komplett auf der CO-Seite liegt. Es ist daher davon auszugehen, dass in einem mit Kohlenstoff verkleideten, graphitbeheizten Ofen in stehender Atmosphäre das anfänglich zugeführte CO_2 bei Temperaturen $\geq$ 1400°C als CO vorliegt.

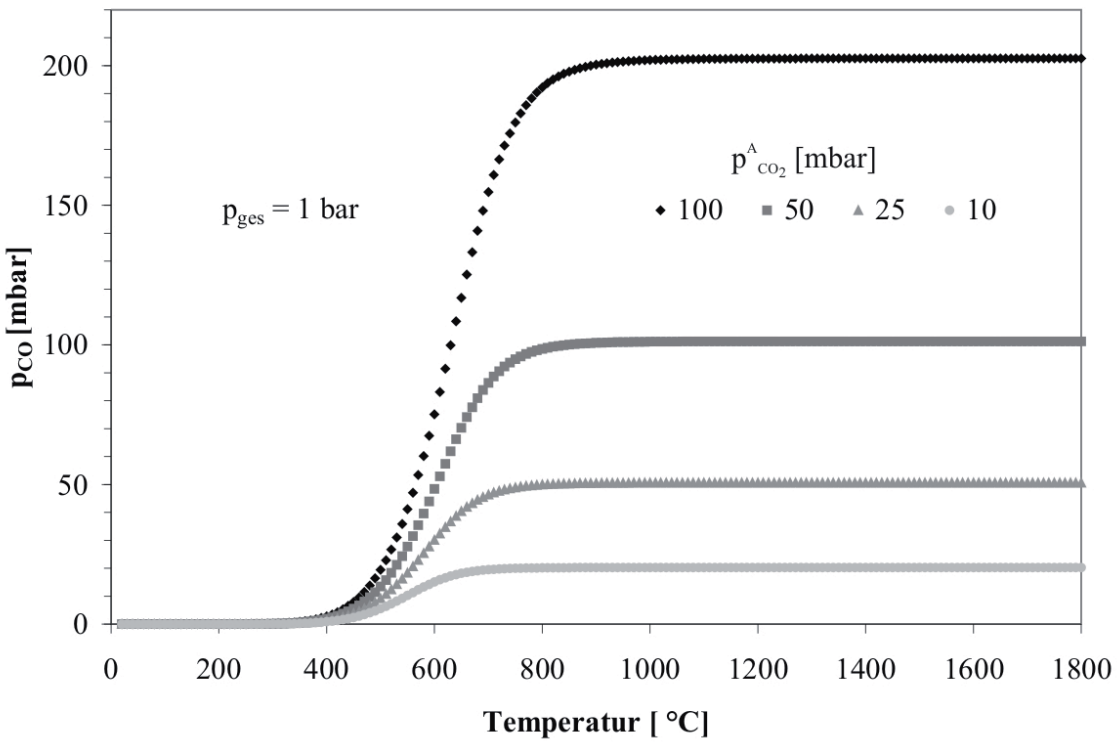


Abbildung 4.5.: Nach Gl. 4.10 sich einstellender CO-Partialdruck in Abhängigkeit der Temperatur und der verwendeten Ausgangsgasmischung.

4.3. Experimentelles

4.3.1. Probenmaterial

Neben dem Standardmaterial C15 wurden weitere Materialien mit geänderter Zusammensetzung hergestellt. Eine Übersicht ist in Tab. 4.1 gegeben. Bei dem Material C16 wurde TiN im Austausch für TiC zugegeben, während die beiden Materialien K1 und K2 konventionellen Zusammensetzungen mit zusätzlichem TiO- bzw. TiO_2-Anteil entsprechen. Die Herstellung dieser weiteren Materialien erfolgte analog wie für das Standardmaterial C15 (siehe Kap. 3.1). Es wurden tablettenförmige Probenkörper (Einwaage 1,5 g) verwendet, die nach dem Sintern einen Durchmesser von ca. 11 mm und eine Höhe von ca. 4 mm aufwiesen. Nach dem Sintern wurde einseitig die Sinterhaut entfernt und bis zu einer minimalen Läppkorngröße von 1 µm poliert (Poliermaschine Typ Rubin 500, ATM GmbH, Altenkirchen). Details zu den Polierschritten sind in [75] aufgeführt. Als sauerstofffreies Vergleichsmaterial wurde die kommerzielle Mischkeramik HTM 64 (62 Gew.-% Al_2O_3, 35 Gew.-% Ti(C, N), 3 Gew.-% ZrO_2) von Kennametal, Fürth eingesetzt.

Material	**Al**	**TiO_2**	**TiC**	**TiO**	**TiN**	**Al_2O_3**
C15	21,5	28,5	15	0	0	35
C16	21,5	28,5	7,5	0	7,5	35
K1	0	0	20	20	0	60
K2	0	20	20	0	0	60

Tabelle 4.1.: Ausgangszusammensetzungen der hergestellten Keramiken in Vol.-%.

4.3.2. Auslagerung

Das thermische Auslagern erfolgte in einem graphitbeheizten Ofen (Thermal Technology GmbH, Bayreuth) bei Normaldruck. Die Proben wurden dazu in mit Graphitfilz ausgekleideten Graphittiegeln plaziert. Die Heiz-und Abkühlraten betrugen in allen Versuchen 20 K/min. Die isotherme Haltezeit bei Maximaltemperatur wurde im Bereich zwischen 30 und 120 min variiert für Temperaturen zwischen 1400 °C und 1700 °C. Vor dem Beginn der thermischen Nachbehandlung wurde die Kammer des Ofens mehrmals evakuiert

und mit Argon gespült, um eventuelle Restgase zu entfernen. Anschließend wurde die gewünschte Gasmischung eingelassen, bis Standarddruck erreicht wurde. Zur Einstellung der Gasatmosphäre wurden als Ausgangsgase Ar (99,998 %), N_2 (99,999 %) sowie eine 10 % CO_2/Ar-Mischung (99,9 %) verwendet. Alle Versuche wurden unter stehender Atmosphäre durchgeführt. Da die Druckregelung nicht automatisiert ist, wurde mit steigender Temperatur der Druck manuell auf Normaldruck nachgeregelt.

4.3.3. Charakterisierung

Der Einfluss der Auslagerungsbedingungen auf die Schichtbildung wurde mittels zweier sich ergänzender Methoden, Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie, untersucht.

4.3.3.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (Leo 1530 Gemini, Carl Zeiss SMT AG, Oberkochen, Deutschland) wurden Querschliffe präpariert. Hierzu wurden die zylinderförmigen Proben mit einer Präzisionsäge (MCP, Exakt-Apparatebau GmbH, Norderstedt) in zwei Hälften parallel zu ihrer Rotationsachse zersägt. Die Halbzylinder wurden eingebettet (Scandiquick, Scandia GmbH, Hagen) und auf ein 1 µm poliert (siehe Abb. 4.6). Aufnahmen der Mikrostruktur wurden im REM im Allgemeinen im SE-Modus bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV gemacht. Elementanalyse wurde mit dem integrierten EDX-Detektor (Inca, Oxford Instruments, Abingdon, UK) bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV betrieben.

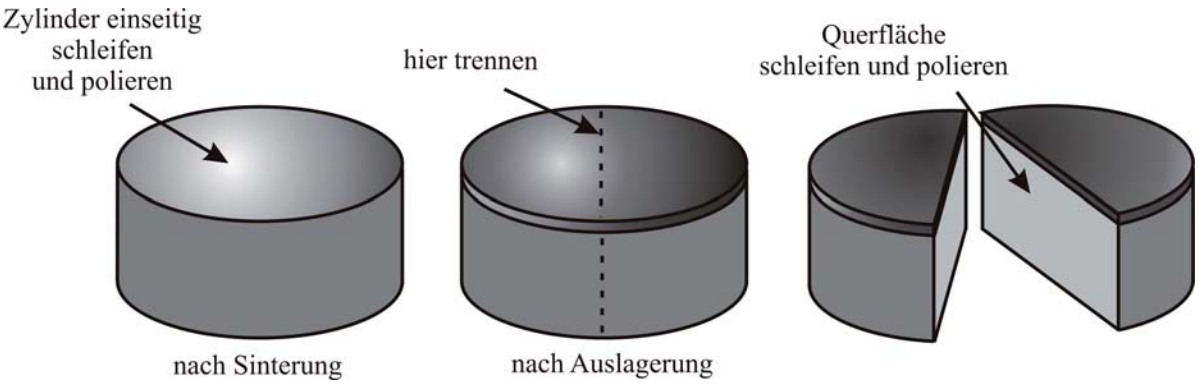


Abbildung 4.6.: Schema Präparation Querschliffe

4.3.3.2. Röntgendiffraktometrie

Die röntgenograpische Phasenanalyse wurde an einem D8 Discover, Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland, durchgeführt. Die Anlage arbeitet mit CuKα-Strahlung der Wellenlänge 0,1540562 nm. Die Röhre wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Strom von 40 mA betrieben. Primärseitig ist das Diffraktometer mit einem einfachen Göbelspiegel ausgerüstet, welcher die Röntgenstrahlung parallelisiert und monochromatisiert. Sekundärseitig war das Diffraktometer mit einem 0,23 ° Sollerkollimator vor dem Szintillationszähler bestückt.

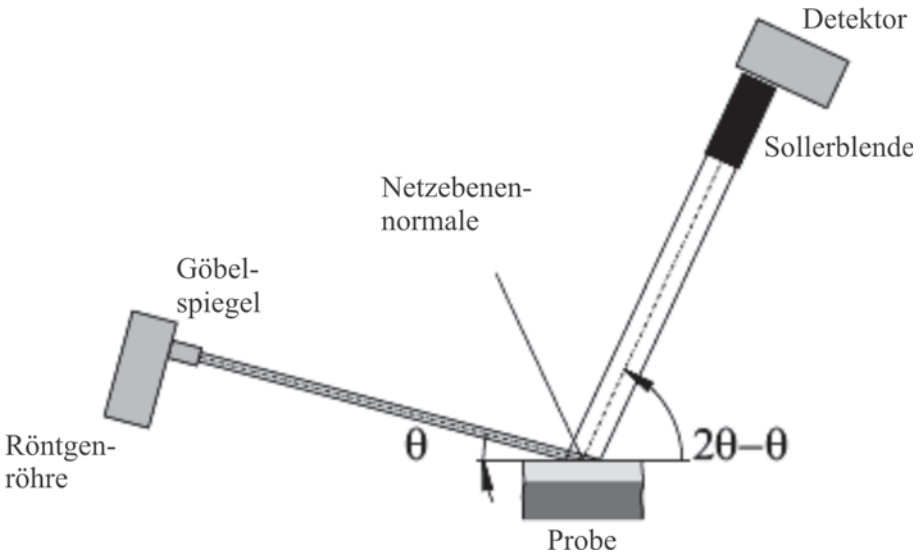


Abbildung 4.7.: Schematische Darstellung des verwendeten Messaufbaus zur röntgenographischen Phasenanalyse (sogenannter streifender Einfall: Röhre bleibt fest, nur der Detektor bewegt sich.).

Neben dem Standardverfahren (sogenannter Theta-Theta-Scan, Röhre und Detektor bewegen sich kontiniuierlich), wurde der Aufbau des streifenden Einfalls (siehe Abb. 4.7) benutzt, da bei dieser Methode der Einfallswinkel während der Messung konstant bleibt. Je geringer der Einfallswinkel gewählt wird, umso weniger tief dringt der Strahl in das Material ein und desto oberflächensensitivere Information erhält man. Der Einfallswinkel wurde bei den Messungen zwischen 2° und 15° variiert.

Die qualitative Auswertung der Röntgendiffraktogramme zur Ermittlung der enthaltenen Phasen erfolgte softwaregestützt (DiffracPlus Eva, Version 11, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland), basierend auf einer pdf-2-Datenbank (Ausgabe 2005, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, USA). Zusätzlich erfolgte eine

quantitative Analyse nach dem Rietveld-Verfahren.

Quantitative Rietveld-Analyse Die von Hugo Rietveld ab den 60er Jahren entwickelte Methode ist ein Whole Pattern Fitting-Verfahren zur Kristallstrukturverfeinerung und stellt heute die meistverwandte Methode zur quantitativen Phasenanalyse dar.

Basierend auf der Methode der kleinsten Quadrate wird ein gemessenes Beugungsdiagramm mit einem anhand eines Strukturmodells berechneten Diagramm abgeglichen und iterativ bis zur Erreichung eines Minimums optimiert (siehe Gl. 4.11).

$$S_y = \sum_i w_i \left| y_{io} - y_{ic} \right|^2 \rightarrow \text{Minimum} \tag{4.11}$$

mit

S_y Residuum,

y_{io} gemessene Intensität am i-ten Punkt,

y_{ic} berechnete Intensität am i-ten Punkt,

w_i Wichtungsfaktor; $= \frac{1}{y_{io}}$.

Die Güte der Rietveld-Verfeinerung, das heißt die Güte der Minimierung von S_y, wird anhand der Residualwerte R_p, R_{wp} und R_{exp} bewertet (siehe Gl. 4.12 - 4.14). Bei einer Verfeinerung hoher Güte liegen diese unter 20.

$$R_p = \frac{\sum \left| y_{io} - y_{ic} \right|}{\sum y_{io}} \tag{4.12}$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i y_{io} - y_{ic}^2}{\sum w_i y_{io}^2} \right\}^{1/2} \tag{4.13}$$

$$R_{exp} = \left\{ \frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2} \right\}^{1/2} \tag{4.14}$$

mit

N Anzahl der Datenpunkte,

P Anzahl der Verfeinerungsparameter.

Der Erwartungswert R_{exp} entspricht dem theoretischen Minimalwert von R_{wp}. Der *Goodness of Fit*-Indikator (GOF) ist definiert als $\frac{R_{wp}}{R_{exp}}$. Entsprechend liegt der GOF bei einer guten Verfeinerung zwischen 1,0 und 1,7. Je mehr er sich der 1 annähert, desto besser ist die Verfeinerung.

Der iterative Prozess der Verfeinerung geschieht durch Variation freigegebener Kristall- und Profilparameter der enthaltenen kristallinen Phasen, um die Erreichung eines globalen Minimums zu gewährleisten. Im Software-Programm Topas R 3.0 (Bruker AXS, Karlsruhe), das in dieser Arbeit verwendet wurde, können zur Berechnung des theoretischen Diffraktogramms neben kristallographischen Daten auch gerätespezifische Angaben gemacht werden. Für eine qualitativ hochwertige Rietveld-Analyse ist neben präzisen Messdaten ein adäquates Ausgangsmodell sowie die Wahl und Reihenfolge der freizugebenden Parameter entscheidend [76, 77, 78].

Die in dieser Arbeit verwendeten Kristalldaten sind im Anhang zu finden. Die Geräteparameter primärer und sekundärer Radius wurden mit 180 mm vorgegeben. Der Lorentz-Polarisations-Faktor wurde auf Null gesetzt, der Temperaturfaktor gleich 1. Der Untergrund wurde mit einem Chebychev-Polynom 3. Grades verfeinert. Zur Modellierung der Peakform wurde eine THCZ (Thompson, Cox und Hastings modifizierte)-pseudo-Voigt-Funktion gewählt. Gitterparameter, Peakprofilparameter (U, V, W) und Nullpunkt wurden neben der Skalierung der Phasen zur Verfeinerung freigegeben.

4.4. Ergebnisse und Diskussion

4.4.1. Schichtbildung in Abhängigkeit der Ofenatmosphäre

Ausgehend von den ursprünglichen Auslagerungsparametern in der heißisostatischen Presse (1625°C; 10 min, 200 MPa Ar) [20] wurde der Einfluss der Atmosphärenzusammensetzung auf eine Schichtbildung am Standardmaterial C15 untersucht. Hierzu wurden Versuche unter Vakuum, reinem Ar sowie CO- und stickstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt. Die Schichtbildung wurde in erster Linie anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen der präparierten Querschliffe beurteilt.

Eine Übersicht der durchgeführten Versuche, ihrer spezifischen Auslagerungsparameter und des Ergebnisses ist in Tab. 4.2 gegeben.

Code	Gaszusammensetzung	T_{max}	Dauer	Ergebnis
A0	100 % Ar	1700°C	60 min	Zersetzung, Flüssigphasenbildung
A1	100 % Ar	1625°C	30 min	inkonsistente Schichtbildung
A2	100 % Ar	1600°C	30 min	
A3	100 % Ar	1600°C	60 min	
A4	10 % CO_2, 90 % Ar	1600°C	60 min	1,5 ± 0,2 µm dicke, poröse TiC-Schicht
A5	1 % CO_2, 99 % Ar	1600°C	60 min	1,0 ± 0,2 µm dicke, dichte TiC-Schicht
A6	5 % CO_2, 95 % Ar	1600°C	60 min	Ergebnis liegt zwischen A4 und A5
A7	100 % N_2	1600°C	60 min	Zersetzung der Oberfläche unter Bildung von AlN
A8	1 % CO_2, 9 % Ar, 90 % N_2	1600°C	60 min	
A11	1 % CO_2, 49 % Ar, 50 % N_2	1600°C	60 min	
A14	Vakuum	1600°C	60 min	keine Schichtbildung

Tabelle 4.2.: Auslagerungsparameter in versch. Atmosphären.

In reiner Ar-Atmosphäre kam es bei Temperaturen um 1600°C nicht zu konsistenten Ergebnissen. Bei gleichen Auslagerungsbedingungen wurde in manchen Fällen eine Schichtbildung vorgefunden, in anderen Fällen nicht. Unter der Prämisse, dass zur Ausbildung einer TiC-Schicht CO nötig ist, wird diese Beobachtung darauf zurückgeführt, dass im Fall einer nominell reinen Ar-Atmosphäre der tatsächliche CO-Gehalt während der Auslagerung starken Schwankungen unterliegt. Je nachdem wieviel organische Verunreinigung, welche sich bei steigenden Temperaturen unter CO-Bildung zersetzt, bei der jeweiligen Ofenfahrt miteingebracht wurde, stellt sich ein spezifischer CO-Druck im Ofen ein. Dass bereits geringe Mengen CO genügen, um den CO-Transfermechanismus in Gang zu setzen, wurde auch von Berger et al. [66] berichtet.

Bei 1700°C in Ar kommt es zwar zu einer Schichtbildung, jedoch ist diese von völlig anderer Art als der erwünschten. Auf die bei dieser Temperatur erfolgte Oberflächenmodifikation wird in Kap. 4.4.2 explizit eingegangen.

Unter Vakuum wurde keinerlei Schichtbildung beobachtet.

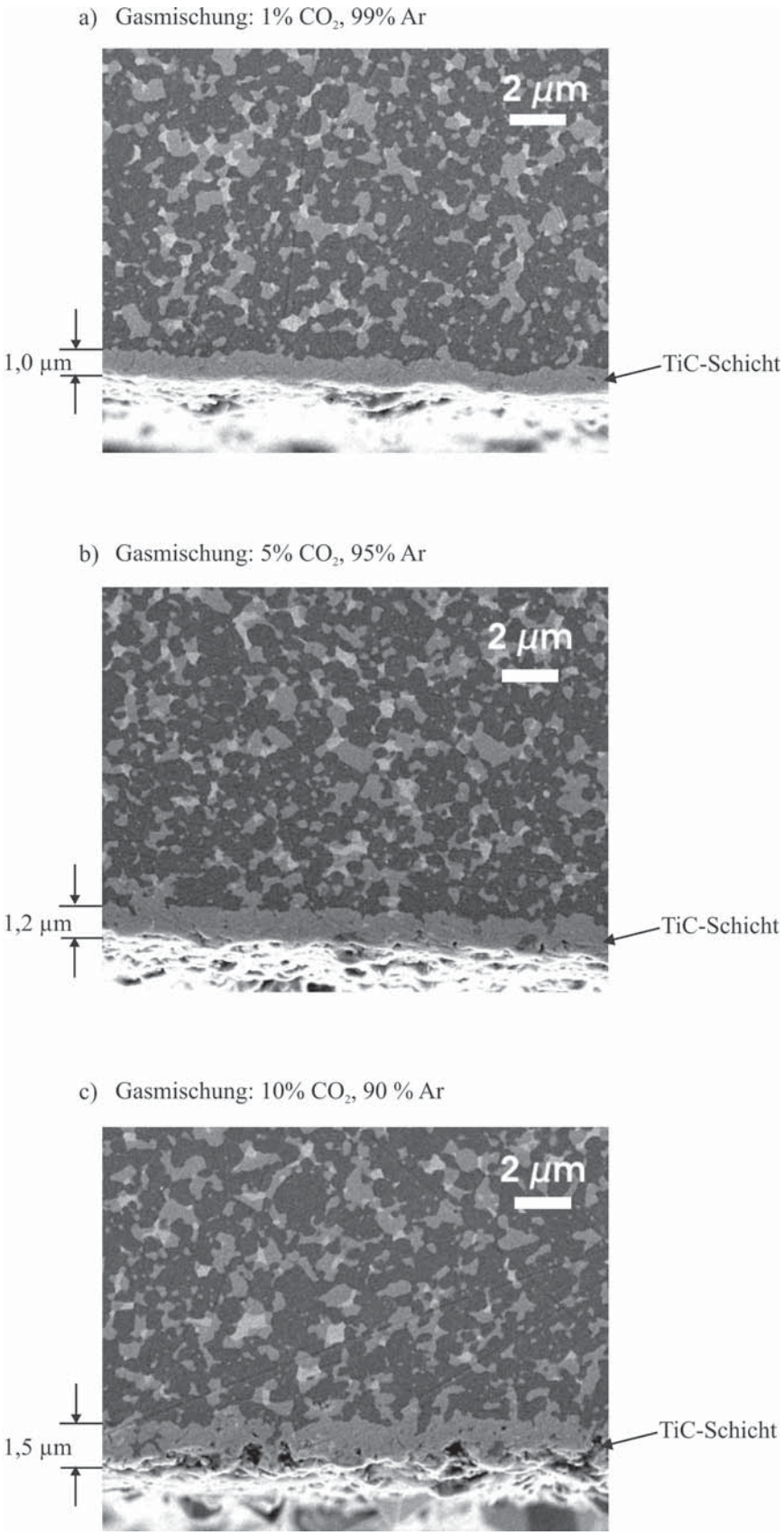


Abbildung 4.8.: Erhaltene TiC-Schichten bei C15 bei Variation des CO_2-Ausgangsgehaltes. Die Auslagerung erfolgte für 1 h bei 1600 °C unter Verwendung der angegebenen Gasmischung.

Eine TiC-Schicht wird durchgängig bei der Verwendung einer CO-haltigen Atmosphäre gebildet. Hier wurde der CO_2-Ausgangsgehalt zwischen 1 und 10 % variiert. Für gleiche Auslagerungstemperatur und -dauer wurde festgestellt, dass sich mit zunehmendem CO_2-Gehalt zwar die Schichtdicke von ca. 1 µm auf 1,5 µm erhöht, dies aber gleichzeitig mit einer zunehmenden Porosität der TiC-Schicht verbunden ist (siehe Abb. 4.8).

In stickstoffhaltiger Atmosphäre kommt es zu Zersetzungsreaktionen, welche in einer porösen Oberfläche resultieren. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 4.9 gegeben. Nach Auslagerung in reinem Stickstoff, wo die stärksten Zersetzungserscheinungen beobachtet wurden, konnte AlN als neu gebildete Phase an der Oberfläche detektiert werden. Bei Verwendung von CO_2 in der Ausgangsgasmischung kommt es zwar zu einer gewissen TiC(N)-Anreicherung an der Oberfläche. Allerdings ist diese immer wieder von porösen Bereichen unterbrochen, wo offensichtlich Zersetzung stattgefunden hat. In diesen Fällen konnte mittels Röntgendiffraktometrie kein AlN nachgewiesen werden.

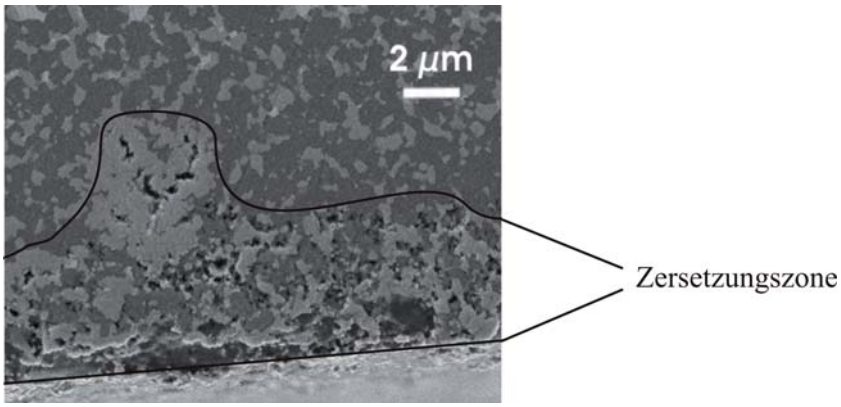


Abbildung 4.9.: Querschliff der Oberfläche von C15 nach einstündiger Auslagerung in 100 % N_2 bei 1600°C. Es ist eine deutliche Zersetzung der Oberfläche zu sehen.

Entscheidend für die Zersetzung ist also die Reaktion des Al_2O_3 mit N_2 zu AlN. Lefort et al. [79] zufolge geschieht die AlN-Bildung durch die Reaktion von N_2 mit Al(g) (Gl. 4.15), wobei Al(g) als Gleichgewichtsdampfphase über reinem Al_2O_3 bereits ab 1400°C auftritt [69].

$$\mathrm{Al(g)} + \mathrm{N_2} \rightarrow 2\ \mathrm{AlN} \tag{4.15}$$

Als idealer Temperaturbereich für die AlN-Synthese wird von Lefort et al. [79] 1550-1600°C angegeben, also exakt der verwendete Temperaturbereich. In kohlenstoffhaltiger

Atmosphäre unterliegt der Gleichgewichtsdruck von Al(g) Gl.4.16.

$$Al_2O_3 + 3\ C \rightarrow 2\ Al(g) + 3\ CO(g) \tag{4.16}$$

Ein erhöhter CO-Partialdruck unterdrückt somit die Bildung von Aluminiumdampf, wodurch auch die Weiterreaktion zu AlN verhindert wird. Entsprechend wurde bei den Versuchen mit CO_2 im Ausgangsgas eine geringere Zersetzung des Al_2O_3 festgestellt. Sie wurde jedoch nicht vollständig unterdrückt. Bei entsprechend hohem CO-Partialdruck müsste es jedoch möglich sein, in-situ-Ti(C, N).Schichten herzustellen, ohne dass es zu einer Zersetzung des Al_2O_3 unter Porenbildung kommt.

Zusammenfassend kann als Zwischenbilanz resümiert werden, dass

- nur in CO-haltigen Atmosphären eine TiC-Schichtbildung erfolgt,
- der Einfluss der CO_2-Ausgangskonzentration auf die Schichtbildung wenig groß ist, solange überhaupt CO_2 im Ausgangsgas enthalten ist,
- es in N_2-haltigen Atmosphären aufgrund einer Reaktion mit Al_2O_3 zu einer Zersetzung der Oberfläche kommt.

4.4.2. Schichtbildung in Abhängigkeit der Temperatur

Bei einer Auslagerung von C15 bei 1700°C unter Ar wurde die in Abb. 4.10 dargestellte Mikrostruktur erhalten. Die Probe weist zwar eine extrem tiefe (bis zu 200 µm) modifizierte Oberfläche auf, dies entspricht aber nicht der gewünschten Oberflächenmodifikation. In dieser insgesamt heller erscheinenden Randzone sind als Hauptphasen Al_2O_3 und ZrO_2 enthalten sowie nur mehr Reste der Ti-haltigen Phase. Der Bulk hingegen weist eine starke Porosität auf, zudem ist eine Verarmung an ZrO_2 erkennbar. Weiterhin hat eine Kornvergröberung sowohl im Bulk, deutlicher noch in der Randzone, stattgefunden. Dies legt die Bildung einer Flüssigphase nahe, welche die für diese extremen Veränderungen nötigen Diffusionsgeschwindigkeiten und -wege ermöglicht. Im Al_2O_3-ZrO_2-System findet sich ein ebensolches Eutektikum, welches die vorgefunden Phänomene erklären kann. Gemäß Cevales [80] liegt das Eutektikum im Al_2O_3-ZrO_2-System bei 1710 ± 10°C. D.h. während der angewandten Auslagerungstemperatur von 1700°C bildet sich eine flüssige Phase. Diese diffundiert entweder selbst in Richtung Oberfläche und kristallisiert dort beim Abkühlen wieder als Al_2O_3 und ZrO_2, oder die

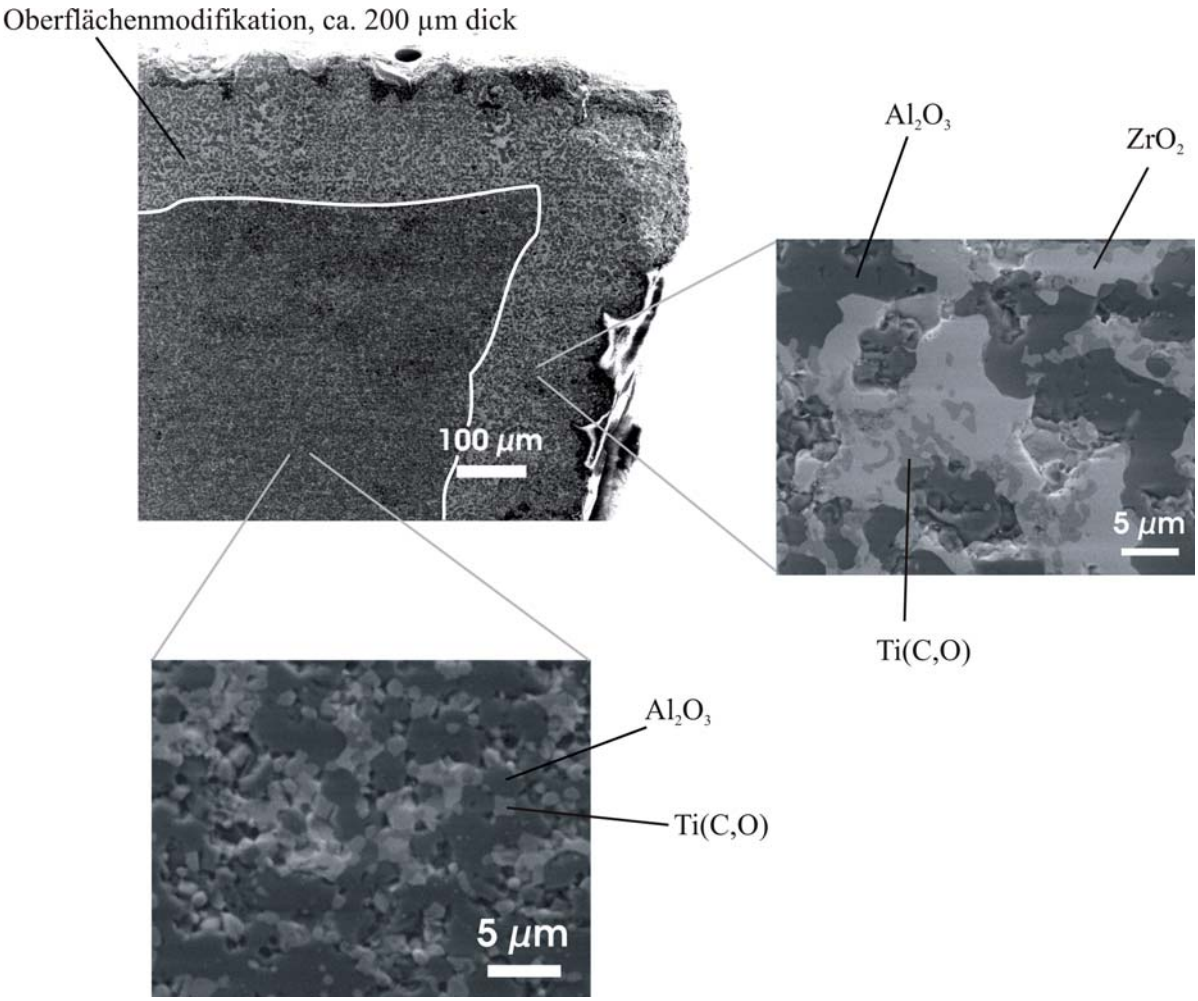


Abbildung 4.10.: Mikrostruktur von C15 nach Auslagerung bei 1700 °C. Es hat sich eine ca. 200 µm dicke Schicht ausgebildet, die vor allem aus Al_2O_3 und ZrO_2 besteht. Der poröse Bulk ist verarmt an ZrO_2.

Flüssigphase fungiert zumindest als Transportmedium von vor allem ZrO_2 hin zur Oberfläche. Da die vorgefundenen Mikrostrukturänderungen für unsere Anwendung nicht erwünscht sind, ergibt sich somit als neue Obergrenze für die Auslagerungstemperatur etwa 1650°C.

Entsprechend wurde der Einfluss der Temperatur auf die Schichtbildung systematisch in einem Temperaturintervall von 1400°C bis 1650°C für zwei Atmosphären mit maximal und minimal einstellbaren CO_2-Gehalt beleuchtet.

In 1 % CO_2/99 % Ar-Atmosphäre wurde bei einer Temperatur von 1400 °C noch keinerlei Modifikation der Oberfläche beobachtet. Erst ab 1500 °C wurde eine erste Schichtbildung

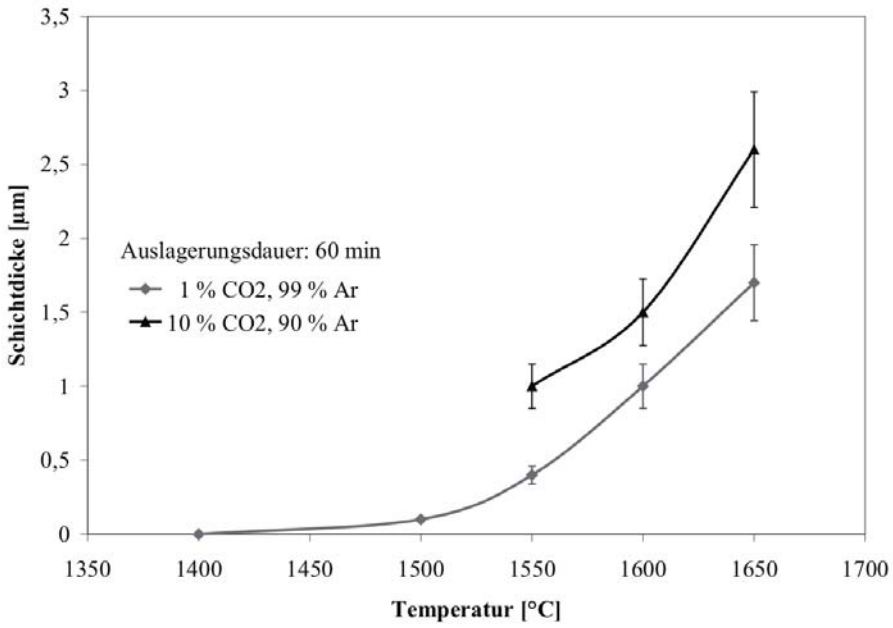


Abbildung 4.11.: Erhaltene Schichtdicken auf C15-Proben in Abhängigkeit der Ofentemperatur bei konstanter Auslagerungsdauer.

registriert. Die Dicke der Schicht nimmt in der Folge kontinuierlich mit der Temperatur zu, wie aus Abb. 4.11 zu ersehen ist. Bei 1650°C wird eine maximale Schichtdicke von etwa 1,7 µm erreicht, allerdings ist hier die TiC-Schicht verstärkt von Al_2O_3-Körnern durchbrochen. Bei 1600°C hingegen wird zwar nur eine Dicke von 1 µm erhalten, diese ist dafür deutlich homogener.

Im Vergleich zu einer Auslagerung bei 1 % CO_2 werden bei 10 % CO_2 höhere Schichtdicken erreicht (siehe Abb. 4.11), wobei die hier erzielten Schichten auch eine höhere Porosität aufweisen (vgl. Abb. 4.8). Bei 1650°C wird unter 10 % CO_2 zwar eine extrem hohe Schichtdicke von 2,6 µm erhalten, jedoch wiesen diese Proben auch Risse im oberflächennahen Bereich auf.

In keinem Fall wurde eine Kornvergröberung des Bulkmaterials durch die Auslagerung festgestellt.

Im Sinne eines robusten Prozesses und in Anbetracht der Ergebnisse wurde daher eine Auslagerungstemperatur von 1600°C als optimal eingestuft und diese als Referenztemperatur für weiterführende Versuche gewählt.

4.4.3. Schichtbildung in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer

Bei einer Auftragung der Schichtdicke in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer (siehe Abb. 4.12) ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der Temperatur. Die Schichtdicke nimmt mit der Zeit zu, wobei mit zunehmender Dauer eine gewisse Sättigung zu erkennen ist. Die Auslagerung bei 10 % CO_2 ergibt wiederum höhere Schichtdicken als bei 1 % CO_2. Für eine endgültige Beurteilung muss man sich aber auch hier wieder die Mikrostruktur der Proben genauer ansehen. So weisen die Proben nach zweistündiger Auslagerung zwar dickere Schichten auf, dies ist aber auch immer mit einer Zunahme an Porosität und eingeschlossener Al_2O_3-Körnern verbunden, wie dies auch im Beispiel Abb. 4.13 dargestellt ist. Die homogenste Struktur weist die TiC-Schicht auf, die nach Auslagerung in 1% CO_2 bei 1600°C für eine Stunde erhalten wurde.

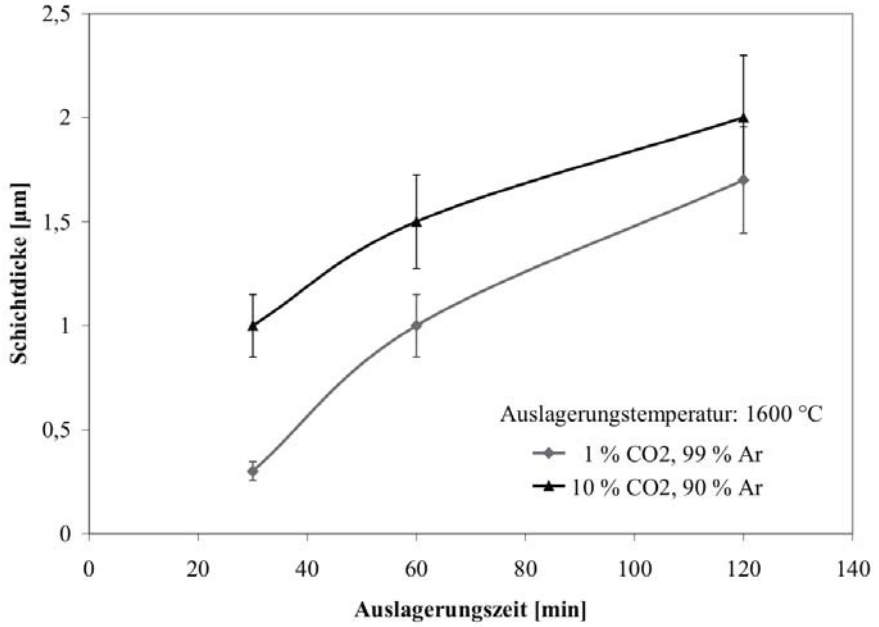
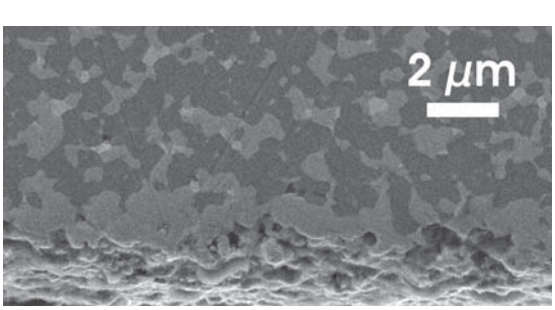


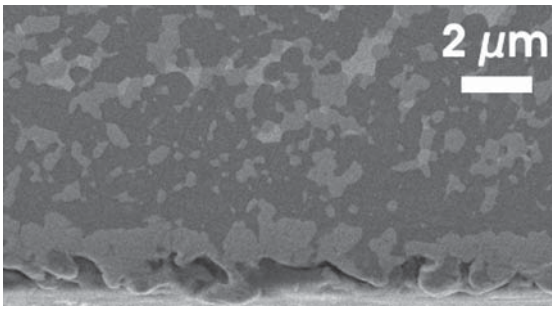
Abbildung 4.12.: Erhaltene Schichtdicken auf C15-Proben in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer bei konstanter Auslagerungstemperatur.

4.4.4. Einfluss der Bulk-Zusammensetzung

Es wurden Auslagerungsversuche unter 1, 5 und 10 % CO_2 durchgeführt an den beiden nicht-reaktiv hergestellten Keramiken K1 und K2, einer industriellen Al_2O_3-TiC-



(a) 10 % CO_2

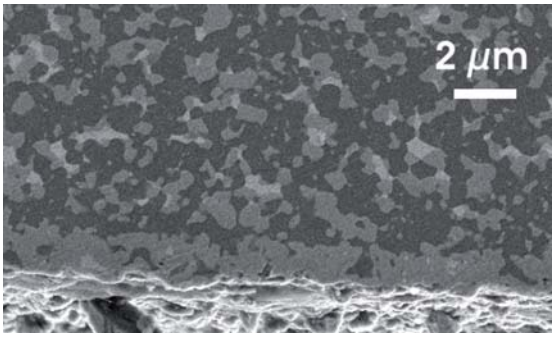


(b) 1 % CO_2

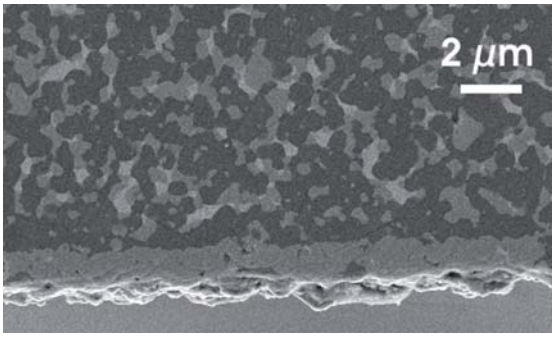
Abbildung 4.13.: Oberflächenmodifikation auf C15 nach zweistündiger Auslagerung bei 1600°C.

Keramik ohne Sauerstoffanteil in der TiC-Phase sowie einer reaktiv hergestellten Mischkeramik (C16) mit Stickstoffzusatz in der Titanphase.

Das mit dem Additiv TiO_2 gesinterte Material K2 wies ebenso wie K1, wo stattdessen TiO zugegeben wurde, nur die Phasen Al_2O_3, Ti(C, O), ZrO_2 und ZrC auf. Bei der industriellen Keramik handelte es sich um den Mischkeramikschneidstoff HTM 64 von Kennametal, Fürth mit einer Zusammensetzung von etwa 62 Gew.-% Al_2O_3, 35 Gew.-% Ti(C, N) und 3 Gew.-% ZrO_2. Das Material C16 wurde reaktiv hergestellt unter Vewendung der gleichen Ausgangszusammensetzung wie bei C15 mit dem einzigen Unterschied, dass ein Teil des TiC durch TiN ersetzt wurde. Daher ist bei diesem Material davon auszugehen, dass es sich bei der gebildeten Titanphase um ein Ti(C, O, N) handelt.

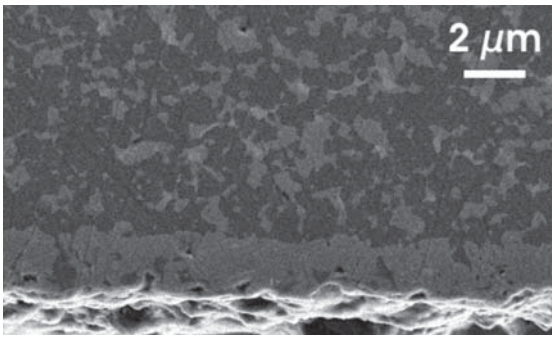


(a) Material K1

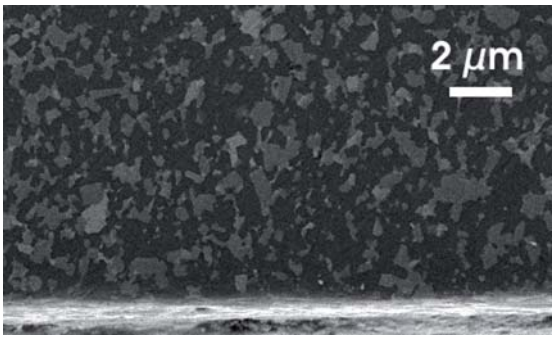


(b) Material K2

Abbildung 4.14.: Querschliff der Oberfläche nach einstündiger Auslagerung bei 1600 °C in 5 % CO_2. Bei beiden konventionell hergestellten Keramiken K1 und K2 mit Sauerstoff in der TiC-Phase bildet sich bei der Auslagerung eine TiC-Schicht an der Oberfläche.



(a) Mischkeramik mit Ti(C, O, N)-Phase



(b) Mischkeramik mit sauerstofffreier TiC-Phase

Abbildung 4.15.: Querschliff der Oberfläche nach einstündiger Auslagerung bei 1600 °C in 1 % CO_2. Auch bei dem reaktiv hergestellten Material C16 mit zusätzlich Stickstoff in der Ti(C, O)-Phase ist eine Schichtentwicklung zu beobachten (a), nicht jedoch beim sauerstofffreien Material (HTM 64) (b).

Es zeigte sich, dass es bei allen Keramiken mit einer sauerstoffhaltigen Titancarbidphase zu einer zum Standardmaterial C15 vergleichbaren Schichtbildung kommt, nicht jedoch beim sauerstofffreien Material (siehe Abb. 4.14 und Abb. 4.15). Dabei ist es unerheblich, ob das Material konventionell oder über eine Reaktionssynthese hergestellt wurde. Entsprechend kann gefolgert werden, dass Sauerstoff in der Ti(C, O)-Phase enthalten sein muss, damit eine Schichtbildung erfolgt. Dies ist auch im Einklang mit dem eingangs postulierten Reaktionsmechanismus.

Der Zusatz von TiN zur Ausgangszusammensetzung behindert nicht die Schichtbildung (siehe Abb. 4.15 a). Somit können auch auf Ti(C, O, N)-Keramiken entsprechende Schichten erzeugt werden.

4.4.5. Elementmapping Übergang Gefüge-Schicht

Die Änderung der elementaren Zusammensetzung vom Bulk hin zur Schicht durch die Auslagerung wurde beispielhaft an einer Probe C15-A5 mittels EDX Mapping charakterisiert (siehe Abb. 4.16). Es ist deutlich erkennbar, dass sich in der Schicht Titan angereichert hat, während weder Sauerstoff noch Aluminium in der Schicht detektiert werden. Jedoch kommt es zu einer Anreicherung von Al_2O_3 direkt unterhalb der TiC-Schicht, wie dies auch in vielen REM-Aufnahmen zu sehen ist (siehe z. B. auch Abb. 4.13 b). Auch Zirkon wird in der Schicht nur minimal detektiert. Bezüglich Kohlenstoff

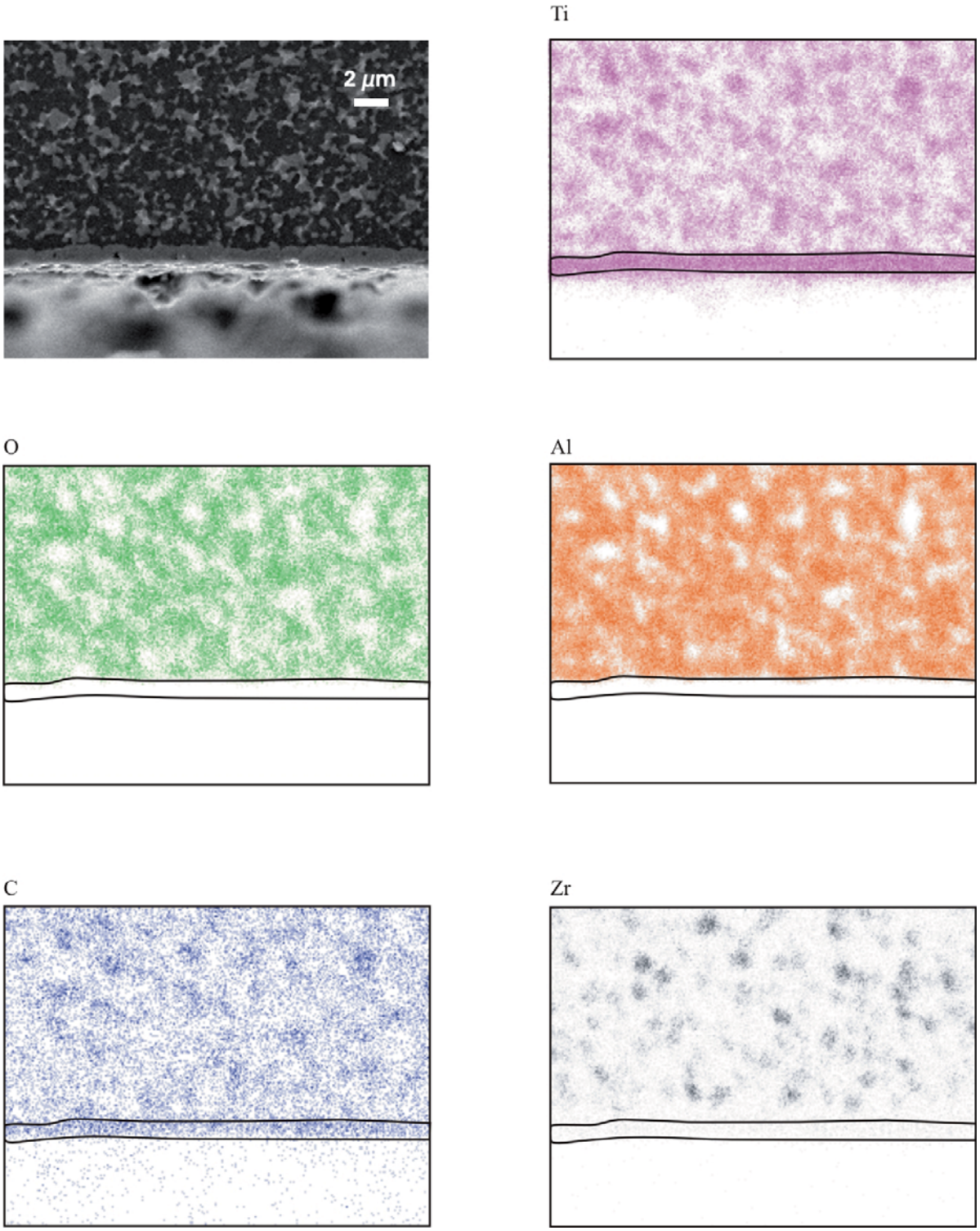


Abbildung 4.16.: Elementmapping einer C15-Probe im Querschnitt nach einstündiger Auslagerung bei 1600°C in 1% CO_2. Die Mapping-Bilder der einzelnen Elemente Ti (pink), O (grün), Al (orange), C (blau) und Zr (schwarz) zeigen jeweils die Verteilung dieses Elements im Material an. Je höher die Farbpunktdichte an einem Ort, umso höher ist dort die Konzentration des jeweiligen Elements.

kann eine Anhäufung im Schichtbereich nur erahnt werden, allerdings befindet sich Kohlenstoff am Detektionslimit des EDX und kann daher systembedingt nur sehr ungenau und unzureichend detektiert werden.

Aufgrund des Elementmappings ist jedoch klar, dass in der gebildeten Schicht weder Al noch Sauerstoff enthalten ist. Die Schicht besteht im wesentlichen aus Ti und C.

4.4.6. Röntgenographische Analyse mittels Rietveld

Wie aus den aufgenommenen Röntgendiffraktogrammen hervorgeht (siehe Abb. 4.17 a und b) zeigt die Auslagerung keinen Effekt auf den Bulk der Keramik. Die Röntgendiffraktogramme der Oberfläche der ausgelagerten Keramik zeigen hinsichtlich des Al_2O_3-Peaks ebenfalls keine Veränderung (vergleiche Abb. 4.17 a und c). Bezüglich der ZrO_2-Phase ist eine minimale Abnahme der Intensität zu verzeichnen. Die Peaks der Ti(C, O)-Phase weisen zum Teil eine Aufspaltung und/oder eine Verbreiterung auf (wie auch in Abb. 4.17 c zu sehen). Dies deutet auf eine Veränderung der Zusammensetzung der Ti(C, O)-Phase im oberflächennahen Bereich hin. Allerdings wurde bei systematischen Untersuchungen kein einheitliches Verhalten bezüglich Art der Änderung/Verschiebung der Ti(C, O)-Peaks festgestellt. Auch eine Rietveld-Verfeinerung der Diffraktogramme brachte keinen direkten Zusammenhang zwischen Auslagerungsparameter und Gitterkonstante der Schicht-Phase zu Tage. So konnte keine signifikante Änderung des Gitterparameters im Rahmen der Messgenauigkeit festgestellt werden (siehe Abb. 4.18).

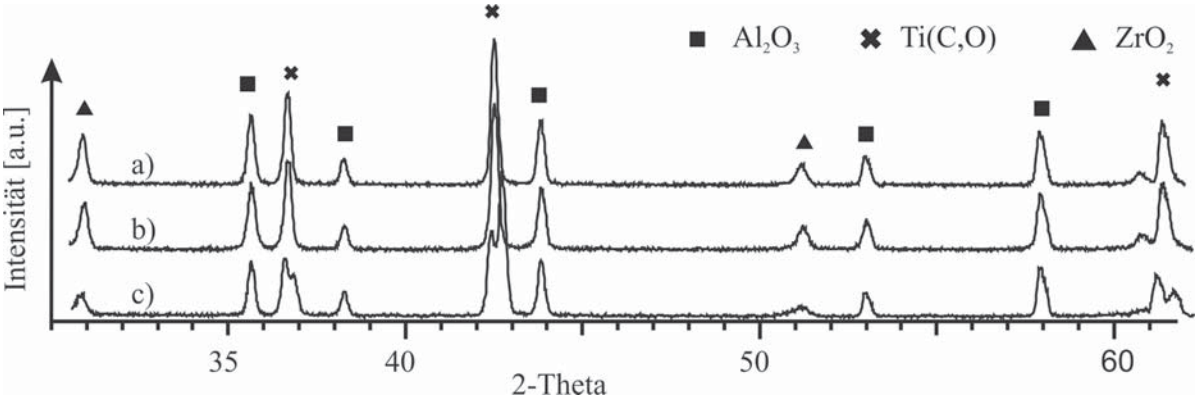


Abbildung 4.17.: Röntgendiffraktogramme von a. gesinterter Keramik C15, b. Bulk der A5 nachbehandelten Keramik und c. Oberfläche der A5 nachbehandelten Keramik.

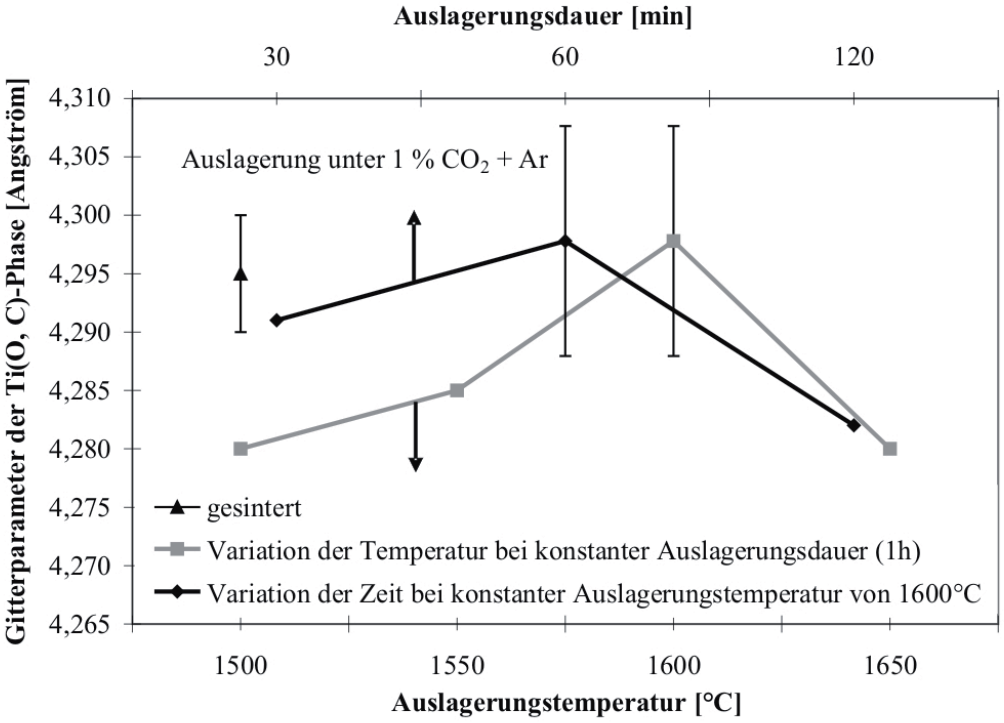


Abbildung 4.18.: Gitterparameter der Ti(C, O)-Phase an der Oberfläche in Abhängigkeit der Auslagerungsparameter. Die zugrunde liegenden Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Einfallswinkel von 2° aufgenommen und mittels Rietveld-Verfeinerung ausgewertet.

Die Phasenzusammensetzung im oberflächennahen Bereich wurde für verschiedene Auslagerungsversuche ebenfalls mittels Rietveld-Auswertung von Röntgendiffraktogrammen mit 2° Einfallswinkel quantifiziert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.19 im Vergleich zur gesinterten Keramik aufgetragen. Der Fehler wurde durch Mittelwertsbildung aus Wiederholungsmessungen exemplarisch für einen Parametersatz bestimmt. Für die weiteren Parametersätze ist von einem ähnlich großen Fehler auszugehen. Im Vergleich zum gesinterten Material ist ersichtlich, dass es durch die Auslagerung zu einer Erhöhung des Ti(C, O)-Anteils und zu einer Verringerung des Al_2O_3-Anteils in der Oberfläche kommt. Besonders deutlich ist dies im Falle einer Auslagerung bei 10 % CO_2 ausgeprägt. Bezüglich des ZrO_2-Anteils ist bei der Auslagerung bei 1 % CO_2 eine Abnahme festzustellen, während er unter 10 % CO_2 leicht zunimmt. Die Variation der Auslagerungsdauer führt zu keinem signifikanten Effekt bezügl. der analysierten Zusammensetzung. Leider ist auch keine Korrelation zwischen ermittelter Schichtdicke (anhand der REM-Aufnahmen) und Phasenzusammensetzung zu erkennen. Ein ähnliches Bild ergab sich bei der Analyse

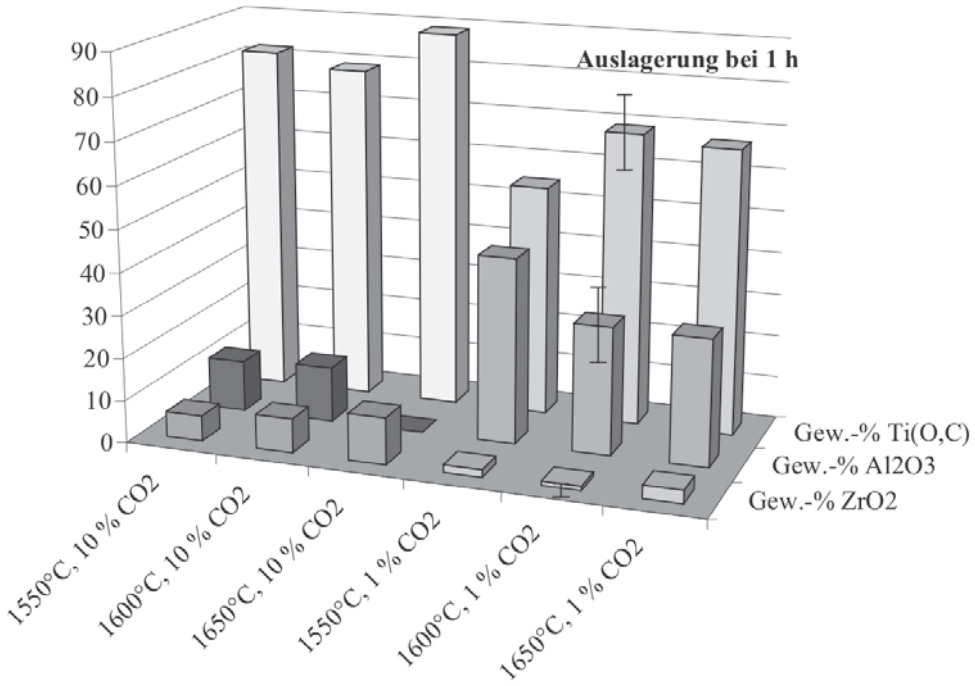


Abbildung 4.19.: Phasenzusammensetzung an der Oberfläche ausgelagerter Keramik C15 in Abhängigkeit der Auslagerungsparameter. Die zugrunde liegenden Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Einfallswinkel von 2° aufgenommen und mittels Rietveld-Verfeinerung quantitativ ausgewertet.

der Phasenzusammensetzungen in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur. Da auch hier die Zusammensetzung nicht mit der Schichtdicke korreliert werden konnte, wurde auf eine Darstellung verzichtet.

Insgesamt bleibt festzustellen, dass es nicht gelungen ist, anhand röntgenographischer Messungen eine Aussage bezüglich Art und Dicke der TiC-Schicht zu machen.

4.5. Zusammenfassung

Auf Grundlage der eingangs formulierten Hypothese ist es gelungen, in-situ-TiC-Schichten auf Mischkeramiken zu erzeugen. Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass hierzu das Ausgangsmaterial Sauerstoff in der TiC-Phase aufweisen muss. Es ist jedoch dabei irrelevant, ob das Material durch eine Reaktivsynthese oder konventionell hergestellt

wurde. Weiterhin ist CO in der Atmosphäre zwingend notwendig. Die Erzeugung von TiCN-Schichten durch eine stickstoffhaltige Atmosphäre ist aufgrund von Zersetzungsreaktionen zwischen Al_2O_3 und N_2 nicht möglich. Allerdings können TiCN-Schichten erzielt werden, wenn Ti(C, O, N)-haltige Mischkeramiken verwendet werden.

Als Prozessfenster konnte ein Temperaturintervall von 1550 bis 1650 °C etabliert werden, bei Auslagerungszeiten von 30 bis 120 min und CO_2-Ausgangsgehalten zwischen 1 und 10 %. Als ideale Prozessparameter werden eine Zeit von 1 h bei einer Temperatur von 1600°C und 1 % CO_2 /99 % Ar als Ausgangsgas angesehen. Hierbei wird eine ca. 1 µm dicke, dichte TiC-Schicht erzeugt. Mit steigender Temperatur und/oder Auslagerungsdauer kann zwar eine größere Schichtdicke erreicht werden (bis zu 2,5 µm), aber dies war leider immer mit zunehmenden Inhomogenitäten, Poren- oder Rissbildung verbunden.

Aus der mikrostrukturellen Charakterisierung der TiC-Schicht folgt, dass sie keinen Sauerstoff enthält. Der Gitterparameter liegt bei 0,4295 $\pm$ 0,001 nm. Da reines TiC einen Gitterparameter von etwa 0,433 nm besitzt, ist zu schließen, dass es sich bei der Schichtphase um ein substöchiometrisches TiC_x handelt. Dies wird auch durch die relativ geringe Härte dieser Phase, auf die im weiteren in Kap. 6 eingangen wird, bestärkt. Unter der Annahme, dass der Gitterparameter nicht durch Spannungen in der Schicht und/oder eindiffundierte Fremdelemente (wie z. B. Zr) deutlich beeinflusst wird, ist davon auszugehen, dass die Zusammensetzung der Schicht in etwa $TiC_{0,5}$ beträgt.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse wurde eine Modellvorstellung, wie es zur Ausbildung der beobachteten TiC-Schichten kommt, entwickelt. Diese ist im anschließenden Kapitel erläutert.

4.6. Reaktionsmodell

Der Ablauf der in-situ-Schichtbildung ist schematisch in Abb. 4.20 dargestellt. In CO-haltiger Atmosphäre kommt es an der Oberfläche des Materials zur Reduktion der Ti(C, O)-Körner gemäß dem von Berger et al. postulierten Mechanismus [66]. Das bedeutet, dass CO an der Oberfläche des Korns disproportioniert und Kohlenstoff in das Ti(C, O)-Gitter eingebaut wird, während Sauerstoff ausgebaut wird und in Form von CO_2 in die Atmosphäre gelangt (vgl. Kap. 4.1.1, S. 29). Das frei gewordene CO_2 reagiert umgehend mit umgebendem Graphit (wie dem Graphitfilz, -tiegel oder -heizelementen) zurück zu CO (siehe Abb. 4.20, I). Diese oberflächliche Reduktion des Ti(C, O)-Korns führt zu

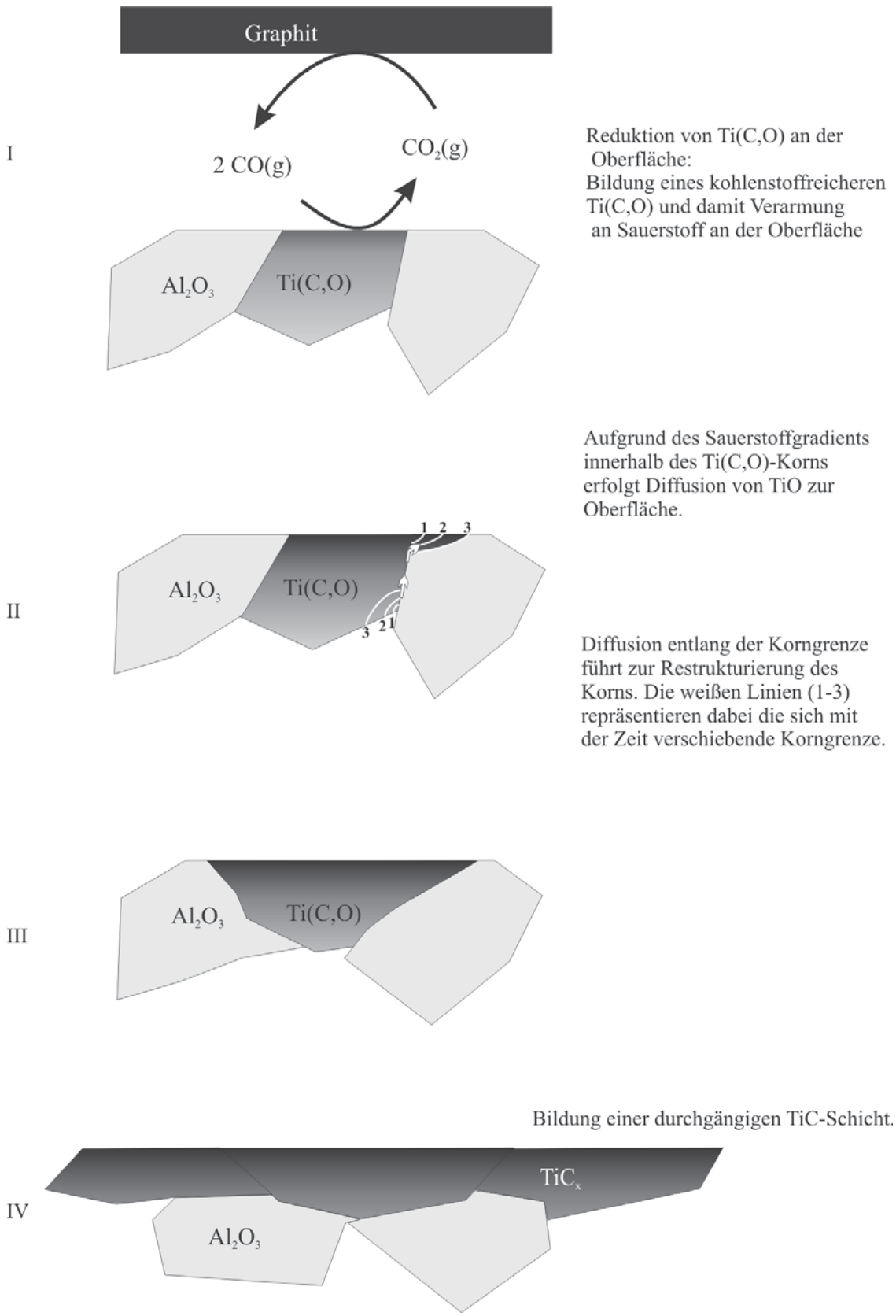


Abbildung 4.20.: Schematisches Modell zur in-situ-Schichtentwicklung.

einem Sauerstoffgradienten innerhalb des Korns, was die Diffusion von O^{2-} zur Oberfläche zur Folge hat. Aus Gründen des Ladungsausgleichs muss auch Titan mitwandern (ambipolare Diffusion). Vereinfacht ausgedrückt diffundiert also TiO zur Oberfläche. Da der Massetransport in erster Linie über die Korngrenzen erfolgt, erreicht das „neue“ Material die Oberfläche an der Grenze zum Nachbarkorn. Dort erfolgt wiederum die bereits beschriebene Reduktion, wodurch der Sauerstoffgradient und die Diffusion aufrecht erhalten werden. Mit fortschreitender Zeit erstreckt sich so das Ti(C, O)-Korn zunehmend entlang der Oberfläche. Dies ist in Abb. 4.20, II dargestellt. Die nummerierten Linien zeigen dabei die Verschiebung der Korngrenze mit der Zeit an. Das ursprüngliche Ti(C, O)-Korn bewegt sich also kontinuierlich hin zur Oberfläche und verändert dabei sukzessive seine Form. Die benachbarten Al_2O_3-Körner werden dabei von der Oberfläche verdrängt und okkupieren stattdessen den durch die Verlagerung des Ti(C, O)-Korns freiwerdenden Raum (Abb. 4.20, III). Die Bewegung der Al_2O_3-Körner unterliegt hierbei den gleichen Mechanismen wie beim Festphasensintern. Wenn es aufgrund der Bewegung der Ti(C, O)-Körner zur Bildung einer konkav geformten Pore kommt, bewirkt der Krümmungsradius der Pore eine Diffusion des Al_2O_3 in Richtung der Pore. Da die Geschwindigkeit des Sauerstoffeinbaus höher ist als der Kohlenstoffeinbau [66], kommt es zudem mit der Zeit zur Bildung eines substöchiometrischen TiC_xO_y (mit $x+y < 1$) und schließlich zu TiC_x mit $x \leq 1$. Dies führt letztendlich zur Bildung einer durchgängigen TiC_x-Schicht an der Oberfläche der Keramik mit einer Al_2O_3-angereicherten Zone direkt darunter (Abb. 4.20, IV).

5. Funktionelle Charakterisierung in-situ-beschichteter Mischkeramik

Für die Anwendung als Schneidstoff ist zunächst und unmittelbar das Verhalten im Zerspanversuch ausschlaggebend. Anhand von Drehversuchen wurde daher die Standzeit der in-situ-beschichteten Keramik im Vergleich zu weiteren Materialien getestet. Die dabei auftretenden Verschleißmechanismen wurden durch REM und EDX analysiert. Ergänzt wird dies durch Modelluntersuchungen zum Deformations- und Schädigungsverhalten mittels Scratchtest, um den Einfluss der TiC-Schicht auf das Verschleißverhalten zu evaluieren. Weiterhin wurden die Oxidationseigenschaften der neu entwickelten Keramik untersucht, da aufgrund der oberflächlich erzeugten TiC-Schicht eine erhöhte Oxidationsneigung der Wendeschneidplatte in der Anwendung möglich ist.

5.1. Schneidverhalten

Die Gebrauchs- und Verschleißeigenschaften im Drehversuch von in-situ-beschichteter Mischkeramik im Vergleich zu unbeschichteter Keramik sind im folgenden Kapitel beschrieben. Die geschilderten Untersuchungen wurden im Rahmen des DFG-Projektes „Werkstofftechnologische Untersuchungen zum Funktionsverhalten neuartiger Mischkeramik-Schneidstoffe bei hohen Temperaturen“ in Zusammenarbeit mit dem Institut für Produktionsmanagement und -technik, TUHH, durchgeführt und gemeinsam publiziert [81].

5.1.1. Eingriffsverhältnisse beim Drehen

Der Schneidkeil eines spanenden Werkzeugs wird aus Span-, Haupt- und Nebenfreiflächen gebildet (siehe Abb. 5.1). Die Spanfläche ist die Fläche, auf der der Span abläuft, die Freiflächen sind der am Werkstück entstehenden Schnittfläche sowie der gefertigten Fläche zugekehrt. Die Schnittlinien der Span- und Freiflächen bilden die Schneide des Werkzeugs, wobei zwischen Haupt- und Nebenschneide unterschieden wird. Hauptschneiden weisen bei Betrachtung in der Arbeitsebene in Vorschubrichtung, Nebenschneiden nicht. Als Schneidenecke wird diejenige Ecke des Werkzeugs bezeichnet, an der Haupt- und Nebenschneiden mit der Spanfläche zusammentreffen. Sie ist vielfach mit einer Eckenrundung oder Eckenfase versehen [44].

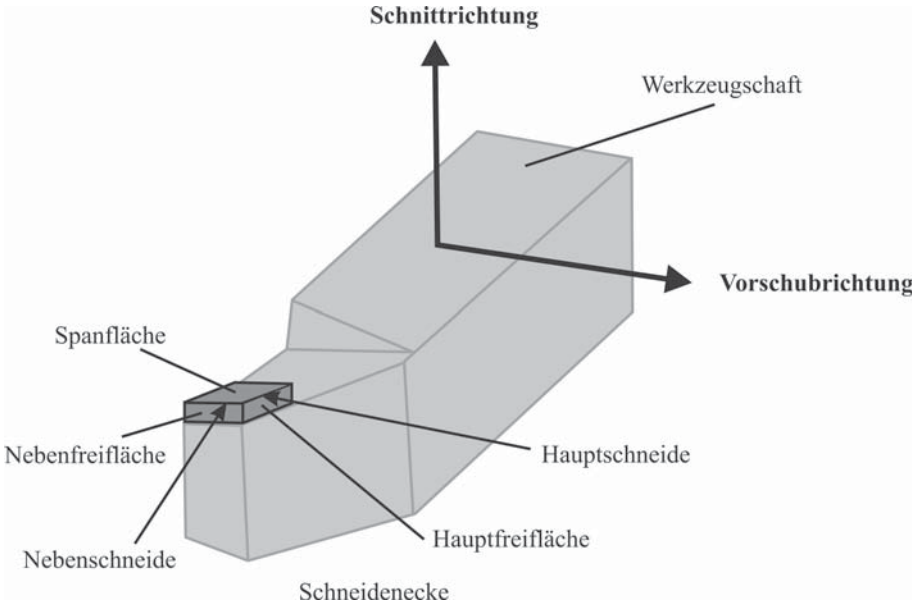
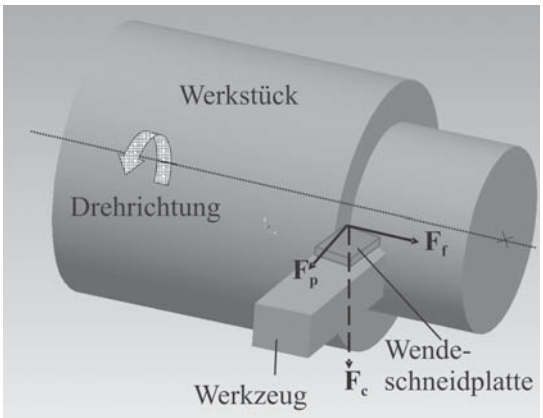


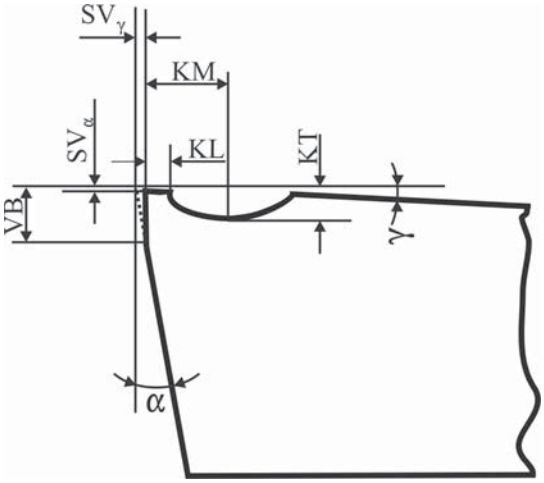
Abbildung 5.1.: Geometrie des Schneidkeils beim Drehen (nach DIN 6581). Die Wendeschneidplatte ist dunkel eingezeichnet.

Die beim Drehvorgang herrschenden Eingriffsverhältnisse sind in Abb. 5.2 a dargestellt. Die Zerspankraft ist die bei einem Zerspanvorgang von einem Schneidkeil auf das Werkstück wirkende Gesamtkraft. Sie muss aufgebracht werden, um zum einen die Reibwiderstände zwischen Werkstück und Werkzeug und zum anderen den Scherwiderstand des Werkstückstoffes zu überwinden [44].

Die Zerspankraft F wird im Allgemeinen in die drei Komponenten Schnittkraft F_c, Passivkraft F_p und Vorschubkraft F_f zerlegt (siehe Abb. 5.2 a) [42]. Die Komponenten der Zerspankraft sowie die thermische Belastung beeinflussen das Verschleißverhalten der



(a) Zerlegung der Zerspankraft in Schnittkraft F_c, Passivkraft F_p und Vorschubkraft F_f



(b) Verschleißkenngrößen: Spanwinkel γ, Freiwinkel α, Schneidenversatz SV_α in Richtung der Freifläche, Schneidenversatz SV_γ in Richtung der Spanfläche, Verschleißmarkenbreite VB an der Freifläche, Kolkmittenabstand KM, Kolktiefe KT, Kolklippenbreite KL

Abbildung 5.2.: Eingriffsverhältnisse und Verschleißgrößen beim Drehen.

Werkzeugschneiden und sind verantwortlich für die Maßhaltigkeit des zu bearbeitenden Werkstücks. Um den Verschleiß zu minimieren, zählen hohe Temperaturwechselbeständigkeit, Härte und Bruchzähigkeit zu den wichtigsten Eigenschaftsanforderungen an den Schneidstoff [82].

Als Standkriterium sind insbesondere der Freiflächenverschleiß (bestimmt die Maßhaltigkeit) und der Kolkverschleiß (führt zu katastrophalem Versagen der Schneide) von Bedeutung [44]. Die entsprechenden meßbaren Verschleißgrößen am Schneidteil eines Drehmeißels sind in Abb. 5.2 b dargestellt. In unseren Untersuchungen wurde die Verschleißmarkenbreite an der Freifläche, VB, als Verschleißkriterium herangezogen.

5.1.2. Experimentelles

In Außenlängsrund-Drehversuchen an einer CNC-Drehmaschine (Gildemeister Max Müller MD5S, Gildemeister GmbH, Bielefeld) wurde das Zerspanverhalten bei der Hartbearbeitung ohne den Einsatz von Kühlschmiermitteln bestimmt. Neben dem Standardmaterial C15 wurden zwei in-situ-beschichtete Varianten, C15-A4 und C15-A5 (Auslagerungsparameter siehe Tab. 4.2, Seite 43), sowie zwei Schneidkeramiken der Firma

CeramTec, das käufliche Material SH2G und die sich in der Entwicklung befindliche Zusammensetzung W3045, getestet (siehe Tab. 5.1). Bei beiden Materialien handelt es sich um eine Al_2O_3-Ti(C, N)-Mischkeramik.

C15	62 Gew.-% Al_2O_3, 32 Gew.-% Ti(C, O), 6 Gew.-% ZrO_2/ZrC
C15-A4	C15 ausgelagert 1h bei 1600°C, 10 % CO_2
C15-A5	C15 ausgelagert 1h bei 1600°C, 1 % CO_2
CeramTec SH2G	67 Gew.-% Al_2O_3, 31 Gew.-% Ti(C, N), 2 Gew.-% ZrO_2
CeramTec W3045	68 Gew.-% Al_2O_3, 31 Gew.-% Ti(C, N), 1 Gew.-% ZrO_2

Tabelle 5.1.: Übersicht über die getesteten Mischkeramiken.

Wendeschneidplattengeometrie	SNGN 120708 T01020
Werkstückstoff	100Cr6 gehärtet; Härte HRC 60
Schnitttiefe a_p	0,25 mm
Vorschub f	0,14 mm
Schnittgeschwindigkeit	130 m/min

Tabelle 5.2.: Versuchsparameter beim Hartdrehen.

Je Schneidplatte wurden drei Ecken getestet. Die verwendeten Versuchsparameter sind in Tab. 5.2 angegeben. Die Drehversuche wurden so lange durchgeführt bis eine Verschleißmarkenbreite von 190 µm erreicht wurde oder es vorzeitig zum Bruch der Schneidkante kam. Die Passivkraft, welche während des Zerspanens auf die Wendeschneidplatte wirkt, wurde durch ein Dynamometer (Kistler GmbH, Winterthur, Schweiz), das in den Werkzeugkopf integriert war, aufgenommen. Die Verschleißmarkenbreite (VB) wurde in gleichmäßigen Intervallen lichtmikroskopisch (Olympus, Hamburg, Deutschland) mit einer Genauigkeit von 5 µm bestimmt. Die Schnittlänge l_c wurde dabei jeweils nach Gl. 5.1 berechnet und aufsummiert.

$$l_c = \frac{d_a \cdot \pi \cdot l_f}{f} \tag{5.1}$$

mit

$\mathbf{d_a}$ aktueller Werkstückdurchmesser,

$\mathbf{l_f}$ zurückgelegter Vorschubweg.

Die Mikrostruktur verschlissener Werkzeugoberflächen wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (Leo 1530 Gemini, Carl Zeiss SMT AG, Oberkochen, Deutschland) und EDX (Inca, Oxford Instruments, Abingdon, UK) zur Elementaranalyse charakterisiert.

5.1.3. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 5.3 ist die Verschleißmarkenbreite in Abhängigkeit der Schnittlänge l_c für vier der untersuchten Materialien aufgetragen.

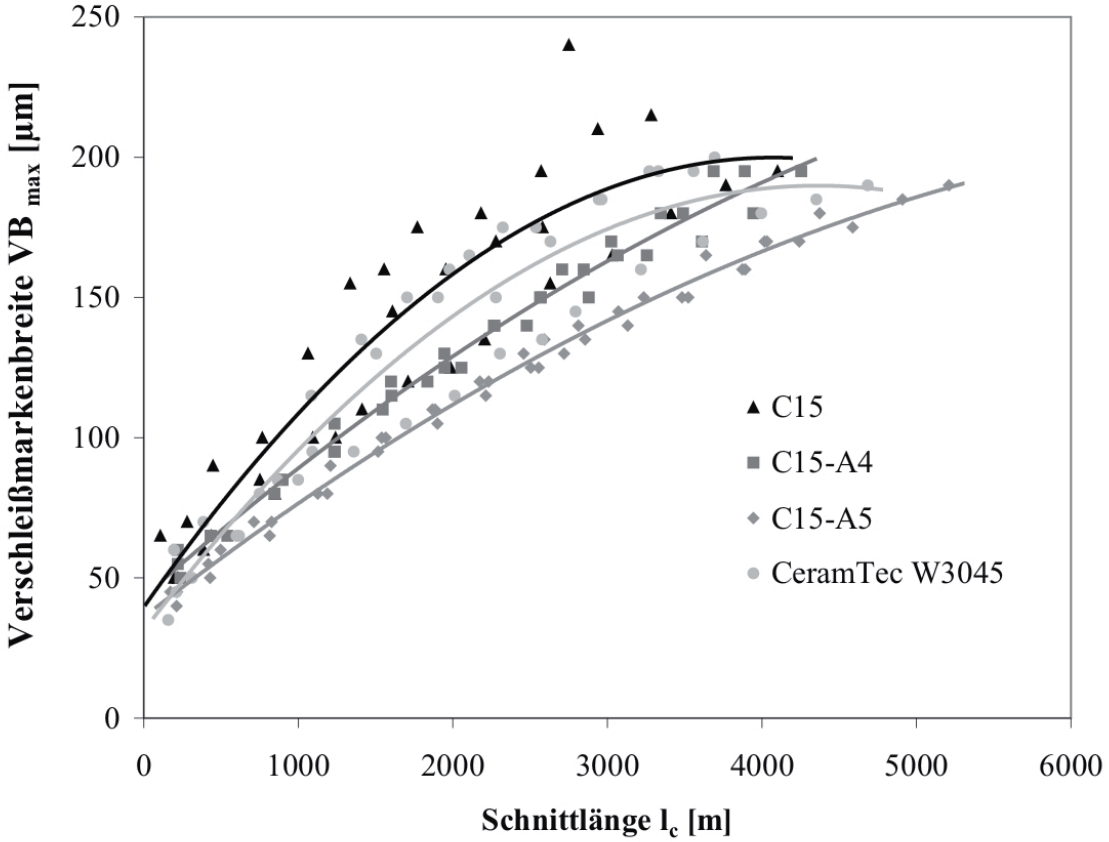
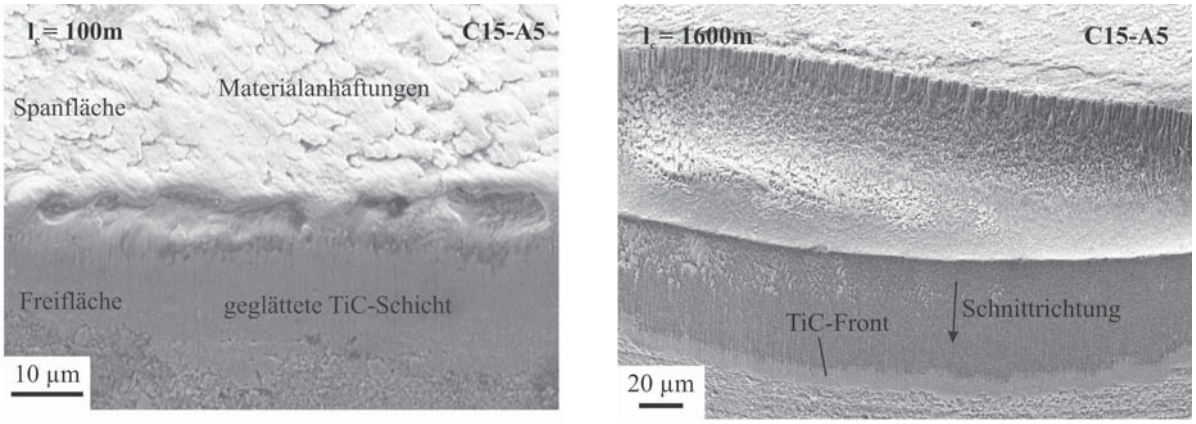


Abbildung 5.3.: Zerspaneigenschaften der im Drehversuch getesteten Schneidkeramiken.

Das Material CeramTec SH2G versagte bei den verwendeten Testbedingungen jeweils bereits in der Anfangsphase aufgrund von katastrophalem Schneidenbruch und ist daher nicht weiter aufgeführt. Aus der Auftragung geht klar hervor, dass die in-situ-beschichteten Keramiken (C15-A4 und C15-A5) ein verbessertes Schneidverhalten im Vergleich zum nur gesinterten Material aufweisen. So zeigen die beiden Varianten A4

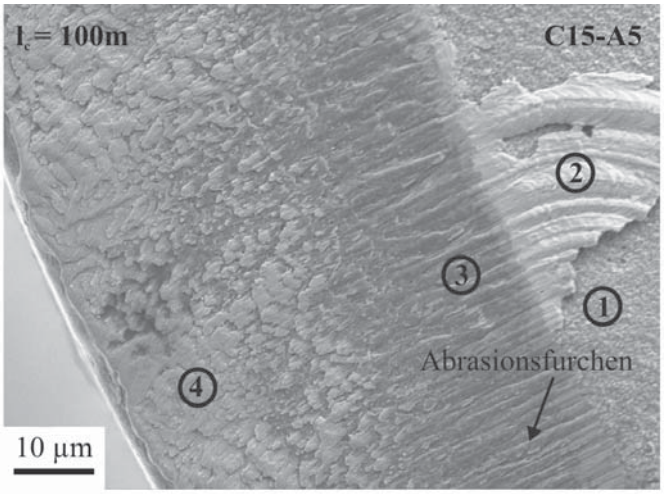
und A5 nicht nur einen geringeren Verschleiß, sondern auch eine deutlich geringere Streuung als das Standard-C15. Auch gegenüber der Keramik CeramTec W3045 schneiden die beiden beschichteten Varianten besser ab. Insgesamt stellt sich hinsichtlich der Verschleißrate folgende Reihenfolge ein: C15-A5 < C15-A4 < CeramTec W3045 < C15, wobei das verschleißfesteste Material, C15-A5, eine 1,4 mal höhere Standzeit aufweist als das schlechteste, C15.



(a) 100 m Schnittweg (b) 1600 m Schnittweg

Abbildung 5.4.: REM-Aufnahmen der Schneidkante von C15-A5 nach unterschiedlichen Schnittlängen. Nach 100 m Schnittweg (a) sind eine geglättete TiC-Schicht zu beobachten sowie Anhaftungen des Werkstückmaterials auf der Spanfläche. Nach 1600 m Schnittweg (b) ist an der Freifläche großflächig Bulkmaterial freigelegt und die Front der TiC-Schicht entsprechend zurückversetzt. Sowohl im Kolk als auch an der Freifläche sind deutliche Abrasionsfurchen sichtbar.

Um die Verbesserung der Standzeit durch die in-situ-Schicht zu verstehen, ist eine Kenntnis der ablaufenden Verschleißmechanismen notwendig. Aus den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass bei der beschichteten Keramik an der Freifläche zunächst eine Glättung der TiC-Schicht erfolgt (siehe Abb. 5.4 a). Dies deutet auf eine plastische Deformation der TiC-Schicht, die während des Zerspanens hohen Druck- und Schubspannungen ausgesetzt ist, hin. Auf der Spanfläche sind nach 100 m Schnittweg in der Nähe der Schneidkante bereits deutliche Anhaftungen von Werkstückmaterial zu sehen (siehe Abb. 5.4 a oder 5.5). Weiterhin sind im entstandenen Kolk bereits deutliche Abrasionsfurchen unter Freilegung des Substratmaterials zu beobachten (Abb. 5.5). EDX-Analysen (Abb. 5.5) zeigen, dass Titan im anhaftenden Werkstückmaterial enthalten ist, es kommt also offenbar zu einer Diffusion von Titan in den ablaufenden Span bzw. zu einer Reaktion zwischen Titan und dem Werkstück.



Element [at. %] → Spot Nr. ↓	C	O	Al	Ti	Zr	Fe
1	34,99	42,86	3,26	18,06	0,83	0
2	34,47	42,02	2,77	11,30	0,46	8,01
3	30,24	50,90	12,20	6,25	0,41	2,69
4	39,35	44,30	2,06	4,39	0,03	9,55

Abbildung 5.5.: REM-Aufnahme der Kolkfläche von C15-A5 nach 100 m Schnittweg und zugehörige EDX-Analyse. (1) ist unberührte Spanfläche, die hellen Phasen (2) und (4) sind anhaftendes Werkstückmaterial und (3) ist exponiertes Bulkmaterial.

Nach 1600 m Schnittweg (siehe Abb. 5.4 b) ist an der Freifläche das Substrat großflächig freigelegt und es sind eindeutig Abrasionsfurchen in Schnittrichtung erkennbar. Das Verschleißbild im Kolk ist ebenfalls durch abrasive Furchen dominiert. Im Vergleich dazu erfolgt beim gesinterten Material aufgrund der fehlenden TiC-Schicht an der Freifläche von Beginn an abrasiver Verschleiß.

Somit ist bei der in-situ-beschichteten Keramik der Verschleiß an der Freifläche zunächst von der plastischen Deformation der TiC-Schicht bestimmt, während es bei dem unbeschichteten C15 sofort zum abrasiven Verschleiß kommt. Dies führt offensichtlich zu der makroskopisch festgestellten verringerten Verschleißrate beim in-situ-beschichteten Material. Durch Elementanalysen an der Spanfläche konnte nachgewiesen werden, dass an der Spanfläche neben Abrasion auch tribochemischer Verschleiß auf-

grund einer Diffusionsreaktion zwischen Titan und dem Werkstückmaterial erfolgt.

5.1.4. Zusammenfassung

Anhand von Drehtests konnte eine Steigerung der Lebensdauer durch die in-situ-Beschichtung um 40 % nachgewiesen werden. Das in-situ-beschichtete Material C15-A5 schnitt am besten ab und liegt auch vor der Mischkeramik W3045 von CeramTec. Als Verschleißursache wurde für die von uns hergestellten Materialien an der Freifläche in erster Linie Abrasion ermittelt, wobei die in-situ-TiC-Schicht offenbar aufgrund plastischer Deformation diese verzögert und so zur Leistungssteigerung führt. An der Spanfläche wurden zudem tribochemische Reaktionen festgestellt.

5.2. Deformationsverhalten im Scratchtest

Abrasiver Verschleiß während des Zerspanens wird verursacht durch Partikel, die in den Schneidstoff gedrückt und gleichzeitig an ihm entlang bewegt werden. Dieser Ablauf kann im Scratchversuch simuliert werden.

Der Scratchtest wurde 1950 von Heavens [83] eingeführt und wird heute üblicherweise benutzt, um die Haftung dünner Schichten (im Allgemeinen PVD- und CVD-Beschichtungen) qualitativ zu beurteilen. Ein Diamantindenter (meist mit Rockwell-Profil) wird unter zunehmender Last über die Oberfläche geführt, bis es zum Versagen der Schicht (aufgrund von Delamination oder Mikrobruch) kommt. Die dafür nötige, sogenannte kritische Last L_c wird mikroskopisch oder anhand der simultan aufgenommenen Schallemission bestimmt [84].

Im Gegensatz zur Anwendung des Scratchtests sind die dabei ablaufenden mechanischen Zusammenhänge und daraus resultierenden Spannungszustände äußerst komplex. Laugier [85] beschrieb die auftretenden Belastungszustände, basierend auf Überlegungen von Hamilton und Godman [86], durch eine Verknüpfung der Hertz´schen Kontakttheorie (siehe Kap. 2.7.1) und Reibung. Wenn ein sphärischer Indenter über eine Oberfläche gleitet, kommt es dadurch an der Hinterkante des gleitenden Indenters zu Zugspannung, an der Vorderkante zu Druckspannung. Die Druckspannungen an der Vorderkante resultieren in Scherspannungen τ_{ST}, die als schädigungsauslösend betrachtet werden. Diese betragen nach [85] in Abhängigkeit der Last P und des Reibungskoeffizienten f

$$\tau_{ST} \approx \frac{P}{2\pi a^2}\left(2,5f - 0,4\right). \tag{5.2}$$

5.2.1. Experimentelles

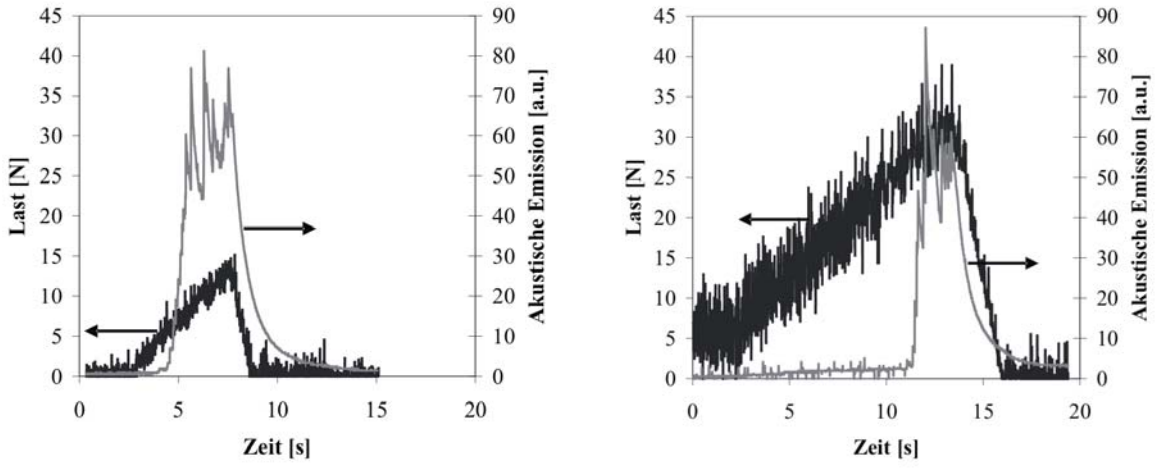
Scratchtests wurden mit einem REVETEST, CSM instruments, Peseux, Schweiz, welches Lasten bis 200 N aufbringen kann, durchgeführt. Last und akustische Emission (AE) wurden simultan als Funktion der Zeit aufgenommen. Die Vorschubgeschwindigkeit während des Scratchtests war unbekannt, da sie nicht einstellbar war und weiterhin durch Vorversuche festgestellt wurde, dass sie nicht konstant ist, sondern mit dem Widerstand

des Materials variiert. Für alle Tests wurde ein Rockwell-Indenter mit nominellem Spitzenradius R = 0,05 mm verwendet. 3D-Aufnahmen (Infinite Focus, Alicona Imaging GmbH, Grambach, Österreich) zeigten, dass der eingesetzte Indenter eine abgeflachte Spitze mit einem Durchmesser von 150 µm und einer Unebenheit von ± 5 µm aufweist. Es wurde in-situ-beschichtete Keramik, C15-A5, im Vergleich zum Standardmaterial C15 unter progressiver Lastaufbringung getestet. Die erfolgte Schädigung wurde mittels 3-D-Mikroskop und REM charakterisiert. Aufgrund der Unzulänglichkeiten des Scratchsystems war nur eine qualitative, vergleichende Beurteilung der Schädigung möglich.

5.2.2. Ergebnisse

5.2.2.1. Scratchtest-Daten

In Abb. 5.6 sind typische Last- und Schallemissionsverläufe der beiden Materialien während des Scratchtests dargestellt. Bei dem Material C15 wird ein erster Schallemissions-Peak bereits bei ca. 7 N registriert, während dies bei C15-A5 erst bei ca. 27 N geschieht. Da das Auftreten akustischer Signale mit dem Eintreten von Schädigungsereignissen verbunden wird, tritt Schädigung offensichtlich bei C15-A5 erst bei deutlich höheren Lasten ein.



(a) C15 (b) C15-A5

Abbildung 5.6.: Typische Last- und AE-Verläufe während des Scratchversuches.

5.2.2.2. Mikrostrukturelle Charakterisierung

3D-Mikroskop Anhand der mikroskopischen Analyse der aufgenommenen Scratchspuren wird ebenfalls deutlich, dass bei der Variante mit Schicht die Schädigung deutlich später einsetzt und deutlich geringer ausfällt. So sind bei C15 bereits nach dem ersten Drittel (etwa 3 N Last) erste kleine Ausbrüche am Rand zu erkennen, bevor es im letzten Drittel zu großen Ausbrüchen entlang des Scratches kommt (siehe Abb. 5.7 a), welche auch durch das akustische Emissionssignal erfasst wurden.

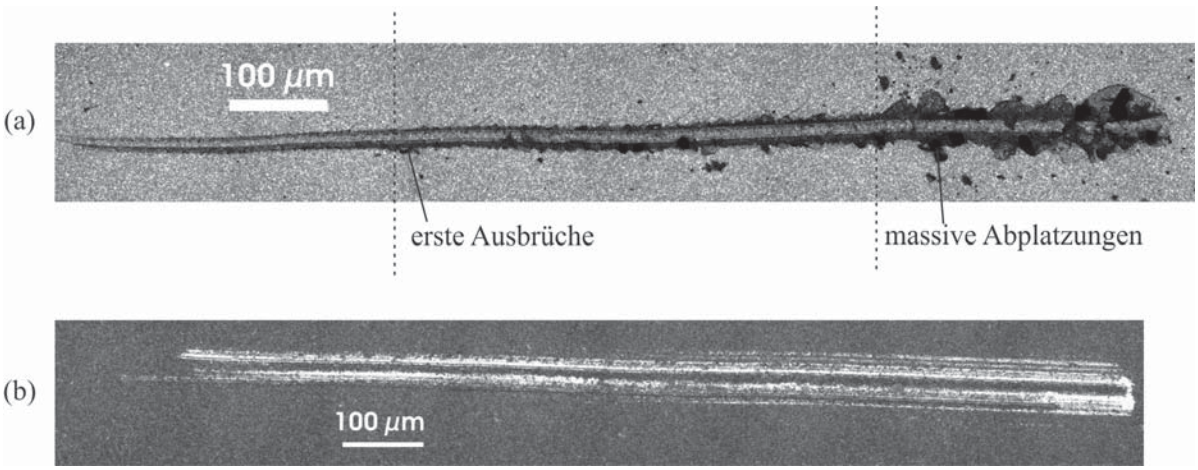
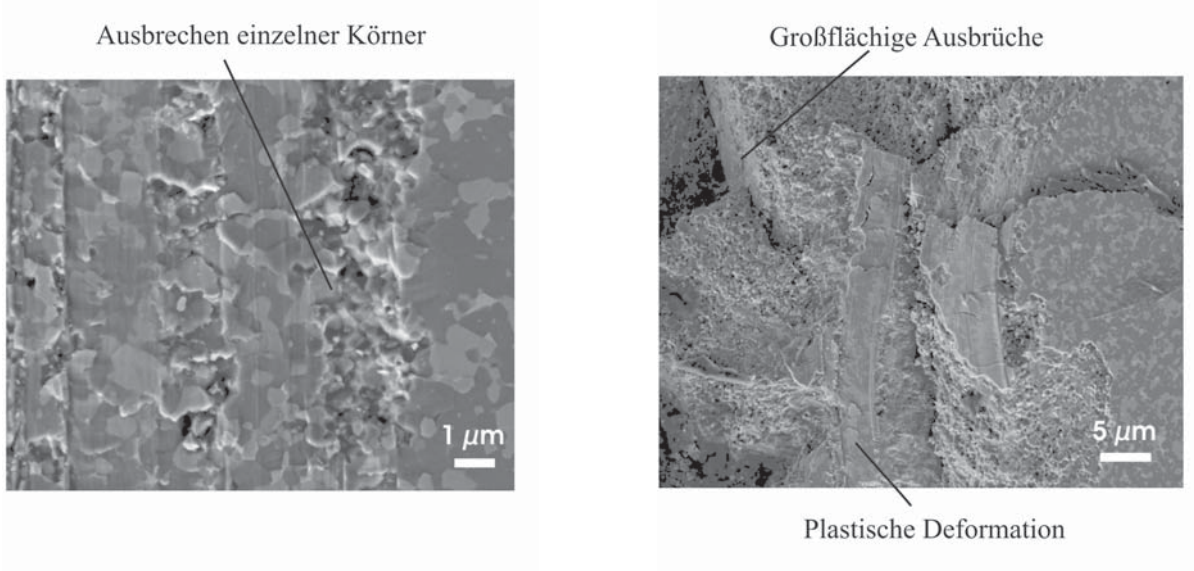


Abbildung 5.7.: Scratchspuren bis 10 N Maximallast von (a) C15 und (b) C15-A5.

Abbildung 5.8.: 3D-Aufnahme eines Scratches auf C15-A5 mit 30 N Maximallast.

Bei C15-A5 hingegen ist bei gleicher Last noch keine derartige Schädigung zu beobachten (Abb. 5.7 b). Erst bei höheren Lasten (Abb. 5.8) kommt es zu Ausbrüchen, die ebenfalls durch das akustische Emissionssignal erfasst wurden. Am Beispiel der 3D-Aufnahme (Abb. 5.8) ist weiterhin zu entnehmen, dass die Tiefe der Scratches weniger als 10 µm beträgt.

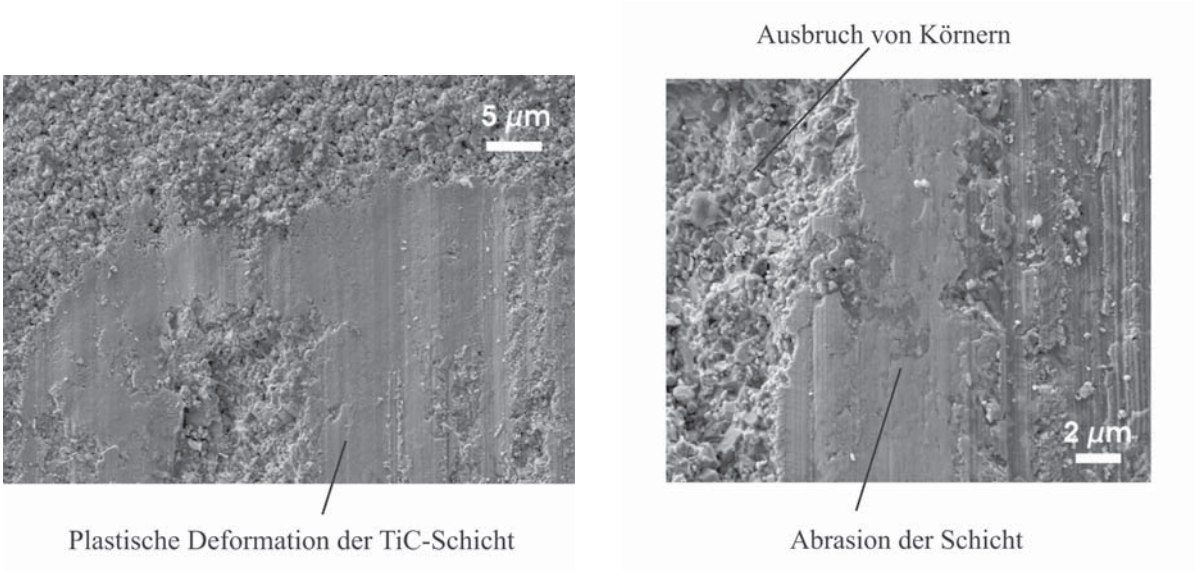
REM Durch die REM-Aufnahmen ist erkennbar, dass es bei C15 bereits bei sehr geringen Lasten, also zu Beginn des Scratches, am Rande der Kontaktfläche des Indenters zu Rissen (vorwiegend entlang der Korngrenzen) und dem Ausbrechen einzelner Körner (siehe 5.9 a) kommt. Mit zunehmender Last verbreitert sich die Zone seitlich des Indenters, in der Ausbrüche erfolgen. Die Körner direkt unter dem Indenter zeigen zunehmend plastische Deformation und Abrasionsspuren, bis es schließlich zum großflächigen Ausbrechen des Materials und massiver plastischer Deformation des Materials direkt unter dem Indenter kommt (Abb. 5.9 b). Dies geschieht bereits bei Lasten unter 10 N.



(a) Last ca. 3 N (b) Last ca. 10 N

Abbildung 5.9.: REM-Aufnahmen der Schädigung auf C15.

Bei C15-A5 deformiert bei Lasten bis 10 N zunächst nur die oberflächliche TiC-Schicht plastisch ohne weitere Schädigung des Materials durch Sprödbruch (Abb. 5.10 a). Erst bei höheren Lasten kommt es zum Ausbrechen von Körnern sowie der Abrasion der TiC-Schicht, was anhand von Abb. 5.10 b sehr gut nachzuvollziehen ist. Ein ähnliches



(a) Last ca. 10 N

(b) Last ca. 20 N

Abbildung 5.10.: REM-Aufnahmen der Schädigung auf C15-A5.

Bruchbild, wie bei der gesinterten Variante bereits bei 10 N erfolgt, wird beim in-situ-beschichteten Material erst bei Lasten von knapp 30 N erreicht.

Bei einem Vergleich der Spurbreiten des Indenters auf beiden Materialien fiel auf, dass beim beschichteten Material die Kontaktfläche größer ist. Das bedeutet, dass bei nominell gleicher Last der tatsächlich wirkende Druck bei der Variante C15-A5 geringer ist als bei C15.

5.2.3. Zusammenfassende Diskussion

Aus den mikroskopischen Aufnahmen wie der akustischen Emission geht klar hervor, dass es bei der beschichteten Keramik deutlich später zu einer Schädigung kommt. Die aufgenommene akustische Emission zeigt dabei nur das Auftreten bereits relativ umfangreicher Ausbrüche an, während aus den mikroskopischen Aufnahmen erkenntlich ist, dass bereits deutlich früher Mikrorisse eintreten und einzelne Körner ausbrechen. Die REM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass bei den beschichteten Proben zunächst eine plastische Deformation der Schicht geschieht, gefolgt von Abrasion der Schicht bis es schließlich zu Ausbrüchen kommt. Weiterhin wird klar, dass während des Scratchversuches nicht die gesamte abgeflachte Spitze mit einem Durchmesser von 150 µm auf dem Material

aufliegt, sondern dass sie aufgrund ihrer Unebenheit (und der geringen Eindringtiefe in das Material) nur punktuellen Kontakt hat. Dass die Kontaktfläche bei der beschichteten Probe höher ist als bei der unbeschichteten, ist sicher durch die höhere Rauheit (R_z(C15-A5) = 1 µm; R_z (C15) = 0,06 µm) nach der Auslagerung begünstigt, aber auch Folge der offensichtlich größeren Plastizität der Schicht. So können Rauhigkeitsspitzen leicht plastisch deformiert und der Oberfläche des Indenters angepasst werden, was in einer größeren Kontaktfläche resultiert. Da die Kontaktfläche nicht quantifiziert werden kann, ist damit leider keine Aussage bezüglich der aufgebrachten Spannungen möglich. Daher und aufgrund der Einschränkungen des Messsystems lässt dieses Experiment nur einen qualitativen Vergleich der Schädigung der beiden Materialien anhand der aufgebrachten Lasten zu. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beim nur gesinterten Material bei Belastung quasi umgehend Schädigung durch Sprödbruchverhalten erfolgt, während beim beschichteten Material die plastische Deformation der Schicht die Schädigung des Materials verzögert.

5.3. Oxidationsverhalten

Da Schneidwerkzeuge in der Anwendung extrem hohe Temperaturen erfahren, ist es von entscheidendem Interesse, das Oxidationsverhalten des Materials zu kennen. Während Al_2O_3 aufgrund seiner oxidischen Natur nicht weiter oxidieren kann, unterliegt TiC bereits ab 400°C [87] zunehmend einer Zersetzung aufgrund von Oxidation. Gerade im Hinblick auf die in-situ-Beschichtung, wodurch das Material eine dünne TiC-Schicht an der Oberfläche aufweist, ist die Kenntnis des Ausmaßes der Oxidation und ihres möglichen Einflusses auf den Gesamtverschleiß notwendig. Insofern wird daher in den beschriebenen Untersuchungen besonderes Augenmerk auf den Effekt der TiC-Schicht auf eine anzunehmende stärkere Oxidationsanfälligkeit an der Freifläche gelegt, wo moderate Temperaturen unter 600°C auftreten. Weiterhin ist das Verhalten der Keramik bei den maximal in der Anwendung zu erwartenden Temperaturen von Interesse. Diese treten an der Spanfläche auf und werden auf max. 1300°C nach oben abgeschätzt [88].

5.3.1. Literaturübersicht

Die Oxidation von TiC wurde in der Vergangenheit bereits von einer Vielzahl von Autoren untersucht, jedoch ist der ablaufende Oxidationsmechanismus bis heute noch nicht eindeutig geklärt [89]. Meist wurden die Untersuchungen an Pulvern durchgeführt.

Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet

$$\mathrm{TiC} + 3/2\ \mathrm{O(g)} \rightarrow \mathrm{TiO_2} + \mathrm{CO(g)}. \tag{5.3}$$

Die Reaktion erfolgt dabei an der inneren TiC/TiO_2-Grenzschicht. Der limitierende Faktor ist die Sauerstoffdiffusion durch die gebildete Rutilschicht. Entsprechend wurde für den Temperaturbereich 600-1200°C meist ein parabolisches (Gl. 5.4) Zeitgesetz gefunden [89, 90, 91]:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p\, t \tag{5.4}$$

mit Δm: Massenänderung bis zum Zeitpunkt t, A: Oberfläche der Probe; k_p: parabolische Zeitkonstante.

Bei Temperaturen ab 1000°C wurde von Shimada et al. jedoch ein lineares (Gl. 5.5) Zeitverhalten beobachtet [91]. Als Ursache hierfür wurde die beobachtete, zunehmende

Rissbildung in der TiO_2-Schicht angesehen.

$$\frac{\Delta m}{A} = k_l\, t; \qquad k_l : \textit{lineare Zeitkonstante} \tag{5.5}$$

Die Struktur der entstandenen Oxidschicht wurde eingehend von Münster [90] beschrieben. Danach unterschied er nach Oxidation bei 975°C drei Zonen: eine äußere, harte Schicht gelblicher Farbe, gefolgt von einer weißen, fast pulverigen und schließlich einer graublauen, fest am Bulkmaterial haftenden Schicht. Die äußere Gelbfärbung wurde erst bei Temperaturen ab 950°C beobachtet, bei Oxidation bis 800°C wiesen die Proben nur die graublaue Schicht auf. Münster nimmt dabei an, dass ab 950 °C Rekristallisation und Versinterung auftritt, was zur gelblichen, dichten Deckschicht führt. Im Gegensatz dazu beschreiben Desmaison et al. [89] die entstandene Rutil-Schicht als zweistufig, bestehend aus einer inneren, porösen Schicht schwarz-grauer Farbe und einer äußeren, hellgrauen Schicht. Im entstehenden Rutil konnten geringe Mengen Kohlenstoff nachgewiesen werden. D.h. der Kohlenstoff aus dem TiC diffundiert durch die Rutilschicht zur Oberfläche und reagiert dort zu CO [89, 90]. In feuchter Umgebung wurde eine Zunahme der Oxidationsgeschwindigkeit von TiC um etwa den Faktor 2 festgestellt [91].

Das Oxidationsverhalten von Al_2O_3-TiC-Keramik untersuchten Tampieri et al. [87] im Temperaturbereich bis 1100°C. Sie konnten die Bildung von nadelförmigen Rutilkristallen bereits ab Temperaturen von 400°C nachweisen. Für Temperaturen bis 900°C fanden sie, dass die Kinetik der einer Phasen-Grenzreaktion (Gl. 5.6) folgt.

$$1 - \left(1 - \frac{\Delta m}{A}\right) = k\, t \tag{5.6}$$

Erst ab Temperaturen über 900°C folgte die Kinetik einem parabolischem Zeitgesetz. Sie bestimmten eine Aktivierungsenergie von 190 kJ/mol für die Oxidation des TiC.

5.3.2. Experimentelles

Das Oxidationsverhalten der drei Mischkeramik-Varianten C15, C15-A5 sowie CeramTec SH2G wurde untersucht. Im Gegensatz zum Grundmaterial C15 weist die Variante C15-A5 durch deren spezielle Nachbehandlung eine ca. 1 µm dicke TiC-Schicht auf. Es wurden ca. 3 x 3 x 3 mm große Quader präpariert, die allseitig poliert wurden (bis zu einer minimalen Läppkorngröße von 1 µm). Die thermische Nachbehandlung von C15-A5 erfolgte erst nach der Politur. Die Quader wurden unter kontrollierten Bedingungen in

einer Thermowaage (STA 409, Netzsch, Selb, Deutschland) unter Luft oxidiert. Die eingesetzte Thermowaage ermöglicht eine simultane TG (Thermogravimetrie)- und DTA (Differentielle Thermoanalyse)-Messung. In Abhängigkeit der Zeit wird Temperatur, relative Massenänderung (TG-Signal) sowie Spannungsänderung (DTA-Signal) aufgezeichnet. Aus den bekannten Abmaßen und dem Gewicht der Probe kann die aufgenommene, relative Massenänderung in eine spezifische Massenänderung pro Fläche ($\Delta m/A$) umgerechnet werden.

Für jede Messreihe wurde vorab eine Kalibrationsmessung durchgeführt. Zunächst wurden Oxidationsversuche bei einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min für Temperaturen bis 1500°C gemacht. Anschließend erfolgten isotherme Oxidationsexperimente bei Temperaturen von 600, 1000 und 1300 °C. Die Aufheizrate betrug hier maximal mögliche 15 K/min. Die Verweildauer bei Endtemperatur war jeweils 24 h. Jeder Versuch wurde mit jeweils drei Proben wiederholt.

Die oxidierten Proben wurden mittels Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert.

5.3.3. Ergebnisse und Diskussion

5.3.3.1. Oxidationsscreening - Konstantes Aufheizen bis 1500 °C

In Abb. 5.11 sind die gemittelten Gewichtszunahmen pro Fläche $\Delta m/A$ für die drei untersuchten Keramiken in Abhängigkeit der Temperatur bei einer konstanten Heizrate von 5 K/min aufgetragen. Es wird deutlich, dass C15 und CeramTec SH2G bis etwa 1200 °C einen identischen Oxidationsverlauf aufweisen, erst bei höheren Temperaturen kommt es zu geringen Abweichungen. Weiterhin wird ersichtlich, dass bis etwa 950 °C praktisch keine Massenänderung erfolgt. Erst bei höheren Temperaturen setzt zunehmend Oxidation ein. Im Fall des C15-A5 ergibt sich ein Abweichen von der Kurve des C15 im Bereich von ca. 650-750°C und zwar hin zu einer höheren Oxidationsrate. Anschließend verlaufen beide Kurven nahezu parallel. Dieses Abweichen wird auf die einsetzende Oxidation der oberflächlichen TiC-Schicht des C15-A5 zurückgeführt.

Mittels XRD konnten die beiden Phasen Rutil (TiO_2) und Al_2TiO_5 an der Oberfläche aller Materialien detektiert werden. Offensichtlich hat bei hohen Temperaturen Al_2O_3 aus dem Grundmaterial mit TiO_2, welches durch die Oxidation von TiC entstanden ist, unter Bildung von Aluminiumtitanat reagiert. Dies ist insofern nicht verwunderlich, da

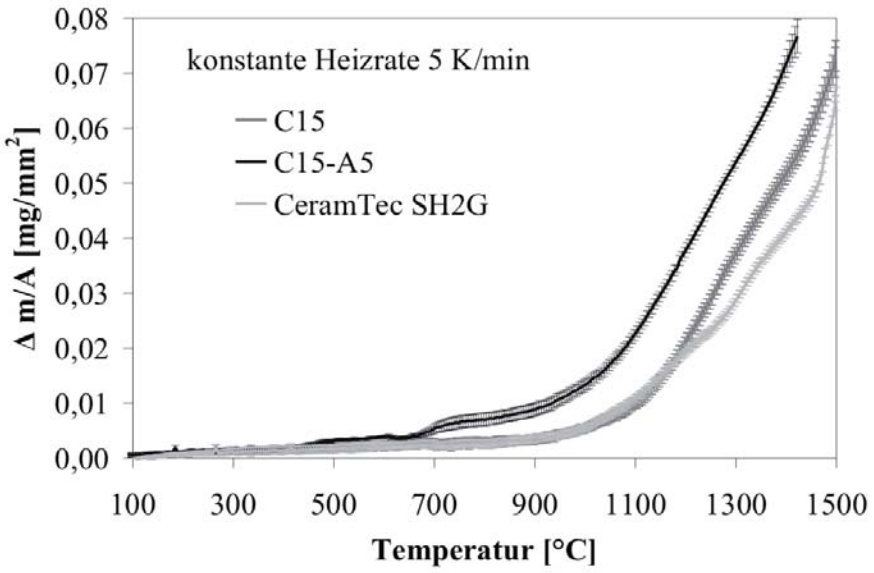


Abbildung 5.11.: Oxidationsverhalten bei konstantem Aufheizen bis 1500 °C. Es ist die Massenänderung pro Fläche über der Temperatur aufgetragen.

Aluminiumtitanat bekanntermaßen aus Al_2O_3 und TiO_2 durch Reaktionssintern ab einer Temperatur von 1300°C gewonnen werden kann [92].

Da die beiden Materialien C15 und CeramTec SH2G nahezu identische Oxidationsverläufe aufwiesen, wurde im folgenden auf weiterführende Experimente an CeramTec SH2G verzichtet.

Ausgehend von Abb. 5.11 wurden Temperaturen von 600, 1000 und 1300 °C ausgewählt, um bei diesen anhand von isothermen Experimenten das Oxidationsverhalten näher zu studieren.

5.3.3.2. Isotherme Oxidation

In Tab. 5.3 sind das Aussehen der Proben nach den isothermen Oxidationsversuchen sowie die mittels XRD detektierten Oxidationsprodukte dokumentiert.

Das primäre Reaktionsprodukt aus der Oxidation von TiC ist TiO_2. Bei einer Temperatur von 600°C wurden neben Rutil geringe Mengen der metastabilen Phase Anatas detektiert, danach nur noch die stabile Phase Rutil. Im Fall des Materials C15 wurden

	C15		C15-A5	
	Aussehen	**Oxidations-produkt**	**Aussehen**	**Oxidations-produkt**
600°C	graue Farbe	TiO_2 (Rutil, Anatas)	graue Farbe, Risse	TiO_2 (Rutil, Anatas)
1000°C	gelbe Farbe	TiO_2 (Rutil)	gelbe Farbe	TiO_2 (Rutil)
1300°C	gelbe Farbe	TiO_2 (Rutil), Al_2TiO_5	gelbe Farbe	TiO_2 (Rutil)

Tabelle 5.3.: Aussehen der isotherm oxidierten Proben sowie detektierte Oxidationsprodukte.

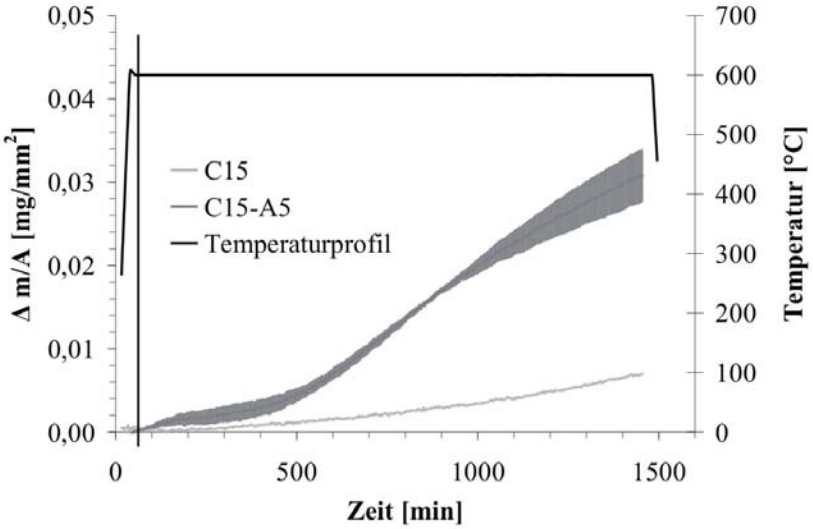
bei 1300°C auch geringe Mengen Al_2TiO_5 nachgewiesen. Es kommt hier also zu einer Weiterreaktion des TiO_2 mit Al_2O_3 zu Al_2TiO_5.

Nach der Oxidation bei 600°C wiesen die Proben eine gräuliche Schicht auf. Bei höheren Temperaturen zeigten die Proben eine deutliche Gelbfärbung. Die beobachtete Farbgebung stimmt also mit der von Münster [90] berichteten überein. Alle bei 600 °C oxidierten C15-A5-Proben wiesen nach dem Versuch mit dem Auge deutlich sichtbare Risse auf, die in einem Fall auch zum Bersten der Probe geführt hatten. Bei allen anderen Versuchskonstellationen trat dies nicht auf. Eine mögliche Ursache für die beobachtete Rissbildung wird in der Umwandlung von Anatas zu Rutil vermutet, welche mit einer Volumenabnahme verbunden ist.

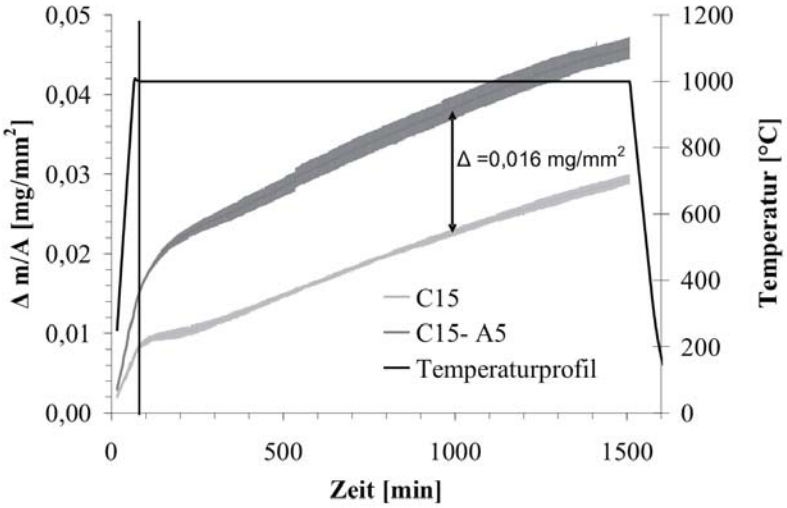
Der Verlauf der spezifischen Massenänderung der beiden Materialien C15 und C15-A5 in Abhängigkeit der Zeit ist für die drei Temperaturen 600, 1000 und 1300 °C in Abb. 5.12 dargestellt.

Bei einer Temperatur von 1300°C (siehe Abb. 5.12 c) erfolgt innerhalb der ersten 400 min eine rapide Oxidation bei beiden Materialien. Das Material C15-A5 oxidiert zu Beginn etwas stärker, wodurch sich nach 400 min ein Offset von ca. 0,016 mg/mm^2 gegenüber C15 einstellt. Dieser Offset bleibt im weiteren nahezu konstant. Entsprechend zeigen beide Materialien nach 400 min einen parallelen Verlauf, wobei sich die spezifische Gewichtszunahme kontinuierlich abschwächt.

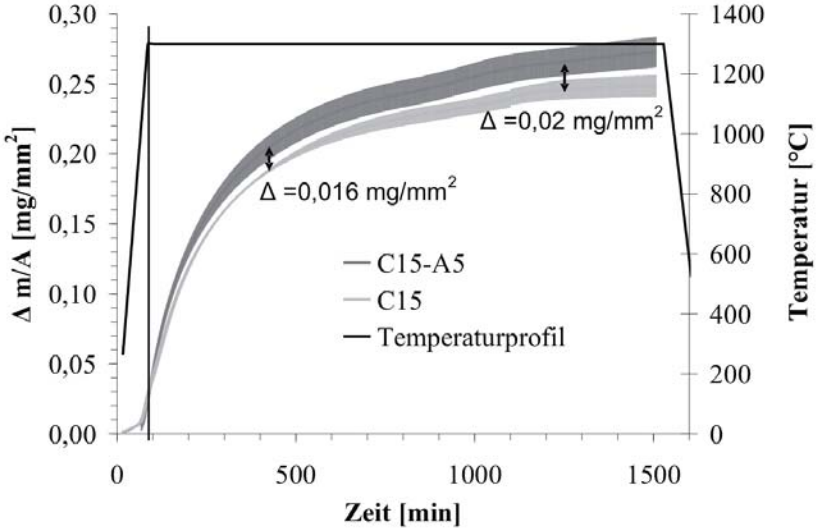
Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei der isothermen Oxidation bei 1000 °C (vgl. Abb. 5.12 b). Auch hier weist C15-A5 zu Beginn eine stärkere Oxidation als C15 auf, wobei



(a) Oxidation bei 600°C



(b) Oxidation bei 1000°C



(c) Oxidation bei 1300°C

Abbildung 5.12.: Isotherme Oxidationsverläufe der beiden Materialien C15 (hellgrau) und C15-A5 (dunkelgrau) im Vergleich. Es ist die Massenänderung pro Fläche über der Zeit aufgetragen. Die schraffierten Flächen geben jeweils die Fehlerabweichung an.

dies bereits während des Aufheizens auf 1000°C deutlich sichtbar wird (C15-A5 zeigt in diesem Bereich eine deutlich größere Steigung auf als C15). Dies führt ebenfalls zu einem Offset von 0,016 mg/mm^2 gegenüber C15 nach etwa 300 min Oxidationszeit. Anschließend erfolgt ein paralleler Verlauf der beiden Oxidationskurven, die dann nahezu lineares Verhalten ($k_l \approx 1,5 \cdot 10^{-5} \frac{mg}{mm^2 \cdot min}$) aufweisen. Insgesamt fällt der spezifische Massezuwachs aufgrund von Oxidation bei 1000°C nach 24 h deutlich kleiner aus als bei 1300°C. Er beträgt ca. eine Zehnerpotenz weniger.

Zusammenfassend kann für beide Temperaturen resümiert werden, dass offenbar aufgrund der weniger oxidationsresistenten TiC-Schicht eine stärkere Oxidationsneigung der in-situ-beschichteten Variante zu Beginn (<400 min) der Versuche zum Tragen kommt. Im Anschluss zeigen beide Materialien gleiches Verhalten. Während bei 1000 °C der Offset durch die TiC-Schicht deutlich ins Gewicht fällt, dieser entspricht ca. der Hälfte der Massenänderung nach 600 min, ist dies bei 1300 °C aufgrund der stärkeren Oxidation des Grundmaterials nicht mehr ausschlaggebend (Offset durch die TiC-Schicht ist weniger als ein Zehntel der Gesamtmassenänderung nach 600 min).

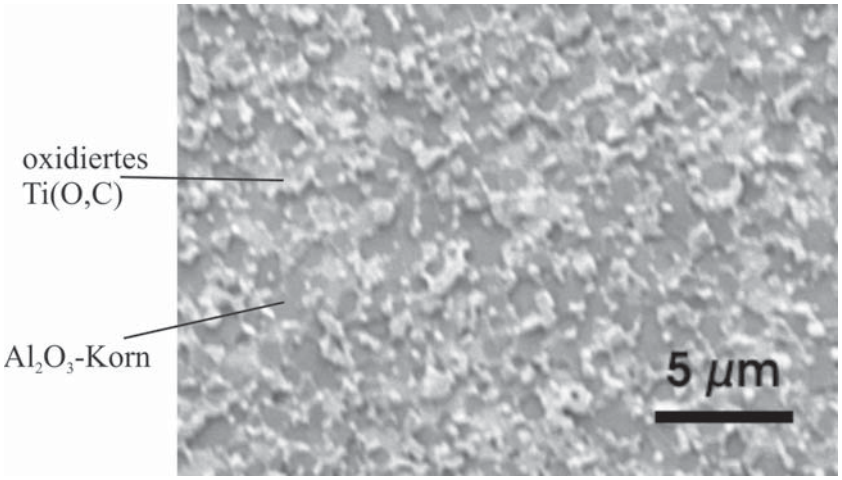


Abbildung 5.13.: REM-Aufnahme der Oberfläche einer über 24 h bei 600°C oxidierten C15-Probe.

Bei einer Temperatur von 600°C (siehe Abb. 5.12 a) zeigt C15 über den gesamten Zeitraum eine kaum messbare Massenzunahme. Das geringe Ausmaß der Oxidation ist auch aus den REM-Aufnahmen der Oberfläche einer C15-Probe nach 24 h bei 600 °C ersichtlich (siehe Abb. 5.13). Es hat sich noch keine durchgängige TiO_2-Schicht gebildet, die Mikrostrukur des Ausgangsmaterials ist immer noch erkennbar. Im Bereich bis 400 min

kann im Rahmen der Messgenauigkeit ($\Delta \approx \pm$ 0,0011 mg/mm^2)[1] keine Oxidation für C15 nachgewiesen werden. Auch das Material C15-A5 zeigt in diesem Bereich keine signifikante Massenänderung an. Hier erfolgt erst nach 400 min eine deutlich messbare Oxidation. Offenbar kommt es erst nach einer gewissen „Inkubationszeit“ zur Oxidation. Warum dies so ist, kann anhand dieser Versuche nicht geklärt werden. Im Fall der isothermen Oxidation liegt der Offset zwischen A5 und C15 für lange Oxidationszeiten über 0,02 mg/mm^2. Dies ist vermutlich darin begründet, dass die C15-A5-Proben nach dem Versuch Risse aufwiesen. Durch die entstandenen Risse kann neues, noch unversehrtes Material oxidiert werden, wodurch die spezische Gewichtszunahme ansteigt.

5.3.4. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es bei 600°C innerhalb der ersten 400 min zu keiner messbaren Oxidation selbst des in-situ-beschichteten Materials kommt. Erst danach ist für dieses Material eine signifikante Massenzunahme aufgrund von Oxidation festzustellen. Beim Einsatz des Materials als Wendeschneidplatte für die trockene Hartzerspanung dürfen die Temperaturen 500°C an der Freifläche nicht überschreiten, um ein Anlassen des Werkstoffs zu vermeiden. Typische Eingriffszeiten betragen üblicherweise unter 30 s. Insofern kann davon ausgegangen werden, dass Oxidation an der Freifläche auch für das in-situ-beschichtete Material nicht zum Verschleiß beiträgt.

Bei Temperaturen ab 1000°C kommt es zu einer deutlichen Zunahme der Oxidationsgeschwindigkeit (von 1000°C auf 1300°C etwa um den Faktor 10). Bei den isothermen Versuchen wurden dabei insbesondere zu Beginn sehr hohe Gewichtszunahmen verzeichnet. Zwar zeigt das in-situ-beschichtete Material auch hier eine stärkere Oxidation, mit zunehmender Temperatur fällt jedoch aufgrund der insgesamt steigenden Oxidationsneigung der Unterschied zwischen C15 und C15-A5 immer weniger ins Gewicht. Für den Verschleiß an der Spanfläche bedeutet dies, dass Degradation aufgrund von Oxidation insbesondere bei Temperaturen über 1000°C nicht vernachlässigt werden darf.

[1] Fehlerabschätzung siehe Anhang.

6. Nanoindentation

Im vorhergehenden Kapitel wurde die plastische Deformation der TiC-Schicht als Ursache für die verbesserte Standzeit der in-situ-beschichteten Variante herausgearbeitet. Da das mechanische Verhalten des Schneidstoffs bestimmt wird von den mechanischen Eigenschaften der einzelnen im Werkstoff enthaltenen Phasen, wurden Nanoindentationsexperimente durchgeführt. Ziel war die Bestimmung der nanomechanischen Eigenschaften der Phasen des Materials mit besonderem Augenmerk auf den Übergang von elastischem zu plastischem Verhalten. Damit sollte eine Wertebasis erarbeitet werden, die als Grundlage für ein Verständnis des Verschleißverhaltens anhand bruchmechanischer Konzepte dienen kann.

Zur Analyse wurde ein bereits von Scholz [93] entwickelter Ansatz verwendet. Dadurch ist die komplette Last-Eindringkurve als Äquivalent zu einem Spannungs-Dehnungsdiagramm darstellbar. Zu Vergleichszwecken wurden neben der in-situ-beschichteten Mischkeramik auch reines TiC und Saphir als Modellmaterialien für die in der Keramik enthaltenen Phasen untersucht.

6.1. Grundlagen

Im Nanoindentationsversuch wird über einen Indenter unter definierten Bedingungen Last auf eine Probe aufgebracht und parallel Kraftaufbringung und Eindringtiefe aufgezeichnet. In Abb. 6.1 ist ein typisches Beispiel für eine so erhaltene Last-Eindringkurve gezeigt.

Am einfachsten lässt sich der erste, elastische Teil der Kurve auswerten. Bei geringen Eindringtiefen kann von einem sphärischen Kontakt ausgegangen werden, da es auch bei abweichenden Indentergeometrien, wie z. B. Cube-Corner-Indentern, herstellungsbedingt zu einer Abrundung der Spitze kommt. Unter Annahme eines stetigen Übergangs

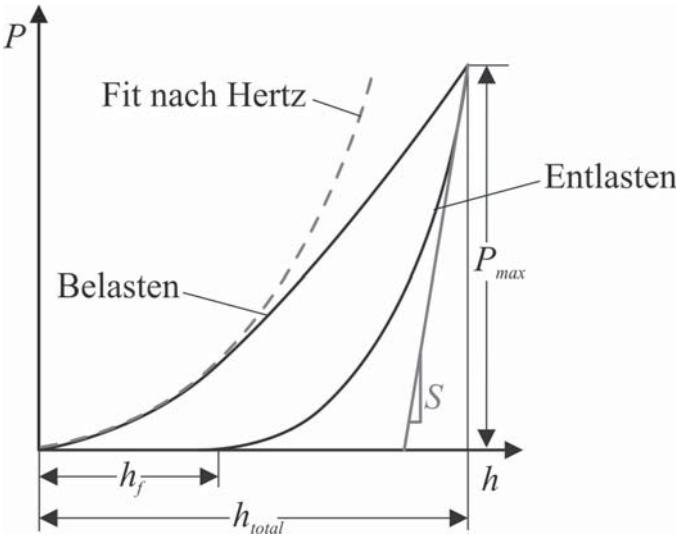


Abbildung 6.1.: Schema einer typischen Last-Eindringkurve (P(h)). Die gestrichelte Kurve zeigt die Möglichkeit eines Fits im elastischen Teil nach Hertz. Die Steigung der Tangente beim Entlasten entspricht der Kontaktsteifigkeit S.

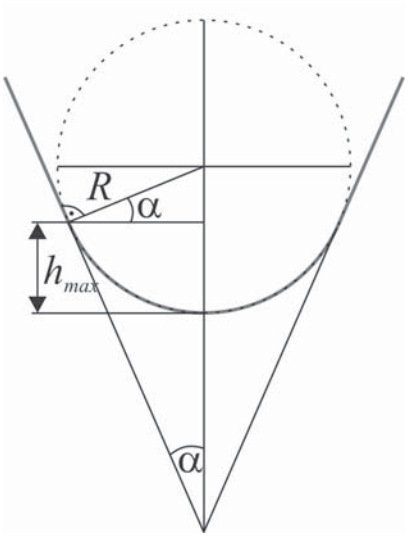


Abbildung 6.2.: Schema einer sphärischen Spitze an einem konischen Indenter. Bei Annahme eines stetigen Übergangs zwischen beiden Formen kann rein geometrisch eine maximale Eindringtiefe h_{max} für die sphärische Näherung ermittelt werden.

zwischen sphärischem und z. B. konischem Teil, lässt sich die maximal zulässige Eindringtiefe h_{max}, bei der die sphärische Näherung noch erlaubt ist, berechnen [93]:

$$h_{max} = R\,(1 - sin\alpha) \tag{6.1}$$

mit α: äquivalenter konischer Öffnungswinkel zur Mittelachse, R: Radius des Indenters.

Bei bekanntem Indenterradius kann durch Verwendung von Gl. 2.6, S. 21 der elastische Bereich der Kurve gefittet werden (dies ist als gestrichelte Linie in Abb. 6.1 dargestellt) und so der Elastizitätsmodul des Materials bestimmt werden.

Aus dem Anfangsteil der Entlastungskurve lässt sich unter Annahme rein elastischen Verhaltens die Steifigkeit S [50] bestimmen (Gl. 6.2).

$$S = \frac{dP}{dh} \tag{6.2}$$

Oliver und Pharr [94] entwickelten zur Beschreibung der Entlastungskurve eine Potenzfunktion,

$$P = \alpha\,(h - h_f)^m\,, \tag{6.3}$$

wobei α geometrische Konstanten, den Elastizitätsmodul und die Querkontraktionszahl des Indenters enthält; h_f ist die zurückbleibende Eindrucktiefe nach dem vollständigen Entlasten (siehe Abb. 6.1) und m eine Konstante, die von der Indentergeometrie abhängt. Die Steifigkeit lässt sich dann durch die Ableitung nach h berechnen.

Auf die weitere klassische Auswertung der Entlastungskurve nach Oliver und Pharr [94] zur Ermittlung der Härte und des E-Moduls wird nicht weiter eingegangen, da diese Methode nicht in dieser Arbeit verwendet wird.

Unter Annahme einer sphärischen Indentergeometrie kann die erhaltene Last-Eindringkurve in eine Spannungs-Dehnungs-Darstellung P_m über a/R (siehe Kap. 2.7) umgerechnet werden. Durch Einsetzen von Gl. 2.4 in Gl. 2.7 erhält man

$$P_m = \frac{P}{\pi\,(2Rh_c - h_c^2)}; \tag{6.4}$$

h_c kann im elastischen Bereich nach Gl. 2.5 berechnet werden. Im elastisch-plastischen Bereich gilt in guter Näherung Gl. 6.5 [94].

$$h_c = h - 0,75\frac{P(h)}{S(h)} \tag{6.5}$$

S(h) wiederum kann aus einer Steifigkeitsfunktion $S(h_{total})$ gewonnen werden [93]. Dazu werden die aus der Auswertung der Entlastungskurven erhaltenen Steifigkeitswerte für verschiedene Maximallasten in Abhängigkeit der Eindringtiefe aufgetragen und linear gefittet.

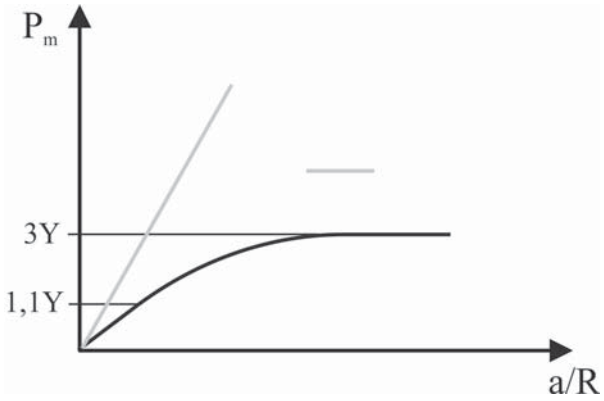


Abbildung 6.3.: Typische P_m über a/R-Verläufe für duktile (schwarz) und spröde (grau) Materialien. Im Fall duktiler Materialien wird das plastische Plateau bei $P_m = 3Y$ erreicht. Bei spröden Materialien kommt es oft zu einer Spannungsüberhöhung in Verbindung mit einem Pop-in. Bei einem Pop-in gibt das Material plötzlich nach. Dies resultiert in einem Sprung in der Spannungs-Dehnungs-Kurve zu höheren a/R-Werten und niedrigeren Spannungen P_m, da die Kontaktfläche plötzlich ansteigt. Im Anschluß daran bleibt die Spannung konstant, welche nun die Indentationshärte des Materials angibt.

In Abb. 6.3 sind typische P_m über a/R-Verläufe für duktile Materialien (schwarz) und spröde Materialien (grau) dargestellt. Im elastischen Bereich existiert ein linearer Zusammenhang gemäß Gl. 2.8. Ist ein konstanter Anpressdruck P_m erreicht, der nicht mehr mit a/R zunimmt, entspricht dies der Indentationshärte H des Materials [55]. Tabor zeigte unter Anwendung des Tresca- als auch des von Mises-Kriteriums, dass bei Metallen plastische Deformation im Indentationsversuch eintritt, sobald ein Anpressdruck von $P_m \approx 1{,}1$ Y überschritten wird. Volle Plastizität, d. h. die Härte des Materials, ist bei $P_m = 3Y$ erreicht [52].

Im Falle von spröden Materialien, wie z. B. Keramiken, wurde im Nanoindentationsversuch häufig eine Spannungsüberhöhung vor Erreichen des plastischen Plateaus festgestellt [95, 96, 97, 54] (siehe graue Kurve, Abb. 6.3). In der Last-Eindringkurve kommt dies im Allgemeinen durch einen sogenannten Pop-in zum Vorschein. Die Eindringtiefe springt plötzlich bei konstanter Last zu höheren Werten.Dies resultiert in einem Sprung

in der Spannungs-Dehnungs-Kurve zu höheren a/R-Werten und niedrigeren Spannungen P_m, da die Kontaktfläche plötzlich ansteigt.

Bei Nanoindentationsexperimenten ist bezüglich der gemessenen Härte von Materialien oft ein sogenannter „Indentation Size Effect“ zu beobachten [98, 99, 100, 54, 101], d. h. die Härte nimmt mit sinkender Eindringtiefe bzw. Größe des Indenters zu. Nix und Gao [102] konnten dieses Phänomen mit dem „Konzept der geometrisch notwendigen Versetzungen“ erklären. Dieses besagt, dass geometrisch notwendige Versetzungen erzeugt werden, um eine Anpassung der Probe an den Indenter beim Eindringen zu gewährleisten. Die Dichte dieser Versetzungen nimmt mit sinkender Eindringtiefe zu, was eine Erhöhung der Scherfestigkeit des Materials zur Folge hat. Swadener et al. [103] erweiterten dieses Modell und zeigten, dass für sphärische Indenter die Versetzungsdichte nicht von der Eindringtiefe, sondern vielmehr vom Radius des Indenters abhängt.

6.2. Experimentelles

6.2.1. Untersuchte Werkstoffe

C15-A5 Die Nanoindentationsversuche wurden an einer C15-A5-Probe durchgeführt. Um auch die entstandene TiC-Schicht indentieren zu können, wurde ein Schrägschliff präpariert und so der Querschnitt der TiC-Schicht erhöht. Nach der Standardpolitur wurde zusätzlich jeweils 5 min mit 0,25 µm Diamantsuspension und abschließend mit einer γ-Aluminiumoxid-Feinstpoliersuspension reliefpoliert, um die einzelnen Phasen anhand des Höhenkontrasts im AFM unterscheiden zu können. Die Oberflächenrauhigkeit betrug je Korn weniger als 0,5 nm RMS.

In Abb. 6.4 sind repräsentative AFM-Bilder des Schrägschliffs dargestellt. Durch Vergleich mit REM-Aufnahmen ist die höhere, hell erscheinende Phase als Al_2O_3 sowie die tiefere, mittelgraue Phase als das Ti(C, O)/TiC_x zu identifizieren. ZrO_2 erscheint im AFM-Bild annähernd schwarz. Die Nanoindentationsexperimente beschränkten sich jedoch auf die drei Phasen Ti(C, O), TiC_x und Al_2O_3.

Saphir Da Saphir ein in Nanoindentationsversuchen bereits breit untersuchter Werkstoff ist [104, 105, 101, 106, 107, 108], wurde er zum einen zur Validierung des Mess- und Auswerteprocederes eingesetzt, zum anderen diente er als Modell-Datenbasis für

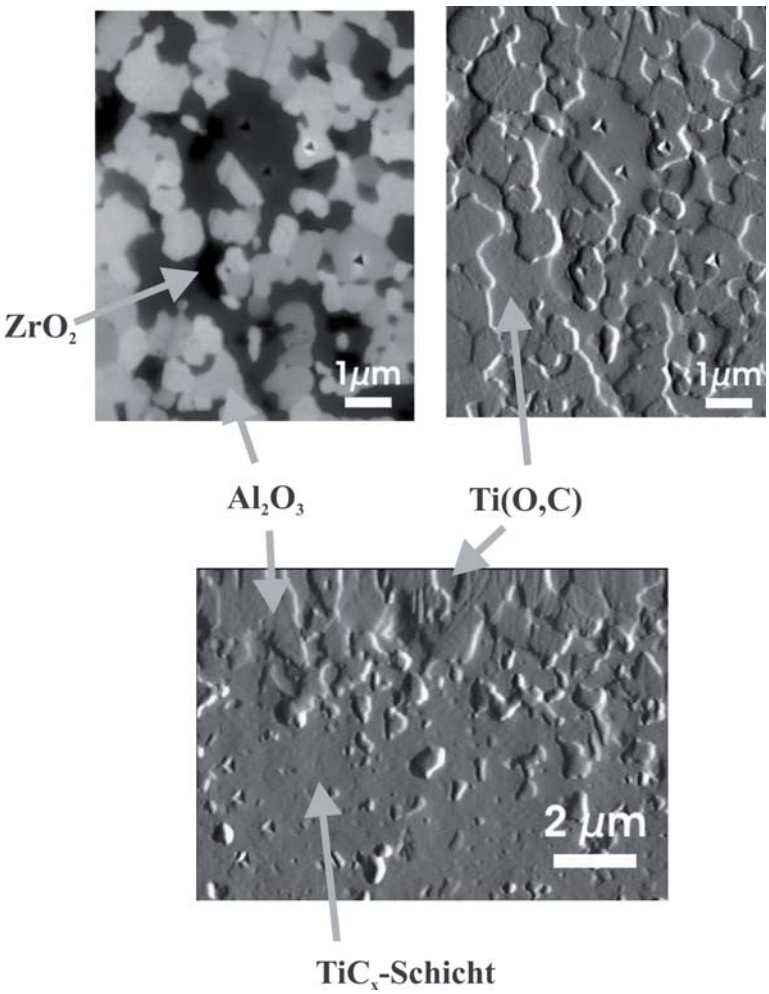


Abbildung 6.4.: AFM-Aufnahmen der Mischkeramik C15-A5 mit in-situ-Schicht: Topographie- (oben links) und Ableitungsbild (oben rechts) des Bulkmaterials. Das untere Bild zeigt den Übergang vom Bulk zur Schicht.

die Al_2O_3-Phase. Es handelte sich um einen kommerziellen (CrysTec GmbH, Berlin, Deutschland), (0001) orientierten Saphir mit einer Rauhigkeit von weniger als 0,25 nm RMS.

TiC Als TiC-Modellwerkstoff wurde ein hochreines polykristallines TiC-Sputtertarget des Fraunhofer-Instituts für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Dresden, Deutschland verwendet. Das Material wies Korngrößen zwischen 10 und 20 µm auf und folgende Verunreinigungen: O 0,69 %; N 0,03 %; Al, Ca, Co, S, Si je $<$ 15 ppm;

Cr, Na, Ni je < 4 ppm; Fe 145 ppm[1]. Die Rauhigkeit des TiC betrug nach Politur ebenfalls weniger als 0,25 nm RMS.

6.2.2. Versuchsdurchführung und Kalibration

Nanoindentationsversuche wurden an einem Rasterkraftmikroskop (Nanoscope IIIa, Digital Instruments, Santa Barbara,USA), ausgestattet mit einem "Triboscope"Modul (Hysitron Inc., Minneapolis, USA), durchgeführt. Aufgrund der Kombination von Nanoindentationssystem und Rasterkraftmikroskop kann die Topographie der Probe vor und nach dem Eindruck mit einer lateralen Auflösung von ca. 10 nm und einer vertikalen von ca. 0,2 nm dargestellt werden. Die Kraftauflösung des Nanoindentersystems ist kleiner 100 nN bei möglichen Kräften zwischen 1 µN und maximal 11 mN. Eine detaillierte Beschreibung des eingesetzten Systems findet sich in [93].

Als Indenter wurde ein scharfer Cube-Corner-Indenter aus Diamant (E = 1140 GPa, ν = 0,07) benutzt. Aufgrund der besonders spitz zulaufenden Geometrie des Cube-Corner-Indenters eignet sich dieser besonders gut zur Untersuchung von feinkörnigen, mehrphasigen Werkstoffen, wie dies bei unserem Material C15 der Fall ist.

Die Kalibrierung erfolgte an Quarzglas (E = 72 GPa, ν = 0,17). Die Flächenfunktion des Indenters wurde anhand von über 100 Messungen unter Anwendung der von Oliver und Pharr [94] entwickelten Methode bestimmt. Bei Kenntnis der Materialparameter lässt sich unter Anwendung der Kontaktsteifigkeitsformel von Sneddon [50] für jede Messung eine Kontaktfläche $A(h_c)$ berechnen (Gl. 6.6).

$$A(h_c) = \frac{\pi}{4}\left(\frac{S}{E_r}\right)^2 \tag{6.6}$$

Über einen Polynom-Fit der Parameter C_0 bis C_5 erhält man die gewünschte Kalibrierungsfunktion der Kontaktfläche

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16}. \tag{6.7}$$

Zur Eindringprüfung wurden sowohl der Standardmodus, bei dem die Belastung kontinuierlich bis zur Maximallast gesteigert und anschließend entlastet wird, als auch der sogenannte „Partial Unloading“-Modus verwendet. Hierbei wurde sukzessive die Last bis

[1] Gemäß Angaben des Fraunhofer-Instituts für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung.

zu einer definierten Zwischenlast erhöht, teilweise entlastet und weiter erhöht, bis nach 10 Teilschritten die Maximallast erreicht wurde. Dies hat den Vorteil, dass pro Indent 10 Messungen gewonnen werden können. Es wurde in allen Fällen eine Maximallast von 500 µN gewählt, da bis dahin bereits volle Plastizität erreicht wurde. Die „Partial Unloading"-Messungen wurden zur Bestimmung der Steifigkeitsfunktion verwendet.

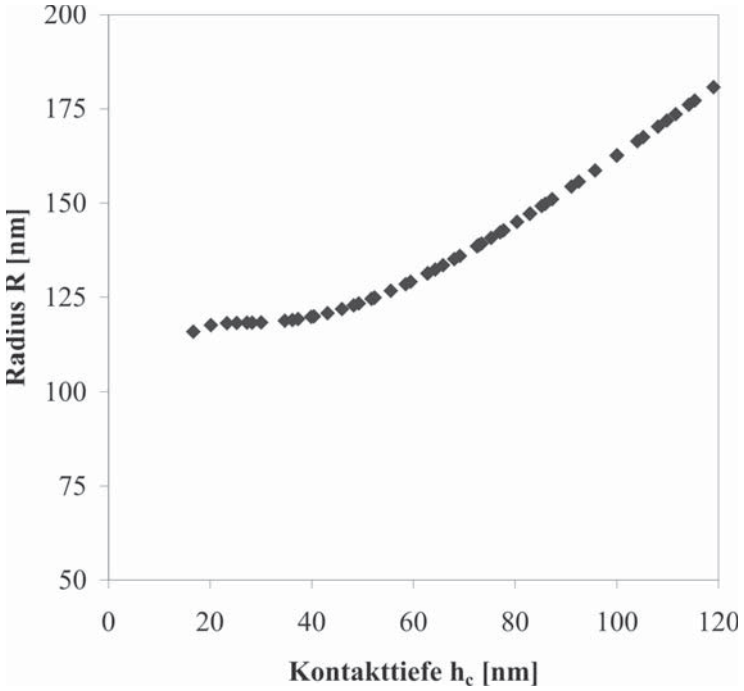


Abbildung 6.5.: Berechneter Indenterradius R als Funktion der Kontakttiefe h_c unter der Annahme eines sphärischen Kontakts.

6.3. Ergebnisse

6.3.1. Bestimmung des Indenterradius

Aus den Kalibrationsmessungen an Quarzglas wurde auch der Radius des eingesetzten Indenters ermittelt.Unter Zugrundelage eines sphärischen Kontakts für kleine Eindringtiefen kann aus der erhaltenen Flächenfunktion $A(h_c)$ für jede Kontakttiefe der zugehörige Indenterradius berechnet werden (Gl. 2.4). Die Auftragung des berechneten Radius

als Funktion der Kontakttiefe (siehe Abb. 6.5) ergibt einen konstanten Wert für Kontakttiefen kleiner gleich 40 nm. In diesem Bereich ist also offensichtlich die sphärische Näherung der Indenterspitze gerechtfertigt. Der Radius des Indenters kann somit durch Mittelung der Messwerte in diesem Bereich zu 118,6 ± 0,7 nm bestimmt werden. Anwendung von Gl. 6.1 zur geometrischen Bestimmung der für die sphärische Näherung maximal zulässigen Eindringtiefe ergibt für diesen Radius ebenfalls 39 nm (α = 42,28° [93]).

6.3.2. Saphir

Die für Saphir erhaltenen Last-Eindringkurven weisen einen deutlichen Pop-in im Lastbereich von etwa 440 bis 490 µN auf (siehe Abb. 6.6 a). Bis zum Pop-in ist das Verhalten rein elastisch und entspricht damit dem aus der Literatur [101, 109, 110] bekannten Indentationsverhalten. Aus dem Hertz´schen Fit für diesen Bereich kann unter Annahme von ν = 0,23 [111] ein E-Modul von 420 GPa ermittelt werden. Dieser Wert liegt innerhalb der Extremwerte von 360 GPa (für eine Orientierung 60° zur c-Achse) und 450 GPa (parallel zur c-Achse) [111]. Da im Indentationsexperiment eine Dehnung in drei Dimensionen erfolgt, muss der dazugehörige E-Modul einen Mittelwert über die verschiedenen Richtungen einnehmen. Daher ist der erhaltene E-Modul als glaubwürdig einzustufen.

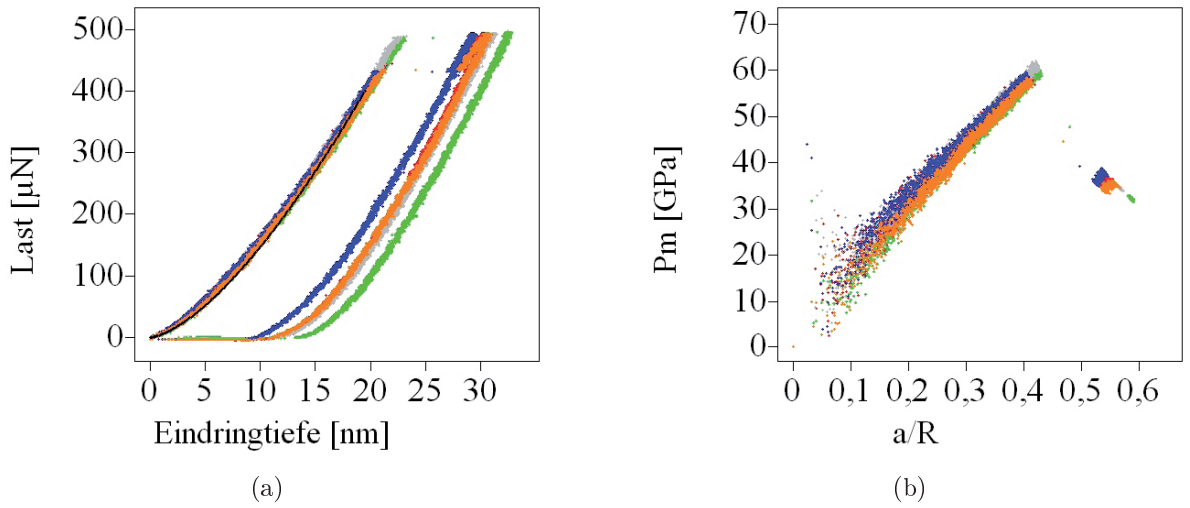


Abbildung 6.6.: (a) Last-Eindring-Kurven und (b) zugehörige Darstellung P_m über a/R von Saphir. Jede Farbe entspricht einer Messkurve. Die schwarze Linie in (a) stellt den Hertz´schen Fit für den elastischen Bereich dar.

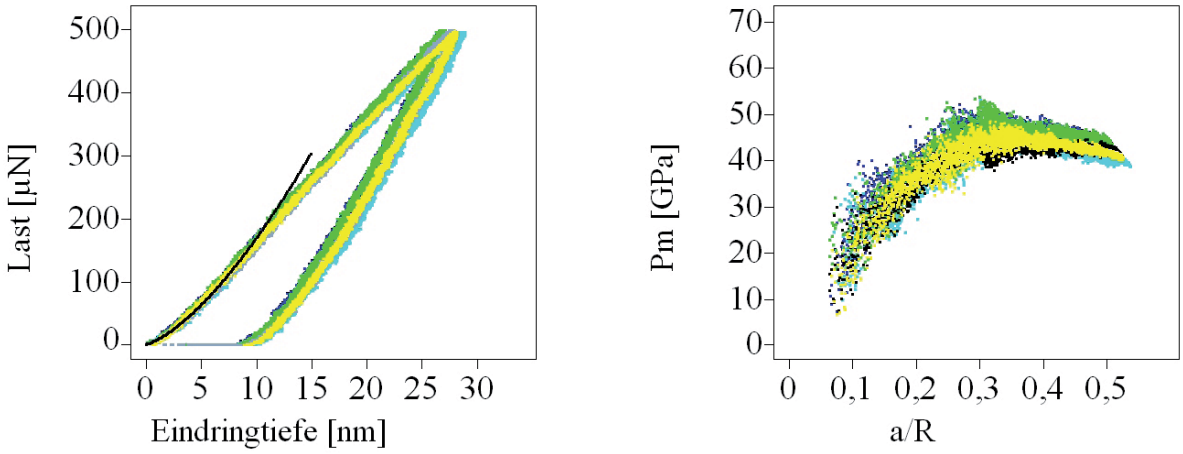
Anhand der Spannungs-Dehnungs-Darstellung (Abb. 6.6 b) ist ersichtlich, dass vor Eintreten des Pop-ins sehr hohe Anpressdrücke von bis zu 60 GPa erreicht werden. Nach dem Pop-in fällt die Spannung auf den Härtewert des Materials ab, der zu 35 GPa bestimmt werden kann.

Aus der Maximalspannung vor Eintritt des Pop-ins kann die kritische Scherspannung für Saphir gemäß [51] bestimmt werden zu

$$\tau_{crit} = 0,465 \cdot P_m. \tag{6.8}$$

Das Ergebnis von τ_{crit} = 27 GPa stimmt mit dem kürzlich von Lu et al. ermittelten Wert sowie mit der theoretischen Scherfestigkeit von Saphir überein [101]. Lu et al. bestimmten ihren Wert aus Nanoindentationsmessungen ebenfalls an (0001) orientiertem Saphir, jedoch unter Verwendung eines Berkovich-Indenters.

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse für Saphir, dass mit der zugrundeliegenden Kalibration sowie der angewandten Mess- und Auswertemethodik realistische Werte erzeugt werden können. Dies ist insbesondere für die folgenden Materialien wichtig, da es hierzu keine (C15-A) oder nur sehr eingeschränkte (TiC) Vergleichswerte aus der Literatur gibt.



(a) (b)

Abbildung 6.7.: (a) Last-Eindring-Kurven und (b) zugehörige Darstellung P_m über a/R von TiC. Jede Farbe entspricht einer Messkurve. Die schwarze Linie in (a) stellt den Hertz´schen Fit für den elastischen Bereich dar.

6.3.3. TiC

Im Gegensatz zum Saphir zeigt das TiC keine Pop-in-Phänomene beim Belasten (Abb. 6.7 a). Ebenso macht die Spannungs-Dehnungs-Darstellung (Abb. 6.7 b) deutlich, dass es beim TiC während des elastisch-plastischen Übergangs (EPU) nicht zu einer Spannungsüberhöhung kommt.

Der EPU ist gekennzeichnet durch einen kontinuierlichen, sanft verlaufenden Übergang bis in den vollplastischen Bereich. Die Härte des Materials beträgt demnach ca. 45 GPa. Offensichtlich können im reinen TiC, das ein kubisch flächenzentriertes (kfz) Gitter besitzt, bereits bei geringen Spannungen ausreichend Gleitsysteme aktiviert werden, so dass es zu keiner Spannungsüberhöhung während des EPU kommt. Der aus dem elastischen Fit bestimmte E-Modul von 480 GPa (für $\nu = 0{,}19$ [36]) stimmt mit den in der Literatur berichteten Werten [36, 112] überein.

6.3.4. Mischkeramik mit in-situ-TiC-Schicht (C15-A5)

Last-Eindringkurven und die zugehörigen Spannungs-Dehnungs-Darstellungen für die drei untersuchten Phasen Al_2O_3, Bulk-Ti(C, O) sowie Schicht-TiC_x der Mischkeramik sind in den Abb. 6.8 bis 6.10 zusammengestellt. Für die Al_2O_3-Phase wurde aus dem Hertz´schen Fit ein E-Modul von 360 GPa ermittelt, für die beiden TiC-Phasen jeweils ein E-Modul von 430 GPa.

Das Aluminiumoxid zeigt einen annähernd stetigen Übergang vom elastischen zum plastischen Verhalten (siehe Abb. 6.8 b) Aus einem Vergleich der Last-Eindringkurve mit dem Hertz´schen Fit ist ersichtlich, dass das Einsetzen erster plastischer Deformation nur mit einer kleinen Diskontinuität in der Belastungskurve korreliert. Erst später folgen kleine Pop-in-Events (siehe Vergrößerung in Abb. 6.8 a). Durch Blick auf die entsprechende Spannungs-Dehnungskurve wird klar, dass diese jedoch nicht zu signifikanten Spannungsüberhöhungen während des EPU führen. Bei $a/R \approx 0{,}5$ ist ein konstantes Spannungsplateau, die Härte des Materials, erreicht.

Die Last-Eindringkurven des Bulk-Ti(C, O) weisen im Allgemeinen einen Pop-in auf (siehe Abb. 6.9 a). Aus der Spannungs-Dehnungsdarstellung (Abb. 6.9 b) ist aufgrund des konstanten Spannungslevels ersichtlich, dass nach dem Pop-in volle Plastizität erreicht ist. Vor dem Pop-in werden hohe Spannungen bis über 50 GPa erreicht, welche

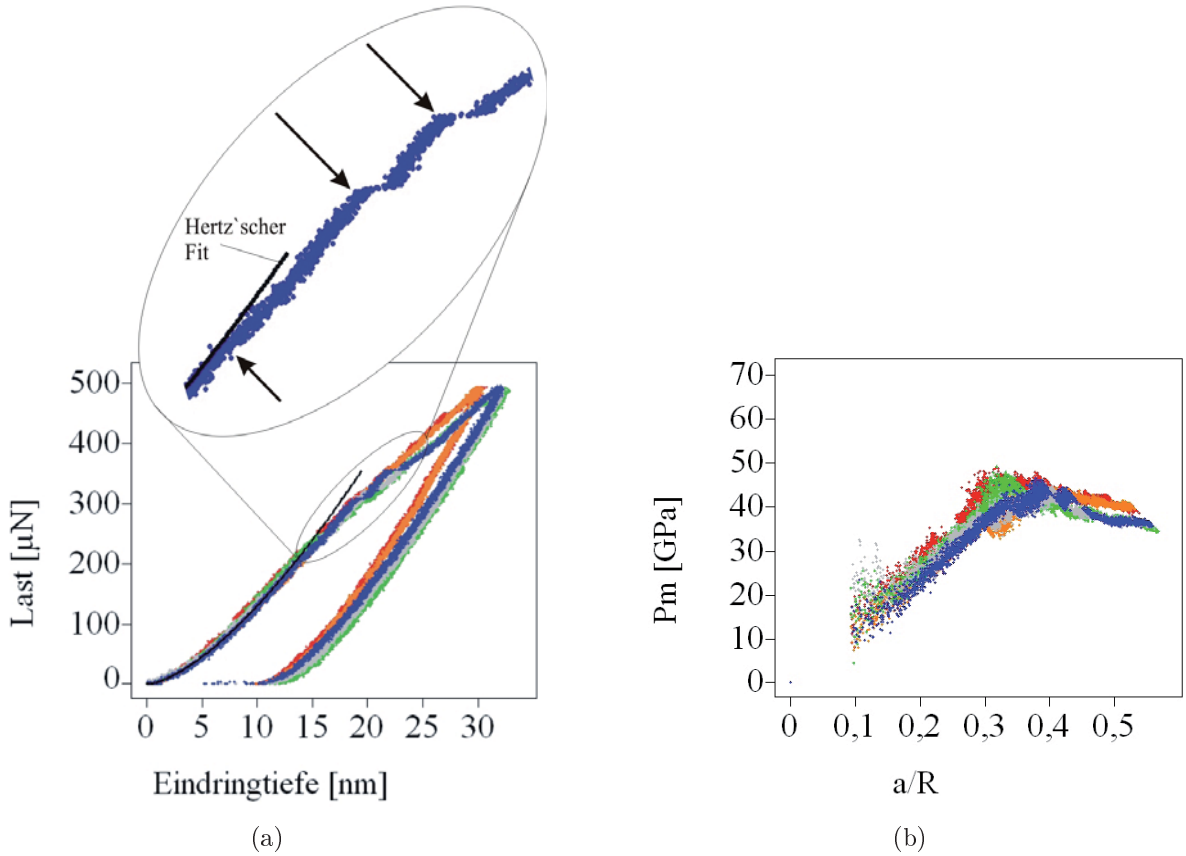
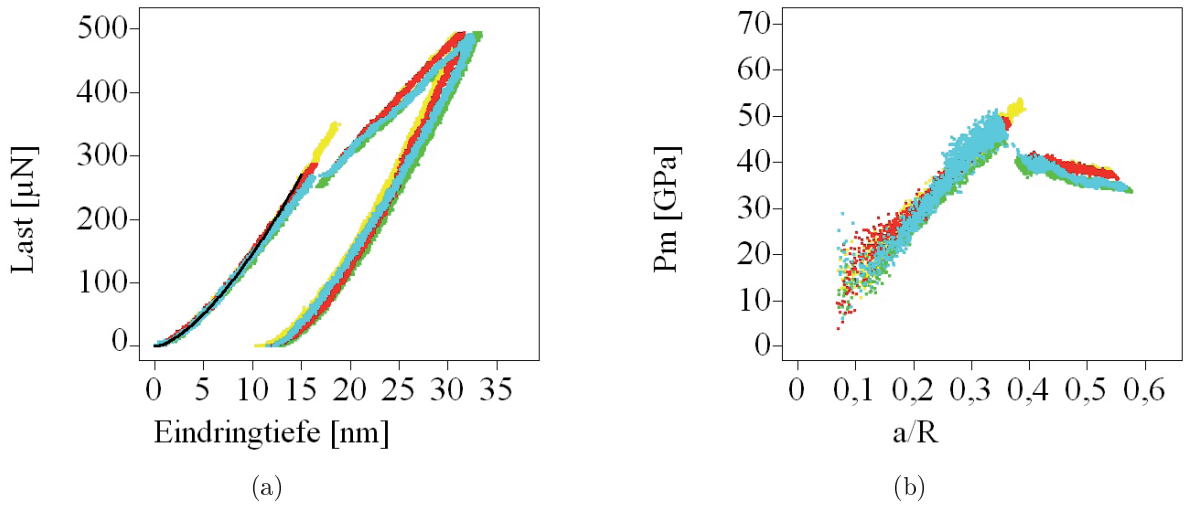


Abbildung 6.8.: (a) Last-Eindring-Kurven und (b) zugehörige Darstellung P_m über a/R der Al_2O_3-Phase. Jede Farbe entspricht einer Messkurve. Die schwarze Linie in (a) stellt den Hertz´schen Fit für den elastischen Bereich dar. Die erste Abweichung vom rein elastischen Verhalten ist nur durch kleine Diskontinuitäten in der Last-Eindring-Kurve gekennzeichnet. Diesen folgen später weitere kleine Pop-ins (siehe Vergrößerung in (a)).

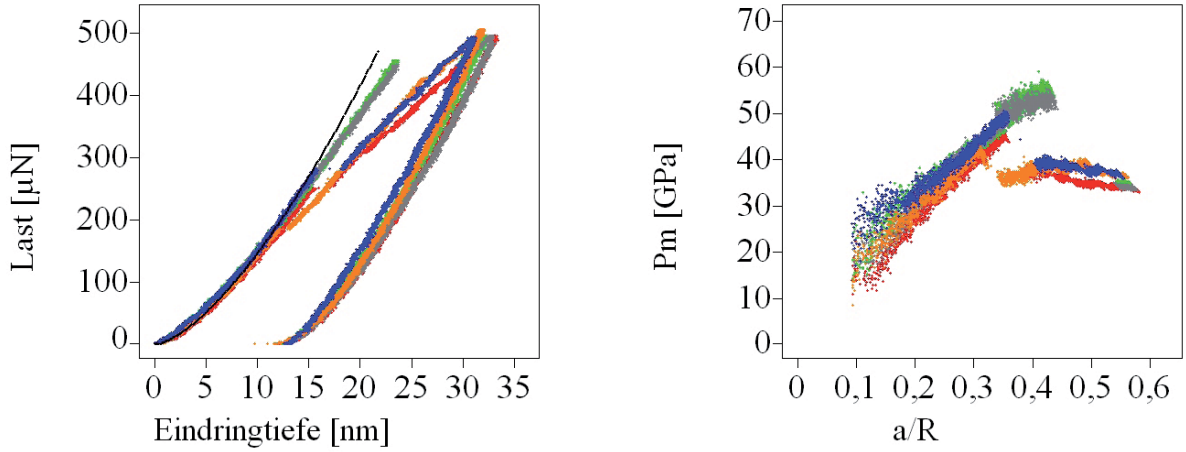
die Härte der Phase (37 GPa) bei weitem überschreiten. Diese Maximalspannungen enthalten bereits einen geringen Anteil plastischer Deformation, allerdings werden auch für rein elastische Deformation Spannungen von 43 bis 50 GPa erreicht (siehe auch Tabelle 6.1).

Die TiC_x-Schichtphase zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie das Bulk-Ti(C, O). Die Last-Eindringkurven zeigen ebenfalls einen prägnanten Pop-in. Jedoch variiert hier der Lastbereich, in dem der Pop-in erfolgt, über einen sehr viel weiteren Bereich von etwa 180 µN bis 450 µN. Wenn der Pop-in erst bei sehr hohen Lasten geschieht, erfolgt signifikante plastische Deformation bereits vor dem Pop-in, was klar an der deutlichen Differenz zwischen Hertz´schem Fit und Last-Eindringkurve (siehe Abb. 6.10 a) erkenn-



(a) (b)

Abbildung 6.9.: (a) Last-Eindring-Kurven und (b) zugehörige Darstellung P_m über a/R der Bulk-Ti(C, O)-Phase. Jede Farbe entspricht einer Messkurve. Die schwarze Linie in (a) stellt den Hertz´schen Fit für den elastischen Bereich dar.



(a) (b)

Abbildung 6.10.: (a) Last-Eindring-Kurven und (b) zugehörige Darstellung P_m über a/R der Schicht-TiC_x-Phase. Jede Farbe entspricht einer Messkurve. Die schwarze Linie in (a) stellt den Hertz´schen Fit für den elastischen Bereich dar.

bar ist. Diese plastische Deformation kommt in der Spannungs-Dehnungskurve sogar noch deutlicher zum Vorschein, da hier nicht nur sehr hohe Spannungen (bis 55 GPa) für hohe Pop-in-Lasten erreicht werden, sondern die Kurve im Maximum auch deutlich flacher wird und dadurch höhere Dehnungen erhalten werden (Abb. 6.10 b). Nach dem Pop-in fällt die Spannung, wie auch beim Bulk-Ti(C, O), auf die Härte des Materials. Die Härte der Schichtphase konnte zu 35 GPa bestimmt werden.

6.3.5. Vergleich

Die Information, die aus den Nanoindentationsexperimenten gewonnen werden konnte, ist in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Wie erwartet zeigt TiC die höchste Härte. Die vergleichsweise geringe Härte der beiden TiC-Phasen der Mischkeramik können durch Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung erklärt werden. So ist bekannt, dass der Sauerstoffeinbau in das TiC-Gitter, wie es der Fall für die Bulk-Ti(C, O)-Phase ist, die Härte des Materials deutlich reduziert [41]. Gleiches gilt für den Fall der Substöchiometrie [38], welche für die TiC_x -Schichtphase angenommen wird. Durch den gleichen Effekt kann auch der geringere E-Modul der beiden Phasen erklärt werden [41, 38]. Bezüglich des EPU zeigen die beiden TiC-Phasen der Mischkeramik keinerlei Übereinstimmung mit dem Verhalten, welches für das reine TiC gefunden wurde. Das reine TiC weist einen stetigen Übergang auf. Die beiden Phasen der Mischkeramik hingegen einen abrupten Übergang, der mit einer drastischen Spannungsüberhöhung verbunden ist.

			Mischkeramik C15-A5		
	Saphir	**TiC**	**Al_2O_3**	**Bulk-Ti(C,O)**	**Schicht-TiC**
E-Modul [GPa]	420 ± 20	480 ± 20	360 ± 25	430 ± 20	430 ± 40
Maximale Spannung am EPU [GPa]	55-60	43-47	43-45	45-53	45-55
Grenze des elastischen Bereichs [GPa]	55-60	43-47	40-44	43-50	42-50
Härte [GPa]	34,8 ± 1,6	44,7 ± 1,8	39,0 ± 2,1	37,2 ± 1,5	35,2 ± 1,6

Tabelle 6.1.: Übersicht über die aus den Nanoindentationsexperimenten erhaltenen Kennwerte der einzelnen Phasen/Materialien.

Auch die Al_2O_3-Phase der Mischkeramik zeigt beim Vergleich mit dem untersuchten Saphir keine Übereinstimmung im EPU. Ebenso unterscheiden sich die beiden Materialien in E-Modul und Härte.

Bezüglich der Mischkeramik kann gesagt werden, dass das nanomechanische Verhalten des TiCs in der Schicht und des Ti(C, O)s im Bulk sehr ähnlich ist, während das der Al_2O_3-Phase davon deutlich abweicht. Die Härte beider TiC-Phasen ist leicht geringer als die des Al_2O_3. Inbesondere das TiC der Schichtphase zeigt eine Reduktion der Härte im Vergleich zum Al_2O_3 (von 39 auf 35 GPa). Die Auswirkungen dieser Beobachtung auf die Verschleißbeständigkeit wird in Kap. 6.4 diskutiert.

Weiterhin können die beiden TiC-Phasen sehr viel höhere Spannungen während des EPU aushalten. Zudem ist die Grenze für rein elastische Deformation hin zu höheren Spannungen verschoben. Das bedeutet, dass im Falle einer TiC_x-Schicht zunächst ein höheres Spannungslevel überschritten werden muss, bevor bedeutende plastische Deformation erfolgen kann. Dies wird als weiterer möglicher Vorteil für die Anwendung in der Zerspanung angesehen.

6.4. Diskussion

Das Auftreten von Pop-ins in der Last-Eindringkurve wird insbesondere für keramische Materialien berichtet. Dabei wird der Pop-in gemeinhin mit dem Beginn der plastischen Deformation verbunden [95, 96, 110, 97]. Mittels Transmissionsmikroskopie konnte zudem die Nukleation von Versetzungsringen am Pop-in nachgewiesen werden [95, 96]. Durch Untersuchungen an GaN folgerten Bradby und Williams [95], dass die Pop-in-Last geringer ausfällt bzw. es im Extremfall gar keine Überlast, d.h. keinen Pop-in, benötigt, um eine Versetzungsbewegung zu starten, wenn bereits Versetzungen im Material vorhanden sind. Da in unserem Fall die Anzahl und Struktur der Defekte in den untersuchten Materialien nicht bekannt ist, ist eine Interpretation der beobachteten Pop-ins nur eingeschränkt möglich. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass für die Mischkeramik das Einsetzen plastischer Deformation bereits vor dem Eintreten eines Pop-ins festgestellt werden konnte. Im Falle der Al_2O_3-Phase wurden meist eine Abfolge mehrerer sehr kurzer Pop-ins registiert, statt eines großen Pop-ins, wie das für Saphir typisch ist. Eventuell ist die Ursache hierfür in der Korngröße begründet. Während beim Einkristall ein einmal aktiviertes Gleitsystem sich quasi unbegrenzt in eine Richtung bewegen kann, ist

im polykristallinen Material die Versetzungsbewegung durch die Korngröße begrenzt. So könnte durch die Nukleation entsprechender Versetzungen zunächst ein Gleitsystem aktiviert worden sein, welches plastische Deformation ermöglicht, bis diese durch Aufstau an der Korngrenze gestoppt wird. Eine nur geringe Spannungserhöhung generiert neue Versetzungsringe, wodurch weitere Gleitsysteme aktiviert werden, die weitere plastische Deformation ermöglichen. Warum es im Fall des Ti(C, O) und des TiC_x zu Pop-ins und damit zu Spannungsüberhöhung kommt, während das für das reine TiC nicht der Fall ist, ist unklar. Dass diese beiden Phasen (annähernd) defektfrei sind und für eine plastische Deformation Versetzungen erst erzeugt werden müssen, ist kaum anzunehmen. Eher wäre denkbar, dass in den beiden Mischkeramik-Phasen bereits so viele Versetzungen vorhanden sind, dass sie sich gegenseitig behindern. Das würde bedeuten, dass zusätzliche Spannungsfelder überwunden werden müssen, bevor ein Gleiten möglich ist. Diese Erklärung würde auch mit der Beobachtung, dass es bereits vor einem Pop-in zur irreversiblen Deformation kommen kann, harmonieren. So wäre denkbar, dass eine Versetzung sich zunächst entlang einer Gleitrichtung fortbewegt, bevor sie auf eine Versetzung in einem sekundären Gleitsystem trifft und mit dieser zusammen einen unbeweglichen sogenannten Lomer-Cottrell-Lock bildet.

Insgesamt legen diese Beobachtungen den Schluss nahe, dass das nanomechanische Verhalten eines bestimmten Materials auf einem komplexen Zusammenspiel seiner chemischen Natur, kristallographischen Struktur, der Art und Anzahl der vorhandenen Defekte sowie wahrscheinlich auch der Korngröße beruht. Daher ist auch zu folgern, dass die Ableitung von nanomechanischen Eigenschaften eines Materials aus Messungen an einem Modellmaterial, wie es z. B. ein Einkristall ist, nur sehr eingeschränkt möglich ist und mit Vorsicht angewandt werden sollte. Vielmehr müssten systematische Indentationsstudien betrieben werden, um den Einfluss z. B. von Verunreinigungen, Gitterdefekten oder Korngröße auf eine Phase quantifizieren zu können.

Die Nanoindentationsmessungen erfolgten bei Raumtemperatur. Im Einsatz als Wendeschneidplatte erfährt das Material jedoch einen Wärmeeintrag, der zur Aufheizung an der Schneidkante führt. So werden an der Freifläche, wo von einer vorteilhaften Wirkung der TiC-Schicht auf das Schneidverhalten ausgegangen wird, Temperaturen von bis zu 500°C erreicht.

Nach Munro [113] kann für Keramiken die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls näherungsweise als linear angenommen werden (ab Raumtemperatur). Für Al_2O_3 wurde experimentell der lineare Temperaturkoeffizient zu $1,33 \cdot 10^{-4}/°C$ bestimmt [113], für

TiC zu $8 \cdot 10^{-5}$/°C [114]. Entsprechend kann abgeschätzt werden, dass der E-Modul bei 500°C für Al_2O_3 noch ca. 94 % des Raumtemperaturwertes beträgt, für TiC sogar 96 %. Es ergibt sich also während des Schneideneingriffs nur eine sehr geringe Erniedrigung des E-Moduls der einzelnen Phasen an der Freifläche.

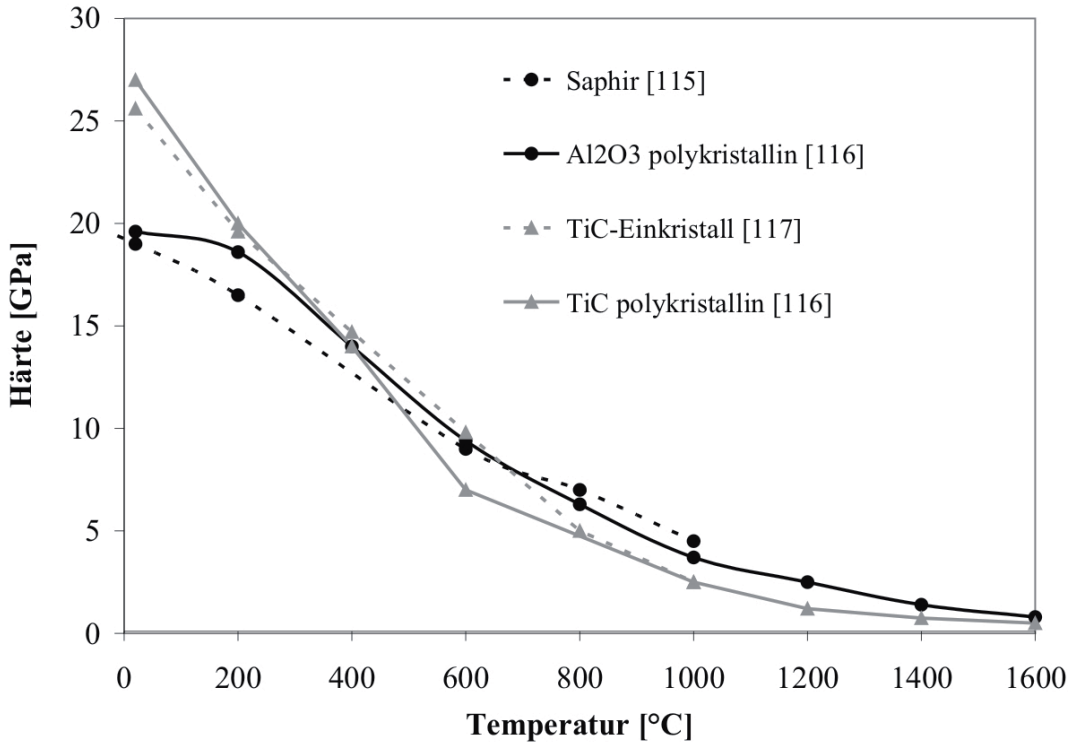


Abbildung 6.11.: Verlauf der Härte von Al_2O_3 und TiC in Abhängigkeit der Temperatur nach [115, 116, 117].

Bezüglich der Härte wurde in der Literatur experimentell eine logarithmische Abhängigkeit von der Temperatur gefunden. Aus Abb. 6.11 geht hervor, dass die Härte des TiCs stärker mit der Temperatur abfällt als die des Al_2O_3s. Bei 500°C ist die Härte gegenüber Raumtemperatur bereits signifikant gefallen, um ca. 50 % für das TiC bzw. ca. 30 % für Al_2O_3. Es wäre daher wünschenswert, die Härte unserer Phasen bei der herrschenden Einsatztemperatur zu messen, um so die daraus resultierenden Auswirkungen auf das Verschleißverhalten genauer analysieren zu können. Dies ist jedoch messtechnisch bisher nicht möglich. Da zum einen die makroskopische Härtemessung bei erhöhten Temperaturen experimentell aufwendig ist und zum anderen die tatsächlichen Einsatztemperaturen je nach Schnittbedingungen unterschiedlich und zumeist nicht genau bekannt sind, ist es in der ingenieurstechnischen Literatur gängige Praxis, vergleichende Untersuchungen

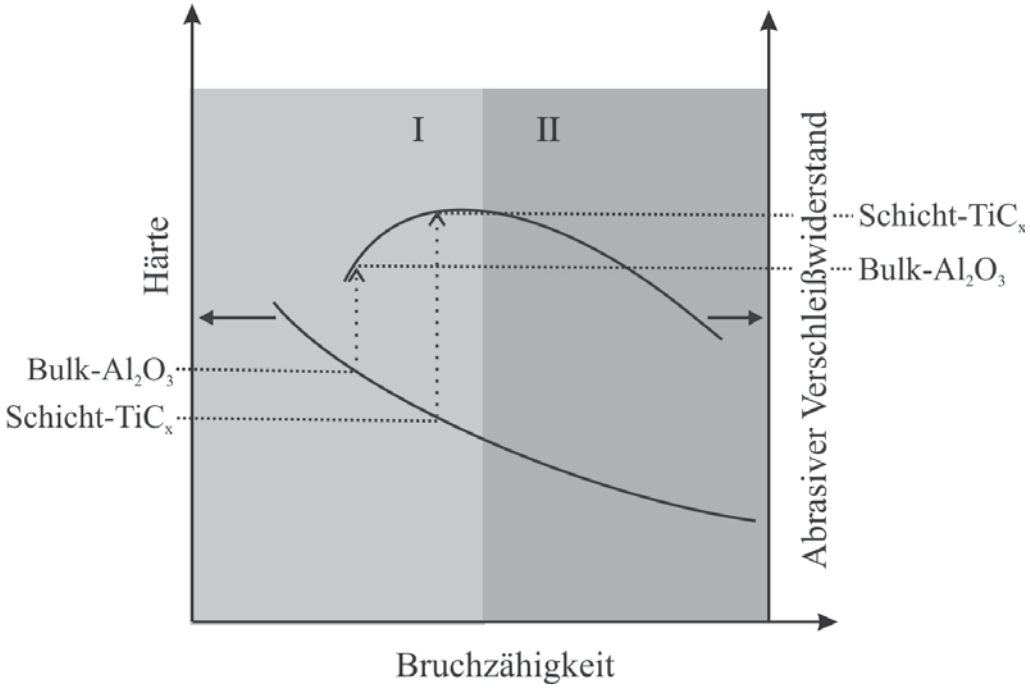


Abbildung 6.12.: Erklärung der Zunahme des Verschleißwiderstands der TiC_x-Schicht gegenüber dem Bulk auf Grundlage der Erkentnisse Moores [45] (siehe hierzu auch Abb. 2.6, S. 17): Ist die Abrasion, wie in unserem Fall, durch Sprödbruch kontrolliert (Bereich I), führt eine Abnahme der Härte zu einem Anstieg des Verschleißwiderstands. Da für das Bulk-Al_2O_3 eine Härte von 39 GPa ermittelt wurde und für das Schicht-TiC_x eine geringere Härte von 35 GPa, folgt daraus ein erhöhter Verschleißwiderstand für die Schichtphase. Dies ist schematisch eingezeichnet. (Im Bereich II ist die Abrasion kontrolliert durch plastische Deformation.)

auf die Härte bei Raumtemperatur zu beziehen. So entwickelte Moore [45] (siehe Kap. 2.6) den Zusammenhang zwischen Abrasionsfestigkeit und Härte bzw. Bruchfestigkeit ebenfalls anhand von Raumtemperaturwerten.

Mit Hilfe von Moores Erkenntnissen kann die im Nanoindentationsversuch ermittelte niedrigere Härte der TiC-Schicht (35 GPa im Gegensatz zu 39 GPa für das Al_2O_3) logisch nachvollzogen werden. In den Untersuchungen zur funktionellen Charakterisierung (Kap. 5) wurde eine erhöhte Verschleißbeständigkeit der in-situ-beschichteten Wendeschneidplatte im Vergleich zur unbeschichteten festgestellt. Als Ursache hierfür wurde die plastische Deformation der TiC-Schicht gefunden, die den abrasiven Verschleiß verzögert bzw. vermindert. Die makroskopische Bruchzähigkeit unseres Materials liegt bei 4 MPa$\sqrt{m}$. Es ist also davon auszugehen, dass sich unser Material bezüglich des Ver-

schleißwiderstands im Bereich I (siehe Abb. 6.12) befindet, also dass der abrasive Verschleiß durch Sprödbruchverhalten kontrolliert ist.

Der Verschleißwiderstand sollte sich entsprechend mit steigender Bruchzähigkeit erhöhen. Da eine Abnahme an Härte gemeinhin mit einer Zunahme an Zähigkeit korreliert, kann gefolgert werden, dass die weichere TiC-Schicht im Vergleich zum Bulkmaterial, welches zu 70 % aus Al_2O_3 besteht, eine entsprechend erhöhte Zähigkeit besitzt und sich so deren Verschleißbeständigkeit erhöht. Dies ist in Abb. 6.12 schematisch dargestellt. Um diese Argumentation in letzter Instanz bestätigen zu können, wäre eine Messung und Vergleich der Bruchzähigkeiten der einzelnen Phasen nötig. Dies wäre zwar, z. B. über den Weg der Nanoindentation (siehe hierzu z. B. [118]), grundsätzlich möglich, aber experimentell äußerst aufwendig. Weiterhin wäre eine noch detailliertere Analyse der Verschleißerscheinungen anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen im Hinblick auf die Art des abrasiven Verschleißes (Mikrospanen,- pflügen, oder -brechen) hilfreich.

6.5. Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, das elastisch-plastische Verhalten selbst von sehr feinkörnigem Material zu messen und darzustellen. Durch die Anwendung der vorgestellten Auswertemethode kann aus der im Nanoindentationsversuch erhaltenen Last-Eindringkurve weit mehr Information gewonnen werden als nur Härte und E-Modul, wie dies bei der etablierten Auswerteroutine nach Oliver und Pharr [94] der Fall ist.

Durch Messungen an (0001) orientiertem Saphir konnten die Ergebnisse von Lu et al. [101] bezüglich der kritischen Scherspannung bestätigt werden. Diese entspricht mit 27 GPa der theoretischen Scherfestigkeit des Materials.

Es konnte keine Übereinstimmung im nanomechanischen Verhalten zwischen den Modellmaterialien TiC sowie Saphir und den entsprechenden Phasen der untersuchten Mischkeramik gefunden werden. Dies führt zu der Schlußfolgerung, dass das nanomechanische Verhalten, insbesondere am elastisch-plastischen Übergang, nicht nur durch die chemische Zusammensetzung und Kristallstrukur vorgegeben ist, sondern auch die Defektstruktur sowie vermutlich auch die Korngröße eine Rolle spielen. Daher ist auch die Ableitung von Eigenschaften polykristalliner Keramiken aus z. B. Einkristalldaten meiner Meinung nach sehr mit Vorsicht zu betrachten.

Im Hinblick auf den beschichteten Schneidwerkstoff wurde herausgefunden, dass die Härte der beiden enthaltenen TiC-Phasen, Bulk-Ti(C, O) und insbesondere des Schicht-TiC_x, geringer ist als die der Al_2O_3-Phase. Auf Basis der Erkenntnisse Moores zum Zusammenhang zwischen Verschleißfestigkeit und Härte bzw. Bruchzähigkeit kann somit die experimentell erhöhte Verschleißfestigkeit der in-situ-beschichteten Keramik durch die geringere Härte der Schichtphase im Vergleich zum Bulkmaterial erklärt werden. Des Weiteren wurden bei den TiC-Phasen markante Spannungsüberhöhungen während des EPU festgestellt. D. h. bevor volle Plastizität erreicht ist, müssen zunächst deutlich höhere Spannungen überwunden werden. Dies wird ebenfalls als vorteilhaft für die Abrasionsfestigkeit des Materials angesehen und trägt eventuell auch zur gesteigerten Verschleißfestigkeit der in-situ-beschichteten Wendeschneidplatte bei.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiger Ansatz zur in-situ-Bildung von TiC-Schichten auf Al_2O_3-Ti(C, O)-Keramiken entwickelt. In der Folge wurde ein Reaktionsmodell entworfen, anhand dessen die Ausbildung der TiC-Schicht nachvollzogen werden kann. Um den postulierten Reaktionsmechanismus vollends bestätigen zu können, ist eine detaillierte mikrostrukturelle Charakterisierung der TiC-Schichten, wie sie nur mittels TEM (incl. Verwendung analytischer Techniken, wie EELS, SAD, EDX) möglich erscheint, nötig und für die Zukunft wünschenswert.

Experimentell wurden entscheidende Prozessparameter identifiziert und das Prozessfenster bestimmt, welches im Temperaturbereich von 1550 bis 1650 °C liegt. Die Schicht lässt sich zwar in Abhängigkeit der Temperatur, der Zeit und des CO-Partialdrucks variieren, bleibt jedoch leider auf wenige µm Dicke beschränkt.

Unbestreitbarer Vorteil gegenüber PVD- oder CVD-Methoden ist jedoch die innige Verzahnung zwischen der gebildeten Schicht und dem Grundmaterial. Da gerade bei Mischkeramiken die Delamination bei diesen klassischen Verfahren noch ein ungelöstes Problem darstellt, sollte die Eignung der in-situ-TiC-Schicht als haftvermittelnde Zwischenschicht für eine weiterführende PVD-/CVD-Beschichtung geprüft werden. Falls sie sich als geeigneter Kandidat herausstellt, würden sich so neue Beschichtungsmöglichkeiten und damit maßgeschneiderte Anwendungseigenschaften eröffnen.

Experimente zum Oxidationsverhalten ergaben, dass in der Anwendung als Wendeschneidplatte davon ausgegangen werden kann, dass auch bei der in-situ-beschichteten Variante Oxidation an der Freifläche für den Verschleiß keine Rolle spielt. An der Spanfläche jedoch kann Oxidation aufgrund der dort herrschenden hohen Temperaturen zum Verschleiß beitragen, da bei Temperaturen über 1000 °C auch das Grundmaterial (Al_2O_3-Ti(C, O)) bereits starker Oxidation unterliegt.

Trotz der dünnen Schicht von nur 1-1,5 µm zeigten die in-situ-beschichteten Mischkeramiken in anwendungsnahen Drehversuchen eine um bis zu 40 % gesteigerte Verschleiß-

beständigkeit gegenüber dem unbeschichteten Ausgangsmaterial. Auch im Vergleich zu industriellen Referenzmaterialien schnitt der in-situ-beschichtete Werkstoff besser ab. Mikroskopische Untersuchungen der verschleißenden Wendeschneidplatte sowie Modelluntersuchungen mittels Scratchtest führten zu dem Befund, dass eine plastische Deformation der TiC-Schicht den abrasiven Verschleiß verzögert bzw. verringert. Dies konnte durch die Ergebnisse der nanomechanischen Charakterisierung weiter bestätigt werden.

Mittels Nanoindentation konnten die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Phasen der Keramik – Schicht-TiC_x, Bulk-Ti(C, O) und Al_2O_3 – sowie zweier Modellmaterialien, Saphir und TiC, bestimmt werden. Zur Auswertung wurde auf das Spannungs-Dehnungs-Konzept nach Tabor zurückgegriffen. Es wurde damit gezeigt, dass es möglich ist, das elastisch-plastische Verhalten selbst von sehr feinkörnigem Material zu messen und darzustellen. So kann durch die angewandte Auswertemethode aus der im Nanoindentationsversuch erhaltenen Last-Eindringkurve weit mehr Information gewonnen werden als nur Härte und E-Modul, wie dies bei der etablierten Auswerteroutine nach Oliver und Pharr der Fall ist.

Es wurde festgestellt, dass die Härte der TiC_x-Schicht geringer ist als die des Bulkmaterials. Damit konnten die Beobachtungen aus dem Verschleißverhalten, wo eine gesteigerte Plastizität der TiC_x-Schicht als verschleißhemmende Ursache ausgemacht wurde, bestätigt werden. Die Zunahme der Verschleißbeständigkeit der in-situ-beschichteten Keramik kann somit auf die verringerte Härte des Schichtmaterials gegenüber dem Bulk zurückgeführt werden. Des Weiteren müssen im Fall der TiC_x-Phase zunächst deutlich höhere Spannungen überwunden werden, bevor eine signifikante irreversible Deformation einsetzt. Dies wird ebenfalls für die Anwendung als vorteilhaft angesehen.

Schließlich wurde beobachtet, dass das Verhalten der Modellmaterialien insbesondere am elastisch-plastischen Übergang keine Korrelation mit den entsprechenden Phasen der Mischkeramik aufweist. Folglich ist allgemeingültig anzumerken, dass für Vorhersagen aufgrund bruchmechanischer Überlegungen nie auf Werte von Modellmaterialien zurückgegriffen werden sollte, sondern die Messung des spezifischen Werkstoffs unumgänglich erscheint.

So bleibt abschließend zu hoffen, dass die in dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse in der Zukunft eine Umsetzung in der Praxis erfahren und so einen entscheidenden Beitrag zur Fortentwicklung mischkeramischer Schneidstoffe leisten.

Literaturverzeichnis

[1] Ploetz, Karl J.: *Der große Ploetz: Die Enzyklopädie der Weltgeschichte*. 35. Göttingen : Vandenhoeck und Ruprecht, 2008

[2] McClellan, James E. ; Dorn, Harold: *Werkzeuge und Wissen: Naturwissenschaft und Technik in der Weltgeschichte*. 1. Hamburg : Rogner + Bernhard, 2001

[3] Degner, Werner ; Lutz, Hans ; Smejkal, Erhard: *Spanende Formung*. München : Carl Hanser Verlag, 2002

[4] Tönshoff, Hans K.: *Werkzeuge für die moderne Fertigung: Möglichkeiten zur Rationalisierung in der spanenden Fertigung*. Ehningen : expert–Verlag, 1993

[5] Drobniewski, Jörg: Erst moderne Beschichtungstechnologien ermöglichen eine universelle Verwendbarkeit von Hartmetall–Wendeschneidplatten. In: *Werkzeug Technik* (2004), Nr. 85B, S. 38

[6] Davis, Joseph R.: *ASM specialty handbook*. Bd. 5: *Tool materials*. Materials Park, OH : ASM International, 1995

[7] Mattox, Donald M.: *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Park Ridge : Noyes Publication, 1998 (Materials Science and Process Technology Series)

[8] Sree Harsha, K. S.: *Principles of physical vapor deposition of thin films*. Amsterdam : Elsevier, 2006

[9] Bach, F. W. ; Laarmann, A. ; Wenz, T.: *Modern Surface Technology*. Weinheim : Wiley–VCH, 2006

[10] Gaebler, J.: High–Tech–Haut für Schwerstarbeiter. In: *Werkzeuge (Sonderausgabe der Zeitschrift Fertigung)* (2007), Nr. Dezember 2007, S. 65–67

[11] PLATIT: Neue, industrielle Beschichtungstechnologien für Hochleistungswerkzeuge. In: *Werkzeug Technik* (2003), Nr. 77, S. 52–57

[12] SCHNEIDER, Johannes: *Schneidkeramik.* Landsberg/Lech : Verlag Moderne Industrie, 1996

[13] BARTSCH, S.: *Verschleißverhalten von Aluminiumoxid Schneidstoffen unter stationärer Belastung.* Bd. 161. Düsseldorf : VDI Verlag, 1988

[14] KOLASKA, H. ; KASSEL, D.: Schneidkeramik – Einsatzgebiete und Marktdaten. In: *Metall 45. Jahrgang Heft 4* 45 (1991), Nr. 4, S. 380–383

[15] PRILUKOVA, J. ; MATEJKA, J.: *Some aspects of using coated cutting ceramic for turning hardened steels.* Plzen, Polen, 2006 (Konferenz Strojienska Technologie)

[16] AG, Cemecon: Dicke Schichten für mehr Standzeit. In: *Werkzeuge (Sonderausgabe der Zeitschrift Fertigung)* (2007), Nr. Dezember, S. 68

[17] AG, Cemecon: Weg zu mehr Umsatz an der Schneide. In: *Werkzeuge (Sonderausgabe der Zeitschrift Fertigung)* (2006), Nr. Juli/August, S. 68–69

[18] CLAUSSEN, N. ; GARCIA, D.E. ; JANSSEN, R.: Reaction sintering of alumina–aluminide alloys (3A). In: *J. Mater. Res.* 11 (1996), Nr. 11, S. 2884–2888

[19] BRUHN, J.: *Fortschritt–Berichte VDI, Reihe 5.* Bd. 617: *Aluminothermisch hergestellte Low–Cost–Verbundwerkstoffe für Schneid– und Verschleißanwendungen .* Düsseldorf : VDI Verlag, 2001

[20] PÜSCHEL, A.: *Randzonenmodifikation aluminothermisch hergestellter Mischkeramiken zur Hartbearbeitung.* Aachen : Shaker, 2007

[21] NEUMANN, G. ; KIEFFER, R. ; ETTMAYER, P.: Über das System TiC–TiN–TiO. In: *Monatshefte für Chemie* (1972), Nr. 103, S. 1130–1137

[22] HIOKI, T. ; ITOH, A. ; NODA, s. ; DOI, H. ; KAWAMOTO, J. ; KAMIGAITO, O.: Strengthening of Al2O3 by ion implantation. In: *Journal of Materials Science Letters* 3 (1984), Nr. 12, S. 1099–1101

[23] MIAO, H.Z. ; PENG, Z.J. ; SI, W.J. ; QI, L.H. ; GONG, J.H. ; PAN, W.: Investigation on the Modification to Ceramic Cutting Tools. In: *Key Engineering Materials* (2005), Nr. 280–283, S. 1197–1202

[24] Zum Gahr, K. H. ; Schneider, J.: Surface modification of ceramics for improved tribological properties. In: *Ceramics International* 26 (2000), Nr. 4, S. 363–370

[25] Peter, E. ; Zum Gahr, K. H.: Laser surface modified Al2O3– and ZTA–ceramic for oscillating sliding components under mixed lubrication. In: *MATERIALWISSENSCHAFT UND WERKSTOFFTECHNIK* 35 (2004), Nr. 10–11, S. 809–816

[26] Eder, A. ; Lengauer, W. ; Dreyer, K. ; Berg, H. van d. ; Daub, H.-W. ; Kassel, D.: Phase formation during sintering of functionally graded hardmetals. In: *16th International Plansee Seminar 2005* (2005)

[27] Lengauer, W. ; Dreyer, K.: Functionally graded hardmetals. In: *J. of Alloys and Compounds* (2002), Nr. 338, S. 194–212

[28] Lengauer, W.: Diffusional control of the near–surface microstructure in functional gradient hardmetals. In: *1st Int. Conference on DSL* (2005)

[29] Lengauer, W. ; Dreyer, K.: Tailoring hardness and toughness gradients in functional gradient hardmetals (FGHMs). In: *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials* (2006), Nr. 24, S. 155–161

[30] Zackrisson, J. Rolander U. ; Jansson, B. ; Andren, H.-O.: Microstructure and performance of a cermet material heat–treated in nitrogen. In: *Acta mater.* (2000), Nr. 48, S. 4281–4291

[31] Hintze, W. ; Schneider, G.A. ; Püschel, A.: Reaktionsgesinterte Mischkeramiken zur Hartbearbeitung. In: *VDI–Z Special Werkzeuge September 2003* (2003), Nr. 26–30

[32] Dorsch, Niko: *Untersuchungen zur Randzonenmodifikation mischkeramischer Schneidstoffe: Diplomarbeit.* Hamburg–Harburg : TUHH, 2004

[33] Friedrich, C. ; Berg, G. ; Broszeit, E. ; Berger, C.: Datensammlung zu Hartstoffeigenschaften. In: *Materialwissenschaft und Technik* 28 (1997), Nr. 2, S. 59–76

[34] Claussen, Nils: Umwandlungsverstärkte Keramische Werkstoffe. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 13 (1982), Nr. 6, 185-196. `http://dx.doi.org/10.1002/mawe.19820130602`

[35] Murray, Joanne L. (Hrsg.): *Monograph series on alloy phase diagrams ; [2].* Bd. 2: *Phase Diagrams of binary titanium alloys*. ASM International, 1987. – ISBN 0871702487

[36] Pierson, H. O.: *Handbook of refractory carbides and nitrides*. Bracknell : Noyes Publication, 1996

[37] Angern, O. ; Bunse, H. ; Bohne, A.: *Titan.* Verlag Chemie Weinheim, 1951

[38] Guemmaz, M. ; Mosser, A. ; Boudoukha, L. ; Grob, J. J. ; Raiser, D. ; Sens, J. C.: Ion beam synthesis of non–stoichiometric titanium carbide: Composition structure and nanoindentation studies. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 111 (1996), Nr. 3–4, S. 263–270

[39] Ehrlich, P.: Über die binären Systeme des Titans mit den Elementen Stickstoff, Kohlenstoff, Bor und Beryllium. In: *Z. anorg. Chemie* 259 (1949), Nr. [1–4], S. 1–41

[40] Zainulin, Y. G. ; Alyamovsky, S. I. ; Shveikin, G. P.: Concerning the structural mechanism of oxygen inclusion into the lattice of titanium carbide. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 39 (1978), Nr. 1, S. 29–31

[41] Fernandes, Ana C. ; Carvalho, Pedro ; Vaz, Filipe ; Parreira, Nuno M. G. ; Goudeau, Philippe ; Le Bourhis, Eric ; Rivière, Jean-Paul: Correlation Between Processing and Properties of Titanium Oxycarbide, TiCxOy, Thin Films. In: *Plasma Processes and Polymers* 4 (2007), Nr. S1, S. 83–88

[42] Klocke, Fritz: *Fertigungsverfahren 1: Drehen, Fräsen, Bohren*. 8. Berlin, Heidelberg : Springer–Verlag, 2008. – ISBN 978–3–540–35834–3

[43] Tönshoff, Hans K.: *Spanen: Grundlagen.* Bd. 2., erw. und neu bearb. Aufl. Berlin : Springer, 2004. – ISBN 3–540–00588–9

[44] Fritz, Alfred H. ; Schulze, Günter: *Fertigungstechnik.* 8. Berlin, Heidelberg : Springer–Verlag, 2008. – ISBN 978–3–540–76696–4

[45] Moore, M. A.: Abrasive Wear. In: Rigney, David A. (Hrsg.): *Fundamentals of Friction and Wear.* Metals Park, Ohio : ASM, 1981, S. 73–118

[46] Zum Gahr, K. H.: Zusammenhang zwischen abrasivem Verschleiß und der Bruchzähigkeit von metallischen Werkstoffen. In: *Z. Metallkunde* 69 (1978), Nr. 10, S. 643–650

[47] Hutchings, I.M.: Ductile–brittle transitions and wear maps for the erosion and abrasion of brittle materials. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 25 (1992), Nr. 1A, S. A212–A221

[48] Twigg, P. C. ; Riley, F. L. ; Roberts, S. G.: Nanoindentation investigation of micro–fracture wear mechanisms in polycrystalline alumina. In: *Journal of Mat. Sci.* 37 (2002), Nr. 4, S. 845–853

[49] Hertz, H.: Ueber die Berührung fester elastischer Körper. In: *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 92 (1982), S. 156–171

[50] Sneddon, Ian N.: The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. In: *International Journal of Engineering Science* 3 (1965), Nr. 1, S. 47–57

[51] Johnson, Kenneth L.: *Contact mechanics.* 9. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 2003. – ISBN 978–0–521–34796–9

[52] Tabor, D.: *The hardness of metals.* Oxford : Clarendon Press, 1951 (Monographs on the physics and chemistry of materials)

[53] Field, J. S. ; Swain, M.V.: Determining the mechanical properties of small volumes of material from submicrometer spherical indentations. In: *J. Mater. Res.* 10 (1995), Nr. 1, S. 101–112

[54] Scholz, T. ; Munoz-Saldana, J. ; Swain, M.V. ; Schneider, G.A.: Indentation size effect in barium titanate with spherical tipped nanoindenters. In: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), Nr. 9, S. 091908–3

[55] Fischer-Cripps, Anthony C.: *Introduction to contact mechanics.* 2. New York : Springer, 2007. – ISBN 0–387–68187–6

[56] Tresca, H.: In: *Mem. Presentees par Divers Savants* 18 (1937), 733 S.

[57] Mises, R. v.: Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen. In: *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 8 (1928), Nr. 3, S. 161–185

[58] Wachtman, John B.: *Mechanical properties of ceramics*. New York : Wiley, 1996. – ISBN 0–471–13316–7

[59] Gottstein, Günter: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 3. Berlin, Heidelberg : Springer–Verlag, 2007. – ISBN 978–3–540–71104–9

[60] Afir, A. ; Achour, M. ; Pialoux, A.: Etude de la reduction carbothermique du dioxide de titane par diffraction X a haute temperature sous pression controlee. In: *J. of Alloys and Compounds* (1994), Nr. 210, S. 201–208

[61] Zimmermann, Katrin ; Schneider, Gerold A. ; Bhattacharya, Anup K. ; Hintze, Wolfgang: Surface Modification of Al2O3/TiC Cutting Ceramics. In: *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 90 (2007), Nr. 12, S. 3773–3778

[62] Berger, L.-M. ; Ettmayer, P. ; Schultrich, B.: Influencing factors on the carbothermal reduction of titanium dioxide without and with simultaneous nitridation. In: *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials* (1994), Nr. 12, S. 161–172

[63] Meerson, G. A. ; Lipkes, Y. M.: Untersuchung des Bildungsmechanismus von Titankarbid im Vakuum. In: *Zh. Prikl. Khim.* (1945), Nr. 18, S. 24–34

[64] Meerson, G. A. ; Krein, O. E.: Investigation of the Mechanism of the Formation of Titanium Carbide in Vacuum. In: *J. of applied chemistry of the USSR* (1952), Nr. 25, S. 143–156

[65] Ouensanga, A.H.: Thermodynamic study of the Ti–C–O system in the temperature range 1400–1600 K. In: *J. of the Less–Common Metals* (1979), Nr. 63, S. 225–235

[66] Berger, L.-M. ; Gruner, W. ; Langholf, E. ; S., Stolle: On the mechanism of carbothermal reduction processes of TiO2 and ZrO2. In: *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials* (1999), Nr. 17, S. 235–243

[67] Berger, L.-M. ; Langholf, E. ; Jaenicke-Roessler, K. ; Leitner, G.: Mass spectrometric investigations on the carbothermal reduction of titanium dioxide. In: *J. Mat. Sci. Let.* (1999), Nr. 18, S. 1409–1412

[68] Berger, L.-M. ; Gruner, W.: Investigation of the effect of a nitrogen–containing atmosphere on the carbothermal reduction of titanium dioxide. In: *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials* (2002), Nr. 20, S. 235–251

[69] Lefort, P. ; Tetard, D. ; Tristant, P.: Formation of Aluminium Carbide by Carbothermal Reduction of Alumina: Role of the Gaseous Aluminium Phase. In: *J. of the Europ. Ceram. Soc.* (1993), Nr. 12, S. 123–129

[70] Qiu, C. ; Metselaar, R.: Thermodynamic evaluation of the Al2O3–Al4C3 system and stability of Al–oxycarbides. In: *Z. Metallkd.* (1995), Nr. 86, S. 198–205

[71] Klug, F.J. ; Pasco, W.D. ; Borom, M.P.: Microstructure Development of Aluminium Oxide: Graphite Mixture during Carbothermic Reduction. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982), Nr. 12, S. 619–624

[72] Borom, M.P. ; Minyoung, L.: Effect of heating rate on densification of alumina–titanium carbide composites. In: *Adv. Ceram. Materials* 1 (1986), Nr. [4], S. 335–340

[73] Kim, Y.-W. ; Lee, J.-G.: Pressureless Sintering of Alumina–Titanium Carbide Composites. In: *J. Am. Ceram. Soc.* (1989), Nr. 72 [8], S. 1333–1337

[74] Lee, M. ; Borom, M.P.: Rapid Rate Sintering of Al2O3–TiC Composites for Cutting–Tool Applications. In: *Advanced Ceramic Materials* 3 (1988), Nr. 1, S. 38–44

[75] Hahn, Dimitri: *Einfluss der Temperatur und Zeit auf die Modifikation der oberflächennahen Zone von Mischkeramiken bei der thermischen Auslagerung: Studienarbeit.* Hamburg–Harburg : TUHH, 2006

[76] Young, R.: *The Rietveld method.* 5. Oxford : Oxford University Press, 1993. – ISBN 0198555776

[77] Allmann, Rudolf: *Röntgenpulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung.* 29. Berlin : Springer, 1994. – ISBN 3–87361–029–9

[78] Will, Georg: *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data.* Berlin, Heidelberg : Springer–Verlag, 2006. – ISBN 978–3–540–27985–3

[79] Lefort, P. ; M., Billy: Mechanism of AlN Formation through the Carbothermal Reduction of Al2O3 in a Flowing N2 Atmosphere. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993), Nr. 9, S. 2295–2299

[80] Cevales, G.: Das Zustandsdiagramm Al2O3–ZrO2 und die Bestimmung einer neuen Hochtemperaturphase (epsilon–Al2O3). In: *Ber. Deut. Keram. Ges.* 45 (1968), Nr. 5, S. 216–219

[81] Bhattacharya, Anup K. ; Zimmermann, Katrin ; Schneider, Gerold A. ; Hintze, Wolfgang: Influence of Surface Modification on the Cutting Performance of Reaction–Sintered Al2O3–TiOC Ceramics. In: *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 91 (2008), Nr. 9, S. 2982–2986

[82] Denkena, Berend: *Reihe 2, Fertigungstechnik*. Bd. 249: *Verschleissverhalten von Schneidkeramik bei instationärer Belastung*. Düsseldorf : VDI Verlag, 1992. – ISBN 3181449024

[83] Heavens, O. S.: Some factors influencing the adhesion of films produced by vacuum evaporation. In: *Journal de Physique et le Radium* 11 (1950), Nr. 7, S. 355–360

[84] Ollendorf, H. ; Schneider, D. ; Schwarz, Th ; Kirchhoff, G. ; Mucha, A.: A comparative study of the mechanical properties of TiN coatings using the non–destructive surface acoustic wave method, scratch test and four–point bending test. In: *Surface and Coatings Technology* 84 (1996), Nr. 1–3, S. 458–464

[85] Laugier, M.: The development of the scratch test technique for the determination of the adhesion of coatings. In: *Thin Solid Films* 76 (1981), Nr. 3, S. 289–294

[86] Hamilton, G. M. ; Goodman, L. E.: The Stress Field Created by a Circular. Sliding Contact. In: *Journal of Applied Mechanics* 33 (1966), S. 371–376

[87] Tampieri, A. ; Bellosi, A.: Oxidation resistance of alumina–titanium nitride and alumina–titanium carbide composites. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992), Nr. 6, S. 1688–1690

[88] Davies, M. A. ; Ueda, T. ; M'Saoubi, R. ; Mullany, B. ; Cooke, A. L.: On The Measurement of Temperature in Material Removal Processes. In: *CIRP Annals – Manufacturing Technology* 56 (2007), Nr. 2, S. 581–604

[89] Desmaison, J. ; Desmaison-Brut, M.: High temperature oxidation kinetics of non–oxide monolithic and particulate composite ceramics. In: *HIGH TEMPERATURE CORROSION AND PROTECTION OF MATERIALS 5, PTS 1 AND 2* 369–3 (2001), S. 39–54

[90] Münster, A.: Über die Oxidation metallischer Hartstoffe. In: *Zeitschrift für Elektrochemie* (1959), Nr. 63, S. 7

[91] Shimada, S. ; Onuma, T. ; Kiyono, H. ; Desmaison, M.: Oxidation of HIPed TiC ceramics in dry O–2, wet O–2, and H2O atmospheres. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006), Nr. 4, S. 1218–1225

[92] Thomas, H. A. J. ; Stevens, R.: Aluminum Titanate – A literature review. Part 2: Engineering Properties and Thermal Stability. In: *Br. Ceram. Trans. J.* 88 (1989), Nr. 4, S. 184–190

[93] Scholz, Torben: *Materialwissenschaft.* Bd. 1: *Charakterisierung von Bariumtitanat mittels Nanoindentation und Rasterkraftmikroskopie*. Göttingen : Sierke Verlag, 2007

[94] Oliver, W. C. ; Pharr, G. M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing nanoindentation experiments. In: *J. Mater. Res.* 7 (1992), Nr. 6, S. 1564–1583

[95] Bradby, J.E. ; J.S, Williams: Pop–in events induced by spherical indentation in compound semiconductors. In: *J. Mater. Res.* 19 (2004), Nr. 1, S. 380–386

[96] Page, Trevor F. ; Oliver, Warren C. ; McHargue, Carl J.: The deformation behavior of ceramic crystals subjected to very low load (nano)indentations. In: *J. Mater. Res.* 7 (1992), Nr. 2, S. 450–473

[97] Kucheyev, S.O. ; Bradby, J.E. ; Williams, J.S. ; Jagadish, C. ; Swain, M.V.: Mechanical deformation of single–crystal ZnO. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), Nr. 6, S. 956–958

[98] Guzman, M. S. ; Neubauer, G. ; Flinn, P. ; Nix, W. D.: The role of indentation depth on the measured hardness of materials. In: *Mater. Res. Symp. Proc.* (1993), Nr. 308, S. 613–618

[99] Poole, W. J. ; Ashby, M. F. ; Fleck, N. A.: Micro–hardness of annealed and work–hardened copper polycrystals. In: *Scripta Materialia* 34 (1996), Nr. 4, S. 559–564

[100] Gong, Jianghong ; Wu, Jianjun ; Guan, Zhenduo: Examination of the indentation size effect in low–load vickers hardness testing of ceramics. In: *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999), Nr. 15, S. 2625–2631

[101] Lu, C. ; Mai, Y. W. ; Tam, P. L. ; Shen, Y. G.: Nanoindentation–induced elastic–plastic transition and size effect in alpha–Al_2O_3 (0001). In: *PHILOSOPHICAL MAGAZINE LETTERS* 87 (2007), Nr. 6, S. 409–415

[102] Nix, W. D. ; Gao, Huajian: Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 46 (1998), Nr. 3, S. 411–425

[103] Swadener, J. G. ; George, E. P. ; Pharr, G. M.: The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50 (2002), Nr. 4, S. 681–694

[104] Armstrong, R. W. ; Ferranti, L. ; Thadhani, N. N.: Elastic/plastic/cracking indentation behavior of hard materials. In: *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials* 24 (2006), Nr. 1–2, S. 11–16

[105] Barbour, J.C. ; Knapp, J.A. ; Follstaedt, D.M. ; Mayer, T.M. ; Minor, K.G. ; Linam, D.L.: The mechanical properties of alumina films formed by plasma deposition and by ion irradiation of sapphire. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 166–167 (2000), S. 140–147

[106] Saha, Ranjana ; Nix, William D.: Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. In: *Acta mater.* 50 (2002), Nr. 1, S. 23–38

[107] Jung, Yeon-Gil ; Pajares, Antonia ; Banerjee, Rajat ; Lawn, Brian R.: Strength of silicon, sapphire and glass in the subthreshold flaw region. In: *Acta mater.* 52 (2004), Nr. 12, S. 3459–3466

[108] Scholz, Torben ; May, M. ; Swain, M.V. ; Schneider, Gerold A. ; Claussen, Nils: Nanoindentation measurements on infiltrated alumina–aluminide alloys. In: *Z. Metallkd.* 94 (2003), Nr. 7, S. 819–826

[109] Hainsworth, S. V. ; Page, T. F.: Nanoindentation studies of the chemomechanical effect in sapphire. In: *Journal of Mat. Sci.* 29 (1994), Nr. 21, S. 5529–5540

[110] Tymiak, N.I. ; Daugela, A. ; Wyrobek, T.J. ; Warren, O.L.: Acoustic emission monitoring of the earliest stages of contact–induced plasticity in sapphire. In: *Acta mater.* 52 (2004), Nr. 3, S. 553–563

[111] Waynant, Ronald W. ; Ediger, Marwood N.: *Electro–optics handbook.* New York : McGraw–Hill, 2000

[112] Török, E. ; Perry, A. J. ; Chollet, L. ; Sproul, W. D.: Young's modulus of TiN, TiC, ZrN and HfN. In: *Thin Solid Films* 153 (1987), Nr. 1–3, S. 37–43

[113] Munro, R.G.: Analytical Representations of Elastic Moduli Data with Simultaneous Dependence on Temperature and Porosity. In: *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* (2004), Nr. 109, S. 497–503

[114] Frantsevich, I.N. ; Zhurakovskii, E.A. ; Lyashchenko, A.B.: Elastic constants and characteristics of the electronic structure of certain types of refractory compounds obtained by sintering. In: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* (1967), Nr. 3, S. 8–16

[115] Alpert, Charles P. ; Chan, Helen M. ; Bennison, Stephen J. ; Lawn, Brian: Temperature Dependence of Hardness of Alumina–Based Ceramics. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988), Nr. 8, S. C–371–C–373

[116] KOESTER, R. D. ; MOAK, D. P.: Hot Hardness of Selected Borides, Oxides, and Carbides to 1900°C. In: *J. Am. Ceram. Soc* 50 (1967), Nr. 6, S. 290–296

[117] Chen, Chun-Hua ; Xuan, Yi ; Otani, Shigeki: Temperature and loading time dependence of hardness of LaB6, YB6 and TiC single crystals. In: *Journal of Alloys and Compounds* 350 (2003), Nr. 1–2, S. L4–L6

[118] Scholz, T. ; Schneider, G.A. ; Munoz-Saldana, J. ; Swain, M.V.: Fracture toughness from submicron derived indentation cracks. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), Nr. 16, S. 3055–3057

A. Anhang

A.1. Kristallographische Daten

Al_2O_3	Raumgruppe R $\bar{3}$ c		a = 0,476 nm	c = 1,299 nm	
		x	**y**	**z**	**Besetzung**
	Al	0	0	0,352	1
	O	0,306	0	0,25	1
ZrO_2 kubisch	Raumgruppe F m $\bar{3}$ m		a = 0,5088 nm		
		x	**y**	**z**	**Besetzung**
	Zr	0	0	0	1
	O	0,25	0,25	0,25	1
Ti(O,C)	Raumgruppe F m $\bar{3}$ m		a = 0,430 nm		
		x	**y**	**z**	**Besetzung**
	Ti	0	0	0	1
	O	0,5	0,5	0,5	0,5
	C	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabelle A.1.: Für die Rietveld-Verfeinerung verwendete kristallographische Daten.

A.2. Fehlerabschätzung Oxidationskurven

Zur Abschätzung der Messgenauigkeit der Thermowaage wurde die Standardabweichung des Massenverlustes ($= \Delta(\Delta m)$) im isothermen Bereich aus den Korrekturkurven für isotherme Haltezeiten herangezogen. Damit wurde der Fehler $\Delta(\Delta m/A)$ unter Zugrundelage einer typischen Oberflächengröße A ($= 70 - 80\ mm^2$) berechnet. Die sich ergebenden Fehler sind in Tab. A.2 angegeben.

	$\pm\ \Delta$ **m/A [mg/mm^2]**
600°C	0,0011
1000°C	0,0024
1300°C	0,0062

Tabelle A.2.: Abgeschätzte Messgenauigkeit der TG.

Curriculum Vitae

Name:	Katrin Zimmermann
Anschrift:	Mauerstrasse 2, 79539 Lörrach
Geburtstag:	28. März 1979
Geburtsort:	Lichtenfels, Deutschland

1989-1998	Emmy-Noether-Gymnasium, Erlangen
1998-2004	Studium der Werkstoffwissenschaften (Dipl.-Ing.) an der Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen
2004-2005	Projektingenieur, Brunel AG, tätig für Carl Zeiss SMT AG, Oberkochen
2005-2009	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für keramische Hochleistungswerkstoffe, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg