

**DER EINSATZ VON BORORGANISCHEN PRECURSOREN ZUM
GASBORIEREN UND PLASMABORIEREN**

Vom Fachbereich Produktionstechnik

der

UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Arnim Küper

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Peter Mayr

Dr.-Ing. Helmut Kunst

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juni 2001

Forschungsberichte aus der Stiftung
Institut für Werkstofftechnik Bremen

Band 6

Arnim Küper

**Der Einsatz von bororganischen Precursoren
zum Gasborieren und Plasmaborieren**

D 46 (Diss. Universität Bremen)

Shaker Verlag
Aachen 2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Küper, Arnim:

Der Einsatz von bororganischen Precursoren zum
Gasborieren und Plasmaborieren / Arnim Küper.

Aachen : Shaker, 2001

(Forschungsberichte aus der Stiftung
Institut für Werkstofftechnik Bremen ; Bd. 6)

Zugl.: Bremen, Univ., Diss., 2001

ISBN3-8265-9103-8

Copyright Shaker Verlag 2001

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-9103-8

ISSN 1437-7659

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

VORWORT

Im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Stiftung Institut für Werkstofftechnik (IWT) in Bremen konnte ich mich intensiv der Entwicklung eines neuartigen Boriervfahrens aus der Gasphase widmen. Meine Arbeit am IWT ist Grundlage der vorliegenden Dissertation. Die durchgeführten Untersuchungen wurden im Rahmen mehrerer Forschungsvorhaben großzügig durch die Arbeitsgemeinschaft der industriellen Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. gefördert.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Peter Mayr danke ich für die wissenschaftliche Ausbildung, die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit, sein stetes Interesse am Fortgang der Untersuchungen sowie die Übernahme des Hauptreferates.

Herrn Dr.-Ing. Helmut Kunst danke ich für die konstruktiven Diskussionen im Rahmen des Fachausschusses „Harte Schichten“ der Arbeitsgemeinschaft Wärmebehandlung und Werkstofftechnik sowie für die Übernahme des Koreferates.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Baukhage danke ich für seine Bereitschaft, den Vorsitz des Prüfungsausschusses zu übernehmen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. rer. nat. Heinz-Rolf Stock für die Betreuung, die anregenden fachlichen Diskussionen, die wertvollen Hinweise zur Erstellung dieser Arbeit sowie die Übernahme des Prüfungsamtes.

Bei allen Mitarbeitern des IWT möchte ich mich ebenfalls besonders bedanken. Ohne ihre rege Unterstützung wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Stellvertretend seien hier Frau Helga Weniger für die Abteilung Metallographie, Frau Petra Splitzgerber-Rogowski für die Durchführung der spektrochemischen Analysen, Herr Norbert Kunert für die Probenfertigung, Herr Winfried Schulz für die Abteilung Oberflächentechnik sowie Herr Dieter Ohl für die Abteilung Wärmebehandlung genannt.

Ravensburg-Oberzell, im Juni 2001

Arnim Küper

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	I
1 EINLEITUNG.....	1
2 KENNTNISSTAND.....	5
2.1 Plasmen	5
2.1.1 Erzeugung	5
2.1.2 Gasentladung	5
2.1.3 Anwendungen in der Oberflächentechnik	7
2.2 Bor in der Eisen-Metallkunde	9
2.2.1 Das Zweistoffsystem Fe-B	9
2.2.2 Eigenschaften von Eisenboriden	13
2.2.3 Borierv Verfahren	15
2.2.3.1 Pulverpackborieren	15
2.2.3.2 Gasborieren	21
2.2.3.3 Plasmaborieren	27
2.2.3.4 Zusammenfassung der bekannten Borierv Verfahren	30
2.2.4 Der Einsatz von bororganischen Precursoren für Abscheideprozesse aus der Gasphase	31
3 EXPERIMENTELLES	35
3.1 Substratwerkstoffe	35
3.2 Bororganische Precursoren	36
3.3 Thermodynamische Simulation	38
3.4 Gasborieren	38
3.4.1 Anlage	38
3.4.2 Prozeßführung	40
3.5 Plasmaborieren	41
3.5.1 Anlage	41
3.5.2 Prozeßführung	42
3.6 Pulverpackborieren	43

3.7 Barrierschichten	44
3.7.1 Silizium-Schichten	44
3.7.2 Nickelschichten	45
3.8 Schichtcharakterisierung	46
3.8.1 Glimmentladungsspektroskopie	46
3.8.2 Photoelektronenspektroskopie	47
3.8.3 Rasterelektronenmikroskopie	48
3.8.4 Metallographische Untersuchungen	48
3.8.5 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	49
3.8.6 Rauheit	49
3.8.7 Mikrohärte- und Ultramikrohärtests	49
3.8.8 Stift-Scheibe-Test	49
4 ERGEBNISSE	51
4.1 In-situ Massenspektrometrie	51
4.1.1 Untersuchungen beim Gasborieren	51
4.1.2 Untersuchungen beim Plasmaborieren	53
4.2 Thermodynamische Simulation der Eisenboridbildung	56
4.2.1 System Fe-N-C-B-H	56
4.2.2 System Fe-O-C-B-H	57
4.3 Gasborieren mit organischen Precursoren	59
4.3.1 N-Pyrrolidinyldiethylboran	60
4.3.2 Triethylboranamin	64
4.3.3 Einfluß der Prozeßparameter bei Verwendung von Borantriethylamin	65
4.3.3.1 Druck	65
4.3.3.2 Precursorengehalt	65
4.3.3.3 Wasserstoffgehalt	67
4.3.3.4 Zeit	70
4.3.4 Einfluß der Prozeßparameter bei Verwendung von Borandiethylamin	72
4.3.4.1 Precursorengehalt	72
4.3.4.2 Wasserstoffgehalt	73

4.3.4.3 Zeit	76
4.4 Plasmaborieren	79
4.4.1 Einfluß der Prozeßparameter bei Verwendung von Triethylboran	81
4.4.1.1 Gaszusammensetzung	81
4.4.1.2 Zeit	82
4.4.2 Einfluß der Prozeßparameter bei Verwendung von Trimethylborat	83
4.4.2.1 Druck	83
4.4.2.2 Temperatur	87
4.4.2.3 Precursorengehalt	90
4.4.2.4 Wasserstoffgehalt	92
4.4.2.5 Zeit	93
4.4.2.6 Plasmaspannung	96
4.5 Kombinierte Verfahren	98
4.5.1 Pulverpack- und Plasmaborieren	98
4.5.2 Pulverpackborieren und Aufkohlen	99
4.5.3 Barrierschichten aus Silizium beim Plasmaborieren mit Trimethylborat	101
4.5.4 Barrierschichten aus Nickel beim Plasmaborieren mit Trimethylborat	104
4.5.4.1 Einfluß der Nickel-Schichtdicke	106
4.5.4.2 Einfluß der Prozeßzeit	109
4.5.4.3 Variation des Nickel-Abscheideverfahrens	113
4.6 Mikrohärte und Ultramikrohärte	114
4.6.1 Gasborierte Proben	114
4.6.2 Plasmaborierte Proben	115
4.6.3 Plasmaborierte Substrate mit Barrierschichten	116
4.7 Stift-Scheibe-Test	118
4.7.1 Gasborierte Proben	118
4.7.2 Plasmaborierte Proben	121
4.7.3 Plasmaborierte Substrate mit Barrierschichten	126

5 DISKUSSION	129
5.1 Einfluß der Verfahrensparameter auf die Boridbildung beim Gasborieren	129
5.1.1 Precursorenwahl	129
5.1.2 Prozeßdruck	130
5.1.3 Gaszusammensetzung	132
5.1.4 Prozeßzeit	134
5.2 Einfluß der Verfahrensparameter auf die Boridbildung beim Plasmaborieren	134
5.2.1 Precursorenwahl	135
5.2.2 Prozeßdruck	137
5.2.3 Temperatur	139
5.2.4 Gaszusammensetzung	140
5.2.5 Prozeßzeit	141
5.2.6 Plasmaspannung	142
5.3 Parametereinfluß beim Plasmaborieren mit Barrierschichten	144
5.3.1 Barrierschicht-Abscheideverfahren	144
5.3.2 Nickel-Schichtdicke	145
5.3.3 Prozeßzeit	146
5.4 Morphologie und Zusammensetzung der Boridschichten	147
5.4.1 Gas- und Plasmaborieren	147
5.4.2 Plasmaborieren mit Barrierschichten	154
5.4.2.1 Silizium-Barrierschichten	154
5.4.2.2 Nickel-Barrierschichten	154
5.5 Eigenschaften der Boridschichten	157
5.5.1 Mikrohärtigkeit und Universalhärtigkeit	157
5.5.2 Tribologisches Verhalten	159
5.6 Bewertung der Borierergebnisse unter Einsatz bororganischer Precursoren	162
6 ZUSAMMENFASSUNG	165
7 LITERATURVERZEICHNIS	167