



Lopes Dias

Elementmodifizierte Dünnschichtsysteme aus amorphem Kohlenstoff für tribologisch beanspruchte Werkzeugstähle

Band 26



Vulkan Verlag

Elementmodifizierte
Dünnschichtsysteme aus amorphem
Kohlenstoff für tribologisch
beanspruchte Werkzeugstähle



Nelson Filipe Lopes Dias

Werkstofftechnologische Schriftenreihe
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.Ing. Wolfgang Tillmann (Hrsg.)
Lehrstuhl für Werkstofftechnologie

Elementmodifizierte Dünnschichtsysteme aus amorphem Kohlenstoff für tribologisch beanspruchte Werkzeugstähle

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.-Ing.

von der Fakultät Maschinenbau
der Technischen Universität Dortmund
genehmigte Dissertation

Nelson Filipe Lopes Dias, M.Sc.

aus

Viseu, Portugal

Eingereicht am: 11. August 2023

Mündliche Prüfung: 26. Februar 2024

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.Ing. Wolfgang Tillmann

2. Gutachterin: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin

Dortmund, 2024

Werkstofftechnologische Schriftenreihe, Band 26

Herausgeber: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.Ing. Wolfgang Tillmann
Lehrstuhl für Werkstofftechnologie
Technische Universität Dortmund
Leonhard-Euler-Str. 2
44227 Dortmund
www.lwt.mb.tu-dortmund.de

Verlag: Vulkan-Verlag GmbH, Essen

© Nelson Filipe Lopes Dias, 2024

Bibliografische Informationen 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.

ISBN 978-3-8027-8833-8

Danksagung

Die vorliegende Dissertation verfasste ich während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Leiter der Forschungsabteilung „PVD-Technologien“ am Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der Technischen Universität Dortmund. Wesentliche Teile der Arbeit entstanden im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft drittmittelfinanzierten Forschungsprojekts „*Untersuchung des Einflusses von Schichtarchitektur und Elementdotierung von diamantähnlichen Kohlenstoffschichten auf das Schädigungsverhalten bei zyklisch-mechanischer Beanspruchung*“. An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich für die finanzielle Förderung und die damit verbundenen Möglichkeiten zur Umsetzung des Forschungsvorhabens.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.Ing. Wolfgang Tillmann für die Bereitstellung des Promotionsthemas, die umfassende Betreuung und die gewährten Freiräume bei der Umsetzung eigener Ansätze. Des Weiteren danke ich Frau Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin für die Übernahme des Zweitgutachtens, die sorgfältige Durchsicht meiner Arbeit und die wertvollen Anregungen. Weiterhin danke ich Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. h.c. Dirk Biermann für den Beisitz als Prüfer sowie Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Brümmer für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Einen herzlichen Dank möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Werkstofftechnologie aussprechen. Im Laufe der Zeit sind viele Freundschaften entstanden, die diese Jahre für mich besonders wertvoll gemacht haben. Hierbei sei insbesondere den ehemaligen und jetzigen Mitarbeitenden der Forschungsabteilung „PVD-Technologien“ Dr.-Ing. Dominic Stangier, Diego Grisales, Dr.-Ing. Alexander Fehr, David Kokalj, Dr.-Ing. Alexandra Wittig, Julia Urbanczyk, Finn Ontrup, Bennett Sprafke und Csaba Szendy für die gemeinschaftliche Arbeitsatmosphäre und gute Zusammenarbeit gedankt. Zudem möchte ich Tim Henning und Leif Hagen einen besonderen Dank für die anregenden Gespräche ausrichten.

Ein großer Dank gilt auch den Studierenden Niklas Baloniak und Anastasiia Metlina, die durch ihre engagierte Mitarbeit und ihre Hilfe bei verschiedenen Aufgaben einen wichtigen Beitrag geleistet haben. Außerdem bedanke ich mich bei Carsten Müller, Fabian Behrenberg, Carlo Franke und Tim Schäfer für die Unterstützung bei den praktischen Arbeiten.

Ein wesentlicher Teil meiner Dissertation wurde in interdisziplinärer Zusammenarbeit im universitären Umfeld durchgeführt. Daher möchte ich Dr. Jörg Debus von der Experimentellen Physik 2 und seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Dr. Carl Arne Thomann, für die wertvolle Unterstützung bei der Durchführung der Raman-spektroskopischen Messungen sowie bei der

Auswertung der Ergebnisse herzlich danken. Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. h.c. Dirk Biermann und Dr.-Ing. Alexander Meijer vom Institut für Spanende Fertigung für die Bereitstellung der Konfokalmikroskope sowie des Konturmessgeräts.

Ein ausdrücklicher Dank gilt meinen Freunden und meiner Familie für ihren Rückhalt und ihre Hilfe während der Fertigstellung dieser Dissertation. Mein Dank richtet sich an Dr.-Ing. Dominic Stangier für die sorgfältige fachliche Durchsicht der Arbeit. Ihm möchte ich auch dafür danken, dass er mich ermutigt hat eine Promotion anzustreben und mich bei diesem Vorhaben stets motiviert hat. Zudem danke ich Johannes Brinkmeier und Seuk-Young Stangier für die gewissenhafte Lektüre sowie Tim Henning und Dr. Carl Arne Thomann für die fachliche Durchsicht von Passagen der Arbeit. Meinen Eltern Luís António Loureiro Dias und Fernanda Maria Lopes Dias sowie meiner Schwester Jessica Lopes Dias bin ich sehr dankbar dafür, dass sie mich in jeder Phase meines Werdegangs bestärkt haben. Ein besonderer Dank von ganzem Herzen gebührt meiner Partnerin Malina Monsen, die mich in jeder Phase meiner Promotion begleitet, ermutigt und unterstützt hat.

Nelson Filipe Lopes Dias

Dortmund, August 2024

Kurzfassung

Amorphe Kohlenstoffschichten zeichnen sich durch eine hohe Härte, niedrige Reibung und hohe Verschleißbeständigkeit aus und sind daher effektive Schichtsysteme zur Verbesserung des Reib- und Verschleißverhaltens von tribologisch beanspruchten Werkzeugen. Diese kohlenstoffbasierten Dünnschichten weisen allerdings eine niedrige Haftung auf metallischen Substraten auf. Da adhäsive Schichtschädigungen zu einem frühzeitigen Werkzeugausfall führen, ist eine hohe Haftfestigkeit der amorphen Kohlenstoffschichten auf dem Werkzeugstahl entscheidend für die tribologische Leistungsfähigkeit und eine langlebige Einsatzzeit des beschichteten Werkzeugs. Dieser Herausforderung wird mit der Entwicklung einer Substrat/Schichtgestaltung zur Steigerung der Schichthaftung auf den Werkzeugstählen und der Anpassung der tribo-mechanischen Eigenschaften begegnet. Die Prozesskette, bestehend aus der Plasmavorbereitung der Werkzeugstähle und der nachfolgenden Synthese einer chemisch gradierten Zwischenschicht sowie einer multilagigen Funktionsschicht aus amorphem Kohlenstoff, wird systematisch in Abhängigkeit des verwendeten Werkzeugstahls untersucht. Dabei werden verschiedene Verfahrensvarianten der Magnetron-Kathodenzerstäubung für die Substratvorbereitung und Schichtsynthese genutzt.

Für die Werkzeugstähle wird ein signifikanter Einfluss der Grundhärte auf die Schichthaftung identifiziert. Weiterhin bestimmt die Risszähigkeit der Stähle die dynamische Festigkeit der Substrat/Schichtsysteme. Im Schichtaufbau wirkt sich vor allem der Eigenspannungszustand der Zwischenschicht auf die Haftung der gesamten Schichtstruktur aus. Zudem zeigt die chrombasierte Zwischenschicht eine gute chemische Anbindung auf den Stählen. Durch eine Substratvorbereitung mit der Hochleistungsimpuls-Magnetron-Kathodenzerstäubung zur Erzeugung von hochenergetischen Chromionen wird der chemische Haftmechanismus in der Substrat/Dünnschicht-Grenzfläche verstärkt, sodass sich eine zusätzliche Steigerung der Haftung auf den Werkzeugstählen ergibt. Ein alternierender Multilagenaufbau mit elementmodifizierten Dünnschichten aus amorphem Kohlenstoff beeinflusst maßgeblich die mechanischen Eigenschaften sowie das Reib- und Verschleißverhalten der Funktionsschicht. Der multilagige Schichtaufbau kombiniert hierbei die vorteilhaften tribologischen Eigenschaften der elementmodifizierten Schichtsysteme mit denen von nicht-modifiziertem amorphem Kohlenstoff. Die erzielten Resultate geben ein grundlegendes Verständnis des Einflusses der Substrat/Schichtgestaltung in Abhängigkeit des verwendeten Werkzeugstahls auf die Eigenschaften und Haftung von amorphen Kohlenstoffschichten für tribologische Anwendungen.

Title

Element-modified thin film systems of amorphous carbon for tribologically stressed tool steels

Abstract

Amorphous carbon coatings are characterized by high hardness, low friction, and high wear resistance, making them effective layer systems for improving the tribological behavior of tools subjected to stress. However, these carbon-based thin films have low adhesion to metallic substrates. Since adhesive film damage leads to premature tool failure, a high adhesive strength of the amorphous carbon thin films on the tool steel is crucial for the tribological performance and long service life of the coated tool. This challenge is addressed by developing a substrate/layer design to increase adhesion of the thin film to tool steels and adjust the tribo-mechanical properties. The process chain, consisting of plasma pretreatment of tool steels and subsequent synthesis of a chemically graded inter layer, as well as a multilayered functional layer of amorphous carbon, is systematically investigated depending on the tool steel used. Various magnetron sputtering techniques are used for substrate pretreatment and thin film synthesis.

For tool steels, a significant influence of the base hardness on layer adhesion is identified. Furthermore, the fracture toughness of the steels determines the dynamic strength of the substrate/layer systems. In the thin film structure, the residual stress state of the interlayer has a significant effect on the adhesion of the entire thin film structure. In addition, the chromium-based interlayer exhibits good chemical bonding to the steels. By pretreating the substrate with high-performance magnetron sputtering to generate high-energy chromium ions, the chemical adhesion mechanism in the substrate/thin film interface is strengthened, resulting in additional improvement of adhesion on the tool steels. The chemical adhesion mechanism is enhanced by the substrate pretreatment with highly energetic chromium ions produced by a high-power impulse magnetron cathode discharge, resulting in additional adhesion improvement to the tool steels. An alternating multilayer structure with element-modified thin films of amorphous carbon significantly influences the mechanical properties as well as the friction and wear behavior of the functional layer. The multilayer structure combines the advantageous tribological properties of element-modified thin film systems with those of unmodified amorphous carbon. The obtained results provide a fundamental understanding of the influence of substrate/coating design on the properties and adhesion of amorphous carbon coatings depending on the tool steel used for the tribological applications.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen und aktueller Wissensstand der Forschung.....	3
2.1 Werkzeugstähle in der Fertigungstechnik	3
2.2 Amorphe Kohlenstoffschichten.....	8
2.2.1 Hybridisierungszustände des elementaren Kohlenstoffs.....	8
2.2.2 Strukturaufbau des amorphen Kohlenstoffs	10
2.2.3 Wachstumsmechanismen bei plasmagestützter Abscheidung	13
2.2.4 Mechanische Eigenschaften und Schichthaftung des amorphen Kohlenstoffs....	16
2.2.5 Tribologisches Eigenschaftsprofil amorpher Kohlenstoffschichten	18
2.3 Elementmodifizierte amorphe Kohlenstoffschichten.....	23
2.3.1 Wirkung von Silizium auf die Struktur- und Schichteigenschaften.....	24
2.3.2 Wirkung von Wolfram auf die Struktur- und Schichteigenschaften.....	28
2.3.3 Wirkung von Silber auf die Struktur- und Schichteigenschaften.....	30
2.4 Synthese amorpher Kohlenstoffschichten mittels Kathodenzerstäubung	34
2.4.1 Funktionsweise der Magnetron-Kathodenzerstäubung.....	35
2.4.2 Art der Leistungseinkopplung der Magnetron-Kathoden	39
2.4.3 Zerstäubungsprozesse mit angelegter Biasspannung am Substrat	46
2.5 Plasma-basierte Substrat/Schichtverbunde mit amorphen Kohlenstoffschichten....	49
2.5.1 Plasma-basierte Ätzvorbehandlung des Stahlsubstrats	50
2.5.2 Zwischenschichtsysteme zur Steigerung der Schichthaftung	56
2.5.3 Schichtarchitektur von tribo-funktionalen amorphen Kohlenstoffschichten	60
3. Zielsetzung und methodische Vorgehensweise.....	65
3.1 Schlussfolgerung und Zielsetzung	65
3.2 Methodische Vorgehensweise.....	67
4. Plasmavorbehandlung und Schichtsynthese	70

4.1	Substratwerkstoffe.....	70
4.1.1	Werkzeugstähle	70
4.1.2	Siliziumwafer	72
4.2	PVD-Anlage und Beschichtungssequenz.....	73
4.2.1	Plasmavorbehandlung der Werkzeugstähle	77
4.2.2	Synthese der Me_xC_y -Zwischenschicht	79
4.2.3	Synthese der a-C-basierten Funktionsschicht	82
5.	Analyse des Substrat/Schichtsystems	85
5.1	Analytik zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften	85
5.2	Analytik zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften.....	93
5.3	Analytik zur Untersuchung der tribologischen Eigenschaften.....	99
6.	Eigenschaftsprofil der unbeschichteten Werkzeugstähle.....	102
6.1	Struktur der eingesetzten Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle	102
6.1.1	Phasenzusammensetzung der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle.....	102
6.1.2	Gefüge der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle	104
6.1.3	Topographie und Rauheit der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle	107
6.2	Mechanische Eigenschaften der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle	110
6.2.1	Eigenspannungszustand der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle.....	110
6.2.2	Härte und E-Modul der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle.....	111
6.2.3	Dynamische Druckfestigkeit der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle	112
6.3	Fazit zu den eingesetzten Werkzeugstählen.....	114
7.	Me_xC_y-Zwischenschicht für den Me_xC_y/a-C-Schichtaufbau.....	116
7.1	Strukturelle Eigenschaften der Me_xC_y - und Me_xC_y -Schichtsysteme	116
7.1.1	Morphologie der Me_xC_y - und Me_xC_y/a -C-Schichtsysteme	116
7.1.2	Chemisches Tiefenprofil der Me_xC_y/a -C-Schichtsysteme	118
7.1.3	Kristalline Phasenzusammensetzung der Me_xC_y -Zwischenschichten.....	120

7.1.4	Strukturaufbau des a-C-Netzwerks der Me_xC_y - und $Me_xC_y/a-C$ -Schichtsysteme	123
7.1.5	Topographie der Me_xC_y - und $Me_xC_y/a-C$ -Schichtsysteme.....	126
7.2	Mechanische Eigenschaften der Me_xC_y -Zwischenschichten	130
7.2.1	Eigenspannungen der Me_xC_y - und Me_xC_y -Schichtsysteme	130
7.2.2	Härte und E-Modul der Me_xC_y - und $Me_xC_y/a-C$ -Schichtsysteme.....	132
7.2.3	Schichthftung der Me_xC_y - und $Me_xC_y/a-C$ -Schichtsysteme.....	134
7.3	Fazit zu den $Me_xC_y/a-C$ -Schichtstrukturen	147
8.	HiPIMS-Plasmavorbehandlung der Werkzeugstähle	149
8.1	Strukturelle Eigenschaften der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen	149
8.1.1	Morphologie der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen.....	149
8.1.2	Strukturaufbau der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen.....	150
8.1.3	Topographie der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen.....	153
8.2	Mechanische Eigenschaften der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen	155
8.2.1	Härte und E-Modul der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen.....	155
8.2.2	Schichthftung der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen.....	157
8.3	Fazit zur HiPIMS-Vorbehandlung	167
9.	Multilagige a-C/a-C:X-Funktionsschichten für tribologische Anwendungen.....	168
9.1.1	Chemische Zusammensetzung der a-C:X-Schichtlagen	168
9.1.2	Morphologie der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten.....	169
9.1.3	Kristalline Phasenzusammensetzung der a-C/a-C:X-Funktionsschichten	171

9.1.4	Strukturaufbau des a-C-Netzwerks der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten	173
9.1.5	Topographie der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten	178
9.2	Mechanische Eigenschaften der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten.....	181
9.2.1	Eigenspannungen der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschicht.....	181
9.2.2	Härte und E-Modul der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschicht.....	182
9.2.3	Schichthaftung der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten	185
9.2.4	Dynamische Druckfestigkeit der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten.	192
9.3	Tribologische Eigenschaften der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschicht	195
9.3.1	Reibverhalten der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten	195
9.3.2	Verschleißverhalten der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschicht	197
9.4	Fazit zum multilagigen a-C/a-C:X-Schichtaufbau	202
10.	Zusammenfassung und Ausblick	206
	Literaturverzeichnis.....	214

Liste der verwendeten Abkürzungen

a-C	Wasserstofffreier amorpher Kohlenstoff
a-C:Ag	Silbermodifizierter wasserstofffreier amorpher Kohlenstoff
a-C:Me	Metallmodifizierter wasserstofffreier amorpher Kohlenstoff
a-C:Si	Siliziummodifizierter wasserstofffreier amorpher Kohlenstoff
a-C:W	Wolframmodifizierter wasserstofffreier amorpher Kohlenstoff
a-C:X	Elementmodifizierter wasserstofffreier amorpher Kohlenstoff
a-C:H	Wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
a-C:H:Ag	Silbermodifizierter wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
a-C:H:Cr	Chrommodifizierter wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
a-C:H:Me	Metallmodifizierter wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
a-C:H:Si	Siliziummodifizierter wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
a-C:H:Si:O	Silizium- und sauerstoffmodifizierter wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
a-C:H:W	Wolframmodifizierter wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
a-C:H:X	Elementmodifizierter wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
Ag	Silber
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Ar	Argon
At.-%	Atomprozent
Au	Gold
B	Bor
BSE	Rückstreuelektronen (engl. <i>backscattered electrons</i>)
C	Kohlenstoff
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauteil (engl. <i>charge-coupled device</i>)

Ce	Cer
CH ₄	Methan
C ₂ H ₂	Acetylen
C _x H _y	Kohlenwasserstoffbasierte Verbindungen
CN _x	Karbonitrid
Co	Kobalt
Cr	Chrom
CrCN	Chromkarbonitrid
CrN	Chromnitrid
Cu	Kupfer
CSM	Kontinuierliche Steifigkeitsmessung (engl. <i>continuous stiffness mode</i>)
Cr _x C _y	Chemisch gradiertes Chromkarbid
dc	Gleichstrom (engl. <i>direct current</i>)
dcMS	Gleichstrom-Magnetron-Kathodenzerstäubung (engl. <i>direct current magnetron sputtering</i>)
DIN	Deutsches Institut für Normung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive x-ray spectroscopy</i>)
EPMA	Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (engl. <i>electron probe microanalysis</i>)
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop
Fe	Eisen
FTT	Schnelle Fouriertransformation (engl. <i>Fast-Fourier-Transformation</i>)
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <i>full width at half maximum</i>)
E-Modul	Elastizitätsmodul
EN	Europäische Norm
Er	Erbium

GDOES	Glimmentladungsspektroskopie (engl. <i>glow discharge optical emission spectroscopy</i>)
Gd	Gadolinium
Gew.-%	Gewichtsprozent
H	Wasserstoff
H ₂	Molekularer Wasserstoff
HiPIMS	Hochleistungsimpuls-Magnetron-Kathodenzerstäubung (engl. <i>high power impulse magnetron sputtering</i>)
H ₂ O	Wassermolekül
HR-TEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>high resolution transmission electron microscopy</i>)
ISO	Internationale Organisation für Normung (engl. <i>International Organization for Standardization</i>)
Kr	Krypton
MC	Karbid des Typs MC
M ₂ C	Karbid des Typs M ₂ C
M ₂ C ₆	Karbid des Typs M ₂ C ₆
M ₆ C	Karbid des Typs M ₆ C
M ₇ C ₃	Karbid des Typs M ₇ C ₃
M ₂₃ C ₆	Karbid des Typs M ₂₃ C ₆
Me	Metallisches Element
MeC	Karbidische Verbindung des Metalls
Me _x C _y	Chemisch gradierte karbidische Verbindung des Metalls
MeCN	Karbonitridische Verbindung des Metalls
MeN	Nitridische Verbindung des Metalls
mf	Mittelfrequenz

mfMS	Mittelfrequenz-Magnetron-Kathodenzerstäubung (engl. <i>mid-frequency magnetron sputtering</i>)
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
N	Stickstoff
N ₂	Molekularer Stickstoff
Ne	Neon
Ni	Nickel
O	Sauerstoff
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. <i>physical vapor deposition</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskop
rf	Radiofrequent
rfMS	Radio-Frequenz-Magnetron-Kathodenzerstäubung (engl. <i>radio-frequency magnetron sputtering</i>)
SE	Sekundärelektronen (engl. <i>secondary electrons</i>)
Si	Silizium
SiC	Siliziumkarbid
SiO _x	Siliziumoxid
SXES	Weichröntgenemissionsspektroskopie (engl. <i>soft x-ray emission spectroscopy</i>)
ta-C	Tetraedrisch gebundener amorpher Kohlenstoff
ta-C:H	Tetraedrisch gebundener wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff
Ti	Titan
Ti _x C _y	Chemisch gradiertes Titankarbid
TiCN	Titankarbonitrid
TiN	Titannitrid

u.a.	Unter anderem
UHMWPE	Ultrahochmolekulares Polyethylen
V	Vanadium
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
Vol.-%	Volumenprozent
W	Wolfram
WC	Wolframkarbid
W _x C _y	Chemisch gradiertes Wolframkarbid
WS ₂	Wolframdisulfid
WC-Co	Wolframkarbid-Kobalt
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>wavelength-dispersive x-ray spectroscopy</i>)
XRD	Röntgendiffraktion (engl. <i>x-ray diffraction</i>)
Zr	Zirkonium
Zr _x C _y	Chemisch gradiertes Zirkoniumkarbid
ZrCN	Zirkoniumkarbonitrid
ZrN	Zirkoniumnitrid
ZrO ₂	Zirkoniumoxid

Liste der verwendeten Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Bezeichnung
a	Å	Gitterparameter
d_{hkl}	Å	Netzebenenabstand
E	GPa	Elastizitätsmodul (kurz: E-Modul)
E_b	kJ/mol	Bindungsenergie

Abkürzungen und Formelzeichen

$E_{i,1}$	eV	Erste Ionisationsenergie
E_{IT}	GPa	Eindringmodul
$E_{kin,Ion}$	eV	Kinetische Energie der Ionen
F	N	Kraft
F_N	N	Normalkraft
F_R	N	Reibkraft
f	Hz	Frequenz
f_m	kHz	Mittelfrequenz
f_{HiPIMS}	Hz	Wiederholfrequenz der HiPIMS-Kathodenentladung
f_r	MHz	Radiofrequenz
H	GPa	Härte
I	A	Strom
K	-	Scherrer-Formfaktor
k_v	mm ³ /Nm	Verschleißrate
L	nm	Kristallitgröße
L_{c1}	N	Kritische Normalkraft für die Rissbildung
L_{c2}	N	Kritische Normalkraft für Schichtabplatzungen
L_{c3}	N	Kritische Normalkraft für die Schichtdelamination
l_b	nm	Bindungslänge
n	Atome/nm ³	Atomdichte
P_c	kW	Kathodenleistung
p_H	GPa	Hertzsche Pressung
p	mPa	Druck
p_w	mPa	Arbeitsdruck in der Beschichtungskammer
q_{Ar}	sccm	Argon-Gasfluss

$q_{C_2H_2}$	sccm	Acetylen-Gasfluss
q_{Kr}	sccm	Krypton-Gasfluss
R	mm	Krümmungsradius
Ra	nm	arithmetischer Mittelrauwert
Rq	nm	quadratischer Mittenrauwert
s	m	Gleitweg
T	°C	Temperatur
t	s	Zeit
t_f	μm	Schichtdicke
t_{on}	μs	HiPIMS-Pulsdauer
t_s	μm	Substratdicke
v	cm/s	Geschwindigkeit
U	V	Spannung
U_b	V	Biasspannung
U_c	V	Kathodenspannung
W_V	μm ³	Verschleißvolumen
ε	-	Dehnung
θ	°	Beugungswinkel
θ_b	°	Bindungswinkel
κ	-	Extinktionskoeffizient
L	nm	Doppelschichtdicke
λ	nm	Wellenlänge
μ	-	Reibkoeffizient
ν	-	Poissonzahl
ρ	g/cm ³	Dichte

Abkürzungen und Formelzeichen

σ_r	GPa	Eigenspannungen
φ	°	Azimutwinkel
ψ	°	Verkipswinkel

1. Einleitung

Die moderne Produktionstechnik übernimmt angesichts der Folgen des Klimawandels, der Verknappung wichtiger Ressourcen und des starken Bevölkerungswachstums eine gesellschaftsrelevante Rolle zur Bewältigung der globalen Herausforderungen. Vor diesem Hintergrund bedarf es an technologischem Fortschritt und Innovationskraft für energie- und ressourceneffiziente Fertigungsketten zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen und Verbesserung der Wirtschaftlichkeit [BIS23]. Dabei liegt der Fokus innovativer Fertigungsverfahren auf einer Erhöhung der Produktivität durch kürzere Fertigungszeiten und maximale Auslastung der Fertigungsanlage bei zeitgleicher Verbesserung der Werkstückqualität unter dem Aspekt der Kostenminimierung [RIS12]. Um den wachsenden Anforderungen an die Fertigungstechnik gerecht zu werden, ist eine Steigerung der Leistungsfähigkeit und Standzeit des Werkzeugs durch werkstofftechnologische Beschichtungskonzepte gefordert [HIR12].

Im Werkzeugbau finden Werkzeugstähle aufgrund des vielseitigen Eigenschaftsprofils eine breite Anwendung in der Umformung, Zerspanung und Kunststoffverarbeitung [SCH98]. Das Erzeugungsverfahren, das Legierungskonzept und die Wärmebehandlung bestimmen die Eigenschaften der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle, sodass das im Einsatz vorherrschende Belastungskollektiv die Auswahl des geeigneten Werkzeugstahls definiert [THE08, BLE18]. Bei hohen tribologischen Beanspruchungen unterliegen die Werkzeuge Verschleiß, der zu einem frühzeitigen Werkzeugausfall und folglich einem Stillstand von Produktionseinheiten führen kann. Ein effektiver Ansatz zur Steigerung der Funktionsfähigkeit der Werkzeuge stellt die Werkzeugbeschichtung mit tribologischen Hartstoffschichten mittels Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapor deposition*, kurz PVD) dar [BOB13].

Für die Werkzeugbeschichtung sind amorphe Kohlenstoffschichten vielversprechende Schichtsysteme zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften. Neben der hohen Härte zeichnet sich diese Werkstoffgruppe insbesondere durch eine niedrige Reibung und eine hohe Verschleißbeständigkeit unter trockenen sowie geschmierten Reibbedingungen aus [SCH18b]. Durch Elementmodifikation des amorphen Kohlenstoffs werden die tribologischen Eigenschaften gezielt verändert und das Anwendungsspektrum erweitert [SÁN08]. Für die Synthese von Dünnschichtsystemen aus amorphem Kohlenstoff stellt die Magnetron-Kathodenzerstäubung ein weitverbreitetes und flexibles Verfahren dar [FUß08]. Die niedrige Haftung der amorphen Kohlenstoffschichten auf metallischen Substraten infolge der hohen Druckeigenstressungen und der Diskrepanz in der chemischen Bindungsart limitiert jedoch den Einsatz für tribologisch

hochbeanspruchte Werkzeuge [PAU08, CEM15b]. Eine hohe Haftfestigkeit auf den Werkzeugstählen ist entscheidend für die Leistungsfähigkeit des beschichteten Werkzeugs und die damit verbundene Prozessqualität und -produktivität.

In dieser Arbeit wird diese Herausforderung durch eine abgestimmte PVD-basierte Prozesskette bei der Substrat/Schichtgestaltung adressiert, indem elementmodifizierte Dünnschichtsysteme aus amorphem Kohlenstoff mit hoher Haftung und verbesserten tribologischen Eigenschaften für tribologisch hochbeanspruchte Werkzeugstähle entwickelt werden. Dabei wird der Fokus der Untersuchungen auf die Plasmavorbehandlung der Werkzeugstähle sowie das Schichtdesign, bestehend aus der haftvermittelnden Zwischenschicht und der kohlenstoffbasierten Funktionsschicht, in wechselseitiger Beziehung zum verwendeten Stahlsubstrat gelegt.

Im Schichtaufbau nimmt die Zwischenschicht eine zentrale Rolle ein. Daher erfolgt eine Analyse des Einflusses von chemisch gradierten Dünnschichten mit ansteigendem Kohlenstoffgehalt auf die Eigenschaften und Haftung der amorphen Kohlenstoffschicht auf unterschiedlichen Werkzeugstählen. Zudem dienen die Untersuchungen der Bestimmung eines geeigneten Zwischenschichtsystems für eine erhöhte Haftung der amorphen Kohlenstoffschicht. Anschließend wird das Potential der Hochleistungsimpuls-Magnetron-Kathodenzerstäubung für die Erzeugung von hochenergetischen Chromionen für die Substratvorbehandlung der Werkzeugstähle im Hinblick auf das Eigenschaftsprofil und die Schichthaftung der amorphen Kohlenstoffschichten bewertet. Abschließend erfolgt die Schichtentwicklung einer multilagigen Funktionsschicht mit elementmodifizierten Einzellagen als neuartiges Schichtdesign zur Anpassung des Reib- und Verschleißverhaltens, indem die Modifikationselemente Silizium, Wolfram und Silber verwendet werden. Diese Elemente unterscheiden sich in ihrer chemischen Affinität zu Kohlenstoff, sodass ihre Wirkung im Multilagenaufbau auf das tribologische Verhalten identifiziert und dadurch ein Schichtkonzept zur Leistungsfähigkeit abgeleitet wird. Die Schichthaftung und tribo-mechanischen Eigenschaften des Multilagenaufbaus werden vergleichend mit monolagigen, elementmodifizierten Deckschichten analysiert und auf unterschiedlichen Werkzeugstählen zur Bewertung des Substrateinflusses evaluiert. Die erzielten Resultate tragen maßgeblich zu einem grundlegenden Verständnis der Substrat/Schichtgestaltung in wechselseitiger Beziehung zum Werkzeugstahl hinsichtlich der Eigenschaften und Haftung der amorphen Kohlenstoffschichten bei.

2. Grundlagen und aktueller Wissensstand der Forschung

2.1 Werkzeugstähle in der Fertigungstechnik

Der zunehmende globale Wettbewerb stellt die Fertigung im Maschinen- und Anlagenbau ständig vor neue Herausforderungen, die mit der Einführung neuer Fertigungstechnologien sowie der Be- und Verarbeitung innovativer Werkstoffe einhergehen [WES10]. Der angestrebte Erhalt sowie die Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit bedingen zudem erhöhte Anforderungen an die Werkstückqualität, Kostenminimierung, Fertigungszeiten und Kapitalbindungen bei maximaler zeitlicher und technischer Auslastung der Fertigungsanlage [RIS12]. Den wachsenden Anforderungen an der Fertigungstechnik wird häufig mit einer Verbesserung der Leistungsfähigkeit und Standzeit des Werkzeugs durch werkstofftechnologische Entwicklungen begegnet [HIR12].

Bei den formschaffenden, formverändernden und stoffeigenschaftsändernden Fertigungsverfahren bestimmt das Werkzeug maßgeblich die Anwendbarkeit der Fertigungsverfahren und die Gestalt der Erzeugnisse [TÖN95]. Folglich liegt bei der Werkzeugherstellung eine besondere strategische Bedeutung in der Werkstoffauswahl, da eine höhere Wirtschaftlichkeit sowie Steigerung der Qualität und Produktivität durch ein verbessertes Werkzeugverhalten erzielt werden können [HIR12]. Des Weiteren sind die Werkzeuge in den hochspezifischen, modernen Fertigungsverfahren und bei der Bearbeitung von neuartigen Werkstoffen, wie etwa hochfeste metallische Legierungen, hohen Beanspruchungen ausgesetzt. Für eine stabile und reproduzierbare Be- und Verarbeitung der Werkstoffe ist somit erforderlich, dass die Werkzeuge dem komplexen Beanspruchungsprofil mit ausreichend hoher Standzeit begegnen. Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs Transregio 73 der Deutschen Forschungsgemeinschaft wurde beispielsweise die Blechmassivumformung zur Herstellung von komplexen Funktionsbauteilen mit Nebenformelementen aus hochfesten Feinblechstählen entwickelt [REC21]. Die Formwerkzeuge sind auf den Kontaktflächen sehr hohen tribologischen Beanspruchungen ausgesetzt, sodass eine beanspruchungsgerechte Werkzeugauslegung zwingend notwendig ist [TIL21e].

Die anwendungsabhängige Leistungsfähigkeit des Werkzeugs sowie die Wirtschaftlichkeit der Werkzeugherstellung stehen hauptsächlich bei der Auswahl des Werkzeugwerkstoffs im Vordergrund. Im Werkzeugbau werden großvolumige Werkzeuge aus mehreren Komponenten zusammengesetzt, sodass aus Kostengründen nur die hochbeanspruchten Teile aus Werkstoffen wie legierten und hochlegierten Werkzeugstählen, Hartmetallen oder keramischen Hartstoffen

hergestellt werden [KLO06]. Der Werkzeugstahl gehört zu den am häufigsten verwendeten Werkzeugwerkstoffen und besitzt aufgrund seines breiten Eigenschaftsprofils vielseitige Einsatzfelder [SCH98].

Die Werkzeugstähle unterscheiden sich durch unterschiedliche Legierungsanteile und werden daher in unlegierte, niedriglegierte und hochlegierte Stähle unterteilt. Die für die Anwendung erforderlichen Eigenschaften werden durch das Erzeugungsverfahren, das Legierungskonzept und die Wärmebehandlung eingestellt. In konventionellen Erzeugungsverfahren werden die Halbzeuge aus flüssigem Stahl durch Block- oder Strangguss hergestellt und durch Walzen, Pressen oder Schmieden weiterverarbeitet. Der Reinheitsgrad lässt sich vor der Weiterverarbeitung durch einen Umschmelzvorgang der erkalteten Halbzeuge verbessern, indem oxidische Einschlüsse und unerwünschte Begleitelemente mittels Elektroschlack-Umschmelzverfahren oder Lichtbogen-Vakuum-Umschmelzverfahren entfernt werden. In neuartigen Verfahren werden Werkzeugstähle durch pulvermetallurgische Herstellung oder Sprühkompaktieren für spezielle Anwendungen erzeugt. Diese Stähle verzeichnen eine seigerungsfreie Gefügestruktur mit feiner Karbidverteilung und besitzen infolgedessen höhere Zähigkeiten als schmelzmetallurgische Stähle. Die Werkzeugstähle werden nach DIN EN ISO 4957:2018-11 anhand ihrer Anlassbeständigkeit in die Gruppen Kaltarbeits-, Warmarbeits- und Schnellarbeitsstahl eingeteilt [DIN18a]. Abbildung 2-1 zeigt die typischen Härteunterschiede der jeweiligen Werkzeugstahltypen sowie den zugehörigen Härteabfall beim Anlassen. [THE08, DIN18a, BLE18, SCH18c]

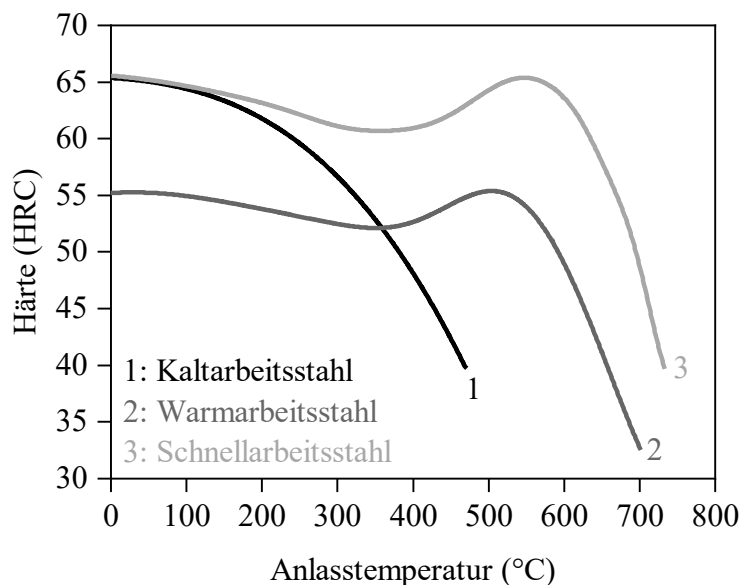


Abbildung 2-1: Charakteristische Anlasskurven der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle [BEC85]

Kaltarbeitsstähle besitzen aufgrund ihrer Legierungszusammensetzung eine niedrige Anlassbeständigkeit und werden daher in der Regel bei Umgebungstemperatur verwendet. Im Einsatz können sie jedoch durch Reibungswärme oder durch einen sonstigen Wärmeeintrag Temperaturen von bis zu maximal 200 °C annehmen. In dieser Stahlgruppe wird zwischen unlegierten Kaltarbeitsstählen mit einem Gehalt an Kohlenstoff (C) zwischen 0,4 und 0,7 Gew.-%, legierten Kaltarbeitsstählen mit 0,8 bis 1,3 Gew.-% C und Konzentrationen oberhalb von 1,5 Gew.-% C unterschieden. Die unlegierten Kaltarbeitsstähle erreichen nicht die volle Martensithärte und sind karbidfrei. Sie werden insbesondere für einfache Werkzeuge eingesetzt. Die Hinzugabe der Karbidbildner Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Wolfram (W) und Vanadium (V) erhöhen in Kombination mit einer entsprechenden Wärmebehandlung die Festigkeit, Härte und Verschleißbeständigkeit. Cr variiert in einem breiten Konzentrationsbereich und bildet in Kombination mit geringen Mengen an V harte Cr-Karbide und Cr-V-Karbide, die vor allem zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit beitragen. Die legierten Kaltarbeitsstähle mit geringen C-Anteilen enthalten kleine, nicht aufgelöste Karbide, deren Gefügeanteil etwa 5 bis 8 Vol.-% ausmachen. Bei höheren C-Konzentrationen entstehen hingegen größere eutektische Karbide mit einem höheren Karbidgehalt zwischen 10 und 30 Vol.-%. Hohe Karbidanteile beeinträchtigen die Warmumformbarkeit der Halbzeuge, sodass diese Stähle üblicherweise durch pulvermetallurgische Verfahren hergestellt werden. Mit zunehmendem Karbidgehalt werden Härten von bis zu 66 HRC erreicht, jedoch nimmt die Zähigkeit gleichzeitig ab. Kaltarbeitsstähle werden hauptsächlich für Umform- und Zerspanwerkzeuge mit niedrigen Einsatztemperaturen verwendet. [SCH98, THE08, BLE18]

Warmarbeitsstählen verzeichnen eine hohe Anlassbeständigkeit auf, sodass die Werkzeugtemperatur auf der Oberfläche im Einsatz 400 bis 500 °C erreichen darf. Der C-Gehalt ist beschränkt auf niedrige Anteile und liegt zwischen 0,35 und 0,45 Gew.-%, um eine hohe Warmzähigkeit zu erzielen. Zudem werden auch Cr, Kobalt (Co), Mangan (Mn), Mo, Nickel (Ni), Silizium (Si), W und V hinzulegiert. Cr erhöht die Abschreckhärte und steigert die Anlass-, Verschleiß- und Zunderbeständigkeit, jedoch verringern zu hohe Cr-Gehalte die Anlassbeständigkeit und Zähigkeit. Bereits geringe Anteile an Si bewirken eine Zunahme der Anlass- und Zunderbeständigkeit. Die Legierungselemente Mo, W und V steigern die Warmfestigkeit, Anlassbeständigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit und den Verschleißwiderstand bei erhöhten Temperaturen. Die austenitstabilisierenden Legierungselemente Co, Ni und Mn lösen sich im Eisen (Fe) auf und bilden Substitutionsmischkristalle. Die Härtpbarkeit, Zähigkeit und Grundfestigkeit nehmen durch die Ni- und Mn-Anteile zu, während Co die Austenitlöslichkeit

für Karbidbildner erhöht und die Warmfestigkeit steigert. Daher ist eine aufeinander abgestimmte Hinzugabe der Legierungselemente erforderlich, um neben einer ausreichenden Härte und Festigkeit auch eine hohe Warmfestigkeit, Warmhärte sowie einen hohen Verschleißwiderstand bei erhöhten Temperaturen zu erzielen. Beim Anlassen zwischen 500 und 600 °C bildet C mit den Legierungselementen Cr, W, Mo und V Sonderkarbide der Typen M_2C und MC, die zur Sekundärhärte des Warmarbeitsstahls beitragen. Für Warmarbeitsstähle ergeben sich dadurch Härten im Bereich von 40 bis 55 HRC. Die erhöhte Warmhärte ist auf die Behinderung der Versetzungsbewegungen und Diffusion durch die Mischkristallverfestigung sowie auf die Teilchenhärtung mit den Sonderkarbiden zurückzuführen. Dadurch wird die maximal erzielbare Härte im Martensit übertroffen, sodass sich ein Sekundärhärtemaximum ergibt (siehe Abbildung 2-1). Daher werden Warmarbeitsstähle meist in Anwendungsbereichen mit hoher Temperaturbelastung eingesetzt, wie es etwa bei Druckgussformen oder Strangpress- und Schmiedewerkzeugen der Fall ist. [SCH98, LIE12, DOE10, BLE18]

Schnellarbeitsstähle sind hochlegierte Werkzeugstähle mit der höchsten Anlassbeständigkeit und Warmhärte bis 600 °C. Im Vergleich zu Kalt- und Warmarbeitsstählen verzeichnen diese Stähle zudem die höchsten Härten von bis zu 70 HRC sowie einen höheren Verschleißwiderstand und eine verbesserte Zähigkeit. Die Schnellarbeitsstähle enthalten C-Gehalte zwischen 0,8 und 1,4 Gew.-% und bis zu 30 Gew.-% an Legierungselementen wie Cr, Co, Mo, W und V. Die hohen Anteile an Mo, W und V führen zur Bildung von Primärkarbiden bei der Erstarrung sowie von Sekundärkarbiden, die beim Anlassen aus der festen Phase ausgeschieden werden. Die auftretenden Karbide sind Mischkarbide der Typen M_6C , M_2C_6 , M_2C und MC. Cr erhöht die Löslichkeit der sekundären Karbide und ist zudem in der Stahlmatrix gebunden, während Co in der Stahlmatrix gelöst bleibt und zur Mischkristallverfestigung beiträgt. Je nach Legierungskonzept verzeichnen die Schnellarbeitsstähle erhöhte W- oder Mo-Gehalte. Im Vergleich zu W fördert eine Zugabe von Mo die Ausscheidung von feinen Primärkarbiden, wodurch sich verbesserte Zähigkeiten bei vergleichbaren Härten ergeben. Allerdings sind Mo-legierte Schnellarbeitsstähle überhitzungsempfindlicher und anfälliger für Randentkohlung als W-legierte Stähle. Schnellarbeitsstähle erreichen ihre volle Leistungsfähigkeit bei einer feinen Verteilung der Karbide in der Stahlmatrix. Hierzu werden die Legierungskarbide beim Austenitisieren in Lösung gebracht, indem Austenitisierungstemperaturen nahe der Solidustemperatur angewandt werden. Durch eine pulvermetallurgische Herstellung oder Sprühkompaktieren sind Schnellarbeitsstähle mit höheren Legierungsanteilen realisierbar. Im Vergleich zu schmelzme-

tallurgischen Schellarbeitsstählen zeichnen sich diese Stähle durch ein homogeneres und seigerungsfreies Gefüge mit fein dispergierten Karbiden aus. Sie besitzen eine höhere Zähigkeit sowie bessere Schleif- und Funkenerodierbarkeit. Aufgrund der Kombination aus hoher Warmhärte, Festigkeit und Verschleißbeständigkeit finden Schnellarbeitsstähle eine breite Anwendung in der Zerspanung und Umformung. [DOE10, BLE18, THE08]

Die Auswahl eines geeigneten Werkzeugstahls erfolgt anhand des im Einsatz vorherrschenden Belastungskollektivs. Durch die hohen mechanischen und thermischen Beanspruchungen unterliegen die Werkzeuge Verschleiß, wodurch die Produktqualität beeinträchtigt wird und ein zunehmendes Ausfallrisiko besteht. Dies wiederum geht mit einem Produktionsstillstand sowie einem Werkzeugwechsel einher und führt folglich zu hohen Kosten. Aus diesem Grund werden die Werkzeuge oftmals einer Oberflächenbehandlung unterzogen, damit die Werkzeugstandzeit, Prozessstabilität und Qualität der gefertigten Werkstücke gesteigert werden können. Neben diffusionsbasierten Randschichtverfahren stellt die Werkzeugbeschichtung mit Hilfe der Dünnschichttechnologie einen etablierten Ansatz zur Erzeugung harter und verschleißbeständiger Werkzeugoberflächen dar. Für die Beschichtung müssen die Werkzeugstähle eine ausreichende Festigkeit und Härte aufweisen, um eine mechanische Stützwirkung für die Dünnschicht zu gewährleisten. Zudem ist eine Mindestzähigkeit des Stahls erforderlich, damit eine mechanische Belastung des Substrat/Schichtverbunds keine Schichtdelaminationen verursacht. Beim Beschichtungsprozess ist jedoch darauf zu achten, dass keine unerwünschten Anlasseffekte auftreten, die eine Verminderung der Härte des Grundwerkstoffs bedingen. [THE08, DOE10, GRO12, LIE12]

Für die Beschichtung von Werkzeugstählen eignet sich insbesondere die physikalische Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapor deposition*, kurz PVD), da die Schichtsynthese unterhalb der Anlasstemperatur der Stähle erfolgen kann. Mit der PVD-Verfahrenstechnik lässt sich eine Vielzahl nitridischer, oxidischer und boridischer Hartstoffschichten oder amorpher Kohlenstoffschichten abscheiden, die sich in ihren Eigenschaften maßgeblich voneinander unterscheiden und dementsprechend in unterschiedlichen Anwendungen einen geeigneten Einsatz finden. [BOB13]

Amorphe Kohlenstoffschichten zeichnen sich durch eine hohe Härte, niedrige Reibung und hohe Verschleißbeständigkeit aus und stellen somit vielversprechende Dünnschichten für tribologisch beanspruchte Werkzeuge dar. Darüber hinaus werden diese Schichten bei niedrigen

Temperaturen abgeschieden, sodass auch Kaltarbeitsstähle mit ihrer niedrigen Anlasstemperatur ohne Härteabfall beschichtet werden können. Eine große Herausforderung besteht allerdings in der Haftung der amorphen Kohlenstoffschicht auf dem Werkzeugstahl, da diese Systeme generell eine geringe Haftfestigkeit aufweisen. Eine hohe Adhäsion auf dem Stahlsubstrat ist jedoch zwingend erforderlich, damit die volle Leistungsfähigkeit des beschichteten Werkzeugs gegeben ist. Aufgrund der unterschiedlichen Substratkonstitution der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle ist es daher notwendig, die prozesseitigen Ansätze der Substrat/Schichtgestaltung zur Verbesserung der Schichthaftung in Abhängigkeit der Werkzeugstahltyps zu betrachten. [PAU08, VET14, SCH18b]

2.2 Amorphe Kohlenstoffschichten

2.2.1 Hybridisierungszustände des elementaren Kohlenstoffs

Elementarer C existiert in unterschiedlichen allotropen Modifikationen, zu denen u.a. Diamant, Graphit sowie amorpher Kohlenstoff zählen. Diese bestehen aus C-Atomen, unterscheiden sich jedoch sowohl in ihrer physikalischen Struktur als auch in ihren Eigenschaften deutlich voneinander. Die Besonderheit, als verschiedene Allotrope vorzukommen, ist auf den atomaren Aufbau des C-Atoms zurückzuführen. Mit der Stellung in der 4. Hauptgruppe im Periodensystem und der Ordnungszahl 6 verfügt das C-Atom über zwei kernnahe Elektronen und vier Valenzelektronen, die mit anderen C-Atomen kovalente Bindungen zur Erreichung der Edelgaskonfiguration bilden. Diese C-Verbindungen können dabei Einfach-, Doppel-, oder Dreifachbindungen eingehen, sodass eine Vielzahl unterschiedlicher dreidimensionaler Strukturen entsteht. [PIE93, KRÜ07]

Die Art der Bindung wird von der Verteilung der sechs Elektronen auf den Orbitalen bestimmt. Zwei Elektronen besetzen das 1s-Niveau, zwei weitere das 2s-Niveau und die restlichen Elektronen verteilen sich auf zwei der drei p-Orbitale. Die Elektronenkonfiguration des C-Atoms lautet somit $1s^2 2s^2 2p^2$. Dabei gibt die Zahl vor dem Orbital die Schalenordnung und die hochgestellte Zahl die Elektronenanzahl an. Beide s-Orbitale sind kugelsymmetrisch, während die drei 2p-Orbitale einer hantelförmigen Anordnung entlang der drei Achsen ähneln. Die Bindung zwischen zwei C-Atomen entsteht durch die Überlappung der Orbitale. Im Grundzustand stehen dem C-Atom somit nur zwei ungepaarte Elektronen in den einfach besetzten 2p-Orbitalen

für die Bindungsbildung zur Verfügung. In den allermeisten Verbindungen ist das C-Atom allerdings tetravalent und stellt vier bindungsfähige Orbitale bereit. Die Vierbindigkeit ist auf die Hybridisierung von 2s- und 2p-Orbitalen zurückzuführen, die energetisch gleichwertige Orbitale hervorbringt. Im angeregten Zustand wird ein Elektron aus dem 2s-Orbital in das leere 2p-Orbital angehoben und mit den 2p-Orbitalen kombiniert, sodass äquivalente sp-Hybridorbitale gebildet werden. Die keulenförmigen sp-Orbitale besitzen eine größere Reichweite als die s- und p-Orbitale und ermöglichen somit eine bessere Überlappung mit benachbarten Orbitalen, die wiederum stärkere kovalente Bindungen erzeugt. Die unterschiedlichen Hybridisierungszustände des C-Atoms sind in Abbildung 2-2 schematisch dargestellt. [BIN16, HÄD06, SOL16]

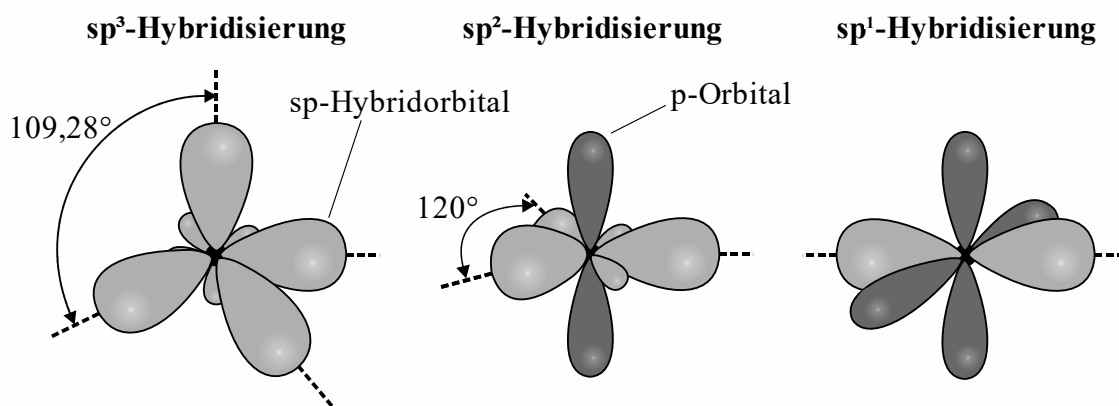


Abbildung 2-2: sp³-, sp²- und sp¹-Hybridisierung der Orbitale des C-Atoms

Bei der sp³-Hybridisierung gehen ein s-Orbital und drei p-Orbitale eine Hybridisierung ein und bilden vier tetraedisch koordinierte sp³-Orbitale [HÄD06]. Die geometrische Anordnung resultiert aus der elektronischen Abstoßung, die einen größtmöglichen Abstand der Elektronen zueinander hervorruft. Diese sp³-Orbitale können sich mit den sp³-Orbitalen benachbarter C-Atome überlappen und gehen infolgedessen kovalente C–C-Einfachbindungen ein, die als σ -Bindungen bezeichnet werden [ROB86, PIE93]. Dadurch ergibt sich eine analoge Anordnung der Atome als vierfach-koordinierte Struktur, deren Bindungen eine Bindungsenergie von $E_b = 348 \text{ kJ/mol}$ aufweisen und mit einem Bindungswinkel von $\theta_b = 109,28^\circ$ sowie einer Bindungslänge von $l_b = 1,53 \text{ \AA}$ zueinander angeordnet sind [MCE99, PIE93]. Bei einem sich periodisch wiederholenden Aufbau, wie er bei Diamant vorliegt, wird infolge der kleinen Atomgröße des C-Atoms die höchste Atomdichte von $n = 176 \text{ Atomen/nm}^3$ erreicht [SCH18b]. Die Kombination aus hoher Bindungsenergie, kurzer Bindungslänge und sehr hoher Atomdichte bewirkt die für Diamant charakteristischen Eigenschaften wie sehr hohe Härte von bis zu $H = 110 \text{ GPa}$ und chemische Beständigkeit [BRO91, KRÜ07].

In der sp^2 -Konfiguration hybridisieren nur zwei p-Orbitale mit einem 2s-Orbital und bilden drei trigonal-ausgerichtete sp^2 -Orbitale [HÄD06]. Das verbliebene vierte Valenzelektron bedingt ein delokalisiertes p-Orbital, das orthogonal zum Trigonum liegt. Die sp^2 -Orbitale gehen mit sp^2 -Orbitalen benachbarter C-Atome σ -Bindungen ein, die ebenfalls trigonal in einer Ebene liegen und eine dreieckige Struktur aufweisen [ROB86, PIE93]. Das delokalisierte p-Orbital erzeugt hingegen mit angrenzenden delokalisierten p-Orbitalen deutlich schwächere Bindungen, sogenannte π -Bindungen. In dieser Anordnung besetzen die vier Valenzelektronen somit zwei C–C-Einfachbindungen mit σ -Bindungen und eine C=C-Doppelbindung, bestehend aus einer σ -Bindung sowie einer π -Bindung [HÄD06]. In der sp^2 -Konfiguration stehen die Bindungen mit einem Bindungswinkel von $\theta_b = 120^\circ$ und einer Bindungslänge von $l_b = 1,32 \text{ \AA}$ zueinander und verzeichnen eine Bindungsenergie von $E_b = 612 \text{ kJ/mol}$ [MCE99]. Die kürzere Bindungslänge und die sich daraus ergebende höhere Bindungsenergie der sp^2 -hybridisierten C-Bindung sind auf die Doppelbindung zurückzuführen. Die trigonale Anordnung der sp^2 -konfigurierten C-Atome bedingt den kristallinen Aufbau des Graphits, der aus gestapelten Graphenlagen in ABAB-Stapelfolge besteht [PIE93]. Die π -Bindungen zwischen den Planarebenen bewirken schwache Van-der-Waals-Kräfte mit einer niedrigen Bindungsenergie von $E_b = 7 \text{ kJ/mol}$ in einem daraus resultierenden großen Abstand von $l_b = 3,35 \text{ \AA}$ [SCH18b]. Die übereinander gelagerten Basalebenen lassen sich aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Kräfte ohne große Krafteinwirkung leicht voneinander abscheren [KRÜ07].

Beim sp^1 -Zustand hybridisiert nur ein p-Orbital mit dem s-Orbital und bildet ein linear angeordnetes sp^1 -Orbital [HÄD06]. Die verbliebenen p-Orbitale sind orthogonal zum sp^1 -Orbital orientiert und stehen ebenfalls senkrecht zueinander. Die sp^1 -Orbitale gehen kovalente σ -Bindungen mit den sp^1 -Orbitalen benachbarter C-Atome ein, die analog zum sp^1 -hybridisierten Atom linear zueinander angeordnet sind [ROB86, PIE93]. Die hybridisierten p-Orbitale führen hingegen zur Bildung von π -Bindungen mit den benachbarten p-Orbitalen. Die σ -Bindung sowie die zwei π -Bindungen erzeugen somit eine C \equiv C-Dreifachbindung mit einer Bindungslänge von $l_b = 1,18 \text{ \AA}$ und einer Bindungsenergie von $E_b = 838 \text{ kJ/mol}$ [MCE99].

2.2.2 Strukturaufbau des amorphen Kohlenstoffs

Amorphe Kohlenstoffschichten bestehen aus einem unregelmäßigen metastabilen Netzwerk von C-Verbindungen, die in sp^1 -, sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Konfiguration miteinander gebunden sind [SIL03, SCH18b]. Der Anteil an sp^1 -hybridisierten Bindungen ist jedoch vernachlässigbar klein, sodass die C-Atome ausschließlich in sp^2 - und sp^3 -Konfiguration angeordnet sind

[NEU97]. Das Mischungsverhältnis zwischen sp^3 - und sp^2 -Bindungen bedingt ein intermediäres Eigenschaftenprofil zwischen diamant- und graphitähnlichen Charakteristika und wird maßgeblich von den Abscheidebedingungen der Schichten bestimmt [ROB02].

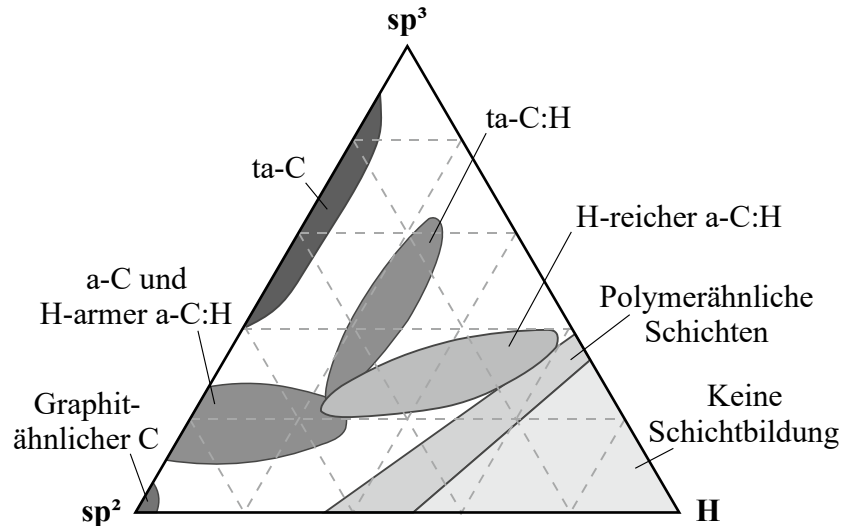


Abbildung 2-3: Ternäres Phasendiagramm der amorphen Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit des Verhältnisses der sp^2 - und sp^3 -hybridisierten C-Bindungen sowie des H-Gehalts [ROB02]

Darüber hinaus enthalten amorphe Kohlenstoffschichten synthesebedingt einen Anteil an Wasserstoff (H), der mit freien C-Atomen eine Verbindung eingeht und infolgedessen das Eigenschaftenprofil in Abhängigkeit der H-Konzentration beeinflusst [SCH18b]. Aus diesem Grund erfolgt eine Klassifizierung der amorphen Kohlenstoffschichten grundsätzlich nach dem sp^3/sp^2 -Verhältnis und dem H-Gehalt, wie im ternären Phasendiagramm in Abbildung 2-3 erstmalig von Jacob und Möller vorgeschlagen und von Robertson erweitert [JAC93, ROB02]. In Anlehnung an den Vorschlag von Angus wird amorpher Kohlenstoff nach dem Hydrierungszustand unterschieden, sodass bei dominierendem sp^2 -Anteil H-freier amorpher Kohlenstoff als a-C (engl. *amorphous carbon*, kurz a-C) und H-haltiger amorpher Kohlenstoff als a-C:H (engl. *hydrogenated amorphous carbon*, kurz a-C:H) bezeichnet werden [ANG86]. Zur Unterscheidung von Schichten mit deutlich höherem sp^3 -Anteil schlugen McKenzie *et al.* die Bezeichnung ta-C (engl. *tetrahedral amorphous carbon*, kurz ta-C) für H-freien amorphen Kohlenstoff vor [MCK91], während Weiler *et al.* sinngemäß den Terminus ta-C:H (engl. *hydrogenated tetrahedral amorphous carbon*, kurz ta-C:H) für hydrogenisierten amorphen Kohlenstoff mit einem ebenfalls hohen sp^3/sp^2 -Verhältnis erstmalig verwendeten [WEI94]. Die H-Konzentration der hydrogenisierten amorphen Kohlenstoffschichten beträgt meist nur wenige Atomprozent (At.-%) bis hin zu 40 At.-% [SCH18b]. Während der Schichtsynthese sättigen die H-Atome die

freien Bindungen der C-Atome und stabilisieren die sp^3 -Hybridisierung der C-Atome aufgrund der Bildung von C–H-Bindungen in sp^3 -Konfiguration [ROB03]. In dieser Anordnung ergibt die Bindungslänge $l_b = 1,09 \text{ \AA}$ und bedingt eine Bindungsenergie von $E_b = 434 \text{ kJ/mol}$ [PIE93]. Diese C–H-Bindungen sind in der Regel terminierende Einfachbindungen und bewirken einen Kettenabbruch des amorphen Netzwerks [SIL03]. Obwohl amorpher Kohlenstoff mit einem H-Gehalt von 40 bis 60 At.-% über einen hohen sp^3 -Anteil verfügen kann, zeichnet sich dieser infolge des niedrigeren Vernetzungsgrads durch einen polymerähnlichen Charakter aus [SCH18b]. Bei H-freien amorphen Kohlenstoffschichten nimmt die Dichte mit ansteigendem Anteil an sp^3 -koordinierten C-Bindungen von $\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$ für 20 % auf $\rho = 3,2 \text{ g/cm}^3$ für 88 % zu. Der H-haltige a-C:H hat hingegen niedrigere Dichten ρ im Bereich zwischen 1 und $1,9 \text{ g/cm}^3$, während ta-C:H aufgrund des höheren sp^3 -Gehalts Werte von bis zu $\rho = 2,4 \text{ g/cm}^3$ aufweist [ROB08]. Abbildung 2-4 zeigt den Strukturaufbau von a-C und a-C:H mit den sp^2 - und sp^3 -koordinierten C-Atomen und den bei a-C:H vorhandenen H-Atomen.

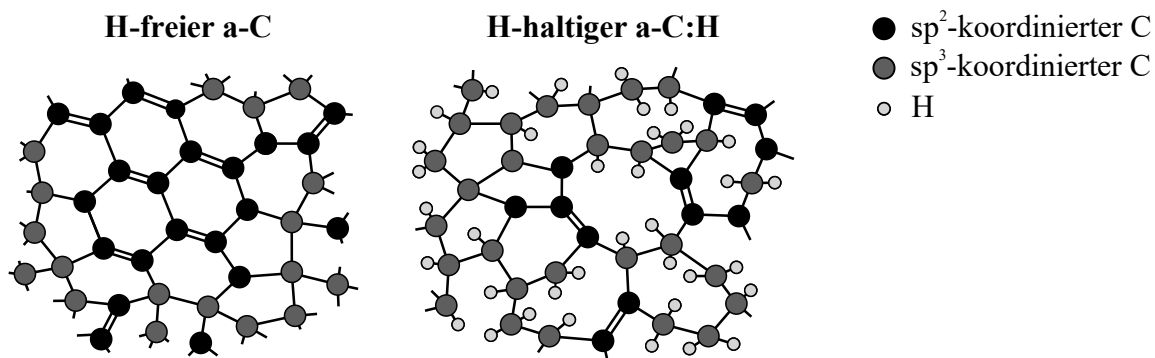


Abbildung 2-4: Strukturaufbau von H-freiem a-C und H-haltigem a-C:H

Die Koexistenz der sp^2 - und sp^3 -angeordneten C-Bindungen führt zu einer Entmischung der beiden Bindungsarten, sodass eine ungeordnete, nanoskalige Mischphasenstruktur entsteht [CAR06]. Robertson und O'Reilly schlugen für sp^3 -reiche Schichtsysteme ein Clustermodell vor, in dem sp^2 -hybridisierte C-Atome in Form von nanometergroßen Clustern vorliegen und von einer dreidimensionalen Matrix aus sp^3 -koordinierten C–C- und C–H-Bindungen umhüllt werden [ROB87]. Die Clusterbildung beruht auf der Existenz der vorhandenen π -Bindungen der sp^2 -hybridisierten C-Bindungen, die die energetisch günstigere Bildung von weiteren sp^2 -Bindungen in aromatischer Ringanordnung bedingen [ROB92b]. Mit zunehmendem sp^2 -Gehalt nimmt die Häufigkeit und Größe der graphitähnlichen Cluster zu [MAT07]. H-freie a-C-Schichten mit überwiegendem sp^2 -Anteil bestehen hauptsächlich aus sp^2 -angeordneten Clus-

tern mit dispergierten sp^3 -koordinierten Einschlüssen [ROB92a]. Die Anordnung der sp^2 -reichen Cluster besteht aus aromatischen Ringen und olefinischen Ketten mit einem hohen Grad an Vernetzung sowie Verformung, die somit ein isotropes Werkstoffverhalten bewirken. Die terminierenden C–H-Bindungen in den hydrogenisierten Schichtsystemen unterdrücken jedoch die Clusterbildung, sodass höhere H-Konzentrationen die Clusterhäufigkeit und -größe reduzieren [SCH18b].

2.2.3 Wachstumsmechanismen bei plasmagestützter Abscheidung

Die Abscheidebedingungen in plasmabasierten Beschichtungsprozessen bestimmen maßgeblich die Bindungszusammensetzung, die Vernetzung des amorphen Netzwerks sowie die Clusterbildung der amorphen Kohlenstoffschichten. Diese strukturellen Merkmale werden von der Art und Energie der schichtbildenden Teilchen beeinflusst. Die eintretenden Interaktionen zwischen den eintreffenden Teilchen und der aufwachsenden Schicht sind sehr komplex, sodass theoretische Erklärungsansätze zum Schichtwachstum durch Modellbildungen aufgestellt wurden. Die Entwicklung geeigneter Wachstumsmodelle war in den 1990er Jahren Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten, die ein fundamentales Verständnis über den komplexen Zusammenhang zwischen dem Wachstum und der Struktur/Eigenschaftsbeziehung schafften. Für die Synthese von amorphem Kohlenstoff mit überwiegendem sp^3 -Anteil ist eine hohe Energie der schichtbildenden Teilchen bei einer niedrigen Abscheidungstemperatur entscheidend. [SCH18b]

Ein grundlegendes Modell zur Beschreibung der Wachstumsmechanismen in Prozessen mit hochionisierten Plasmen wurde erstmalig von Lifshitz *et al.* 1990 veröffentlicht [LIF90]. Im sogenannten Subplantationmodell unterwandern hochenergetische C^+ -Ionen die obersten Schichtlagen und implantieren sich unter der aufwachsenden Schicht. Auf dieser Basis entwickelte Robertson 1993 das Modell weiter, indem er die Schichtverdichtung durch die Ionen als entscheidenden Mechanismus zur sp^3 -Bildung postulierte [ROB93]. Robertsons Modellvorstellung zufolge bewirkt das Bombardement der einfallenden C^+ -Ionen entweder eine direkte Subplantation der Ionen oder eine indirekte Subplantation eines Oberflächenatoms durch einen unelastischen Stoßvorgang der Teilchen. Abbildung 2-5 zeigt die Prozesse beim Beschuss der aufwachsenden Schicht mit schichtbildenden C^+ -Ionen. Diese Mechanismen erzeugen hohe Verdichtungen und Verzerrungen des amorphen Netzwerks, die hohe intrinsische Druckeigen-

spannungen induzieren und folglich die Bildung von sp^3 -koordinierten C-Bindungen begünstigen. Der maximal zu erreichende sp^3 -Anteil wird hierbei bei einer optimalen kinetischen Energie der C^+ -Ionen von $E_{kin,Ion} = 100$ eV erzielt [SCH18b]. Dabei unterdrückt die niedrige Abscheidetemperatur die thermische Relaxation in die stabilere sp^2 -Bindung. Bei zu hohen Energien dissipiert die überschüssige Energie jedoch in Form von Wärme, die zum Eigenspannungsabbau führt und infolgedessen eine Umwandlung der Hybridisierung der sp^3 - in die sp^2 -Phase bedingt. Die C^+ -Ionen mit niedrigen Energien verbleiben hingegen auf der Schichtoberfläche und bilden dort energetisch günstigere sp^2 -Bindungen. Robertsons Modellbildung etablierte sich als Wachstumsmodell für ta-C-Schichten und findet bis heute breite Verwendung.

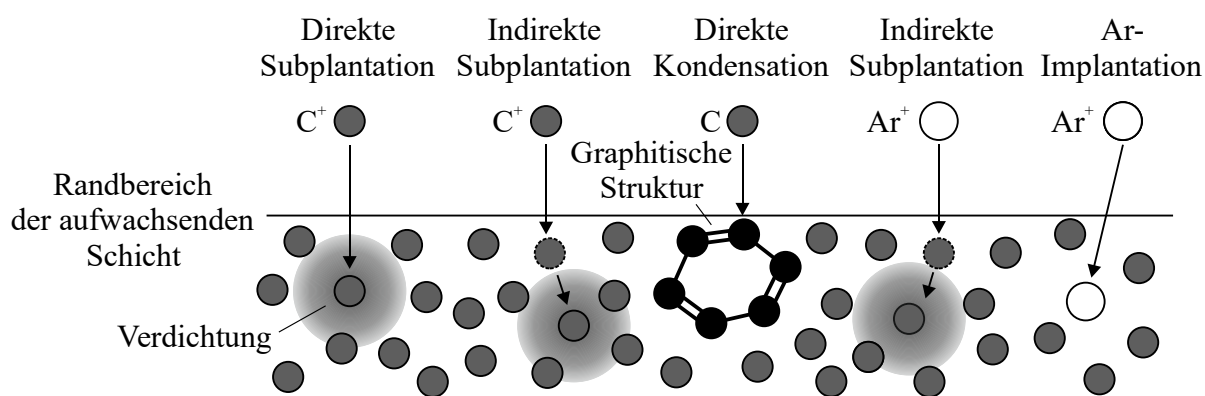


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Prozesse beim Bombardement der aufwachsenden Schicht mit schichtbildenden C-Teilchen und Edelgasionen

Bei Beschichtungsprozessen mit teilionisierten Plasmen, in denen die schichtbildenden C-Atome neutral geladen vorliegen und ionisierte Edelgase, wie etwa ionisiertes Argon (Ar), verwendet werden, ist der Energieübertrag des Edelgasions auf die aufwachsende Schicht entscheidend für die Bildung der sp^3 -Bindungen [GIO98]. Die Wachstumsmechanismen mit schichtbildenden C-Atomen und Edelgasionen sind ebenfalls in Abbildung 2-5 dargestellt. Die neutralen C-Atome verbleiben energetisch im thermischen Bereich und tragen durch Kondensation zum Schichtaufbau von graphitischen Strukturen bei. Bei der Kollision des einfallenden Ar^+ -Ions mit dem Oberflächenatom wird dieses indirekt unterhalb der Schichtoberfläche subplantiert, sodass sp^3 -Bindungen entstehen. Auch hier ist ein optimaler Energiebereich der Ar^+ -Ionen erforderlich, um einen höchstmöglichen sp^3 -Anteil zu erreichen [LOG99]. In der Regel werden durch diesen Wachstumsprozess a-C-Schichten mit überwiegendem sp^2 -Gehalt erzeugt [ROB02]. Die Ar^+ -Ionen können sich hierbei in der aufwachsenden Schicht mit Anteilen von wenigen At.-% in der Schicht einlagern [ROS94].

Für die Synthese von H-haltigen a-C:H- und ta-C:H-Schichten werden Kohlenwasserstoffgase in der Form von C_xH_y als Ausgangsgase in den Plasmaprozessen eingesetzt. Das erzeugte Plasma besteht hierbei aus Ionen, atomarem H, Radikalen und nicht ionisierten Gasmolekülen, die mit der aufwachsenden Schicht wechselwirken und durch physikalische und chemische Vorgänge zum Schichtwachstum beitragen [MÖL93, ROB94]. Daher wurde das Subplantationsmodell durch die komplexen Wechselwirkungen zwischen den Plasmateilchen und der Schicht ergänzt. Neben den C^+ -Ionen treffen ebenfalls Molekül- und H-Ionen auf die aufwachsende Schicht auf. Die unterschiedlichen Prozesse beim Bombardement der aufwachsenden Schicht mit schichtbildenden C_xH_y - und H-Teilchen sind in Abbildung 2-6 dargestellt.

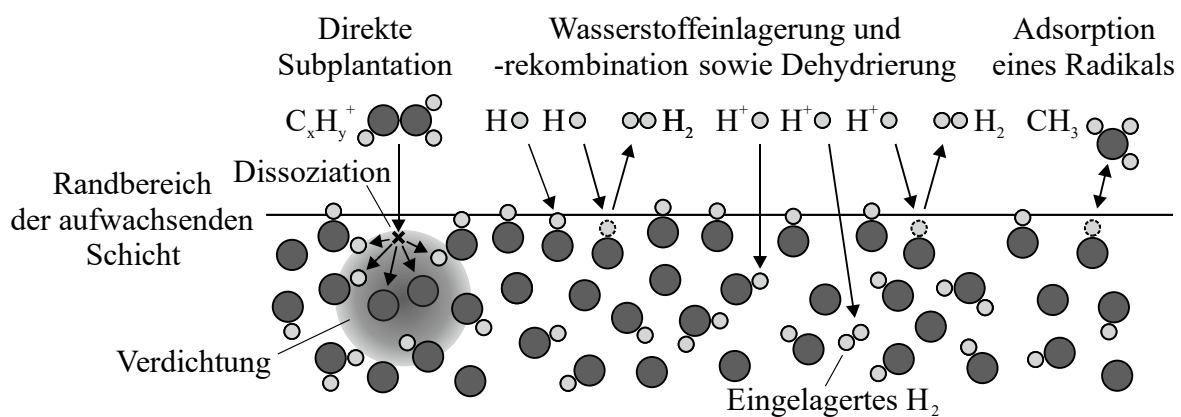


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Prozesse beim Bombardement der aufwachsenden Schicht mit schichtbildenden C_xH_y - und H-Teilchen

Die Molekülionen werden durch den Aufprall auf der Schichtoberfläche vollständig in ihre Einzelkomponenten dissoziiert [JAC98]. Bei einer ausreichend hohen Energie subplantieren sich die aufgespaltenen Ionen unterhalb der Schichtoberfläche. Die Subplantation der C^+ -Ionen führt hierbei zu einem Anstieg an sp^3 -gebundenen C-Bindungen [ROB94]. Atomarer und ionisierter H gehen mit freien C-Bindungen terminierende, sp^3 -angeordnete C-H-Bindungen ein oder rekombinieren mit anderen H-Atomen zu molekularem H_2 , der anschließend aus der Schicht desorbiert [KEU02]. Die H-Ionen erreichen dabei eine große Eindringtiefe, da diese aufgrund ihrer geringen Masse eine schwache Wechselwirkung mit den C-Atomen verzeichnen. Bei den Kollisionsvorgängen der einfallenden Ionen mit den C-H-Bindungen auf der passivierten Schichtoberfläche und denen innerhalb der Schicht werden H-Atome verlagert oder herausgeschlagen [JAC98, KEU02]. Diese rekombinieren ebenfalls zu molekularem H_2 und entweichen entweder aus der Schicht oder verbleiben eingelagert in der Schicht. Hohe kinetische Energien der einfallenden C^+ -Ionen brechen C-H-Bindungen oder eingelagerte H_2 -Mole-

küle auf und bewirken somit eine Dehydrierung der Schicht [ROB03]. Die polaren C_xH_y -Radikale, wie etwa das CH_3 -Radikal, werden von der Schichtoberfläche durch Bindungsbildung mit freien C-Bindungen adsorbiert [MÖL93, JAC98, KEU02]. Die freien Bindungen werden hierbei durch Beschuss energiereicher Ionen erzeugt. Die adsorbierten Radikale werden anschließend von eintreffenden Ionen mit hohen kinetischen Energien vollständig dissoziiert, sodass die Einzelkomponenten im oberflächennahen Bereich vielfach verlagert oder unterhalb der Schichtoberfläche indirekt subplantiert werden. Bei niedrigen Ionenenergien werden die Radikale kaum aufgebrochen. Daher bleiben diese in der aufwachsenden Schicht erhalten und führen zu hohen H-Anteilen. Neutrale Gasmoleküle besitzen eine schwache Wechselwirkung mit der aufwachsenden Schicht und tragen infolgedessen kaum zum Schichtwachstum bei [MÖL93].

2.2.4 Mechanische Eigenschaften und Schichthaftung des amorphen Kohlenstoffs

Für amorphen Kohlenstoff ergibt sich infolge der Vielfalt im strukturellen Aufbau ein breites Eigenschaftsprofil. Die mechanischen Eigenschaften werden im Wesentlichen vom sp^3/sp^2 -Anteil, der Größe und Anzahl an sp^2 -Clustern, dem Vernetzungsgrad und dem H-Gehalt bestimmt. [FER08]

Die Schichten mit hohem sp^3 -Anteil besitzen generell hohe intrinsische Druckeigenspannungen, die auf die Bombardierung der aufwachsenden Schicht mit energiereichen Ionen für die sp^3 -Bildung zurückzuführen ist [MCK91, FAL93, XU97]. Durch den Energieeintrag verlagern sich Schichtatome, sodass die damit einhergehenden Bindungslängen- und Bindungswinkeländerungen eine Verzerrung des amorphen Netzwerks bedingen und folglich Eigenspannungen hervorrufen [KEL00]. So verzeichnen ta-C-Schichten etwa Druckeigenspannungen von bis zu $\sigma_r = -15$ GPa, während a-C-Schichten mit überwiegendem sp^2 -Anteil niedrigere Werte von einigen GPa aufweisen [SCH18b].

Bei den H-haltigen Systemen besteht ein komplexerer Zusammenhang zwischen der H-Konzentration und dem Eigenspannungszustand, der maßgeblich vom Bindungszustand der H-Atome beeinflusst wird. Bei geringen H-Mengen unterbrechen die terminierenden C-H-Bindungen die Vernetzung des amorphen Netzwerks, vermindern dadurch die Verzerrungen in Bindungslängen sowie -winkeln und reduzieren infolgedessen die Druckeigenspannungen [TAN93, PAU08]. Ein zu hoher H-Gehalt führt jedoch zur Bildung von molekularem H_2 , der

sich in der Schicht einlagert und zu einer volumetrischen Expansion führt, die schließlich Druckeigenstressungen induziert [GRI93, BAN03a].

Thermisch-bedingte Schichteigenstressungen, die beim Abkühlvorgang nach der Schichtsynthese aufgrund der Diskrepanz des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrat/Schichtsystems entstehen, spielen infolge der niedrigen Abscheidetemperatur eine untergeordnete Rolle [PAU08, SCH18b]. Daher sind die abweichenden Schichteigenstressungen auf unterschiedlichen Substratwerkstoffen nicht, wie in der Fachliteratur häufig beschrieben, hauptsächlich auf die thermischen Eigenstressungen zurückzuführen [WAN07, WEI08, WEI09]. Diese ergeben sich auch aus strukturellen Diskrepanzen im Substrat/Schichtsystem und der Spannungsrelaxationsfähigkeit der Zwischenschicht [SCH18b].

Die ta-C-Schichten verzeichnen infolge des hohen sp^3 -Gehalts einen hohen Elastizitätsmodul (kurz E-Modul) und eine hohe Härte, die mit zunehmendem sp^3 -Anteil proportional ansteigen [LEM08]. Das Elastizitätsverhalten der ta-C-Schichten leitet sich im Wesentlichen aus der Steifigkeit der dreidimensionalen sp^3 -Bindungen ab, während die zweidimensionalen sp^2 -Bindungen und die terminierenden C–H-Bindungen kaum zur Steifigkeit beitragen [ROB92a]. Folglich wird der E-Modul von der mittleren Koordinationszahl der sp^3 -hybridisierten C-Atome bestimmt [FER99]. Der direkte Zusammenhang zwischen der Härte und dem E-Modul resultiert aus der fehlenden plastischen Deformation der kovalenten Bindungen, da das Aufbrechen der Bindungen unmittelbar nach Erreichen der Streckgrenze eintritt [GIL09]. Für ta-C-Schichten mit einem sehr hohen sp^3 -Anteil von bis zu 85 % ergeben sich E-Moduln von $E = 800$ GPa und Härten von $H = 80$ GPa [SCH18b].

Aufgrund des dominanten sp^2 -Gehalts weisen die a-C-Schichten niedrige E-Moduln und Härten als ta-C auf [LEM08]. Allerdings können a-C-Schichten trotz niedrigen sp^3 -Anteilen von 20 % relativ hohe Härten von bis zu $H = 25$ GPa erreichen [TIL19c]. Neben den sp^3 -Bindungen beruht der härtegebende Mechanismus in diesem Fall auch auf Quervernetzungen sowie räumliche Verzerrungen und Verwölbungen der sp^2 -Cluster [ROB92a, LEM08], die durch das Vorhandensein von pentagonalen und heptagonalen sp^2 -Ringen im amorphen Netzwerk verursacht werden [TOW92].

Bei den H-haltigen Kohlenstoffschichten nehmen der E-Modul und die Härte mit ansteigendem H-Gehalt ab, da die terminierenden C–H-Bindungen zu einer Verringerung des Vernetzungsgrads im amorphen Netzwerk führen [LEM08, SCH18b]. Im ungebundenen Zustand bewirken die H-Atome ein viskoplastisches Schichtverhalten und senken ebenfalls die Härte [SÁN01].

Bei zu hohen Druckeigenstressungen treten Schichtdelaminationen unter mechanischen Belastungen auf, woraus sich ein frühzeitiges Versagen der beschichteten Werkzeuge ergibt. Daher ist eine hohe Haftfestigkeit der amorphen Kohlenstoffschichten entscheidend für den langlebigen Einsatz als tribo-funktionales Schichtsystem. Zu diesem Zweck werden werkstofftechnologische Ansätze im Beschichtungsprozess verfolgt, die die Schichthaftung steigern. Zum einen kann dies durch einen Kompromiss zwischen der Schichthärte und Haftfestigkeit erfolgen. Eine prozesseitige Anpassung zur Verringerung der Druckeigenstressungen reduziert zwar den sp^3 -Gehalt, allerdings verzeichnen die Schichten eine verbesserte Haftung bei einer für die Anwendung ausreichend hohen Härte. Zum anderen lässt sich die Schichthaftung durch eine geeignete Gestaltung des Substrat/Schichtsystems steigern. In diesem Zusammenhang stellen sowohl die Hinzugabe von Modifikationselementen zur Eigenstressungsverringerung als auch die Verwendung einer Zwischenschicht als haftverbessende Komponente effektive Ansätze zur Steigerung der Haftfestigkeit von amorphen Kohlenstoffschichten auf metallischen Substraten dar. In den nachfolgenden Kapiteln 2.3 und 2.5 werden die letztgenannten Vorgehensweisen umfangreicher ausgeführt. [PAU08, SCH18b]

2.2.5 Tribologisches Eigenschaftsprofil amorpher Kohlenstoffschichten

Amorphe Kohlenstoffschichten zeichnen sich sowohl unter trockenen als auch geschmierten Reibbedingungen durch sehr niedrige Reibung und hohem Verschleißwiderstand aus. In tribologischen Systemen werden das Reib- und Verschleißverhalten durch ein komplexes Zusammenwirken von intrinsischen und extrinsischen Faktoren entscheidend bestimmt. Das tribologische Eigenschaftsprofil wird dabei von intrinsischen Schichteigenschaften beeinflusst, die zudem von extrinsischen Einflüssen aus chemischen, physikalischen und mechanischen Interaktionen mit dem Reibpartner unter spezifischen Umgebungsbedingungen überlagert werden. [ERD06, FON08]

Die Reibung resultiert aus der molekular-atomistischen und deformativen Wechselwirkung zwischen den Oberflächen der amorphen Kohlenstoffschicht und dem Gegenpartner, die in Relativbewegung zueinander gleiten [ZUM85]. Demzufolge ergibt sich der Reibwiderstand aus einer Überlagerung von adhäsiven und deformativen Reibkomponenten [HOL09]. In dieser Hinsicht lässt sich die niedrige Reibung des amorphen Kohlenstoffs hauptsächlich auf die Bildung eines graphitähnlichen Tribofilms und anschließender Transferfilmbildung auf dem Reibpartner sowie der Passivierung der freien C-Bindungen zurückführen, die den adhäsiven

Reibanteil deutlich reduzieren (siehe Abbildung 2-7) [RON08]. In empirischen Grundlagenuntersuchungen wurden in den 1990er Jahren durch Tribometersuche die reibmindernden Mechanismen erforscht und zugehörige Modellbeschreibungen entwickelt. Diese Arbeiten zeigten, dass die Reibmechanismen von a-C(:H) im Wesentlichen vom Hybridisierungszustand und den Umgebungsbedingungen beeinflusst werden.

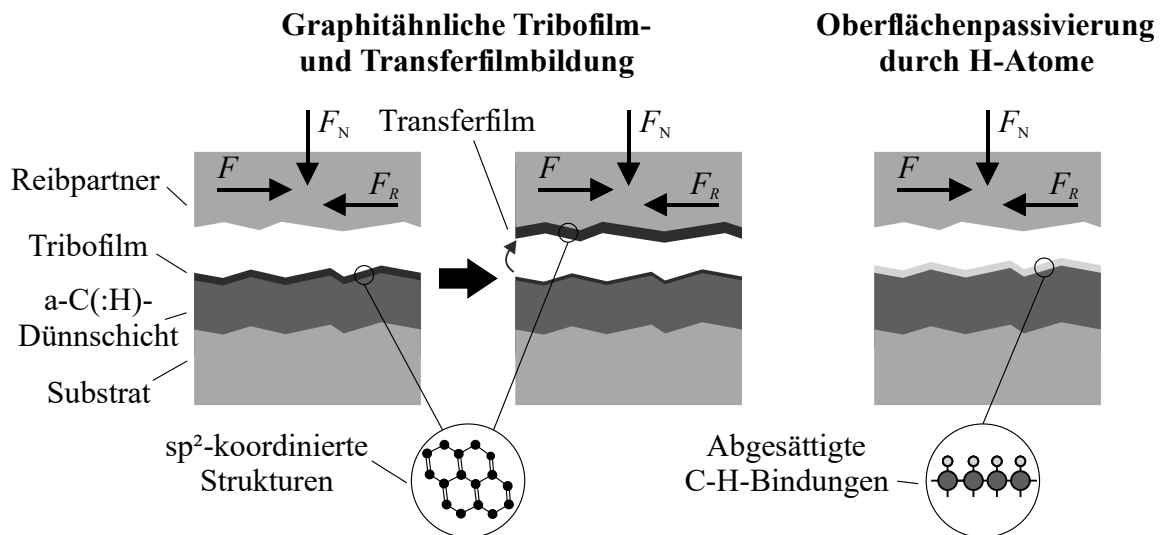


Abbildung 2-7: Reibmindernde Mechanismen der a-C(:H)-Schichten (in Anlehnung an [HET14])

Bei tribologischen Beanspruchungen bildet sich infolge der Gleitbewegungen im Reibkontakt ein graphitähnlicher Tribofilm auf der Schichtoberfläche aus [WEI93]. Mit fortschreitender Tribofilmbildung häuft sich dieser als reibmindernder Transferfilm auf dem Gegenpartner an [ERD94, MEL95]. Die reibungsinduzierten Transferfilme sind für gewöhnlich weniger als 100 nm dünn [FON08]. Der Transferfilm unterscheidet sich in der Zusammensetzung und Struktur von der herkömmlichen Schicht, indem er einen höheren sp^2 -Anteil und eine graphitähnlichere Struktur mit einem hohen Unordnungsgrad aufweist [ERD96, VOE96b, SÁN03]. Die Bildung des sp^2 -reichen Transferfilms beruht auf der sp^3 -zu- sp^2 -Umwandlung aufgrund der lokal sehr hohen, reibungsinduzierten Wärme sowie der Scherung der oberflächennahen Atomlagen in der Kontaktzone [LIU96a, LIU97]. Daher sind eine ausreichend hohe Gleitgeschwindigkeit und Flächenpressung für das Entstehen des reibreduzierenden Transferfilms erforderlich [RON94, LIU96a]. Die eingebrachte Wärme begründet ebenfalls die verringerte H-Konzentration im tribologisch beanspruchten, oberflächennahen Randbereich der H-haltigen Schichten [RAC99]. Die sp^3 -angeordneten C-H-Bindungen werden aufgrund der thermisch-induzierten H-Effusion aufgebrochen, sodass eine sp^3 -zu- sp^2 -Konversion erfolgt [LIU97,

RON08]. Anhand dieser Erkenntnisse wurde schlussgefolgert, dass der reibmindernde Effekt des Transferfilms durch das Abscheren der graphitähnlichen Strukturen infolge der geringen Scherfestigkeit innerhalb des Transferfilms bedingt wird [LIU96b, DON97]. Durch molekulardynamische Simulationen wurden theoretische Ansätze abgeleitet, um diesen reibbrezierenden Mechanismus auf molekular-atomistischer Skala zu ergründen. Ma *et al.* führten in ihren Berechnungen die Entstehung des sp^2 -reichen Tribofilms auf die scherinduzierte Spannungsrelaxation der gleitenden Schichtoberfläche zurück, die Leerstellenbildungen, Atomneuanordnungen sowie sp^3 -zu- sp^2 -Umwandlungen hervorrufen [MA09]. In weiterführenden Untersuchungen wurde der reibmindernde Effekt der Abscherung von graphenähnlichen Gleitebenen innerhalb des Tribofilms zugeordnet, die durch große interatomare Abstände voneinander getrennt sind und kaum σ -Bindungen untereinander aufweisen [MA11]. Hohe Kontaktdrücke bewirken eine Reorganisation der C-Atome in Gleitrichtung, sodass eine Clusterbildung und Schichtung der graphenähnlichen Gleitebenen initiiert werden [MA14].

Ein weiterer reibbrezierender Mechanismus wird der H-Passivierung zugesprochen, die adhäsive Wechselwirkungen an den reibenden Oberflächen verringert [FON08]. Bei H-reichen a-C:H-Schichten ist die Oberfläche mit terminierenden C–H-Bindungen bedeckt, die zu schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Gleitflächen führen [ERD04]. Bei einer H-passivierten Reibpaarung beträgt die Bindungsenergie geringe $E_b = 7,7$ kJ/mol, sodass sich extrem niedrige Reibkoeffizienten ergeben [GAR94]. Die Oberfläche von H-freien a-C-Schichten verzeichnet hingegen über freie, kovalente C-Bindungen, die durch H-Atome oder Hydroxylgruppen aus der Umgebungsatmosphäre abgesättigt werden [KON12]. Der Sättigungszustand der oberflächennahen C-Bindungen begründet daher das ungleiche Reibverhalten von a-C:H und a-C in trockenen Atmosphären oder im Vakuum [RON08]. Während sich bei der a-C:H-Schicht mit der bereits passivierten Oberfläche sehr niedrige Reibkoeffizienten μ zwischen 0,001 und 0,02 ergeben, gehen die freien σ -Bindungen der a-C-Schichtoberfläche kovalente Bindungen mit dem Reibpartner ein und verursachen somit höhere Reibkoeffizienten μ zwischen 0,4 und 0,7. Mit zunehmender Luftfeuchtigkeit nimmt die Reibung bei den a-C-Schichten infolge der Passivierungsvorgänge ab, sodass niedrige Reibkoeffizienten μ zwischen 0,05 und 0,2 erzielt werden. Bei feuchten Umgebungen erhöht sich die Reibung der a-C:H-Schichten auf ein vergleichbares Niveau der a-C-Schichten. Die C–H-Bindungen der Schichtoberfläche interagieren hierbei mit Wassermolekülen (H_2O), die den reibmindernden Effekt beeinträchtigen.

Das tribologische Verhalten von amorphen Kohlenstoffschichten wird somit maßgeblich vom H-Gehalt und der Luftfeuchtigkeit in der Atmosphäre bestimmt, wie mehrere Studien von Tillmann *et al.* belegen [TIL07, TIL09, TIL11]. In Tribometer-Versuchen gegen Wolframkarbid-Kobalt-Hartmetallkugeln (WC-Co) zeigen H-freie a-C-Schichten bei hoher Luftfeuchtigkeit ähnliche Reibkoeffizienten wie H-haltiger a-C:H, jedoch weisen die a-C-Schichten eine höhere Verschleißbeständigkeit auf. Bei einer geringen Luftfeuchtigkeit verzeichnet a-C:H hingegen eine niedrigere Reibung als a-C, während das Verschleißverhalten bei beiden Systemen vergleichbar ist. Zudem stellten Tillmann *et al.* fest, dass in einer trockenen Atmosphäre der Reibkoeffizient von a-C mit zunehmender H-Konzentration abnimmt.

Obwohl eine Vielzahl an Forschungsarbeiten die niedrigen Reibkoeffizienten ausschließlich der Tribofilmbildung oder der H-Passivierung zuordnet, ist ein Wechselspiel beider Mechanismen für das Reibverhalten entscheidend. Die tribologische Beanspruchungsart und die Umgebungsbedingungen bestimmen dabei den dominierenden Mechanismus [FON08]. In experimentellen Arbeiten wurde der Passivierung der Schichtoberfläche und des Tribofilms die bedeutende Rolle für den nahezu reibungslosen Schmierzustand zugesprochen [CUI14, CHE17]. Molekulardynamische Simulationen erforschten die komplexen Interaktionen beider Mechanismen auf nanoskopischer Ebene und bestätigten die Passivierung als primären Mechanismus für die Supraschmierfähigkeit des amorphen Kohlenstoffs [LI19]. Jüngste Erkenntnisse der computergestützten Untersuchungen zeigen zudem, dass mit zunehmender Größe und Schichtlagenzahl des Transferfilms die Reibung zunächst nur von der Passivierung, anschließend von einer Koexistenz von Passivierung und Tribofilmbildung und letztlich nur vom Tribofilm bestimmt wird [LI20].

Aufgrund der reibmindernden und verschleißbeständigen Eigenschaften eignen sich a-C(:H)-Dünnschichten als Verschleißschutzschicht für tribologisch beanspruchte Komponenten und finden daher eine breite Anwendung für die Werkzeugbeschichtung in der Fertigungstechnologie [VET14]. Die a-C(:H)-beschichteten Werkzeuge können soweit technologisch möglich in der Trockenbearbeitung eingesetzt werden, um Fertigungskosten zu reduzieren und folglich die Wirtschaftlichkeit zu steigern. Zudem entfällt der Einsatz von umwelt- und gesundheitsschädlichen Schmierstoffen [MÖL02]. Allerdings ist die Verwendung eines Schmierstoffs in vielen Fertigungsverfahren unerlässlich [GRO15]. Die Funktion des Schmierstoffs besteht nämlich nicht nur in der Reduzierung der Reibung und des damit einhergehenden Werkzeugverschleißes, sondern auch in der Verhinderung von Korrosion sowie der Abführung der durch Reibung

entstehenden Wärme. Des Weiteren dient der Schmierstoff zum Abtransport von Verunreinigungen und Verschleißpartikeln aus dem Reibkontakt [BAR10, GRO12]. Die Schmierstoffe besitzen daher eine entscheidende Bedeutung für viele tribologische Anwendungen.

Im geschmierten Zustand werden das Reib- und Verschleißverhalten der beschichteten Werkzeuge von Wechselwirkungen zwischen der a-C(:H)-Dünnschicht und dem additivierten Schmierstoff bestimmt [POD08]. In der Regel werden die Schmierstoffe eigens für unbeschichtete Stahlwerkzeuge entwickelt, sodass sich die eintretenden Mechanismen der Physisorption, Chemisorption und Adhäsion der Schmierstoffmoleküle auf der unbeschichteten Stahloberfläche von denen auf a-C(:H)-beschichteten Oberflächen unterscheiden [POD08, GRO12]. Diese Mechanismen sind jedoch für die Bildung von Reaktionsschichten im Reibkontakt und somit für die Schmierfunktion erforderlich. Die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen dem amorphen Kohlenstoff und dem additivierten Schmierstoff werden von strukturellen Schichtcharakteristika, wie etwa dem Hydrierungszustand oder dem verwendeten Modifikationselement, den eingesetzten Additiven, dem Reibpartner und den tribologischen Bedingungen beeinflusst [KAL08, POD08]. Folglich sind die Bildungsmechanismen der tribologisch-chemischen Reaktionsschichten sehr komplex und sollten daher stets in Relation mit dem a-C(:H)-Schichttyp und der Schmierstoffkonstitution betrachtet werden [BOB11, BOB20]. Eine maßgeschneiderte Anpassung des Schmierstoffs auf die amorphe Kohlenstoffschicht stellt hierbei einen vielversprechenden Ansatz zur Realisierung von Fertigungsprozessen unter Minimalmengenschmierung dar, um die angestrebte Schmierstoffreduktion zu erzielen.

Ein weiterer neuartiger Forschungsansatz besteht in der Entwicklung von Schmierstoffen mit organischen Reibminderern als Additive. Im geschmierten Zustand mit Ölsäure (ungesättigte Fettsäure) als Schmierstoff ermittelte die Arbeitsgruppe um Barros Bouchet für ta-C/ta-C-Paarungen niedrige Reibkoeffizienten von $\mu \approx 0,03-0,07$ unter Grenzschmierbedingungen und sogar sehr niedrige Reibkoeffizienten von $\mu \approx 0,005$ unter Mischschmierbedingungen [KAN14, BAR17]. Dieselbe Autorenschaft identifizierte ebenfalls Reibkoeffizienten von $\mu < 0,01$ für ta-C/ta-C-Paarungen unter Grenzschmierbedingungen mit reinem Glycerin (dreiwertiger Alkohol) [MAT08]. Der reibmindernde Effekt dieser organischen Schmierstoffe ist auf die Oberflächenpassivierung der H-freien ta-C-Schichten zurückzuführen. In molekulardynamischen Simulationen stellten Kuwahara *et al.* für ungesättigte Fettsäuren fest, dass die gleit-induzierte mechanische Belastung im Reibkontakt eine Kaskade von molekularen Fragmentierungsreaktionen auslöst, die passivierende Hydroxyl-, Keto-, Epoxid-, Olefin- und H-Gruppen freisetzen [KUW19]. In ähnlicher Weise reagieren die drei Hydroxylgruppen des Glycerins simultan mit

der ta-C-Oberfläche, sodass eine vollständige mechano-chemische Fragmentierung des Moleküls eintritt und die Bildung von aromatischen Passivierungsschichten mit sehr geringer Reibung begünstigt. Die Supraschmierfähigkeit von ta-C-beschichteten Werkzeugen im geschmierten Zustand mit organischen Reibminderern ist somit ein innovatives und zukunfts-trächtiges Forschungsfeld und bietet das Potential die Prozesskräfte signifikant zu reduzieren.

2.3 Elementmodifizierte amorphe Kohlenstoffschichten

Das physikalisch-chemische und tribo-mechanische Eigenschaftsprofil des amorphen Kohlenstoffs kann durch die Elementmodifikation gezielt verändert werden, indem ein Element oder auch mehrere Elemente simultan hinzugefügt werden. Als Modifikationselemente eignen sich prinzipiell alle Elemente, die bei der Synthese der amorphen Kohlenstoffschichten ebenfalls durch chemische und/oder physikalische Prozesse aus der Gasphase abgeschieden werden können und mit dem aufwachsenden, amorphen Kohlenstoff ein strukturell verändertes Schichtsystem ergeben. Das Periodensystem bietet hierbei eine Vielzahl von Modifikationselementen, die sich alle in ihrer Wirkung auf die Strukturausbildung und folglich auf die resultierenden Schichteigenschaften deutlich voneinander unterscheiden und somit die Synthese von element-modifizierten Kohlenstoffschichten mit spezifischen Charakteristika ermöglichen. [SÁN08, SCH18b]

In der Fachliteratur werden die Modifikationselemente für gewöhnlich nach leichten Elementen und Metallen klassifiziert [SÁN08]. Eine geeignete Unterteilung erfolgt hingegen bei Betrachtung der Wirkweise des Modifikationselements hinsichtlich der Strukturausbildung, wie in Abbildung 2-8 veranschaulicht. Die leichten Elemente aus der Gruppe der Nicht- und Halbmetalle, wie etwa Bor (B), Stickstoff (N), Sauerstoff (O) oder Si, substituieren bei geringen Anteilen die C-Atome im amorphen Netzwerk und erhalten dadurch die amorphe Struktur. Die metallischen Elemente dispergieren hingegen als Nanokristallite in der amorphen Matrix und führen somit zur Bildung einer Nanokompositstruktur. Für tribologische Anwendungen werden üblicherweise Übergangsmetalle als metallische Modifikationselemente verwendet. Eine Unterteilung der Übergangsmetalle in karbidbildende Metalle und Edelmetalle berücksichtigt die chemische Reaktion der metallischen Elemente mit den C-Atomen und der daraus resultierenden Struktur der modifizierten Schichten. Die durch die Metall-Hinzugabe gebildeten Nanokristallite können entweder bei karbidbildenden Metallen, wie etwa Titan (Ti), Cr, Zirkonium (Zr), Mo oder W, aus ihren karbidischen Phasen oder bei den Edelmetallen Kupfer (Cu), Silber (Ag) oder

Gold (Au) aus ihren reinen metallischen Phasen bestehen. Durch die Elementmodifikation verzeichnen die Schichten in der Regel einen überwiegend hohen Anteil an sp^2 -gebundenem C, sodass nachfolgend die elementmodifizierten Schichtsysteme der Typen a-C und a-C:H betrachtet werden. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit werden die amorphen Kohlenstoffschichten mit Si, W und Ag modifiziert, um jeweils einen Vertreter aus den drei Gruppen der tribologisch relevanten Modifikationselemente zu betrachten. Dabei beeinflussen die jeweiligen Elemente die Struktur und tribo-mechanischen Eigenschaften der amorphen Kohlenstoffschichten auf unterschiedlicher Weise.

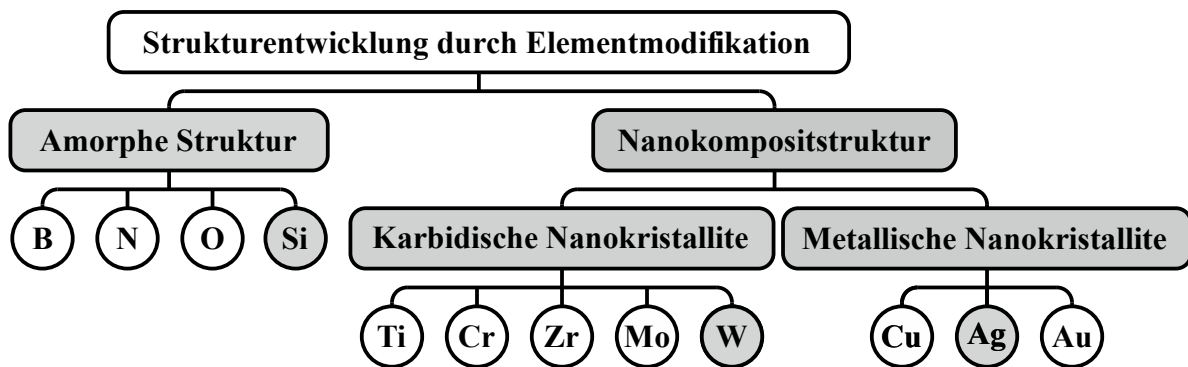


Abbildung 2-8: Einteilung der Modifikationselemente nach ihrer Wirkweise auf die Strukturausbildung (die in dieser Forschungsarbeit verwendeten Modifikationselemente sind in grauer Farbe gekennzeichnet)

2.3.1 Wirkung von Silizium auf die Struktur- und Schichteigenschaften

Aus der ersten Gruppe der Modifikationselemente, die die amorphe Struktur aufrechterhalten, findet das Element Si oft Verwendung für tribologische Anwendungen. Die hinzugefügten Si-Atome brechen bevorzugt die sp^2 -konfigurierte C=C-Doppelbindung auf und gehen sp^3 -angeordnete Si-C-Einfachbindungen im a-C(:H)-Netzwerk ein, die die Bildung von weiteren benachbarten sp^3 -hybridisierten C-C-Einfachbindungen stabilisieren [JUN03]. Dieser Substitutionsmechanismus bedingt somit eine Reduktion der sp^2 -gebundenen C-Bindungen und der zugehörigen π -Bindungen in den Si-haltigen a-C(:H)-Schichten (kurz a-C(:H):Si). Die Si-C-Bindungen verzeichnen eine längere Bindungslänge von $l_b = 1,89 \text{ \AA}$ als die C-C-Bindung mit $l_b = 1,54 \text{ \AA}$ und bewirken bei einem niedrigen Si-Gehalt eine Dichtezunahme aufgrund des größeren Atomabstands [ONG07]. Jedoch werden die π -Bindungen mit einer Bindungslänge von $l_b = 3,35 \text{ \AA}$ bei einer ansteigenden Si-Konzentration kontinuierlich verringert, sodass die

Dichte nach dem anfänglichen Abfall wieder zunimmt. In H-haltigen Schichtsystemen gehen die Si-Atome mit den H-Atomen zudem Si–H-Bindungen ein [BAN03b, ZHA09]. Bei Si–H handelt es sich wie bei C–H um terminierende Bindungen, die den Vernetzungsgrad von a-C:H verringern und infolgedessen die Dichte reduzieren. Höhere Si-Anteile oberhalb von 35 At.-% bilden Nanokristallite aus Siliziumkarbid (SiC) innerhalb der a-C(:H):Si-Schichten aus [SHI99, KUL04]. Bei einer weiteren Erhöhung der Si-Menge entstehen zudem reine Si-Nanokristallite und führen folglich zur Bildung einer Nanokompositstruktur aus koexistierenden C-, SiC- und Si-Nanoclustern sowie der a-C(:H)-Matrix.

Im a-C(:H)-Netzwerk stabilisieren die Si–C-Bindungen die Bindungsanordnung benachbarter Atome, sodass die Verzerrungen der Bindungslängen und -winkeln reduziert werden [ONG07]. Bei a-C(:H)-Schichten mit hohen Druckeigenspannungen führt die Entzerrung des Netzwerkgiters daher zu einem erheblichen Eigenspannungsabbau und einer damit einhergehenden Verbesserung der Schichthaftung [SÁN01].

Bei H-freien a-C:Si-Systemen bewirken niedrige Si-Anteile eine Reduktion in der Härte und im E-Modul, die auf die Dichteabnahme und der geringen Bindungsenergie der Si–C-Bindung mit $E_b = 320$ kJ/mol zurückzuführen ist [ONG07]. Mit ansteigendem Si-Gehalt nehmen die Härte und der E-Modul jedoch wieder zu, da die Si–C-Bindungsbildung zu einer Erhöhung des Anteils an sp^3 -gebundenen C-Atomen bei zeitgleicher Reduktion der schwächeren π -Bindungen führt. In diesem Zusammenhang geben bisherige Forschungsergebnisse in der Fachliteratur einen Grenzwert zwischen 8 und 25 At.-% für den erneuten Härteanstieg an [KUL04, ONG07, EVA16]. Dieser breite Schwellenbereich resultiert aus verschiedenartigen Abscheidemethoden, die a-C(:H):Si-Schichten mit unterschiedlichen Struktureigenschaften erzeugen. Folglich werden die mechanischen Eigenschaften neben der Si-Menge ebenfalls vom sp^3 -Gehalt oder auch der H-Konzentration bestimmt. Mit ansteigender H-Konzentration verzeichnet a-C:H:Si niedrigere Härten und E-Moduln [ABB05, HOF13, KIM21b], da die terminierenden C–H- und Si–H-Bindungen zu einer geringen Dichte führen [ZHA09].

Die Si-Modifikation wirkt sich zudem auf das tribologische Eigenschaftsprofil der a-C(:H)-Schichten aus. Besonders charakteristisch für a-C(:H):Si sind die sehr niedrigen Reibkoeffizienten mit $\mu < 0,1$ im trockenen Schmierzustand. Die Forschungsgruppe um Hofmann und Bewilogua ermittelte für H-haltige a-C:H:Si-Schichten eine kontinuierliche Abnahme des Reibkoeffizienten μ von 0,15 auf 0,08 bei zeitgleicher Zunahme des Verschleißes bei zunehmendem Si-Gehalt von 5 bis 25 At.-% [HOF13]. In Tribometer-Untersuchungen identifizierten Evaristo

et al. ebenfalls eine Verringerung des Reibkoeffizienten μ von 0,17 auf 0,09 von a-C:Si gegen 100Cr6-Stahl (Werkstoff-Nr. 1.3505) mit ansteigendem Si-Anteil von bis zu 22 At.-% [EVA16]. Höhere Si-Mengen bewirkten jedoch eine Zunahme der Reibung. In einer Forschungsarbeit von Tillmann *et al.* verzeichnete a-C:Si mit etwa 9 At.-% den niedrigsten Reibkoeffizienten von $\mu = 0,08$ gegen 100Cr6, während eine weitere Si-Zunahme die Reibung erhöhte [TIL19b]. Die Verschleißrate nahm mit ansteigendem Si-Gehalt stetig zu. In einer weiterführenden Studie derselben Autorenschaft wurde das tribologische Verhalten von H-freiem a-C:Si und H-haltigem a-C:H:Si mit vergleichbarem Si/(C+Si)-Verhältnis von etwa 11 % direkt verglichen [TIL22c]. Beide Schichtsysteme zeigten im Kontakt mit 100Cr6-Gegenkörper vergleichbare Reibkoeffizienten und Verschleißraten, sodass der Hydrierungszustand nicht entscheidend für die tribologischen Eigenschaften in trockener Reibbedingung war. Aus diesen Erkenntnissen lässt sich ableiten, dass das Reib- und Verschleißverhalten von a-C(:H):Si maßgeblich vom Si-Gehalt bestimmt wird.

Der reibmindernde Effekt durch die Si-Modifikation ist auf die Bildung von Siliziumoxid (SiO_x) im tribologischen Kontakt zurückzuführen. Einen ersten Erklärungsansatz lieferten Oguri *et al.* und Kim *et al.*, die eine Adsorption des Wasserdampfs aus der Umgebungsumosphäre durch das SiO_x feststellten [OGU92, KIM99]. Laut beiden Forschungsgruppen bewirkt diese Oberflächenhydroxylierung eine Umwandlung des SiO_x in ein sol-silikatähnliches Produkt, das als flüssiges Schmiermittel im Reibkontakt fungiert. Mit der spektroskopischen Ellipsometrie erfolgte ein experimenteller Nachweis durch die Arbeitsgruppe um Kato *et al.*, die einen 1 bis 4 nm dünnen Flüssigfilm ermittelte [KAT08]. Die Schlüsselfunktion der Hydroxylierung für die niedrigen Reibkoeffizienten wird durch die vergleichsweise instabile und hohe Reibung im Vakuum bestätigt [YAN02]. In molekulardynamischen Simulationen von Kajita *et al.* wurden die Si-Atome als katalytische Stellen für den Hydratisierungsmechanismus identifiziert [KAJ16]. Die absorbierten Hydroxylgruppen bilden einen Teil des H-Brückennetzwerks an der Oberflächengrenzfläche und ermöglichen somit die Bildung eines dünnen, reibmindernden Films aus H_2O -Molekülen auf der reibenden Kontaktfläche. Laut Kim *et al.* ist die Bildung eines stabilen Sol-Silikat-Tribofilms für den reibreduzierenden Effekt erforderlich, da sowohl geringe Si-Mengen, eine niedrige Luftfeuchtigkeit, geringe Schichthärten als auch instabile chemische Reaktionen die Sol-Silikat-Bildung behindern und folglich höhere Reibungen bewirken [KIM21b].

Ein weiterer Erklärungsansatz für die niedrigen Reibungen kann aus der Forschungsarbeit von McClimon *et al.* abgeleitet werden, in der die Struktur und mechanischen Eigenschaften des

gebildeten Transferfilms von Si- und O-haltigen a-C:H-Schichten (kurz a-C:H:Si:O) untersucht wurden [MCC19]. Im Vergleich zur tribologisch unbelasteten Schicht verzeichnet der Transferfilm eine Zunahme an sp^2 -Cluster, eine Entmischung von Si/O und C sowie eine Anreicherung an C–H-Bindungen. Zudem zeigen die mechanischen Eigenschaften des Transferfilms ein anisotropes und heterogenes Verhalten. Einige Bereiche weisen sehr niedrige Härten von etwa 0,1 GPa, sehr niedrige E-Moduln von etwa 1 GPa und visko-mechanisches Materialverhalten auf. Die Autoren führten diese Ergebnisse auf eine polymerähnliche Struktur des Transferfilms zurück, der eine schmierende Wirkung besitzt und somit niedrige Reibungen ermöglicht. Da die a-C(:H):Si-Schichten in Umgebungsatmosphäre einen SiO_x -reichen Transferfilm bilden [KIM99, EVA16, TIL19b, KIM21b], könnte dieser dem a-C:H:Si:O-Transferfilm in der Struktur und den mechanischen Eigenschaften ähneln und daher die Reibreduzierung ebenfalls begründen.

Die bisherigen Forschungsarbeiten zeigen die komplexen Reibmechanismen der Si-modifizierten a-C(:H)-Schichten auf, die weiterhin Gegenstand aktueller Untersuchungen sind und sowohl experimentell als auch simulativ auf nanoskopischer Ebene erforscht werden. Im Bereich der Fertigungstechnik sind die Schichtsysteme infolge der Schmierfähigkeit für reibmindernde Anwendungen besonders vielversprechend. Zwar finden die a-C(:H):Si-Schichten aufgrund ihrer geringen Adhäsionsneigung bereits vorwiegend Verwendung im Bereich der Kunststoffverarbeitung [VET12], jedoch stehen Untersuchungen zum tribologischen Einsatzverhalten hochbelasteter Werkzeuge noch aus.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der a-C(:H):Si-Schichten ist die höhere thermische Beständigkeit im Vergleich zu a-C(:H), die den tribologischen Einsatz bei höheren Temperaturen von bis zu $T = 500\text{ °C}$ ermöglicht [HOF13]. Die erhöhte thermische Stabilität wird auf die Bildung der Si–C-Bindungen zurückgeführt, die die Fehlordnung sowie thermisch instabile C=C-Bindungen reduzieren [HIL18]. In Tribometer-Untersuchungen bei Temperaturen von bis zu $T = 450\text{ °C}$ ermittelte die Forschungsgruppe um Schneider und Mitterer für a-C:Si mit einem Si-Gehalt von $< 5\text{ At.-%}$ niedrige Reibkoeffizienten mit $\mu < 0,05$ und niedrige Verschleißraten, während eine a-C-Schicht infolge der geringen thermischen Stabilität eine hohe Reibung und einen hohen Verschleiß verzeichnete [JAN14]. Die niedrigen Reibungen bei den erhöhten Temperaturen führten die Autoren auf die Bildung von reibmindernden Si–O- und Si–OH-Bindungen im Reibkontakt zurück. Die Si-Modifikation stellt folglich einen wirksamen Ansatz zur Steigerung des tribologischen Eigenschaftsprofils der a-C(:H)-Schichten bei höheren Tempe-

aturen mit $T < 500$ °C dar. Für hochbelastete Werkzeuge sind die a-C(:H):Si-Schichten ebenfalls eine vielversprechende Beschichtung, da lokal im Reibkontakt Blitztemperaturen auftreten können und daher eine hohe thermische Beständigkeit im Vergleich zu a-C(:H) erforderlich ist.

2.3.2 Wirkung von Wolfram auf die Struktur- und Schichteigenschaften

In der Gruppe der Modifikationselemente, die eine Nanokompositstruktur mit karbidischen Nanokristalliten bilden, wird W häufig verwendet [SÁN08]. Die W-Atome gehen mit den C-Atomen karbidische Bindungen ein und führen zur Bildung von Wolframkarbid (WC). Bei sehr niedrigen W-Konzentrationen von < 2 At.-% lagern sich die W-Atome im a-C(:H)-Netzwerk ein, während höhere Anteile zu einer Ausbildung von karbidischen Nanokristalliten führen [WAN06]. In der W-haltigen a-C(:H)-Nanokompositschicht (kurz a-C(:H):W) liegen die kristallinen Karbidphasen als hexagonales W_2C und/oder kubisches β - WC_{1-x} vor [ABA09, WIC19]. Eine Entmischung der a-C(:H)-Phase und den karbidischen Nanokristalliten wird bei maximalen W-Anteilen im Bereich von 40 bis 52 At.-% festgestellt [VOE99, CZY03]. Mit ansteigendem W-Gehalt nehmen die Größe und die Verteilung der Nanokarbide im a-C(:H):W-Nanokomposit zu, während der Anteil der a-C(:H)-Phase stetig sinkt [ABA09]. Im Bereich der maximal möglichen W-Konzentration werden die Nanokristallite nur noch von wenigen Atomlagen der a-C(:H)-Matrix voneinander separiert. Die katalytisch wirkenden W-Atome begünstigen eine graphitähnliche Bildung der a-C(:H)-Matrix [BEW04, COR07], sodass durch die W-Hinzugabe der sp^3 -Anteil an gebundenen C-Atomen abnimmt [MON99, CHE11]. Bei der Synthese von H-haltigem a-C:H:W durch Verwendung von C_xH_y -haltigen Reaktivgasen geht die Zugabe der schichtbildenden C-Atome mit der Einlagerung von H-Atomen in der Schicht einher [MAK16]. In diesem Fall ist der Anstieg der sp^3 -Bindungen mit zunehmendem C-Gehalt auf die Bildung von sp^3 -koordinierten C–H-Bindungen zurückzuführen, die bei hohen H-Anteilen zudem eine a-C:H-Phase mit einem polymerähnlichen Materialverhalten bedingen [WAN16, LOF20].

Die a-C(:H):W-Schichten verzeichnen generell geringere Druckeigenstressungen als a-C(:H) [MON99, WAN06]. Zudem bewirkt die Nanokompositstruktur eine hohe Duktilität und Zähigkeit, da die Grenzflächen zwischen Nanokristallit und Matrix das Korngrenzgleiten ermöglichen und Rissausbreitungen hemmen [VOE00]. Der Eigenspannungsabbau sowie das duktile und zähe Schichtverhalten begünstigen eine verbesserte Haftung auf dem Stahlsubstrat [SÁN08].

Die W-Konzentration und der daraus resultierende Anteil der Karbidphase in der Nanokompositstruktur wirken sich maßgeblich auf die Härte und den E-Modul aus [VOE99, CZY03, ABA09]. Bei einem geringen W-Gehalt dominiert die a-C(:H)-Phase in der Nanokomposit-schicht. Diese verzeichnet aufgrund des höheren sp²-Anteils eine niedrigere Härte und einen niedrigeren E-Modul als a-C(:H). Mit zunehmender W-Menge erhöht sich der Anteil der karbidischen Phase bei gleichzeitiger Abnahme der a-C(:H)-Phase, sodass die Härte und der E-Modul kontinuierlich ansteigen. Die a-C(:H):W-Schicht erreicht die höchsten Härten und E-Moduln, wenn die Nanokarbidphase nur noch von wenigen Atomlagen von der a-C(:H)-Matrix getrennt werden. In diesem Fall werden maximale Härtewerte von etwa 40 GPa erreicht [CZY03, ABA09]. Aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen a-C(:H) und der karbidischen Phase wirkt die a-C(:H)-Phase als Versetzungsbarriere und begünstigt somit eine hohe Schichtfestigkeit [MIS20]. Des Weiteren ist die kohäsive Energie zwischen der amorphen Phase und den Nanokristalliten grundsätzlich sehr hoch, wodurch sehr hohe Schichthärten begünstigt werden. Bei a-C:H:W-Schichten mit geringen W-Anteilen beeinflusst zudem die H-Konzentration die mechanischen Eigenschaften, sodass die a-C:H-Matrix mit einem hohen Anteil an C–H-Bindungen niedrige Schichthärten bedingt [WAN16, LOF20]. Zudem wirken sich weitere strukturelle Merkmale der a-C(:H)-Matrix auf die mechanischen Eigenschaften aus. Tillmann *et al.* ermittelten etwa bei einem W/(C+W)-Verhältnis von 16 % eine höhere Härte von 18 GPa für a-C:H:W im Vergleich zu a-C:W mit 14 GPa [TIL22c]. Der hohe Anteil an sp²-Clustern verursacht hierbei die niedrige Härte für a-C:W.

Darüber hinaus bestimmen der W-Gehalt und der daraus resultierende Anteil der a-C(:H)-Phase das tribologische Verhalten von a-C(:H):W. Bei einer niedrig W-haltigen a-C:W-Schicht ergeben sich infolge der dominanten a-C(:H)-Phase eine geringere Reibung und eine höhere Verschleißfestigkeit als bei a-C(:H):W mit einer höheren W-Konzentration und folglich mit einem höheren Anteil an karbidischen Phasen [CZY04, ABA09]. Dabei begünstigt die a-C(:H)-Phase die Bildung des graphitähnlichen Transferfilms und somit die niedrigen Reibkoeffizienten. Eine hohe Menge an karbidischen Nanokristalliten behindert im Reibkontakt jedoch den Aufbau eines gleichmäßigen Transferfilms und hemmt daher den reibreduzierenden Effekt [SÁN09]. Weiterhin können die Nanokarbidphase infolge ihrer hohen Härte abrasiv gegen weichere Reibpartner wirken und dadurch den deformativen Reibanteil erhöhen. Eine deutliche Zunahme der Reibung und des Verschleißes wird bei W-Anteilen im Bereich von 36 bis 52 At.-% beobachtet [CZY04, ABA09], weshalb a-C(:H):W-Schichten mit geringen W-Mengen bevorzugt für tri-

biologische Anwendungen eingesetzt werden. Bei a-C(:H):W-Schichten mit niedrigen W-Anteilen beeinflusst der Hydrierungszustand und die daraus resultierenden strukturellen und mechanischen Eigenschaften außerdem das Reib- und Verschleißverhalten aus. In Tribometer-Untersuchungen gegen 100Cr6 ermittelten Tillmann *et al.* einen niedrigeren Reibkoeffizienten und eine niedrigere Verschleißrate für a-C:H:W im Vergleich zu a-C:W [TIL22c]. Die a-C:H:W-Schicht erfährt infolge der höheren Härte eine geringere plastische Deformation im Reibkontakt und somit auch eine geringere deformativ Reibung als a-C:W. Die hohe Härte erhöht ferner den Widerstand gegen abrasiven Verschleiß. Bei H-reichen a-C:H:W-Schichten mit niedrigem W-Anteil bewirken die C–H-Bindungen der a-C:H-Matrix zudem die H-Passivierung der Schichtoberfläche, sodass sich niedrige Reibkoeffizienten $\mu < 0,1$ einstellen können [MOU09].

Obwohl a-C(:H):W-Schichten generell eine höhere Reibung und einen höheren Verschleiß als a-C(:H) verzeichnen, finden diese Schichtsysteme ein breites Anwendungsspektrum sowohl in der Fertigungstechnik [POD11, HET14] als auch in der Automobilindustrie [HAU04, ERD15]. Dies ist im Wesentlichen auf die verbesserte Duktilität und Haftfestigkeit durch die W-Hinzugabe zurückzuführen. Ein weiterer positiver Aspekt stellt das tribologische Verhalten der a-C(:H):W-Schichten im geschmierten Reibkontakt mit additivierten Schmierstoffölen dar. Die eigens für Stahlpaarungen entwickelten Additive reagieren mit der metallischen Oberfläche und bilden Reaktionsprodukte mit geringer Scherfestigkeit aus [CZI15]. Durch die W-Hinzugabe erhalten die Schichten einen metallischen Charakter, sodass die Additive mit der Schichtoberfläche ihre Wirksamkeit entfalten können [SÁN08]. Bei schwefelhaltigen EP-Additiven entsteht simultan zur graphitähnlichen Tribofilmbildung auch Wolframdisulfid (WS_2) durch eine tribo-chemische Reaktion zwischen Schwefel und Wolfram [POD05]. Der WS_2 -haltige Tribofilm reduziert zusätzlich den Reibkoeffizienten gegen Stahl. Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als umweltfreundliche Schmierstoffadditive bedingt ebenfalls die Bildung eines phosphorhaltigen Triboprodukts mit reibmindernden Eigenschaften durch die tribo-chemische Reaktion der Nanokarbide mit zersetzten Phosphaten [ARS20]. Die a-C(:H):W-Schichten sind somit vielversprechende funktionale Verschleißschutzschichten für tribologische Anwendungen mit geschmierten Reibpaarungen.

2.3.3 Wirkung von Silber auf die Struktur- und Schichteigenschaften

Bei der Hinzugabe von Ag zu a-C(:H) (kurz a-C(:H):Ag) dispergieren die Ag-Atome infolge ihres inerten Verhaltens zu reinen Ag-Nanokristalliten, die von einer a-C(:H)-Matrix umhüllt

werden [TAM18]. Diese Nanokompositstruktur setzt sich somit aus weichen und duktilen Ag-Nanokristalliten und einer harten a-C(:H)-Matrix zusammen. Hochauflösende Transmissions-elektronenmikroskopie (engl. *high resolution transmission electron microscopy*, kurz HR-TEM) veranschaulicht den Nanokompositaufbau von a-C:Ag-Schichten mit 1,1 und 7,5 At.-% Ag (siehe Abbildung 2-9) [TIL21c]. Auf den durch die schnelle Fouriertransformation (engl. Fast-Fourier-Transformation, kurz FFT) rückgefilterten HR-TEM-Aufnahmen verzeichnen die Ag-Nanokristallite einen interplanaren Abstand, der der Gitterebene (200) von Ag entspricht. Die Größe und Verteilung der Ag-Nanokristallite nehmen hierbei mit ansteigendem Ag-Gehalt zu. In einer weiteren Studie der Arbeitsgruppen um Tillmann und Debus wurde die Ausbildung einer graphitähnlichen a-C-Struktur durch die Ag-Hinzugabe festgestellt [TIL20a]. Die metall-induzierte Graphitisierung ist auf die offene Elektronenposition im 4d-Orbital zurückzuführen, die die Bildung eines geordneten sp^2 -Netzwerks bedingt [ÖYA79, ESC09]. Dieser Effekt geht mit einer Abnahme des Anteils an sp^3 -gebundenen C-Bindungen in der a-C(:H)-Matrix einher [MEŠ13, BOC15, PÍS17].

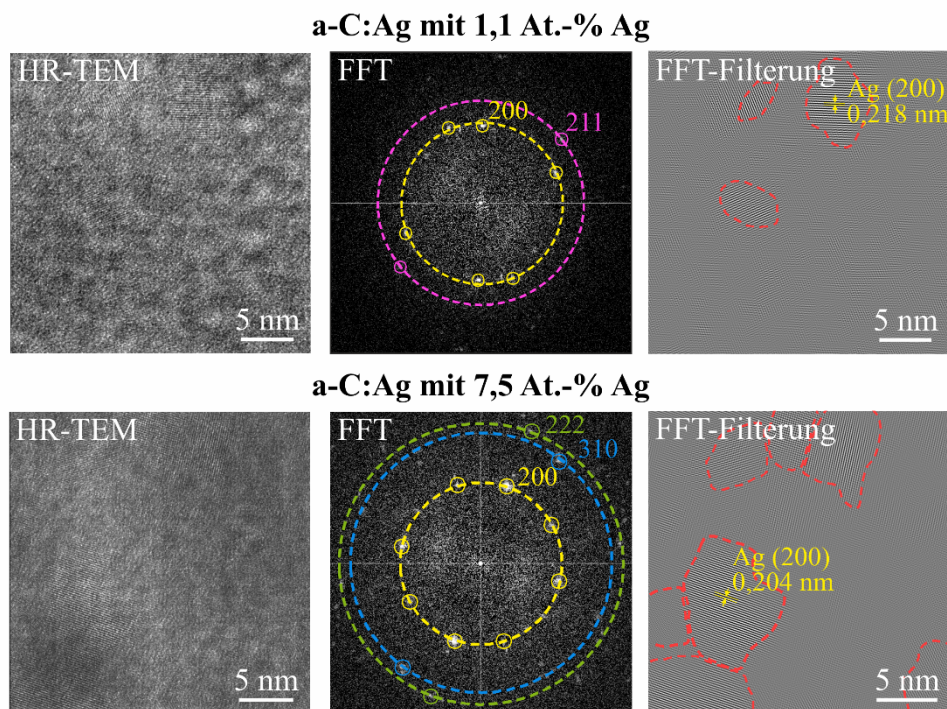


Abbildung 2-9: HR-TEM-Aufnahmen mit zugehöriger FFT von a-C:Ag-Schichten mit unterschiedlichen Ag-Anteilen [TIL21c]

In der Nanokompositstruktur erhöhen die duktilen Ag-Nanokristallite die Duktilität sowie Schichtzähigkeit und reduzieren die Druckeigenstressungen [WU13, PAU17]. Aufgrund des niedrigen E-Moduls von Ag fungieren die Ag-Nanokristallite als Pufferstellen, die die hohen

Druckeigenspannungen der Matrix absorbieren. Im Allgemeinen nehmen die Härte und der E-Modul der a-C(:H):Ag-Schichten mit ansteigendem Ag-Gehalt stetig ab [CHO07, WU13]. Dieses Verhalten ist sowohl auf den reduzierten Anteil an sp³-gebundenen C-Bindungen als auch auf die niedrigen Schichteigenspannungen zurückzuführen. Zudem lässt sich bei a-C(:H)-Schichten mit sehr hohen Druckeigenspannungen die Schichthaftung durch die Ag-Hinzugabe und dem damit einhergehenden Eigenspannungsabbau sowie der höheren Duktilität verbessern [TIL20a].

Die Untersuchung des tribologischen Eigenschaftsprofils von a-C(:H):Ag im trockenen Reibzustand wurden bisher nur vereinzelt durchgeführt. In Tribometer-Versuchen gegen Reibpartner aus X105CrMo17-Stahl (Werkstoff-Nr. 1.4125) und Aluminiumoxid (Al₂O₃) beobachteten Yu *et al.* eine stetige Reduzierung des Reibkoeffizienten und der Verschleißrate von a-C:Ag mit ansteigendem Ag-Anteil von bis zu 9 At.-%, während höhere Ag-Gehalte die Reibung und den Verschleiß erhöhten [YU09, YU13]. Die Autoren begründeten die niedrige Reibung und den geringen Verschleiß mit der schmierenden Wirkung der Ag-Nanokristallite bei lokalen Temperaturerhöhungen im tribologischen Kontakt [YU13]. Allerdings wurde das Reib- und Verschleißverhalten bei hohen Ag-Anteilen nicht differenziert mit strukturellen Schichtmerkmalen korreliert, sondern pauschal auf wechselwirkende Effekte zwischen dem graphitähnlichen Transferfilm und den Ag-Nanokristalliten zurückgeführt. Manninen *et al.* untersuchten die tribologischen Eigenschaften von a-C:Ag mit Ag-Anteilen von bis zu 13 At.-% gegen Zirkoniumoxid und beobachteten ansteigende Reibkoeffizienten und Verschleißraten mit zunehmendem Ag-Gehalt [MAN13]. Die Forschungsgruppe identifizierte die Bildung von Ag-haltigen Verschleißpartikeln in der Verschleißspur, die auf eine Agglomeration der Ag-Nanokristallite durch die Gleitbewegung hindeutet. Im Reibkontakt stören die agglomerierten Ag-Partikel die selbstschmierende Funktion des graphitähnlichen Transferfilms und bewirken dadurch eine Zunahme der Reibung und des Verschleißes. Bei Tribometer-Versuchen gegen 100Cr6-Kugeln ermittelten Domínguez-Meister *et al.* für a-C:Ag mit einem variierenden Ag-Gehalt von 3 bis 23 At.-% niedrigere Reibkoeffizienten von $\mu \approx 0,16$ und höhere Verschleißraten von $w \approx 3 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ im Vergleich zu a-C mit $\mu \approx 0,22$ und $w \approx 1,5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ [DOM19]. Allerdings stellten die Autoren bei den a-C:Ag-Schichten keine direkte Abhängigkeit des Reib- und Verschleißverhaltens von der Gehzentration fest. Die Arbeitsgruppe um Tillmann und Debus führte ebenfalls tribologische Untersuchungen an a-C:Ag mit Ag-Anteilen von bis zu 12 At.-% gegen 100Cr6-Reibpartner durch, beobachtete jedoch bei den a-C:Ag-Schichten leicht höhere Reibkoeffizienten μ von 0,26 bis 0,31 im Vergleich zu a-C mit μ von

0,22 bis 0,25 [TIL20a]. Die Agglomeration der Ag-Verschleißpartikel im Reibkontakt wurde als Ursache für die erhöhte Reibung ermittelt, jedoch war ein direkter Einfluss der Ag-Menge auf das Reibverhalten der a-C:Ag-Schichten nicht vorhanden. Die konträren Beobachtungen dieser Forschungsergebnisse deuten darauf hin, dass das tribologische Verhalten von a-C:Ag neben der Ag-Konzentration auch von weiteren Schichteigenschaften, wie etwa dem sp³-Anteil und der daraus resultierenden Härte, sowie den tribologischen Testbedingungen beeinflusst wird. Aus diesem Grund sind weitere Untersuchungen erforderlich, um das Reib- und Verschleißverhalten für den tribologische Einsatz in der Fertigungstechnik anwendungsspezifisch beurteilen zu können.

Darüber hinaus ist die Ag-Modifikation von a-C(:H) insbesondere für biomedizinische Anwendungen vielversprechend, da die Ag-Nanokristallite eine antibakterielle Wirkung ausüben. In *In-Vitro*-Untersuchungen wurde die antibakterielle Aktivität von a-C(:H):Ag sowohl gegen die grampositiven Bakterien *Staphylococcus aureus* [GOR16, WAN21, ORR21], *Staphylococcus epidermidis* [GOR16, HAR15], *Streptococcus sanguinis* [SCH11] und *Enterococcus faecalis* [CAR16] als auch gegen die gramnegativen Bakterien *Escherichia coli* [WAN21, BOC15, DOM19] und *Pseudomonas aeruginosa* [ORR21, HAR15] nachgewiesen. Die allgemein akzeptierten Mechanismen der antibakteriellen Wirksamkeit beruhen auf der Abtötung der Bakterien durch den direkten Kontakt mit den Ag-Nanokristalliten und/oder durch eine toxische Reaktion der Bakterien mit den freigesetzten Ag-Ionen [QIN18, HUS20]. Allerdings muss die konzentrations- und zeitabhängige zytotoxische Wirkung der Ag-Nanokristallite auf Säugetierzellen bei der biomedizinischen Anwendung der a-C(:H):Ag-Schichten berücksichtigt werden [QIN18]. Aus diesem Grund entwickelten Gorzelanny *et al.* ein biokompatibles Konzept für den medizinischen Einsatz von a-C(:H):Ag als biofunktionale Dünnschicht für Implantate mit einer zeitgesteuerten Freisetzung der Ag-Ionen [GOR16]. In der prächirurgischen Phase ($t \leq 4$ h) erfolgt durch frühe und übermäßige Freisetzung der Ag-Ionen eine ausreichende Abtötung der antibiotikaresistenten Bakterien. Anschließend verbleibt in der frühen postoperativen Phase ($t = 4-8$ h) lediglich ein geringer Ag-Anteil in den a-C(:H):Ag-Schichten, sodass eine prokoagulatorische und proangiogene Aktivität der Endothelzellen ermöglicht wird. In der späten postoperativen Phase ($t \geq 8$ h) kann infolge des unkritischen Ag-Gehalts die Zellproliferation und -differenzierung eintreten, die eine Vaskularisierung und folglich eine Integration des Implantats im Knochen ermöglichen.

Das biotribologische Potential von a-C:Ag-beschichtetem Ti6Al4V (Werkstoff-Nr. 3.7165) untersuchten Tillmann *et al.* in abstrahierten Laborversuchen gegen Al₂O₃ und ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) im geschmierten Zustand [TIL21c]. Zur Nachbildung der Gelenkflüssigkeit diente eine Lösung bestehend aus simulierter Körperflüssigkeit und Hyaluronsäure. Bei den a-C:Ag-Schichten ergeben sich gegen Al₂O₃ niedrigere Reibkoeffizienten von $\mu < 0,1$ im Vergleich zur unbeschichteten Ti6Al4V-Legierung mit $\mu \approx 0,4$. Die geringe Reibung der Schichten ist im Wesentlichen auf den geringen Härteunterschied und das chemisch inerte Verhalten zu Al₂O₃ zurückzuführen. Zudem zeigen die Al₂O₃-Gegenpartner einen geringeren Verschleiß gegen die a-C:Ag-Schichten als gegen Ti6Al4V. Die a-C:Ag-Schichten verzeichnen gegen UHMWPE hingegen höhere Reibkoeffizienten als Ti6Al4V. Die C-haltige Komposition der Schichten und des UHMWPE bedingt eine chemische Affinität der Reibpartner zueinander und folglich eine hohe adhäsive Reibkomponente. Daher nimmt die Reibung gegen UHMWPE mit zunehmendem Ag-Gehalt kontinuierlich ab, da der metallische Anteil in den a-C:Ag-Schichten sich erhöht und die adhäsive Reibung reduziert wird. Darüber hinaus führen hohe Ag-Anteile in den a-C:Ag-Schichten zu einem geringen Verschleiß bei UHMWPE. Bei endoprothetischen Implantaten ist somit die Materialkombination der Gleitpaarung entscheidend für das tribologische Verhalten der Ag-haltigen a-C(:H)-Schichten.

2.4 Synthese amorpher Kohlenstoffschichten mittels Kathodenzerstäubung

Die PVD-Technologie stellt ein industriell etabliertes Beschichtungsverfahren zur Synthese von Hartstoffschichten dar und findet breite Verwendung zur Beschichtung von amorphen kohlenstoffbasierten Schichtsystemen [FUß08]. Bei dieser vakuumbasierten Beschichtungstechnologie wird das Ausgangsmaterial, auch als Targetwerkstoff bezeichnet, durch physikalische Mechanismen in die Gasphase überführt und zur Oberfläche des zu beschichtenden Substrats transportiert [MAT10]. Dort schlagen sich die schichtbildenden Teilchen als Dünnschicht nieder. Zur Herstellung von amorphem Kohlenstoff wird üblicherweise Graphit als Targetmaterial verwendet. Für die Schichtabscheidung von elementmodifizierten amorphen Kohlenstoffschichten können je nach PVD-Prozess zudem metallische und karbidische Targets oder auch speziell angefertigte Verbundtargets eingesetzt werden [VET14].

In reaktiven PVD-Prozessen wird zusätzlich ein Reaktivgas in die Beschichtungskammer eingeleitet. Als C-Quelle dienen hierbei C_xH_y -haltige Gase, wie etwa Acetylen (C_2H_2) oder Methan (CH_4). Beim reaktiven PVD-Prozess tragen diese Gase durch chemische Wachstumsmechanismen ebenfalls zur Schichtsynthese bei. Die PVD-Prozessführung mit reaktiven Gasen kann hierbei als ein kombinatorisches Verfahren mit der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung betrachtet werden. [FUß08, SCH18b]

Die PVD-Verfahren arbeiten bei reduzierten Drücken und je nach Prozess bei Substrattemperaturen bis zu $T \leq 600$ °C [BOB13]. Die niedrigen PVD-Beschichtungstemperaturen ermöglichen zudem sekundär härtende Werkzeugstähle nach dem Anlassen in der Nähe oder unterhalb des Sekundärhärtemaximums zu beschichten, ohne dass diese einen Härteverlust während der Beschichtung erfahren [BER08a, BOB13]. Die Synthese von amorphen Kohlenstoffschichten erfolgt jedoch üblicherweise bei niedrigen Temperaturen von $T < 200$ °C, um thermisch-induzierte sp^3 -zu- sp^2 -Umwandlungen zu unterbinden und dadurch Schichten mit hohen Härten abzuscheiden [BEW14, SCH18b]. Aus diesem Grund ist die PVD-Beschichtung von amorphen Kohlenstoffschichten insbesondere für Werkzeugstähle mit niedrigen Anlasstemperaturen, wie etwa bei den Kaltarbeitsstählen, relevant, da bei den niedrigen Abscheidetemperaturen keine Anlasseffekte eintreten.

Die PVD-Prozesse werden nach der Art der Überführung des Ausgangsmaterials unterschieden. Hierbei werden sie in die Verfahrensvarianten Verdampfen, Kathodenzerstäubung und Ionenplattieren unterteilt. Bei der Verdampfung wird der Targetwerkstoff durch thermische Energiezufuhr erhitzt und verdampft. Bei der Kathodenzerstäubung wird das Targetmaterial hingegen durch Ionenbeschuss atomar abgelöst und in die Gasphase übergeführt. Das Ionenplattieren stellt eine Kombination aus den zwei erstgenannten Methoden dar, bei dem das Ausgangsmaterial verdampft und die aufwachsende Schicht mit Ionen beschossen wird. Für die Schichtsynthese der unterschiedlichen Typen von amorphem Kohlenstoff ist die Kathodenzerstäubung ein weit verbreitetes und flexibles Verfahren. Zudem wird diese Verfahrenstechnik ebenfalls vorrangig für die Synthese von elementmodifizierten $a-C(:H):X$ -Dünnschichten verwendet. [BAC05, BOB13]

2.4.1 Funktionsweise der Magnetron-Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung, auch Sputtern genannt, führt das Targetmaterial durch Bombardement mit energiereichen Inertgasionen in die Gasphase über. Hierbei werden die Targetatome

durch Impulsübertragung der auftreffenden Ionen aus dem Target herausgeschlagen. Die zerstäubten Targetatome bewegen sich durch die Vakuumkammer in Richtung der Substratoberfläche und schlagen sich dort als feste Dünnschicht nieder. [DEP10, ZOC15, GUD20b]

Der Beschichtungsrezipient wird zuvor auf einen Restgasdruck von mindestens 10^{-5} mbar evakuiert und anschließend von einem Inertgas bei einem Partialdruck von 10^{-1} bis 10^{-4} mbar durchströmt [BRO78]. Als Prozessgas werden Inertgase, wie etwa Ar oder Krypton (Kr), verwendet, da diese keine chemischen Reaktionen mit dem Targetmaterial oder der aufwachsenden Schicht eingehen. In der Regel wird Ar aufgrund seiner guten Verfügbarkeit und der Wirtschaftlichkeit sowie der relativ hohen Atommasse eingesetzt [SCH16].

Im Arbeitsdruckbereich werden das Target kathodisch und die Kammer oder auch die Substrathalterung anodisch geschaltet, sodass durch Anlegen einer Hochspannung eine Glimmentladung zwischen den Elektroden entsteht. Die im Gasraum vorhandenen Elektronen erfahren im elektrischen Feld eine Beschleunigung zur Anode und kollidieren dabei mit Inertgasatomen. Diese werden bei einer ausreichend hohen kinetischen Energie der Elektronen ionisiert. Die positiv geladenen Ionen werden in Richtung des elektrischen Felds auf die Kathode hin beschleunigt, während das aus dem Atom gelöste Elektron weiter zum Ionisationsprozess im Gas beiträgt. Daher sind Stoßionisationen zwingend erforderlich für die Bildung von neuen Ladungsträgern und der damit einhergehenden Aufrechterhaltung des Plasmas. Die Elektronen können jedoch auch mit Edelgasionen zu einem neutralen Atom rekombinieren. Im angeregten Zustand geben diese Atome ihre Anregungsenergie durch Emission von Photonen wieder ab. Dabei sind die emittierten Photonen mit Energien im sichtbaren Spektrum für das Leuchten im Plasma verantwortlich. [ZOC15, GUD20b]

Durch die Beschleunigung im elektrischen Feld stellen sich bei den Ar^+ -Ionen kinetische Energien $E_{\text{kin,Ion}}$ zwischen etwa 10 eV und einigen 1000 eV ein [SIM12]. Beim Ionenbombardement des Targets übertragen die Ar^+ -Ionen ihre Energie und ihren Impuls durch eine Folge an quasi-elastischen Stößen an die oberflächennahen Targetatome [VÖL06, SCH16]. Während der Stoßkaskade wird ein Bruchteil der involvierten Targetatome zur Oberfläche gestreut. Diese werden aus dem Target ejiziert, wenn ihre Energie nach dem Impulsübertrag größer als die Bindungsenergie des Targetgitters ist. Etwa 95 % der Energie der auftreffenden Ar^+ -Ionen dissipiert in Wärme an der Targetoberfläche, wobei die restliche Energie die Atome und Sekundärelektronen aus dem Target herausschlägt [MAT10]. Einige der bombardierenden Ar^+ -Ionen können

allerdings auch am Target neutralisiert und mit einer hohen kinetischen Energie reflektiert werden. Bei zu hohen kinetischen Energien werden die Ionen hingegen in der Targetoberfläche implantiert [SIM12]. Abbildung 2-10 zeigt die eintretenden Prozesse durch den Beschuss energiereicher Ar^+ -Ionen am Beispiel eines Graphittargets. Die herausgelösten Targetatome gelangen nach Stößen mit den Gasatomen in der Beschichtungskammer auf die Substratoberfläche und schlagen sich dort als Dünnschicht nieder. Dabei wird die mittlere freie Weglänge vom Gasdruck, den Durchmessern der zerstäubten Teilchen und Gasmoleküle sowie der Temperatur bestimmt [TIP15]. Die mittlere freie Weglänge der schichtbildenden Teilchen muss daher mindestens dem Abstand zwischen Target- und Substratoberfläche entsprechen [SAR10b].

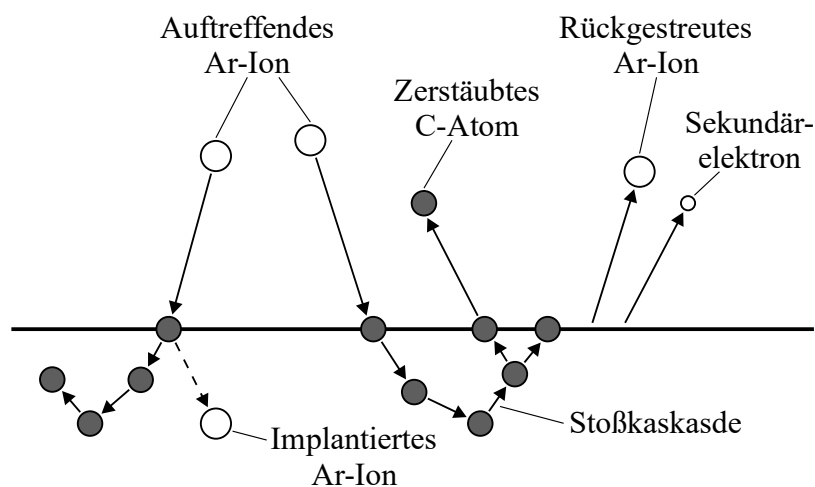


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung der auftretenden Prozesse beim Ionenbeschuss auf der Graphittargetoberfläche

Bei Kollisionen mit energiereichen Elektronen (Elektronen-Stoßionisation) oder metastabilen Gasatomen (Penning-Ionisation) können die zerstäubten Targetatome ionisiert werden. Die Ionisation dieser Atome hängt im Wesentlichen von ihrem Ionisationspotential (Energieschwelle zur Ionisation) sowie dem Ionisationsquerschnitt und seiner Abhängigkeit von der kinetischen Energie der stoßenden Teilchen ab. Aus diesem Grund ist die Effizienz für die Ionisation von zerstäubten C-Atomen aufgrund der sehr hohen, ersten Ionisationsenergie von etwa $E_{i,1} = 11,3 \text{ eV}$ und des geringen Wirkungsquerschnitts sehr niedrig. Die meisten Metalle verzeichnen hingegen geringere Ionisationspotentiale und größere Ionisationsquerschnitte als das C-Atom, sodass eine höhere Ionisationseffizienz für zerstäubte Metallatome erreicht werden kann. Aus diesem Grund stellt die benötigte Ionisation des C-Atoms zur sp^3 -Bildung eine große Herausforderung in der Kathodenzerstäubung dar. [HOP00, HEL06]

Die Zerstäubungsausbeute, auch Sputterrate genannt, beschreibt die mittlere Anzahl der zerstäubten Targetatome pro auftreffendem Ion [ZOC15]. Diese hängt sowohl von der Energie, Masse und dem Winkel der einfallenden Ionen als auch vom Targetmaterial ab [ECK07]. Neben der Kristallinität und Kristallorientierung des Targetmaterials wirken sich insbesondere die Oberflächenbindungsenergie (Sublimationsenergie) und Masse der Targetatome auf die Zerstäubungsausbeute aus. Bei polykristallinen Targetwerkstoffen ist der Einfluss der Kristallorientierung auf die Materialausbeute des Targets jedoch vernachlässigbar [WAS12a]. Im Vergleich zu den metallischen Targets ergibt sich für Graphit eine geringere Zerstäubungsausbeute aufgrund der hohen Oberflächenbindungsenergie von etwa $E_b = 714 \text{ kJ/mol}$ [GSC64]. In reaktiven Prozessen gehen die Reaktivgase mit den oberflächennahen Targetatomen chemische Bindungen ein, die andere Sublimationsenergien aufweisen und sich somit auf die Zerstäubungsausbeute auswirken [JAC07]. Bei der Zerstäubung von Graphit in einer reaktiven Atmosphäre mit H_2 oder einem C_xH_y -haltigem Gas bilden sich C–H-Bindungen mit einer verringerten Oberflächenbindungsenergie, sodass die Zerstäubungsausbeute um bis zu 10 % erhöht wird [SCH18b].

Die aus dem Target ejizierten Sekundärelektronen bewegen sich geradlinig aus der Kathode heraus, sodass diese in der Nähe der Kathode wenige Ionisationskollisionen mit Ar-Atomen erfahren und kaum zur Aufrechterhaltung des Plasmas beitragen. Bei der Verfahrensvariante der Magnetron-Kathodenzerstäubung, auch Magnetron-Sputtern genannt, sind zusätzliche Magnetfelder hinter der Kathodenplatte angebracht, damit die Elektronen im magnetischen Feld die Lorentzkraft erfahren und auf eine Spiralbahn abgelenkt werden (siehe Abbildung 2-11). Dadurch wird die Verweilzeit der Elektronen und folglich auch die Kollisionswahrscheinlichkeit mit den Ar-Atomen vor der Kathode erhöht. Dies führt zu höheren Ionendichten in der Nähe der Targetoberfläche und bewirkt infolgedessen eine Zunahme des Ionenbombardements des Targets. Zudem bewegen sich die auftreffenden Ar^+ -Ionen im magnetischen Feld ebenfalls in einer Spiralbahn auf das Target zu und treffen dort mit günstigerem Einfallswinkel für eine erhöhte Zerstäubungsausbeute. Die Magnetfeldunterstützung steigert somit den Ionisationsgrad im Prozess und ermöglicht die Zerstäubung von mehr Targetmaterial, sodass sich höhere Abscheideraten und folglich kürzere Beschichtungszeiten ergeben. [MAT10, DEP10, GUD20b]

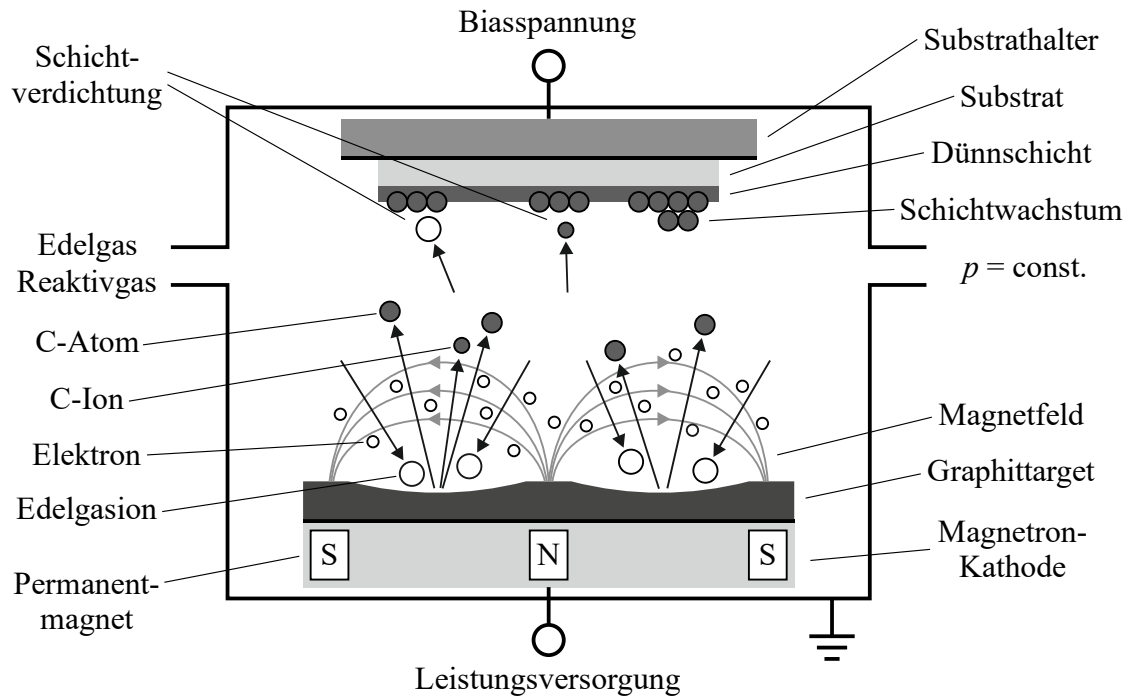


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung der Magnetron-Kathodenzerstäubung (in Anlehnung an [LOP16])

2.4.2 Art der Leistungseinkopplung der Magnetron-Kathoden

Die Leistungsvorsorgung der Magnetron-Kathoden erfolgt über unterschiedliche Arten der Einkopplung der elektrischen Energie. Leistungseinheiten und, je nach Verfahrensvariante, auch nachgeschaltete Pulsgeneratoren übertragen die Spannung auf die Magnetron-Kathoden, die die eingespeiste elektrische Energie in das Plasma einkoppeln. Daher werden die Zerstäubungsverfahren üblicherweise entsprechend der elektrischen Leistungsvorsorgungen der Magnetron-Kathoden in (a) Gleichstrom-Magnetron-Kathodenzerstäubung (engl. *direct current magnetron sputtering*, kurz dcMS), (b) Mittelfrequenz-Magnetron-Kathodenzerstäubung (engl. *mid-frequency magnetron sputtering*, kurz mfMS), (c) Radio-Frequenz-Magnetron-Kathodenzerstäubung (engl. *radio-frequency magnetron sputtering*, kurz rfMS) und (d) Hochleistungsimpuls-Magnetron-Kathodenzerstäubung (engl. *high power impulse magnetron sputtering*, kurz HiPIMS) unterteilt (siehe Abbildung 2-12). [DEP10]

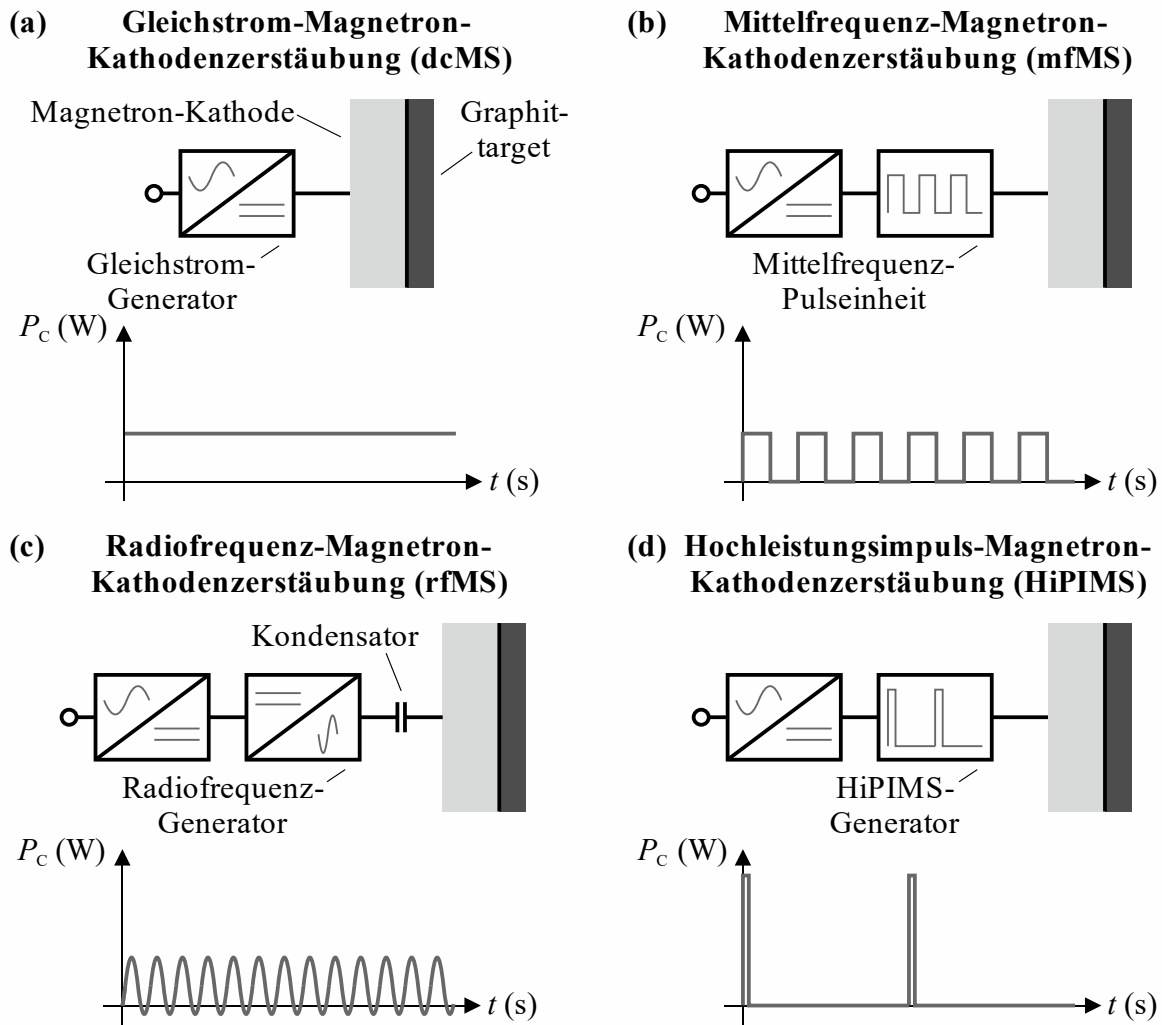


Abbildung 2-12: Leistungsvorsorgungen der jeweiligen Verfahrensvarianten der Magnetron-Kathodenzerstäubung

(a) Gleichstrom-Magnetron-Kathodenzerstäubung (dcMS)

Die gängigste Weise zur Plasmaerzeugung erfolgt durch das Anlegen eines Gleichstroms auf der Magnetron-Kathode. Bei der dcMS-Technik wird die Kathodenentladung konstant auf einer negativen Spannung U_c im Bereich zwischen -300 und -700 V gehalten [GUD20a]. Die Gleichstrom-Leistungsvorsorgung stellt die einfachste und kostengünstigste Prozessvariante der Zerstäubungstechnik dar [MAT10]. Der Wechselstrom aus dem Stromnetzwerk wird hierfür über einen Generator in Gleichstrom umgewandelt. Das Target muss einen ausreichend geringen spezifischen elektrischen Widerstand von höchstens $10^5 \Omega\text{cm}$ aufweisen, damit es als Kathode mit Gleichstrom eingespeist werden kann, ohne elektrische Überschlüge durch Aufladungen zu erfahren [SCH16]. Die im Plasma abgegebene Energie erzeugt in Kathodennähe eine Elektronendichte von 10^{16} bis 10^{17} m^{-3} [CHR00, BRA01b]. Bei der dcMS-Methode ergeben

sich vor der Magnetron-Kathode für das zerstäubte Metall und Edelgas geringe Ionisationsgrade von wenigen Prozent, die hauptsächlich auf geringe Kathodenleistungsdichten zurückzuführen sind [CHR00]. Eine Beschränkung der dcMS-Kathodenleistung ist jedoch erforderlich, um eine Überhitzung des Targetmaterials durch das Ionenbombardement zu verhindern [HEL06].

Die dcMS-Kathodenentladung an Graphit ionisiert aufgrund der niedrigen Ionisationseffizienz des C-Atoms lediglich einen vernachlässigbar geringen Anteil der zerstäubten C-Atome, sodass der Ionenanteil in der Gasphase hauptsächlich aus Ar^+ -Ionen besteht [SAR12]. Da der Ionisationsgrad der zerstäubten C-Atome am Substrat somit sehr gering ist, wird die aufwachsende Schicht primär von Gasionen bombardiert [PET94]. Daher wird die für die sp^3 -Bildung erforderlichen Verdichtungsmechanismen durch den Beschuss mit den Ar^+ -Ionen erzeugt [LOG99]. Die dcMS-Verfahrensvariante eignet sich vorrangig für die Beschichtung von elektrisch leitfähigen Dünnschichten [MAT10].

(b) Mittelfrequenz-Magnetron-Kathodenzerstäubung (mfMS)

Bei der mfMS-Verfahrensvariante wird die Leistung des Gleichstromgenerators durch eine Puls-Einheit bei Frequenzen f_m zwischen 20 und 350 kHz in die Magnetron-Kathoden eingespeist [VLČ04, WAS12b]. Das Tastverhältnis (Ein-Aus-Verhältnis) der mfMS-Magnetron-Kathode liegt in der Regel zwischen 50 % und 90 % [KEL09]. Durch die gepulste mfMS-Kathodenentladung nimmt vor der Kathode die Elektronendichte auf $5 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ und die Elektronentemperatur auf 10 eV zu [MEN11], sodass dadurch die Anzahl an Elektronenstoßionisation ansteigt und sich infolgedessen eine höhere Ionendichte im Plasma als auch höhere kinetische Energien für die Ionen ergeben [GUD20a]. Als Folge erhöht sich der Ionenenergiefluss am Substrat und intensiviert demnach den Ionenbeschuss der aufwachsenden Schicht [BRA01a]. Das Bombardement mit hochenergetischen, schichtbildenden Ionen wirkt sich hierbei vorteilhaft auf die Schichteigenschaften aus. Zudem verzeichnen die mfMS-Prozesse eine reduzierte Lichtbogenbildung und somit auch weniger makroskopisch zerstäubte Graphitpartikel [RUB07].

Des Weiteren eignet sich die mfMS-Methode für reaktive Zerstäubungsprozesse, die ein Reaktivgas in den Beschichtungsrezipienten einleiten [DEP10]. Das Reaktivgas geht dabei eine chemische Verbindung mit dem Targetwerkstoff ein. Die Verbindungsschicht auf der Targetoberfläche kann je nach Wahl des Reaktivgases und Targetwerkstoffs elektrisch isolierend sein. Beim reaktiven Zerstäuben von Graphit in einer H_2 - oder C_xH_y -haltigen Atmosphäre bilden sich

C–H-Bindungen auf der Targetoberfläche, die die elektrische Leitfähigkeit des Graphittargets verringern [SCH18b]. Im dcMS-Verfahren können die Ladungen im dielektrischen Target jedoch nicht abgeführt werden, sodass unerwünschte Bogenentladungen, sogenannte Arcings, auftreten und zu Prozessinstabilitäten führen [SCH16]. Die Kathodenaufladung bei dielektrischen Targetoberflächen wird durch eine gepulste Einspeisung der elektrischen Leistung verhindert. Das Pulsen der Kathodenleistung unterbindet den elektrischen Durchschlag, indem Elektronen während der Pulsauszeit die Aufladung neutralisieren [GUD20a]. Die mfMS-Methode gewährleistet daher einen stabilen Zerstäubungsprozess sowohl in reaktivfreien als auch in reaktiven Atmosphären und ermöglicht zudem verbesserte Schichtqualitäten für a-C(:H)-basierte Schichtsysteme.

(c) Radiofrequenz-Magnetron-Kathodenzerstäubung (rfMS)

Die rfMS-Methode nutzt für die Anregung der Magnetron-Kathoden eine hochfrequente Wechselspannung bei Frequenzen f_i zwischen 0,5 und 30 MHz (typischerweise 13,56 Mhz) [MAT10, DEP10]. Die Einkopplung der Energie mit hochfrequentem Puls in das Plasma erfolgt über komplexe Netzwerkeinheiten bestehend aus einem Radiofrequenzgenerator und in Reihe geschaltete Kondensatoren [GUD20a]. Während der rfMS-Kathodenentladung schwingen die leichten Elektronen im hochfrequenten Wechselfeld mit, wobei die Ar^+ -Ionen aufgrund des hohen Masse-zu-Ladung-Verhältnisses in ihrer Bewegung träge sind und somit den hohen Frequenzen nicht folgen können [MAT10]. Die auf die Kathode einfallenden Elektronenströme erzeugen an der Kathode eine negative Aufladung. Da der Gleichstrom aufgrund der Kondensatoren nicht abfließen kann, entsteht im Mittel des hochfrequenten Wechselstroms eine negative Spannung an der Kathode [GUD20a]. Als Folge werden die trägen Ar^+ -Ionen im Wechselfeld zur Kathode hin beschleunigt und zerstäuben das Target. Mit der rfMS-Verfahrensvariante ist daher das Zerstäuben von dielektrischen Targetmaterialien realisierbar. Die im Plasma oszillierenden Elektronen ionisieren die Edelgasatome durch Elektronenstoßionisationsvorgänge. Im rfMS-Prozess ergeben sich dadurch hohe Elektronendichten und Elektronentemperaturen, die zu erhöhten Ionendichten in Kathodennähe führen [PAL04, MAT10]. Aufgrund der aufwendigen Prozesstechnik und der niedrigen Abscheiderate findet die rfMS-Verfahrensvariante kaum industrielle Anwendung zur Synthese von a-C(:H)-Dünnschichten für die Fertigungstechnik.

(d) Hochleistungsimpuls-Magnetron-Kathodenzerstäubung (HiPIMS)

Bei der HiPIMS-Technologie werden die Magnetron-Kathoden bei hohen Spitzenleistungsdichten von 0,5 bis zu 10 kW/cm² pulsartig bei einer niedrigen Einschaltdauer im Bereich von 0,5 bis 5 % entladen [GUD20b]. Der gepulste Betrieb mit den sehr hohen Leistungen führt während der HiPIMS-Kathodenentladung zu erhöhten Ionisationsgraden. Dabei verhindern die langen Auszeiten eine Überhitzung der Kathode. Die mittleren Leistungen des HiPIMS-Prozesses sind infolge des geringen Tastverhältnisses im Bereich von denen des dcMS-Verfahrens [SAR10a]. Die HiPIMS-Kathodenentladungen werden von einem Hochleistungspulsgenerator bei Pulslängen t_{on} von 20 bis 500 μs und einer Wiederholfrequenz f_{HiPIMS} von 50 bis 5000 Hz generiert [GUD20b]. Diese pulsartigen Entladungen bewirken in Kathodennähe eine hohe Elektronendichte von 10^{18} bis 10^{19} m⁻³ [GUD02]. Durch die erhöhte Elektronenstoßionisation ergeben sich für zerstäubte Metalle Ionisationsgrade von über 90 % [BOH05]. Die erhöhten Ionenströme der schichtbildenden Targetteilchen erzeugen dichte und glatte Dünnschichten mit hoher Härte und verbesserter Schichthaftung [SAR20]. Allerdings vermindern die kurzen HiPIMS-Pulse die Abscheiderate verglichen mit den längeren Einschaltzeiten der Magnetron-Kathoden bei den dcMS-Prozessen [LUN12].

Bei der Zerstäubung von Graphit weist die HiPIMS-Kathodenentladung zwar einen höheren Anteil an C⁺-Ionen als der dcMS-Prozess auf, jedoch beträgt dieser nur 1 % der Gesamtionen-zusammensetzung, wobei die Ar⁺-Ionen die dominierende Ionenspezies im Plasma ausmachen [SAR12]. Der ionisierte Anteil der C-Spezies ergibt dabei nicht mehr als 5 % [DEK03, ELI21]. Trotz der Zerstäubung im HiPIMS-Modus ist der niedrige Ionisationsgrad im Wesentlichen auf die geringe Ionisationswahrscheinlichkeit des C-Atoms zurückzuführen. Zudem identifizierten Eliasson *et al.* eine 92%ige Wahrscheinlichkeit für Ionen-Rückanziehungen durch die Kathode während des HiPIMS-Pulses, sodass lediglich ein geringfügiger Anteil an C⁺-Ionen auf der aufwachsenden Schicht ankommt [ELI21]. Sarakinos *et al.* ermittelten für die HiPIMS-Schicht eine Dichte von $\rho = 2,2$ g/cm³ und einen sp³-Anteil von 45 %, wohingegen die dcMS-Schicht entsprechende Werte von $\rho = 2,1$ g/cm³ und 30 % aufwies [SAR12]. Die geringe Zerstäubungsausbeute von Graphit führt außerdem zu sehr niedrigen Abscheideraten für HiPIMS-beschichtete a-C-Schichten [SAR12].

Durch die Verwendung von Neon (Ne) als Prozessgas im HiPIMS-Verfahren lässt sich die Ionisation der C-Atome weiter erhöhen [AIJ12]. Im Vergleich zu Ar mit $E_{i,1} = 15,6$ eV hat Ne

mit $E_{i,1} = 21,6$ eV eine höhere, erste Ionisationsenergie [KRA19], die zu einer höheren Elektronentemperatur und folglich zu einer höheren Elektronenenergie im Plasma führt. Bei der HiPIMS-Kathodenentladung von Graphit identifizierten Aijaz *et al.* mit zunehmendem Ne-zu-Ar-Gasgemischverhältnis einen höheren Anteil an C^+ -Ionen mit relativ hohen kinetischen Energien [AIJ12]. Die hieraus resultierenden Schichten hatten eine Dichte von bis zu $2,8$ g/cm³, die im Bereich der Dichte von ta-C liegt. Weiterhin wiesen Aijaz *et al.* für in Ne-haltiger Atmosphäre abgeschiedene HiPIMS-Schichten mit einer Dichte von $\rho = 2,7$ g/cm³ relativ niedrige Druckeigenstressungen von $\sigma_r = -2,5$ GPa nach, die somit deutlich unterhalb von denen von verdampften ta-C-Schichten liegen [AIJ17]. Die Auszeit der HiPIMS-Kathodenentladung bewirkt hierbei eine ioneninduzierte Spannungsrelaxation. In guter Übereinstimmung zu den hohen Dichtewerten sind die von Bobzin *et al.* ermittelten Härten von bis zu $H = 45$ GPa für H-freie Schichten, die in einer reinen Ne-Atmosphäre mittels HiPIMS abgeschieden wurden [BOB16]. Bei einer Ar-Atmosphäre wachsen hingegen Schichten mit niedrigeren Härtewerten von bis zu $H = 27$ GPa auf. In reaktiven HiPIMS-Prozessen mit C_2H_2 als Reaktivgas und einem Prozessgasgemisch aus Ar und Ne bestimmten Aijaz *et al.* ebenfalls erhöhte Elektronendichten und Elektronentemperaturen im Plasma [AIJ16]. Die reaktiv abgeschiedene a-C:H-Schicht verzeichnete eine H-Konzentration von etwa 10 At.-%, eine Dichte von $\rho = 2,2$ g/cm³ und eine Härte von etwa $H = 25$ GPa. Für tribologische Anwendungen der a-C(:H)-Schichten in der Fertigungsindustrie ist jedoch die Wirtschaftlichkeit der HiPIMS-Prozesse aufgrund der sehr niedrigen Abscheiderate und bei Verwendung von Ne als Prozessgas auch wegen der höheren Prozesskosten im Vergleich zu Ar kritisch zu bewerten.

Im gepulsten mfMS- und HiPIMS-Modus werden die Magnetron-Kathoden entweder unipolar oder bipolar betrieben [GUD20a]. Die unipolar gepulste Kathodenentladung wird durch eine pulsierende negative Spannung an der Magnetron-Kathode erzeugt. Bei der bipolar gepulsten Kathodenentladung wird die Magnetron-Kathode abwechselnd als Kathode und Anode geschaltet. Im symmetrischen bipolaren Pulsbetrieb zeigt die Wellenform der Entladungsspannung gleiche Pulsamplituden auf, während beim asymmetrischen bipolaren Puls die negative Spannungspulsamplitude üblicherweise größer als die positive Amplitude ist [MAT10, GUD20a]. Die mfMS-Prozesse verwenden häufig ein Doppelkathodensystem, sogenannte Dual-Magnetron-Kathoden, im bipolar gepulsten Betrieb [DEP10]. Dabei werden die zwei nebeneinanderstehenden Magnetron-Kathoden wechselseitig als Kathode oder Anode betrieben, damit die Oberflächenladungen während der anodischen Schaltung abgebaut werden. Die einzelnen Puls-Modi sind am Beispiel der dual-konfigurierten Magnetron-Kathoden in Abbildung

2-13 beispielhaft dargestellt. Die bipolar gepulste HiPIMS-Kathodenentladung mit positiven Spannungsimpulsen dient hingegen zur zusätzlichen Beschleunigung der ionisierten Targetteilchen hin zur aufwachsenden Schicht [GUD20a]. Der sogenannte positive Kick-Impuls erhöht den Ionisationsgrad sowie die Ionenenergie für sowohl schichtbildende Metallionen [NAK13, KER19] als auch C^+ -Ionen [SAN19, TIR19]. Darüber hinaus unterbindet der positive HiPIMS-Puls die Rückanziehung der leichten C^+ -Ionen an die Magnetron-Kathoden während des HiPIMS-Pulses [ELI21].

Dual-konfigurierte Magnetron-Kathoden im gepulsten Betrieb

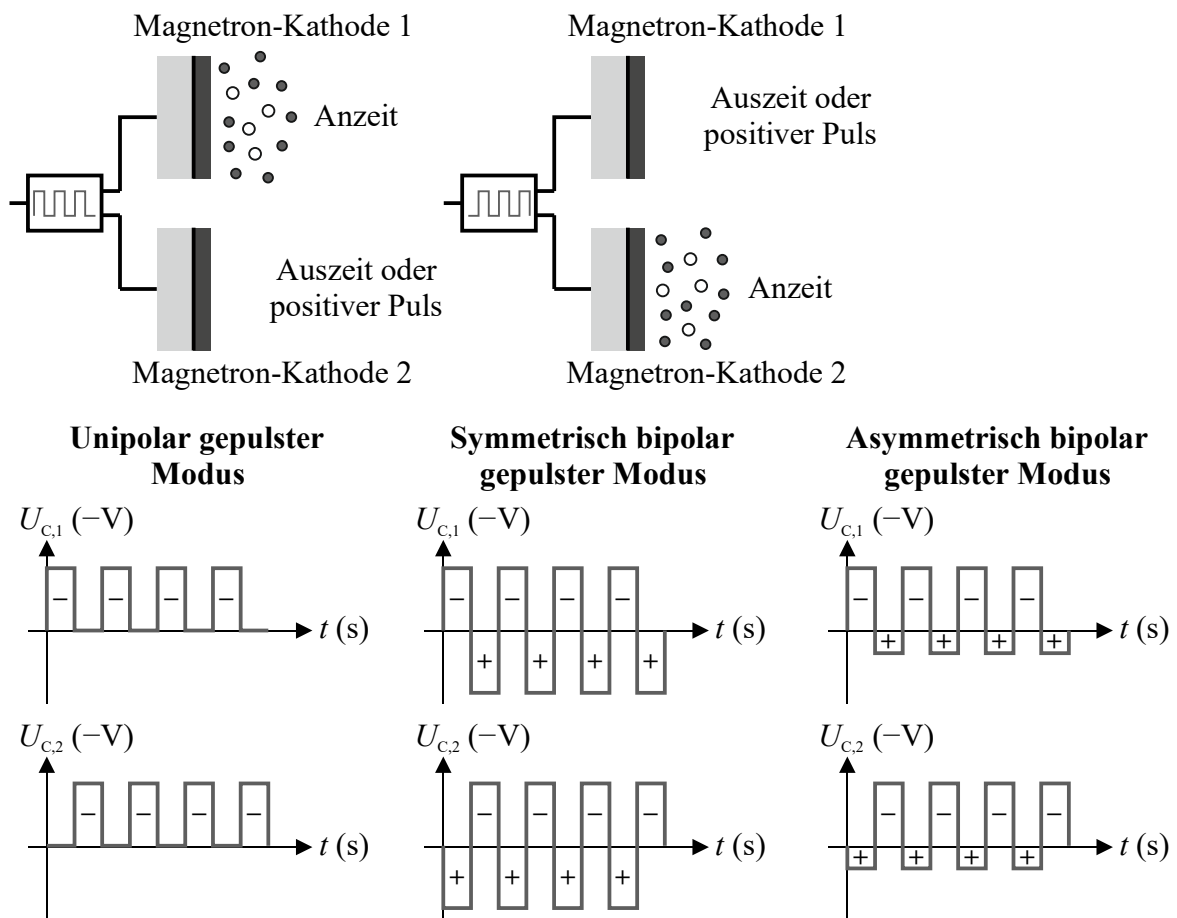


Abbildung 2-13: Gepulste Magnetron-Kathodenzerstäubung in Dual-Konfiguration im unipolar gepulsten, symmetrisch und asymmetrisch bipolar gepulsten Modus

Aus den verschiedenen Funktionsweisen der einzelnen Verfahrensvarianten wird ersichtlich, dass die unterschiedlichen Einkopplungsarten der elektrischen Energie ins Plasma die Plasmaszusammensetzung und somit auch die resultierenden Schichteigenschaften bestimmen. Die Prozessführung der Magnetron-Kathodenzerstäubung wirkt sich daher nicht nur auf die tribologisch relevanten Merkmale von a-C(:H)-basierten Schichten aus [BAK15], sondern auch auf

die Eigenschaften verschiedenartiger Hartstoffdünnschichten, wie etwa den Nitriden [BAG13, KOL18, TIL19e] oder Boriden [HEL19, THÖ20]. Für die industrielle PVD-Beschichtung von Werkzeugen müssen daher die Vor- und Nachteile sowie die Wirtschaftlichkeit der einzelnen Technologien genau abgewogen werden, um sowohl Standzeit steigernde als auch kosteneffiziente tribo-funktionale Dünnschichten herzustellen.

In hybriden Zerstäubungsprozessen erfolgt ein simultaner Betrieb einzelner Verfahrensvarianten zur Kombination ihrer prozessseitigen Vorteile [MAT10]. Bei der hybriden dcMS/HiPIMS-Kombination wird etwa die hohe Abscheiderate des dcMS-Prozesses mit dem hohen Ionisationsgrad des HiPIMS-Verfahrens kombiniert [HUB20]. Durch die hybriden Prozesse ergeben sich somit weitere Verfahrensmöglichkeiten zur Herstellung von maßgeschneiderten Dünnschichten für die Fertigungstechnik. Die Erforschung hybrider Prozesse auf die Eigenschaften von tribologischen Hartstoffschichten ist Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten [GRE19, TIL20c]. Stangier identifizierte in seiner Dissertation das vielversprechende Potential der hybriden dcMS/HiPIMS-Technologie für die Werkzeugbeschichtung in der Blechmassivumformung [STA22]. Durch eine kontrollierte dcMS/HiPIMS-Prozessführung mit geeigneten Parametersätzen konnte gezeigt werden, dass Chromaluminiumnitrid-, Chromaluminiumkarbonitrid- und Chromtitankarbonitrid-Dünnschichten im Vergleich zu dcMS-abgeschiedenen Schichtsystemen ein verbessertes Eigenschaftsprofil besitzen. Die hybride dcMS/HiPIMS-Methode zur Synthese von a-C(:H)-basierten Dünnschichten gilt als ein nahezu unerforschtes Gebiet, da bislang nur eine einzelne Arbeit in der Fachliteratur vorhanden ist [EVA20].

2.4.3 Zerstäubungsprozesse mit angelegter Biasspannung am Substrat

Durch Anlegen einer negativen Vorspannung auf dem Substrathalter werden die vor der Substratoberfläche befindlichen Ionen angezogen [SCH16]. Die sogenannte Biasspannung U_b , auch Substratvorspannung genannt, ist eine Größenordnung kleiner als die Kathodenspannung. Durch den Beschuss des Substrats mit energiereichen Ionen werden lose gebundene Schichtatome und volatile Verbindungen aus der aufwachsenden Schicht herausgeschlagen. Das Ionenbombardement bewirkt zudem eine erhöhte Adatommobilität, sodass sich dadurch dichtere Schichtstrukturen ergeben [WAL10, HUB20]. Darüber hinaus beschleunigt die angelegte Biasspannung die im Plasma vorhandenen C^+ -Ionen auf die für die Bildung der sp^3 -Bindungen erforderliche kinetische Energie (vergleiche Kapitel 2.2.3) [SCH18b]. Da in konventionellen Kathodenzerstäubungsprozessen jedoch nur ein sehr niedriger Anteil an C^+ -Ionen im

Plasma vorhanden ist, tragen primär die Ar^+ -Ionen zur Schichtverdichtung und folglich zur Bildung von sp^3 -koordinierten C-Bindungen bei [GIO98, LOG99]. Der Einsatz einer negativen Biasspannung im Beschichtungsprozess wirkt sich somit maßgeblich auf die Strukturentwicklung und daher auch auf die tribologisch relevanten Schichteigenschaften aus.

Ähnlich wie bei der Magnetron-Kathodenentladung wird auf der Substrathalterung entweder (a) eine Gleichspannung (dc-Biasspannung), (b) eine gepulste Gleichspannung mit einer Mittelfrequenz (mf-Biasspannung), (c) eine Wechselspannung mit einer Radiofrequenz (rf-Biasspannung) oder (d) eine gepulste Gleichspannung mit einem HiPIMS-Puls (HiPIMS-Biasspannung) aufgebracht (siehe Abbildung 2-14). [MAT10, HUB20]

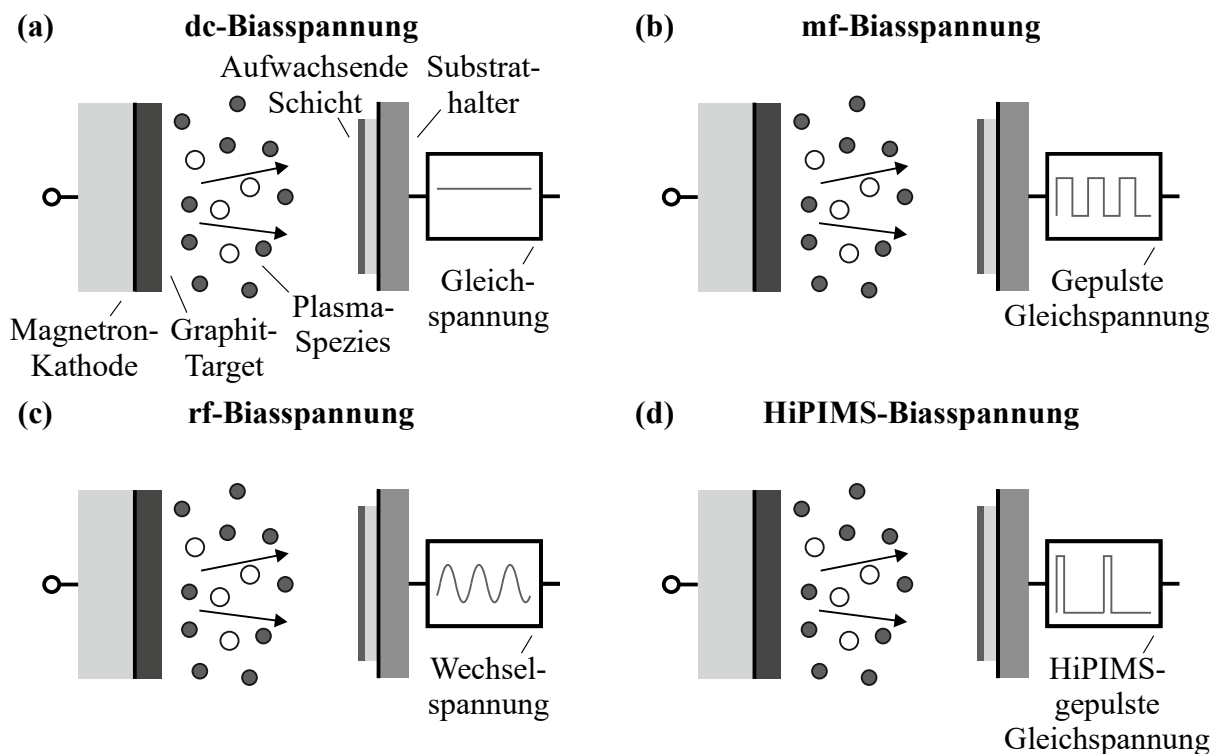


Abbildung 2-14: Verfahrensvarianten der angelegten Biasspannung mit unterschiedlichen Spannungsmustern

(a) dc-Biasspannung

Das Anlegen einer Gleichspannung stellt die einfachste Variante zur Erzeugung eines elektrischen Potentials dar. Daraus resultiert ein kontinuierlicher Ionenbeschuss der aufwachsenden Schicht. Die kinetische Energie der auftreffenden Ionen lässt sich hierbei durch die Höhe der Spannung einstellen. Die Verwendung der dc-Biasspannung ist jedoch auf die Synthese von

elektrisch leitfähigen Dünnschichten begrenzt, da das Abfließen der elektrischen Ladungen für einen stabilen Beschichtungsprozess gewährleistet werden muss. [MAT10]

(b) mf-Biasspannung

Eine gepulste Gleichspannung im Mittelfrequenzbereich kompensiert während der Pulsauszeit das elektrische Aufladen, damit Bogenentladungen beim Wachstum von elektrisch isolierenden Dünnschichten, wie etwa bei a-C:H, verhindert werden [COO04]. Die mf-Biasspannung reduziert ebenfalls die Wahrscheinlichkeit von Lichtbogenentladungen von elektrisch leitfähigen Beschichtungen und steigert dadurch die Prozessstabilität. Die Spannung wird hierfür über einen mf-Pulsgenerator direkt am Substrathalter eingekoppelt [KEL01]. Für die Synthese von a-C und a-C:H zeigten Tillmann *et al.*, dass die Höhe der angelegten mf-Biasspannung einen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung der C-Bindungen hat [TIL19c, TIL20b]. Beim Ionenätzen vor der Beschichtung wird oftmals eine mf-Biasspannung verwendet, um die elektrischen Überschlüge bedingt durch Verunreinigungen oder Oxiden auf der Substratoberfläche zu unterbinden [HOF96].

(c) rf-Biasspannung

Bei der Synthese von dielektrischen Dünnschichten kann das Abfließen der Ladungen alternativ durch eine kapazitive Einspeisung einer Wechselspannung im Radiofrequenzbereich erfolgen [SMI94]. Die einfallenden Ionen erzeugen eine elektrische Ladung, die aufgrund der Kondensatoren jedoch nicht abfließen kann. Dies erzeugt eine sogenannte Selbstbiasspannung auf dem Substrattisch. Daher ist die rf-Biasspannung im Prozess üblicherweise nicht frei einstellbar [HUB20]. In konventionellen Zerstäubungsprozessen zur a-C(:H)-Synthese ist der Einsatz einer rf-Biasspannung nicht gebräuchlich, sondern eher in PACVD-Prozessen [THE01, MAN14].

(d) HiPIMS-Biasspannung

Bei der HiPIMS-Kathodenentladung erzeugt eine ausreichend hohe Kathodenstromdichte die Metallionen. Die Spitzenwerte werden jedoch im letzten Abschnitt des HiPIMS-Pulses erreicht, sodass sich erst dann dominierende Metallionenflüsse ergeben. Als Folge treffen während der

HiPIMS-Kathodenentladung die Ar^+ -ionen- und metallionen-dominierenden Ströme zeitversetzt auf die aufwachsende Schicht auf. [MAC00]

Durch eine zeitlich synchronisierte HiPIMS-Biasspannung werden die einfallenden Ionenarten selektiv angezogen, sodass die Anzeiten des HiPIMS-Pulses an den Ankunftszeiten der Metallionenströme angepasst werden. In den Auszeiten ist die Substrathalterung hingegen auf Schwerepotential gehalten, damit die auftreffenden Ar^+ -Ionen niedrige kinetische Energien aufweisen und kaum in der Schicht implantiert werden. Alternativ kann auch eine geringe positive Biasspannung zur Abstoßung der einfallenden Ar^+ -Ionen angelegt werden. Die Metallionen-Bestrahlung der aufwachsenden Schicht bei gleichzeitiger Reduktion der interstitiell implantierten Ar-Atomen resultiert in dichte Dünnschichten mit niedrigen Druckeigenstressungen. Die synchronisierte HiPIMS-Biasspannung findet hauptsächlich Verwendung bei schichtbildenden Metallionen. In bisherigen Forschungsarbeiten wurde ihr Einsatz für die a-C(:H)-Synthese hingegen kaum betrachtet. [GRE19, HUB20]

2.5 Plasma-basierte Substrat/Schichtverbunde mit amorphen Kohlenstoffschichten

Die Werkzeugbeschichtung mittels PVD-Technologie umfasst nicht nur die Applikation der tribologischen a-C(:H)-Dünnschicht, sondern auch die Plasmavorbehandlung des Werkzeugstahls und die Synthese der vollständigen Schichtstruktur [BAP18]. Deshalb ist es erforderlich, die einzelnen Prozessschritte zu berücksichtigen und ihre Wirkung auf die a-C(:H)-Schichteigenschaften zu beurteilen.

Vor der eigentlichen Beschichtung werden die Stahlsubstrate mittels plasmabasierten Oberflächenverfahren vorbehandelt, um die Schichthaftung zu verbessern und infolgedessen die Leistungsfähigkeit der Dünnschicht zu steigern [BAP18, PAN21]. Bei den plasmabasierten Ätzverfahren wird die Oberfläche des Werkzeugs gereinigt und für die nachfolgende Beschichtung funktionalisiert. Die Ätzprozedur stellt somit einen essentiellen Bestandteil der gesamten Prozesskette dar.

In einzelnen Anwendungsfällen erfolgt anschließend das Plasmanitrieren zur Randschichtbehandlung der Werkzeuge [BOB13]. Die Kombination des Plasmanitrierens mit einer nachfol-

genden PVD-Beschichtung wird als Duplex-Behandlung bezeichnet. Der erzeugte Härtegradient erzielt eine erhöhte mechanische Stützwirkung der a-C(:H)-Dünnschicht gegen die plastische Deformation bei hohen mechanischen Belastungen, sodass die Haftfestigkeit auf dem Stahlsubstrat zusätzlich verbessert wird [HOF12, TIL19a]. Da das Plasmanitrieren ein diffusionsbasiertes Verfahren ist und somit lange Prozesszeiten für die Bildung einer ausreichend harten Diffusionsrandschicht erforderlich sind, sollte die Wirtschaftlichkeit und Notwendigkeit des Plasmanitrierprozesses stets kritisch geprüft werden.

Im nachfolgenden Prozessschritt wird die Zwischenschicht aufgebracht, um die Adhäsion der a-C(:H)-Dünnschicht auf dem Werkzeugstahl zu verbessern. Hierbei existiert eine Vielzahl von verschiedenartigen Zwischenschichtsystemen, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung sowie im Schichtaufbau unterscheiden. In der letzten Beschichtungssequenz wird die a-C(:H)-basierte Deckschicht abgeschieden. Eine kontrollierte Prozesssteuerung ermöglicht die Synthese von komplexen Schichtstrukturen für die a-C(:H)-Funktionsschicht, sodass die Schichteigenschaften zusätzlich angepasst werden können. [WAN22]

Die in dieser Arbeit betrachtete Prozesskette zur Erzeugung des Substrat/Schichtverbunds setzt sich aus dem Ätzprozess und der Beschichtung der Zwischenschicht sowie a-C(:H)-Deckschicht zusammen. Daher werden die plasmabasierten Ätzverfahren sowie die Gestaltungskonzepte der a-C(:H)-Schichtstruktur in den nachfolgenden Abschnitten umfassend erläutert.

2.5.1 Plasma-basierte Ätzvorbehandlung des Stahlsubstrats

Die plasma-basierte Ätzvorbehandlung stellt einen essentiellen Prozessschritt vor der eigentlichen Beschichtungsprozedur dar. Das Entfernen der auf der Substratoberfläche haftenden Oxidschichten, Verunreinigungen und sonstigen Kontaminationsschichten gewährleistet eine gute Schichthaftung der Dünnschicht auf dem Stahlsubstrat. [MAR10, MAT10]

In PVD-Prozesse werden üblicherweise Edelgasionen, vorwiegend Ar^+ -Ionen, für die Ätzvorbehandlung verwendet. Die angelegte Biasspannung U_b beschleunigt die Ar^+ -Ionen auf kinetische Energien im Bereich von 300 bis 1500 eV [SAR20]. Durch den Beschuss der Substrate mit den Ar^+ -Ionen werden die oberflächennahen Atome rausgeschlagen, sodass die Substratoberfläche für die nachfolgende Beschichtung frei von Oxiden und Verunreinigungen ist. Für das Edelgasionenätzen existieren unterschiedliche Verfahrensvarianten zur Plasmaerzeugung,

die sich auf den Ionisationsgrad des Ar-Gases auswirken und folglich auf den Ätzeffekt (siehe Abbildung 2-15).

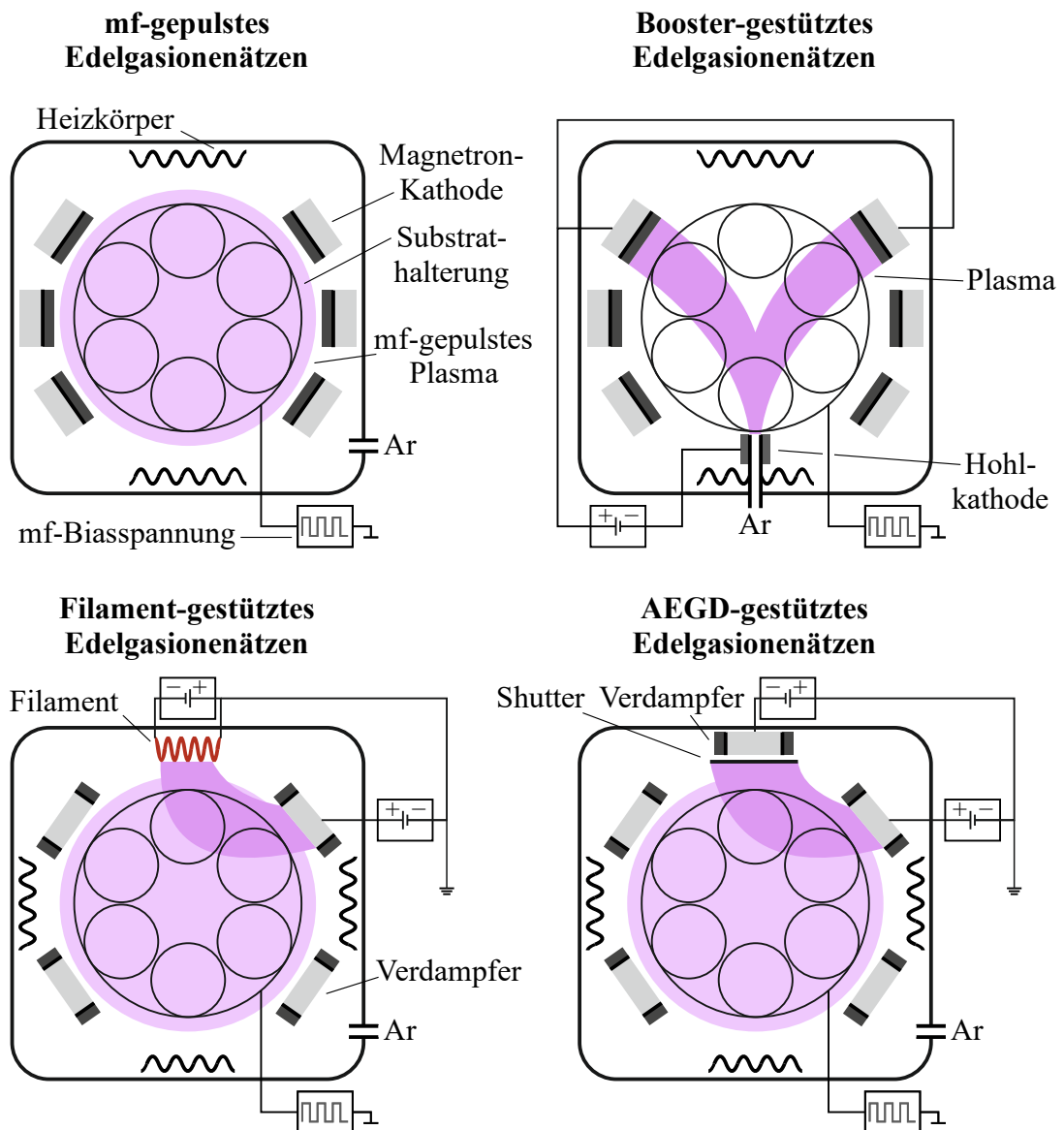


Abbildung 2-15: Schematische Darstellung der Edelgasätzenverfahren mit industriellen PVD-Beschichtungsanlagen (in Anlehnung an [PAN21])

Bei der einfachsten und gängigsten Methode wird der Substrattisch durch Anlegen einer dc- oder mf-Biasspannung kathodisch geschaltet (siehe Kapitel 2.4.3), damit die Substrate einer Glimmentladung in einer Ar-Atmosphäre ausgesetzt sind. Die mf-Biasspannung reduziert die Anfälligkeit zur Lichtbogenbildung, die aufgrund der Oxidschichten und Verunreinigungen auf den Stahlsubstraten verursacht werden [FAB01]. Das Edelgasätzen mit mf-gepulsten Glimmentladungen, auch als mf-Ätzen bezeichnet, hat sich etabliert und findet eine breite Anwendung zur Ätzbearbeitung vor der PVD-Beschichtung [HOF96, COO04]. Die kinetische

Energie der auftreffenden Ar^+ -Ionen ist im Vergleich zu anderen Ätztechniken zwar geringer, jedoch wird die gesamte Substratoberfläche gleichmäßig geätzt und weiche Substrate erfahren infolgedessen keine geometrische Formänderung [DAN19]. Das mf-Ätzen wird daher überwiegend für Bauteile mit komplexen Oberflächengeometrien, wie etwa den Formwerkzeugen, eingesetzt.

In den alternativen Edelgasionenätzverfahren werden hingegen höhere Plasmadichten erzeugt, um einen höheren Materialabtrag beim Ätzen zu erreichen [PAN20]. Durch den Einsatz einer zylindrischen Hohlkathode, dem sogenannten Booster, wird das durchströmende Ar direkt im ionisierten Zustand in die Rezipientenkammer eingeleitet und auf die gegenüberliegenden Magnetron-Kathoden mit Gleichstrompotential gelenkt [PAN21]. Da sich der Substrattisch zwischen der Hohlkathode und den Kathoden befindet, fließen die hochenergetischen Ar^+ -Ionen durch den ebenfalls kathodisch geschalteten Substrattisch und bombardieren dabei die Substratoberfläche. Der konzentrierte Ar^+ -Ionenfluss erzeugt eine hohe Ätzrate sowie eine Kantenverrundung von Werkzeugen, während hingegen großflächige Oberflächengeometrien teilweise abgeschattet sind und daher die Vertiefungen lediglich leicht geätzt werden [DAN19]. Aus diesem Grund eignet sich das Booster-Ätzen insbesondere für die Vorbehandlung von Schneidwerkzeugen.

Ein weiterer Ansatz zur Steigerung des Ar^+ -Ionisationsgrads besteht in der Erhöhung der Elektronendichte im Plasma, da die zusätzlichen Elektronen zu vermehrten Stoßkollisionen mit den Ar-Atomen führen. Eine Variante zur Elektronenerzeugung wird durch die Elektronenemission an einem widerstandbeheizten Wolframfilament realisiert. Bei Beschichtungsanlagen mit der Lichtbogenverdampfungstechnik wird das Plasma zwischen dem Filament und einer nahegelegenen Anode, in der Regel wird der Verdampfer in anodische Richtung polarisiert, erzeugt [PAN21]. Eine weitere Möglichkeit zur verstärkten Anregung der Edelgasatmosphäre besteht in der lichtbogengestützten Glimmentladung (engl. *arc enhanced glow discharge*, kurz AEGD) [VET93]. Der AEGD-Lichtbogenverdampfer ist üblicherweise mit einem Ti-Target bestückt. Dieser beschichtet während der Ätzprozedur auf ein Schutzblech, dem sogenannten Shutter. Die erzeugten Elektronen werden von einem Anodenstab oder auch einem anodisch geschalteten Verdampfer angezogen und fließen durch einen Spalt aus dem AEGD-Modul, sodass sie zu einem höheren Ar^+ -Ionisationsgrad am Substrattisch beitragen [VET95]. Zudem dient das verdampfte Ti als Fangstoff für Gasverunreinigungen, die entweder aus der geätzten Oxid- und/oder Kontaminationsschicht oder den im Vakuum befindlichen Restverunreinigungen stammen. Als Folge nimmt der Partialdruck der Verunreinigungen in der Beschichtungskammer ab

[STO55]. Dadurch wird eine vollständig saubere Oberfläche für die anschließende Beschichtung gewährleistet.

Das Edelgasionenätzen wird meist als Vorbehandlung zur Reinigung der Stahlsubstrate vor der Beschichtung der a-C(:H)-Dünnschichten angewandt. Dabei wird die Ätzrate hauptsächlich von der Ätzdauer und der kinetischen Energie der Ar^+ -Ionen, die über die angelegte Substrat-Biasspannung eingestellt wird, bestimmt [ZHA99, MOR03, JON11].

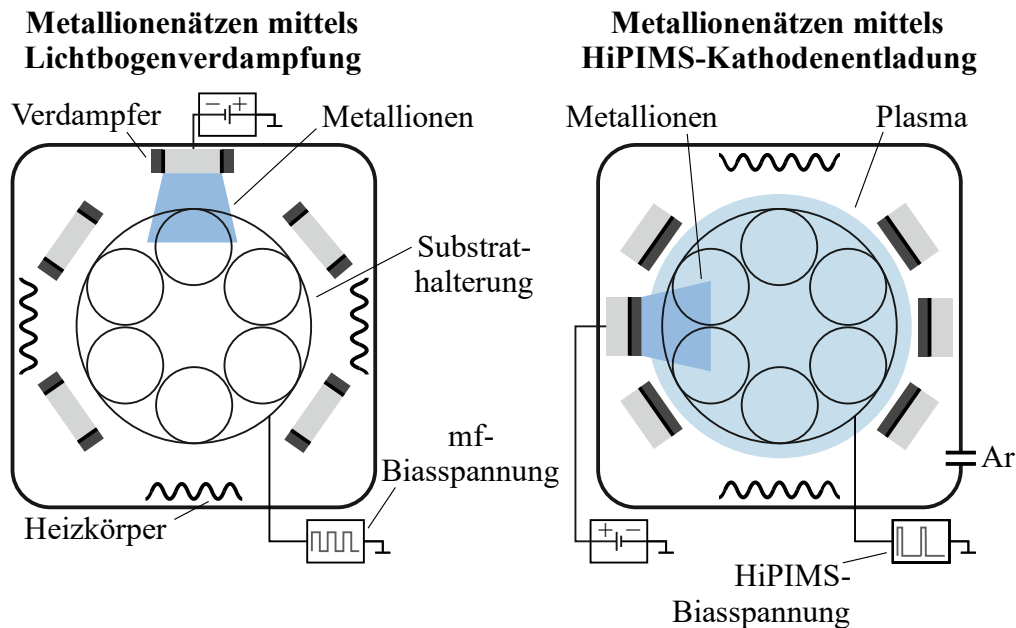


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung der Metallionenätzverfahren mit industriellen PVD-Beschichtungsanlagen

Neben dem Edelgasionenätzen besteht ebenfalls die Möglichkeit, die Substratoberflächen mit hochenergetischen Metallionen vorzubehandeln. Die Metallionen besitzen eine höhere Atommasse als die Ar^+ -Ionen und weisen daher eine höhere Effizienz beim Ätzen des Substratwerkstoffs auf. Bei einer ausreichend hohen kinetischen Energie werden die Metallionen zudem in der oberflächennahen Substratrandschicht implantiert und erhöhen zusätzlich die Schichthaftung. Die eingelagerten Metallionen, meist Cr^+ -Ionen, fördern ein epitaktisches Schichtwachstum und steigern infolgedessen die Schichtadhäsion auf den Substraten. Beim Ar^+ -Ionenätzen sind in der Substratoberfläche interstitiell eingelagerte Ar^+ -Ionen hingegen unerwünscht, da diese einen Grenzflächenbereich mit geringer Dichte erzeugen und dadurch das Schichtwachstum von faserförmigen Säulenstrukturen mit offenen Korngrenzen fördern. Zudem ist der Grenzflächenbereich des Substrats stark verspannt und besitzt aufgrund der Ar-Verunreinigung

eine geringe Kristallinität. Die Schichten verzeichnen demnach niedrige Härten und eine verringerte Haftung. In PVD-basierten Ätzverfahren werden die Metallionen entweder durch die kathodische Lichtbogenverdampfung oder die HiPIMS-Kathodenentladung eines metallischen Targets erzeugt (siehe Abbildung 2-16). [SCH00a, SCH00b, PAN20]

Durch das Lichtbogenverdampfen entsteht eine nahezu 100%ig ionisierte Metallentladung, die durch die Substrat-Biasspannung auf die zu vorbehandelnden Substrate angezogen werden. Für Stahl und WC-Co-Hartmetall stellten Schönjahn *et al.* fest, dass die Cr^+ -Ionen bei einer Biasspannung von $U_b = -600 \text{ V}$ eine Cr-Dünnschicht ausbilden, die teilweise ein lokales epitaktisches Wachstum der nachfolgenden Schicht fördert [SCH00a, SCH00b]. Der Ätzeffekt der Cr^+ -Ionen tritt bei einer höheren Biasspannung von $U_b = -1200 \text{ V}$ ein, sodass die Substratoberfläche von Oxiden und Kontaminationen gereinigt wird. In der Grenzfläche des Substrats werden die Cr^+ -Ionen im Kristallgitter implantiert und steigern dadurch die Schichthftung. Die zusätzliche Einleitung von Ar in den Ätzprozess mit lichtbogenverdampften Cr^+ -Ionen erhöht nicht nur die Volumenionisationsprozesse, sondern bildet auch eine Glimmentladung an den Substraten und erhöht infolgedessen die Ätzrate [SCH01]. Bei dieser Ätzvorbehandlung entstehen allerdings aus dem Target herausgeschleuderte, schmelzflüssige Makropartikel, sogenannte Droplets, die als Wachstumsdefekte in der Substrat/Schichtgrenzfläche erhalten bleiben und die Oberflächenqualität sowie die Schichthftung der nachfolgenden Schicht reduzieren [PAN20, SAR20]. Die Dropletbildung wird im Wesentlichen von der Schmelztemperatur des Targetwerkstoffs bestimmt [MÜN97]. Dabei verursacht die Ätzvorbehandlung mit lichtbogenverdampften Cr^+ -Ionen weniger Droplets als etwa mit Al-, Cu- oder Ti-Targets. Darüber hinaus kann der intensive Beschuss mit hochenergetischen Metallionen bei kleindimensionierten Werkzeugen zu einer lokalen Überhitzung des Substratmaterials führen und somit die Substrateigenschaften schädigen [SCH01]. In bisherigen Forschungsarbeiten fand das Metallionenätzen mittels Lichtbogenverdampfung als Vorbehandlung für a-C(:H)-basierte Dünnschichten kaum Anwendung. Lediglich Fu *et al.* berichteten von einer verbesserten Schichthftung der a-C:H:W-Dünnschicht auf dem Edelstahl X3CrNiMo17-13-3. Allerdings verzeichnete die Schicht eine erhöhte Rauheit aufgrund der Dropletbildung beim Ätzen [FU13].

Ein alternativer Ansatz zur Verwendung von Metallionen für die Plasmavorbehandlung bietet die HiPIMS-Technologie. Die pulsartige Magnetron-Kathodenentladung erzeugt hohe Plasmadichten an Metallionen, ohne dabei nachteilige Makrodefekte zu bilden [SAR20]. Bei einer ausreichend hohen kinetischen Energie ätzen die HiPIMS-generierten Metallionen nicht nur die Substratoberfläche, sondern implantieren sich ebenfalls in das Kristallgitter des Substrats und

verbessern aufgrund der Epitaxie der nachfolgenden Schicht die Haftung [EHI07]. Im Kontext von C-basierten Dünnschichten nutzten Broitman *et al.* erstmalig die HiPIMS-Vorbehandlung zur Verbesserung der Haftung einer Karbonitrid-Dünnschicht (CN_x) auf dem 100Cr6-Stahl [BRO12]. In weiterführenden Untersuchungen verwendeten Bakoglidis *et al.* unterschiedliche Targetwerkstoffe für die HiPIMS-Vorbehandlung des gleichen Stahlwerkstoffs bei einer Biasspannung von $U_b = -900$ V [BAK16]. Die HiPIMS-Kathodenentladung an Ti- und Zr-Targets erzeugt aufgrund der niedrigen Ionisationsenergie doppelt geladene Ionen mit zu hohen kinetischen Energien, die das Substrat beim Beschuss beschädigen und die Adhäsion der nachfolgenden CN_x -Dünnschicht vermindern. Im Gegensatz dazu bewirken die HiPIMS-generierten Al^+ -, Cr^+ - und W^+ -Ionen die Bildung einer dichten, nanolagigen Dünnschicht mit einer zusätzlichen Ionenimplantation in der Grenzfläche des Substrats und verbessern im Vergleich zur HiPIMS-Vorbehandlung mit Ti^+ und Zr^+ -Ionen die Schichthaftung. Für die CN_x -Dünnschicht mit Cr^+ - und W^+ -Ionen vorbehandelten 100Cr6-Substraten ergaben sich die höchsten Haftfestigkeiten. Dieses Verhalten führten die Autoren auf die chemische Affinität dieser Elemente zu sowohl Fe als auch C zurück.

Santiago *et al.* identifizierten ebenfalls eine verbesserte Adhäsion des zweilagigen WC/a-C-Schichtsystems auf einem nicht näher spezifizierten Schnellarbeitsstahl durch die HiPIMS-Vorbehandlung mit Cr^+ - und Ti^+ -Ionen [SAN18]. Dabei erzielen die Cr^+ -Ionen eine effektivere Beseitigung der Verunreinigungen und Kontaminationen und bilden zudem einen Durchmischungsbereich in der Substrat/Schichtgrenzfläche, sodass sich im Vergleich zu den Ti^+ -Ionen eine verbesserte Haftung ergibt. Für den zweilagigen Cr/a-C:H:W-Schichtaufbau beobachteten Drábik *et al.* gleichermaßen eine verbesserte Schichthaftung auf den Stählen X155CrVMo121, 16MnCr5 und 100Cr6 durch die HiPIMS-Vorbehandlung mit Cr^+ -Ionen bei hohen Biasspannungen [DRÁ16, DRÁ18]. Bei Überschreiten eines kritischen Spannungswerts führen die Cr^+ -Ionen aufgrund hoher kinetischer Energien zu Ätزشäden und folglich auch zu einer verminderten Haftung. Weiterhin stellten die Autoren fest, dass die Schichthaftung nicht nur von der HiPIMS-Plasmavorbehandlung, sondern auch vom verwendeten Stahlsubstrat beeinflusst wird. Für die chemisch gradierten $Cr_xC_y/a-C$ - und $Cr_xC_y/a-C:H$ -Schichtsysteme ermittelte die Arbeitsgruppe um Tillmann *et al.*, dass die HiPIMS-Vorbehandlung mit Cr^+ -Ionen die Haftfestigkeit der Cr_xC_y -Zwischenschicht auf dem 16MnCr5-Stahl wesentlich erhöht und infolgedessen auch die Haftung des gesamten Schichtaufbaus verbessert wird [TIL19d]. Abbildung 2-17 zeigt rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Substrat/Zwischenschichtgrenzfläche der Schichten mit und ohne HiPIMS-Plasmavorbehandlung sowie die zugehörigen Rockwell-

Eindrücke zur Beurteilung der Schichthftung gemäß DIN 4856:2018-02 [DIN18b]. Die Autoren führten die verbesserte Schichtadhäsion auf die Bildung der nanolagigen Cr-Dünnschicht im Grenzflächenbereich zwischen Substrat und Zwischenschicht zurück.

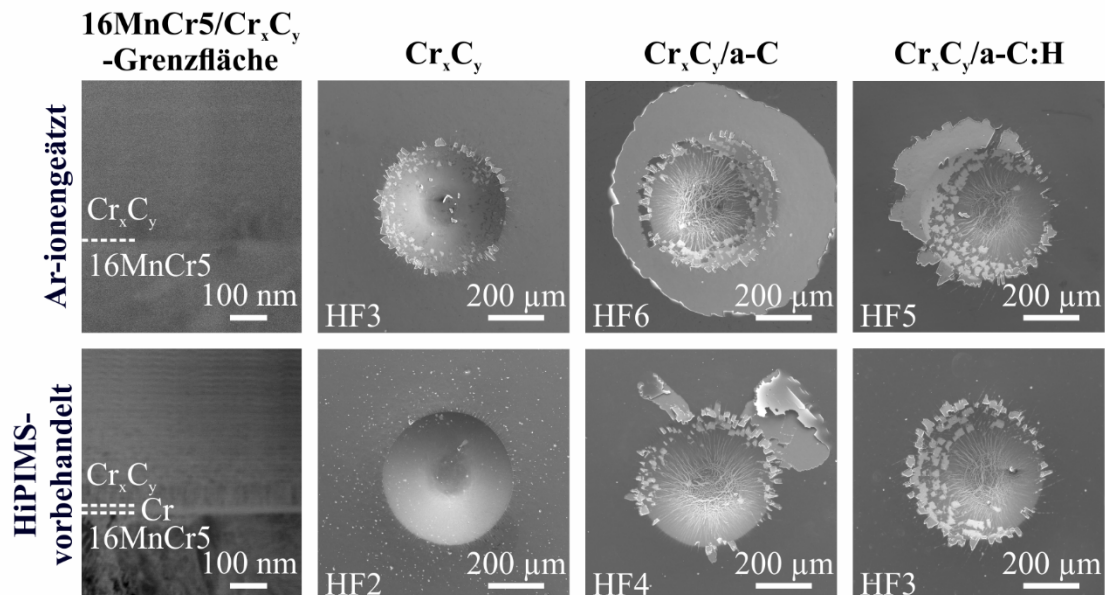


Abbildung 2-17: REM-Aufnahmen der 16MnCr5/Cr_xC_y-Grenzfläche und der Rockwell-Eindrücke auf den Cr_xC_y-, Cr_xC_y/a-C- und Cr_xC_y/a-C:H-Dünnschichten [TIL19d]

Die aufgeführte Zusammenhänge zeigen die zentrale Bedeutung der Ätzworbehandlung des Stahlsubstrats zur Verbesserung der Schichthftung der a-C(:H)-basierten Dünnschichten auf. Insbesondere die HiPIMS-Technologie besitzt ein hohes Potential für die Oberflächenkonditionierung der Werkzeugstähle für eine nachfolgende Beschichtung der a-C(:H)-Schichtsysteme. Allerdings fand die HiPIMS-Plasmavorbehandlung von Werkzeugstahlsubstraten bisher wenig Beachtung, sodass die Wechselwirkung zwischen dem verwendeten Werkzeugstahl und der Ätzworbehandlung auf die Schichthftung der a-C(:H)-basierten Dünnschicht gänzlich unbekannt ist und noch als offene Fragestellung abgeleitet werden kann.

2.5.2 Zwischenschichtsysteme zur Steigerung der Schichthftung

Die Adhäsion von Dünnschichten auf dem Substrat wird allgemein vom Eigenspannungszustand und von mechanischen, physikalischen sowie chemischen Haftmechanismen in der Substrat/Schichtgrenzfläche bestimmt [WEI95, ABA18]. Bei a-C(:H)-basierten Systemen wirken sich insbesondere der Eigenspannungszustand und die chemische Haftung auf die Schichtad-

häsion auf metallischen Substraten aus. Zum einen verzeichnen die Schichten hohe Druckeigen-
spannungen, die auf das Ionenbombardement während des Schichtwachstums zurückzuführen
sind, und weisen folglich eine reduzierte Haftfestigkeit auf [PAU08]. Zum anderen unter-
scheidet sich der kovalente Charakter der a-C(:H)-Schichten von der metallischen Bindungsart
des Stahlsubstrats, sodass die fehlende chemische Affinität der Bindungen zwischen Substrat
und Schicht trotz geätzter Substratoberfläche zu verminderter Schichtadhäsion führt
[CEM15b].

Zur Steigerung der Haftung der a-C(:H)-Dünnschicht wird in der Regel eine Zwischenschicht
auf dem metallischen Substrat appliziert, um einen chemischen Übergang des metallischen
Charakters hin zu kovalenten Bindungen zu erzeugen und dadurch die chemische Anbindung
zu erhöhen [CEM15b]. Zudem akkommodiert die Zwischenschicht die Diskrepanz des Eigen-
spannungszustands zwischen Substrat und a-C(:H) [WEI07]. Für Stahlsubstrate werden häufig
karbidbildende Elemente als Zwischenschichtmaterial verwendet [PAU08]. Diese verzeichnen
sowohl eine hohe chemische Affinität zur metallischen als auch kovalenten Bindung und ge-
währleisten somit eine hohe Haftung der a-C(:H)-basierten Dünnschicht auf dem Stahl
[CEM15b]. Bei der Zwischenschicht existieren unterschiedliche Gestaltungsmöglichkeiten zur
Erhöhung der Haftung der a-C(:H)-Deckschicht (siehe Abbildung 2-18).

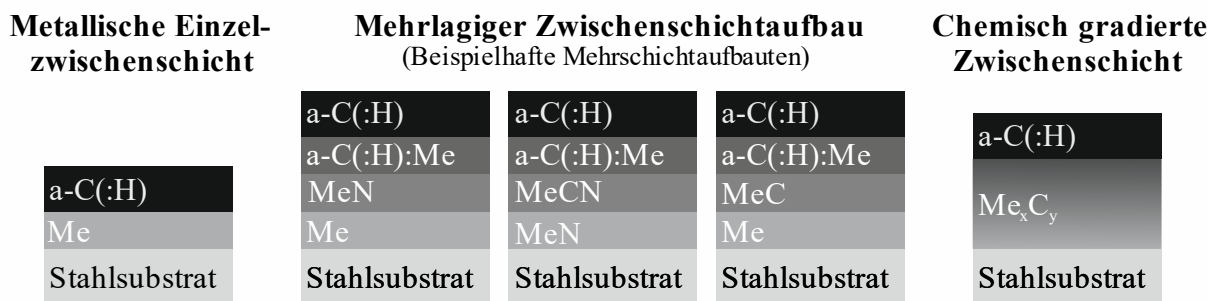


Abbildung 2-18: Schematische Darstellung der Schichtarchitektur der Zwischenschichten zur Steigerung der Schichthaftung von a-C(:H)-Dünnschichten

Die Synthese einer metallischen Einzellage als Zwischenschicht stellt die einfachste Variante dar. Neben dem verwendeten Element Me, wie etwa Cr oder Ti, kann auch die Schichtdicke der Zwischenschicht angepasst werden [CHE05, WAN07]. Für Stahlsubstrate wird üblicherweise Cr als Element für die Zwischenschicht eingesetzt, da dieses eine hohe chemische Affinität sowohl zu Fe als auch C verzeichnet. Weiterhin weist Cr einen vergleichbaren Wärmeausdehnungskoeffizienten wie Stahl auf, sodass thermisch bedingte Druckeigen-
spannungen in der

Schichtstruktur abgebaut werden [CHE05]. In der Regel besitzen die metallischen Dünnschichten eine Schichtdicke von bis zu einigen hundert Nanometer.

Bei der industriell etablierten Zwischenschichtgestaltung werden mehrlagige Schichten mit einem stufenförmigen chemischen Übergang und/oder einer Härtezunahme mit steigender Schichtdicke erzeugt. Diese Zwischenschichtstrukturen bestehen aus chemisch gradierten, mehrschichtigen Einzellagen aus dem karbidbildenden Element in seiner metallischen, nitridischen, karbidischen oder karbonitridischen Phase und weisen eine ansteigende C-Konzentration auf. Mit diesem Ansatz der Zwischenschichtgestaltung ergeben sich eine Vielzahl von möglichen Zwischenschichtstrukturen, deren Einzellagen sich in ihrer chemischen Komposition und folglich ihrer Phase unterscheiden. Die mehrlagigen Zwischenschichten können sich etwa aus einem Ti/TiN/TiCN- [VOE96a], Cr/CrN/CrCN- [DEC16], CrN/CrCN/a-C:H:Cr- [HOF12], Cr/WC/a-C:H:W- [HET14] oder Zr/ZrN/ZrCN-Aufbau [JEA18] zusammensetzen. Laut Weber *et al.* reduziert die metallische Schichtlage beim Cr/CrN/a-C:H:W-Mehrschichtaufbau nicht nur die Eigenspannungen, sondern verhindert auch lokale Überspannungen und wirkt sich auf das Wachstum der darauf folgenden Schichten aus [WEB06]. Die nitridische Schichtlage hat hingegen eine mechanische Stützfunktion, hemmt die Rissausbreitung und erhöht die Haftung der nachfolgenden Schichten. Die Me-haltige a-C:H:W-Zwischenschicht wirkt zudem als Haftvermittlerschicht zwischen den verschiedenartigen Zwischenschichtlagen und der a-C(:H)-Deckschicht.

Ein alternativer Ansatz der Zwischenschichtgestaltung erfolgt durch eine kontinuierliche Erhöhung des C-Gehalts mit zunehmender Schichtdicke, um einen chemisch gradierten Übergang des metallischen Zwischenschichtelements hin zur a-C(:H)-Deckschicht zu erzeugen. In der Fachliteratur existieren unterschiedliche Schreibweisen für chemisch gradierte Dünnschichten. Nachfolgend wird der Terminus Me_xC_y verwendet, um Dünnschichten mit einem Übergang von Me-reich zu C-reich mit ansteigender Schichtdicke zu beschreiben. Diese Schichtsysteme müssen nicht ausschließlich aus kristallinen Phasenanteilen bestehen, sondern können auch amorphe Phasenanteile im C-reichen Bereich enthalten. In bisherigen Forschungsarbeiten dienten etwa die chemisch gradierten Ti_xC_y - [BRÖ17], Cr_xC_y - [BOB12, TIL18], Zr_xC_y - [BRÖ17] und W_xC_y -Systeme [LEE00] als Zwischenschichten für a-C(:H)-basierte Decklagen. Der chemische Gradient wird im Beschichtungsprozess gezielt eingestellt, indem der C-Gehalt etwa linear oder progressiv über die Zwischenschichtdicke ansteigt [BRÖ17]. Die Zunahme des C-Anteils wird oftmals in reaktiven Prozessen durch eine kontinuierliche Gasflusserhöhung des C_xH_y -Reaktivgases, das als C-Quelle für die Synthese der Zwischenschicht dient, realisiert

[BRÖ17, TIL18]. Dabei ist anzunehmen, dass die reaktiv abgeschiedene Me_xC_y -Zwischenschicht ebenfalls einen gewissen H-Anteil aufweist (siehe Kapitel 2.2.3). Daher bedingt eine Zunahme des C-Gehalts durch höhere C_xH_y -Gasflüsse unter Umständen auch eine höhere H-Konzentration. Diese Vorgehensweise ist für die Synthese einer nachfolgenden H-freien a-C-Deckschicht kritisch anzusehen, da die H-Atome aus der Zwischenschicht in die a-C-Schichtlage diffundieren und sich nachteilig auf die a-C-Schichteigenschaften auswirken können. Die reaktivfreie Abscheidung der chemisch gradierten Me_xC_y -Zwischenschicht wird hingegen durch das simultane Zerstäuben von metallischen Targets und Graphit erzielt. Eine zeitliche Anpassung der Kathodenleistung der einzelnen Targets erzeugt hierbei den chemischen Gradienten. In einer vorherigen Forschungsarbeit entwickelte die Arbeitsgruppe um Tillmann *et al.* mit dieser Vorgehensweise eine Cr_xC_y -Zwischenschicht mit ansteigendem C-Gehalt für a-C(:H)-Deckschichten auf einem 16MnCr5-Stahl [TIL19d]. In industriellen PVD-Beschichtungsanlagen mit einem drehenden Substrattisch erzeugt die Substratrotation beim simultanen Zerstäuben von artfremden Targetwerkstoffen jedoch eine nanolaminare Struktur wie in Abbildung 2-19 exemplarisch für Cr_xC_y dargestellt.

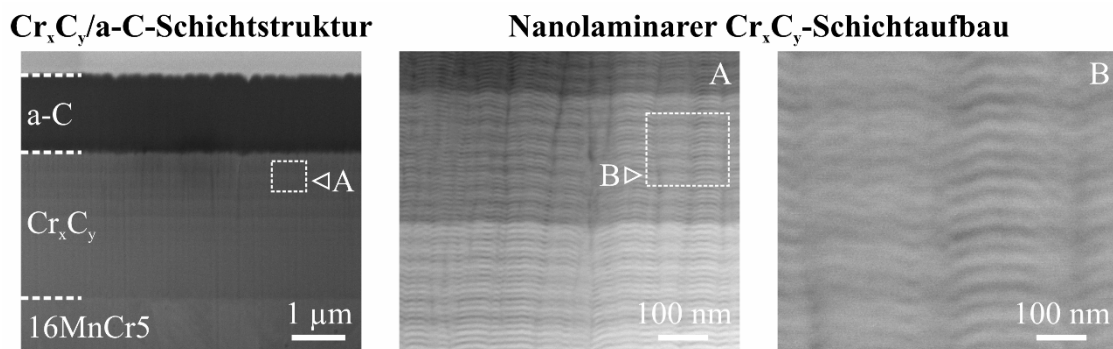


Abbildung 2-19: REM-Aufnahmen des Cr_xC_y /a-C-Schichtaufbaus auf dem 16MnCr5-Stahl und der nanolaminaren Struktur der reaktivfrei abgeschiedenen Cr_xC_y -Zwischenschicht

Die aufgeführten Gestaltungsmöglichkeiten der Zwischenschichten werden ebenfalls für andere metallische Substratwerkstoffe angewandt, um die Haftfestigkeit der a-C(:H)-Dünnschicht zu verbessern. Bei Ti-basierten Legierungen als Substrat können etwa einlagige Ti- [YET10], mehrlagige Ti/TiN/TiCN- [VIT14] oder auch chemisch gradierte Ti_xC_y -Zwischenschichten [TIL21a] eingesetzt werden.

Die Fachliteratur führt somit eine Vielzahl von Gestaltungsmöglichkeiten der Zwischenschichten zur Verbesserung der Haftfestigkeit der a-C(:H)-Dünnschichten auf Stahlsubstraten auf. Allerdings ist der Einfluss der Zwischenschicht in Abhängigkeit des verwendeten Me-Elements

auf die Haftung und tribo-mechanischen Eigenschaften weitestgehend ungeklärt. Darüber hinaus ist die Wechselwirkung zwischen dem eingesetzten Werkzeugstahlsubstrat und der Zwischenschicht sowie ihrem Interaktionseffekt auf die Eigenschaften der a-C(:H)-basierten Dünnschichten bisher nicht bekannt, obwohl eine belastungsgerechte Gestaltung des Substrat/Schichtverbunds entscheidend für eine hohe Schichthaftung und folglich eine hohe Standzeit des beschichteten Werkzeugs ist.

2.5.3 Schichtarchitektur von tribo-funktionalen amorphen Kohlenstoffschichten

Bei der Schichtgestaltung besteht neben dem Zwischenaufbau ebenfalls die Möglichkeit, die a-C(:H)-basierte Deckschicht mit einer komplexen Schichtstruktur abzuscheiden. Da sich die Schichtarchitektur maßgeblich auf die Schichteigenschaften auswirkt, stellt die Schichtgestaltung der Funktionsschicht einen vielversprechenden Ansatz zur Verbesserung der tribologisch relevanten Werkstoffgrößen dar. [VET14, WAN22]

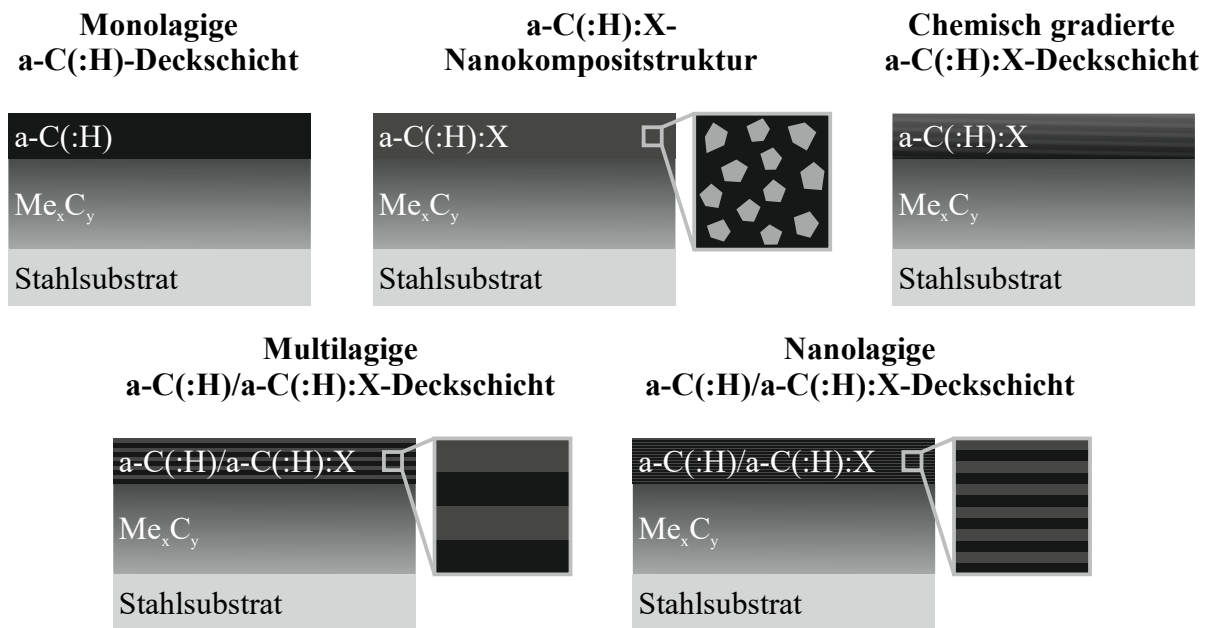


Abbildung 2-20: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Schichtarchitekturen der a-C(:H)-basierten Funktionsschichten

Im Allgemeinen setzt sich die Schichtarchitektur aus dem vollständigen Schichtaufbau zusammen, sodass die a-C(:H)-basierte Deckschicht mit der Zwischenschicht prinzipiell eine komplette Schichtstruktur ergibt. Da die Zwischenschicht hauptsächlich zur Haftsteigerung der a-C(:H)-Dünnschicht auf dem Stahlsubstrat dient und die Deckschicht vorwiegend das tribologische Verhalten bestimmt, wird die in der Fachliteratur gebräuchliche Einteilung der

Schichtarchitektur ausschließlich auf die a-C(:H)-Deckschicht aus Gründen der vereinfachten Übersicht übertragen [BOB13, SCH14]. Abbildung 2-20 zeigt die schematische Darstellung der unterschiedlichen Möglichkeiten der Schichtgestaltung der a-C(:H)-basierten Deckschicht mit einer chemisch gradierten Me_xC_y -Zwischenschicht.

(a) Monolagige Deckschicht

Der monolagige Aufbau der a-C(:H)-Dünnschicht stellt die gängigste und einfachste Variante dar. In der Regel besteht eine Monolage einzig aus einer Phase und besitzt sowohl eine strukturelle als auch chemische Homogenität über die Schichtdicke [BOB13, SCH14]. Die Eigenschaften der monolagigen a-C(:H)-Deckschicht werden hierbei hauptsächlich von den Beschichtungsparametern beeinflusst, wie in Kapitel 2.2.3 für den Schichtwachstum von a-C(:H) beschrieben.

(b) Nanokompositstruktur

Im Gegensatz dazu setzt sich eine Nanokompositschicht aus mindestens zwei nicht mischbaren Phasen zusammen, in der nanoskalige Phasenpartikel von einer Matrix eingebettet werden [SCH14]. In dieser Hinsicht ist die Struktur der a-C(:H)-Dünnschicht mit den sp^2 -Nanoclustern und der sp^3 -haltigen Matrix sinngemäß ein Nanokomposit (vergleiche Kapitel 2.2.2). Im Allgemeinen werden jedoch die Nanopartikel und die umhüllende Matrix mit chemisch ungleichen Phasen assoziiert, sodass die a-C(:H)-Dünnschicht vereinfacht als Monolage betrachtet werden kann. Die elementmodifizierten a-C(:H):X-Schichtsysteme, wie etwa a-C:W oder a-C:Ag, bestehen hingegen aus metallischen oder karbidischen Nanopartikeln und einer amorphen a-C(:H)-Matrix und weisen dementsprechend eine Nanokompositstruktur auf (siehe Kapitel 2.3.2 und 2.3.3) [SÁN08, TAM18].

(c) Chemisch gradierte Deckschicht

Die Funktionsschichten mit einem chemischen Gradienten verzeichnen eine stetige Änderung der chemischen Komposition über die Schichtdicke ähnlich wie bei den chemisch gradierten Me_xC_y -Zwischenschichten (siehe vorheriges Kapitel 2.5.2). Der chemisch gradierte Aufbau dient dabei hauptsächlich der Verbesserung der Schichteigenschaften [MAT10]. Bei a-C(:H)-basierten Schichtsystemen wird der Gradient üblicherweise durch eine kontinuierliche Zunahme des sp^3 -Gehalts an C-Bindungen oder eine Abnahme des Modifikationselements erzeugt.

Der ansteigende sp^3 -Anteil wird prozessseitig durch Anpassung der Beschichtungsparameter, wie etwa durch eine Erhöhung der angelegten Biasspannung, realisiert. Dadurch ergeben sich verringerte Druckeigenstressungen, sodass die Dünnschichten eine verbesserte Schichthftung bei einer üblicherweise hohen Härte aufweisen [STÜ97, BAU03]. Zudem ermöglicht eine zeitlich geregelte Steuerung der Biasspannung einen Anstieg mit einem linearen, degressiven oder progressiven Verlauf zur zusätzlichen Beeinflussung der Schichteigenschaften [WON14].

Bei elementmodifizierten a-C(:H):X-Dünnschichten wird der Gehalt des Modifikationselements im Beschichtungsprozess stufenweise zur Erzeugung des chemischen Gradienten verringert. Chen *et al.* beobachteten etwa für a-C:H:W-Schichtsysteme mit einer über die Schichtdicke reduzierten W-Konzentration eine verbesserte Schichthftung und erhöhte Härten [CHE11]. Yu *et al.* ermittelten hingegen für a-C:H:Si-Dünnschichten mit einem abnehmenden Si-Gradienten niedrige Reibkoeffizienten und Verschleißraten bei erhöhten Temperaturen von bis zu $T \leq 500 \text{ }^\circ\text{C}$ [YU21]. In den Forschungsarbeiten dieser Autoren erfolgte die Synthese der chemisch gradierten Schichtstruktur in reaktiven Beschichtungsprozessen mit C_xH_y -basierten Reaktivgasen, sodass die Schichten prozessbedingt stets einen gewissen H-Anteil aufweisen. Die reaktivfreie Zerstäubung eines chemischen Gradienten für elementmodifizierte a-C-Dünnschichten ist demgegenüber nur durch Erhöhung bzw. Herabsenkung der Kathodenleistung der eingesetzten Targets möglich. Dieser Ansatz wurde in bisherigen Untersuchungen von Tillmann *et al.* für die Synthese der chemisch gradierten Cr_xC_y - und Ti_xC_y -Zwischenschichten angewandt [TIL18, TIL21a], jedoch nicht für a-C(:H):X-Decklagen.

(d) Multilagige Deckschicht

Die multilagige Schichtstruktur setzt sich aus einem alternierenden Aufbau einzelner Schichtlagen mit periodischer Anordnung zusammen. In der Regel dienen zwei unterschiedliche Schichtsysteme als Basis für den mehrlagigen Schichtaufbau. Die Einzelschichten unterscheiden sich hierbei entweder in ihren strukturellen Eigenschaften (primär im sp^3 -Gehalt) oder in der chemischen Zusammensetzung. Bei der Schichtgestaltung wird die Schichtdicke der Einzellagen, die resultierende Modulationslänge sowie die Anzahl der Doppelschichten, aus der sich die Gesamtschichtdicke ergibt, eingestellt. Für die mehrlagigen Schichten existiert somit eine Vielzahl von Gestaltungsmöglichkeiten.

Der alternierende Schichtaufbau aus harten und weichen a-C(:H)-Einzellagen stellt einen weit verbreiteten Ansatz für die Synthese von a-C(:H)-basierten Mehrlagenschichten dar [ZHA05, LI11b, LIN17, KAB21]. Hierzu werden die Einzellagen mit hohen bzw. niedrigen sp^3 -Anteilen

abgeschieden, indem die angelegte Biasspannung im Beschichtungsprozess angepasst wird. Ein höherer Anteil an weichen Einzellagen verringert nicht nur die hohen Druckeigenstressungen, sondern auch die Härte und den E-Modul [LI11b, LIN17]. Die Zähigkeit und Schichthaftung nehmen hingegen durch den multilagigen Aufbau aus abwechselnden Hart-Weich-Einzellagen zu [LI11b, KAB21].

Ein weiteres Gestaltungskonzept der multilagigen Schichtstrukturen basiert auf der Synthese von Einzellagen aus unterschiedlichen Schichtsystemen, um die jeweiligen Schichteigenschaften miteinander zu verknüpfen [HOL95]. Dieser Ansatz kombiniert etwa die Eigenschaften von a-C(:H)-Dünnschichten mit metallischen [GAY12, LI21a], nitridischen [KOS95] oder karbidischen Schichtsystemen [PUJ07, XU15]. Eine weitere Variante besteht in einem alternierenden Schichtaufbau aus a-C(:H)- und elementmodifizierten a-C(:H):X-Einzellagen. Dadurch lassen sich mehrlagige Schichtstrukturen wie beispielsweise a-C/a-C:N [IJJ18], a-C:H/a-C:H:Si [CHO08, BEW11] oder a-C:H/a-C:H:Ti [HUA18] abscheiden. Für a-C:H/a-C:H:Si-Mehrlagenschichten ergeben sich dadurch Härten zwischen denen von a-C:H und a-C:H:Si sowie geringere Verschleißkoeffizienten im Vergleich zur monolagigen a-C:H:Si-Dünnschicht [CHO08, BEW11]. Jedoch führen die Autoren dieser Studien auch konträre Ergebnisse zum Einfluss des multilagigen Schichtaufbaus auf das Reibverhalten der a-C:H/a-C:H:Si-Schichtsysteme auf, die vermutlich auf Unterschiede im strukturellen Aufbau (sp^3 -Anteil und H-Konzentration) der Einzellagen und/oder den tribologischen Testbedingungen zurückzuführen sind.

Bei der Synthese von H-haltigen a-C:H/a-C:H:X-Mehrlagenschichten müssen allerdings mögliche H-Diffusionsvorgänge zwischen den Einzelschichten oder auch reaktive Restgase bei den Beschichtungsübergängen der Einzellagen berücksichtigt werden, da diese Änderungen im H-Gehalt bewirken und somit die Eigenschaften der Einzelschichten beeinflussen. In reaktivfreien Beschichtungsprozessen von H-freien a-C/a-C:X-Schichtsystemen treten diese Nachteile hingegen nicht auf. Die tribologischen Eigenschaften von a-C/a-C:X-Mehrlagenschichten wurden jedoch in bisherigen Forschungsarbeiten kaum betrachtet, obwohl der mehrlagige Schichtaufbau einen vielversprechenden Ansatz zur Herstellung von tribologisch hochbeanspruchten a-C(:H)-Schichtsystemen darstellt.

(e) Nanolagige Deckschicht

Die nanolagigen Schichtsysteme setzen sich ähnlich wie die multilagigen Schichtstrukturen aus abwechselnden Einzellagen zusammen, allerdings mit dem Unterschied, dass die Doppelschichten Modulationslängen im Nanometerbereich aufweisen [STU09]. Die nanolagigen

Schichtstrukturen finden insbesondere bei kristallinen Hartstoffschichten eine breite Verwendung, da die Härte und Bruchzähigkeit durch den nanolagigen Schichtaufbau signifikant gesteigert werden [HOV00, HAH16]. In der Fachliteratur werden diese Schichten infolge ihrer Eigenschaften auch als Superlattice-Schichten bezeichnet. Etablierte Erklärungsansätze schreiben den deutlichen Härteanstieg sowie die erhöhte Zähigkeit der Behinderung des Versetzungsgleitens innerhalb der Einzelschichten und über den Grenzflächen [CHU95], Änderungen der Stöchiometrie mit anhaltender Stabilisierung der metastabilen Phase bei niedrigen Modulationslängen [BUC19] und den kohärenten Gitterverspannungen zwischen den Einzellagen zu [HAH20]. Der Superlattice-Effekt beruht somit auf Mechanismen, die ausschließlich bei kristallinen Hartstoffschichten eintreten.

Aufgrund der amorphen Struktur der a-C(:H)-Dünnschichten dient der nanolagige Aufbau daher nicht der Härtesteigerung, sondern hauptsächlich der Reduktion von Druckeigenstressungen und folglich einer verbesserten Schichthaftung [VOE97, VOE98, LI21b, KIM21a]. Bei diesen Studien ist insbesondere hervorzuheben, dass der Effekt des nanolagigen Schichtaufbaus auf die tribologischen Eigenschaften letztendlich vergleichbar zur multilagigen Struktur mit dickeren Einzellagen ist. Deshalb ist die kontrollierte Abscheidung der nanolagigen Schichtsystemen auf Basis von a-C(:H)-Dünnschichten bisher nur Gegenstand vereinzelter Forschungsarbeiten.

Bei der Zerstäubung von Elementtargets und/oder legierten Targets zur Synthese von elementmodifizierten a-C(:H):X-Dünnschichten kann bei einer rotatorischen Substratbewegung eine nanolaminare Schichtstruktur entstehen. Dieser Nebeneffekt der Targetkonfiguration wird ebenfalls bei der Synthese von chemisch gradierten Me_xC_y -Zwischenschichten im reaktivfreien Prozess beobachtet (siehe vorheriges Kapitel 2.5.2).

Die maßgeschneiderte Schichtgestaltung der a-C(:H)-Funktionsschicht bietet somit viele Möglichkeiten zur zusätzlichen Verbesserung der tribologisch relevanten Schichteigenschaften. Dabei können sich die Schichtstrukturen aus mehreren Schichttypen zusammensetzen. Bei multilagigen a-C(:H)/a-C(:H):X-Schichtsystemen weisen beispielsweise die a-C:X-Einzellagen mit metallischen Modifikationselementen eine Nanokompositstruktur auf. Der a-C(:H)/a-C:X-Mehrlagenschichtaufbau stellt insbesondere ein vielversprechendes Gestaltungskonzept dar, um die Schichteigenschaften der a-C(:H)- und a-C(:H):X-Dünnschichten für tribologische Anwendungen miteinander zu kombinieren.

3. Zielsetzung und methodische Vorgehensweise

3.1 Schlussfolgerung und Zielsetzung

Die a-C(:H)-Dünnschichten zeichnen sich durch eine hohe Härte, niedrige Reibung und hohe Verschleißbeständigkeit aus. Aufgrund des einzigartigen Eigenschaftsprofils sind diese Schichtsysteme besonders vielversprechend für die Werkzeugbeschichtung. Allerdings besitzen die a-C(:H)-Dünnschichten prozessbedingt nicht nur hohe Druckeigenstressungen, sondern weisen mit der kovalenten Bindung auch eine Diskrepanz in der chemischen Bindungsart zum metallischen Stahlsubstrat auf, sodass sich eine geringe Schichthaftung auf den Werkzeugstählen ergibt. Eine hohe Haftfestigkeit ist jedoch für eine volle Funktionsfähigkeit der a-C(:H)-Dünnschichten zwingend erforderlich und stellt somit eine essentielle Grundvoraussetzung für die Schichtsysteme auf tribologisch beanspruchten Werkzeugen dar.

Dieser Herausforderung kann mit einer abgestimmten PVD-basierten Prozesskette zur Herstellung des Substrat/Schichtsystems erfolgreich begegnet werden. Bei der a-C(:H)-Schichtentwicklung ist es von großer Bedeutung neben der Synthese der a-C(:H)-Funktionsschicht auch die Plasmavorbehandlung des Stahlsubstrats sowie die Beschichtung der haftvermittelnden Zwischenschicht in wechselseitiger Beziehung zum Substratwerkstoff, insbesondere Werkzeugstähle, zu betrachten. Hierbei bietet die Substrat/Schichtgestaltung mit der HiPIMS-Vorbehandlung und der Kombination aus maßgeschneiderten Schichtarchitektur und tribo-funktionaler Elementmodifikation ein hohes Potential zur Synthese von tribologischen a-C(:H)-basierten Schichtsystemen mit hoher Haftung auf den Stählen. Die Substratvorbehandlung mit HiPIMS-erzeugten, hochenergetischen Cr^+ -Ionen ist dabei ein besonders wirksamer Ansatz zur Oberflächenfunktionalisierung der Werkzeugstähle für die nachfolgende Beschichtung von a-C(:H)-basierten Schichtsystemen mit verbesserter Adhäsion. Darüber hinaus wird die Schichthaftung auf dem Werkzeugstahl durch die Applikation einer chemisch gradierten Me_xC_y -Zwischenschicht gewährleistet, die sich durch eine geeignete Wahl der Me-Komponente vorteilhaft auf das Haftverhalten der Deckschicht auswirkt. Die tribo-mechanischen Eigenschaften der a-C(:H)-Funktionsschicht werden hingegen durch die Elementmodifikation beeinflusst. Die Modifikationselemente Si, W und Ag unterscheiden sich hierbei in ihrer Wirkweise auf die Schichteigenschaften und ergeben daher a-C(:H):X-Schichtsysteme mit charakteristischen Eigenschaftsprofilen. Weiterhin ist der multilagige Schichtaufbau ein vielversprechendes Konzept, um das Reib- und Verschleißverhalten der a-C(:H):X-Funktionsschicht darüber hinaus anzupassen.

Eine signifikante Leistungssteigerung der a-C(:H)-basierten Dünnschichten ist somit nicht auf einen einzelnen Prozessschritt zurückzuführen, sondern auf eine aufeinander abgestimmte Schichtentwicklung unter Berücksichtigung der Konstitution des Stahlsubstrats. Demzufolge lautet die zentrale Forschungshypothese der vorliegenden Dissertation:

„Eine maßgeschneiderte Substrat/Schichtgestaltung der elementmodifizierten amorphen Kohlenstoffschichten verbessert nicht nur die Schichthaftung unter hohen mechanischen Lasten, sondern auch die tribologischen Eigenschaften. Es wird davon ausgegangen, dass die HiPIMS-Vorbehandlung sowie eine chemisch gradierte Me_xC_y -Zwischenschicht die Adhäsion auf den Werkzeugstählen erheblich steigert. Weiterhin wird erwartet, dass der alternierende Multilagenaufbau das Reib- und Verschleißverhalten anpasst.“

Das wissenschaftliche Ziel der vorliegenden Dissertation ist daher ein grundlegendes Verständnis zur Wechselwirkung zwischen Plasmavorbehandlung des Stahlsubstrats, Zwischenschicht und funktionaler Deckschicht auf die Schichthaftung und tribo-mechanischen Eigenschaften zu erarbeiten. Der Schwerpunkt der Schichtentwicklung liegt hierbei auf der a-C-Dünnschicht als Schichtsystem für die Decklage des Schichtaufbaus. Zur Erreichung der übergeordneten Zielstellung werden die folgenden Teilziele definiert, die ebenfalls zur Verifikation der Arbeitshypothese dienen:

1. *Im ersten Teilziel* wird der Einfluss der Me_xC_y -Dünnschichten mit unterschiedlichen karbidbildenden Metallen auf die Haftung sowie die strukturellen und mechanischen Eigenschaften der a-C-Dünnschichten bewertet. Das a-C-Schichtsystem wird hierbei repräsentativ für die a-C(:H)-Schichtklasse als Decklage verwendet. Durch diesen Untersuchungsstrang werden die elementaren Mechanismen zur Haftsteigerung der a-C(:H)-Funktionsschicht durch die chemisch gradierte Me_xC_y -Zwischenschicht identifiziert. Für die weitere Entwicklung der Substrat/Schichtstruktur wird aus den gewonnenen Erkenntnissen ein Me_xC_y -Schichtsystem mit hoher Haftung auf den Werkzeugstählen abgeleitet.
2. *Das zweite Teilziel* besteht in der Erforschung des Potentials der HiPIMS-Technologie zur Substratvorbehandlung für eine verbesserte Schichtadhäsion des $Me_xC_y/a-C(:H)$ -Schichtaufbaus. Als Decklage werden diesmal sowohl a-C- als auch a-C:H-Dünnschichten, um ihre Rolle im Schichtaufbau genauer zu betrachten. Die Untersuchungen

schaffen hierbei ein grundlegendes Verständnis zum wechselwirkenden Einfluss zwischen der HiPIMS-Plasmavorbehandlung und dem eingesetzten Werkzeugstahl auf die Haftung sowie die strukturellen und mechanischen Eigenschaften der a-C(:H)-Deckschichten.

3. *Im letzten Teilziel* wird das tribo-mechanische Verhalten von multilagigen a-C/a-C:X-Schichtstrukturen mit den Modifikationselementen X = Si, W und Ag unter hohen mechanischen Belastungen analysiert. Für die Elementmodifikation werden an diesem Zusammenhang a-C-Dünnschichten verwendet, um Wechselwirkungen zwischen dem hydrogenierten Zustand und dem Modifikationselement auszuschließen. Dadurch kann der spezifische Einfluss der Modifikationselemente auf die resultierenden tribo-mechanischen Eigenschaften separat betrachtet werden. Anhand des Reib- und Verschleißverhaltens von monolagigen a-C(:X)- und alternierenden a-C/a-C:X-Schichtsystemen werden hierbei Rückschlüsse auf die Wirkweise des Multilagenaufbaus in Wechselwirkung mit der Elementmodifikation gezogen.

3.2 Methodische Vorgehensweise

Zur Erreichung des übergeordneten Forschungsziels werden die einzelnen Teilziele mit der in Abbildung 3-1 dargelegten Vorgehensweise sequentiell in der aufgeführten Reihenfolge betrachtet. Detaillierte Informationen zu den verwendeten Substratwerkstoffen sowie den eingesetzten Ätz- und Beschichtungsverfahren sind in Kapitel 4 aufgeführt. Die angewandten Mess- und Analysemethoden für die Untersuchungen der Eigenschaften der Substrat/Schichtsysteme sind in Kapitel 5 beschrieben.

Als Substratwerkstoff dienen etablierte Werkzeugstähle aus den Gruppen der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle, die sich in ihrer Substratkonstitution, wie etwa der Legierungszusammensetzung, den Karbidanteilen oder den Härten, voneinander grundlegend unterscheiden. Aus diesem Grund werden die verwendeten Werkzeugstähle im ersten Teilschritt hinsichtlich der Mikrostruktur und den mechanischen Eigenschaften analysiert, um in den nachfolgenden Untersuchungen den Einfluss der Substratkonstitution auf die Schichteigenschaften zu bewerten.

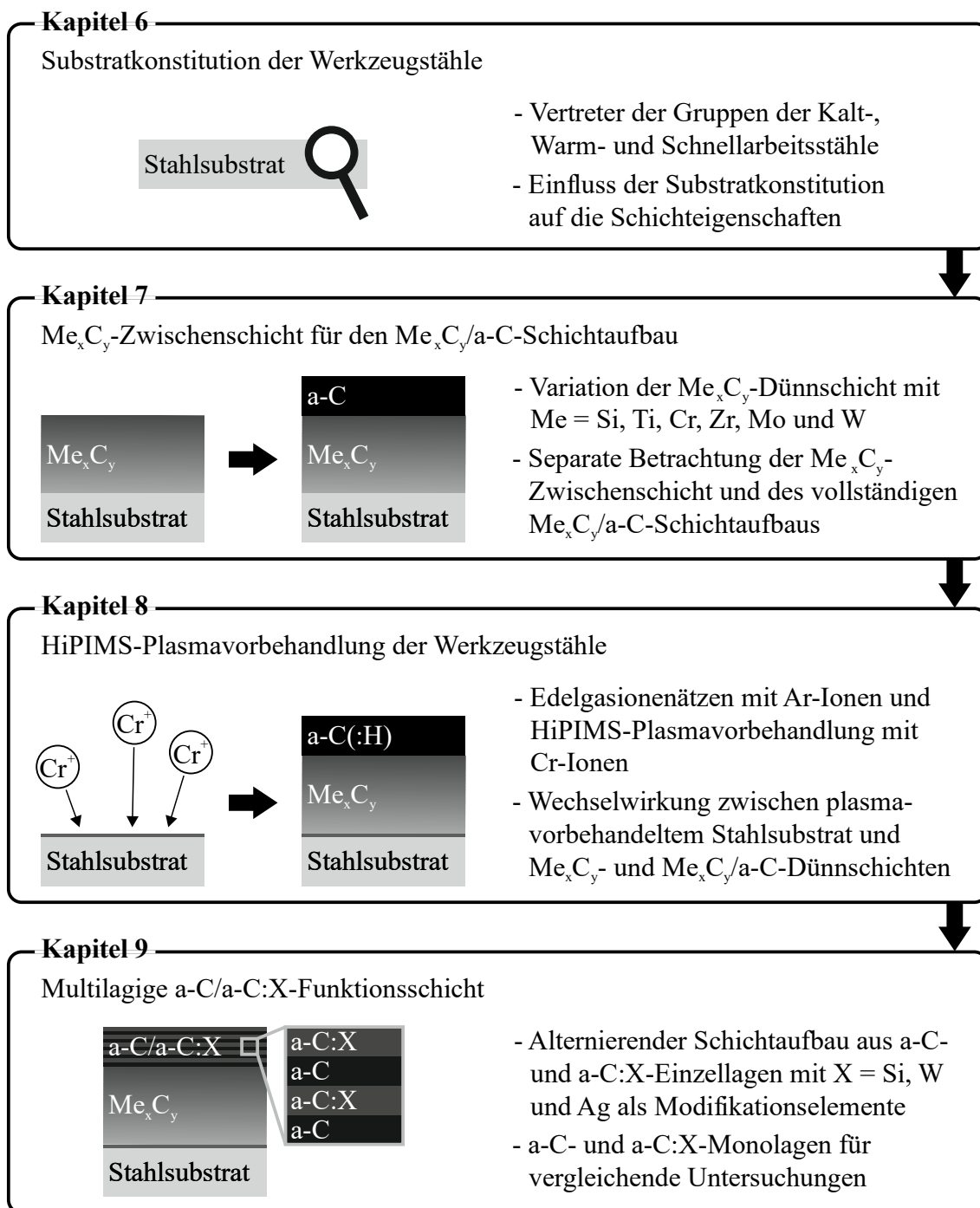


Abbildung 3-1: Methodische Vorgehensweise bei der Entwicklung und Untersuchung des Substrat/Schichtsystems mit a-C-basierten Funktionsschichten

Im zweiten Teilschritt erfolgt die Synthese der chemisch gradierten Me_xC_y -Dünnschichten mit den karbidbildenden Elementen $Me = Si, Ti, Cr, Zr, Mo$ und W für den $Me_xC_y/a-C$ -Schichtaufbau. Durch Variation der Elemente ergeben sich Me_xC_y -Schichtsysteme mit charakteristischen Eigenschaften. Der Einfluss der Me_xC_y -Zwischenlage auf den Spannungszustand, der Härte und den E-Modul sowie der Schichthftung der a-C-Funktionsschicht wird in Kapitel 7

ergründet. In den Untersuchungen werden sowohl die jeweiligen Me_xC_y -Dünnschichten als auch die $\text{Me}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtstrukturen einzeln auf exemplarisch gewählten Werkzeugstählen betrachtet, um den wechselwirkenden Einfluss zwischen der Me_xC_y -Dünnschicht und dem Stahlsubstrat auf die Schichteigenschaften des kompletten $\text{Me}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtaufbaus zu eruieren. Für die weiterführende Substratvorbehandlung und Schichtentwicklung dient die Me_xC_y -Zwischenschicht mit der höchsten Haftung im $\text{Me}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtaufbau als Ausgangsbasis.

Der dritte Teilschritt umfasst die Plasmavorbehandlung der Werkzeugstähle mit nachfolgender Beschichtung der tribologisch etablierten H-freien a-C- und H-haltigen a-C:H-Schichtsysteme. Neben dem konventionellen Edelgasionenätzen werden die Stahlsubstrate ebenfalls der Hi-PIMS-Vorbehandlung mit hochenergetischen Cr^+ -Ionen unterzogen, um die Schichthaftung der $\text{Me}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ - und $\text{Me}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}$ -Schichtsysteme zusätzlich zu steigern. Durch die Verwendung von insgesamt acht unterschiedlichen Werkzeugstählen wird der Effekt der Plasmavorbehandlung in Abhängigkeit des eingesetzten Substratwerkstoffs auf die Schichtadhäsion sowie die strukturellen und mechanischen Schichteigenschaften in Kapitel 8 umfangreich untersucht. Aus den erarbeiteten Erkenntnissen wird die Plasmavorbehandlungsprozedur mit haftsteigernder Wirkung für die abschließende Schichtentwicklung bestimmt.

Im abschließenden Teilschritt werden die multilagigen a-C/a-C:X-Schichtsysteme mit alternierenden a-C- und a-C:X-Einzellagen auf den Werkzeugstählen abgeschieden. Für die Elementmodifikation der a-C:X-Schichtsysteme werden Si, W und Ag verwendet, da sich diese in ihren Eigenschaften grundlegend voneinander unterscheiden. Die Wechselwirkung zwischen dem Multilagenaufbau und der Elementmodifikation auf die Schichthaftung und die tribo-mechanischen Eigenschaften der a-C/a-C:X-Multilagenschichten wird in Kapitel 9 analysiert. Weiterhin werden vergleichende Untersuchungen an den a-C- und a-C:X-Monolagen herangezogen. Das Reib- und Verschleißverhalten wird hierbei in Tribometer-Untersuchungen ermittelt.

Durch die sukzessive Erarbeitung der Teilschritte wird ein grundlegendes Verständnis über den Einfluss der einzelnen Prozessschritte, bestehend aus Plasmavorbehandlung und Synthese der Zwischen- und Funktionsschicht, auf das tribo-mechanische Verhalten von amorphen Kohlenstoffschichtsystemen auf Werkzeugstähle geschaffen. Die erzielten Erkenntnisse zur Substrat/Schichtgestaltung dienen weiterhin zur Verifikation der aufgestellten Forschungshypothese dieser Dissertation.

4. Plasmavorbehandlung und Schichtsynthese

4.1 Substratwerkstoffe

Für die Beschichtungen wurden neben den Werkzeugstählen ebenfalls Si-Wafer als Substratmaterial eingesetzt. In den nachfolgenden Abschnitten werden die eingesetzten Substratwerkstoffe vorgestellt.

4.1.1 Werkzeugstähle

Für die Beschichtungen wurden insgesamt acht unterschiedliche Werkzeugstähle aus den Gruppen der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle gewählt. Als Kaltarbeitsstähle dienten die Stähle X210Cr12 (Werkstoff-Nr. 1.2080), X40Cr14 (1.2083) und X153CrMoV12 (1.2379), während X37CrMoV5-1 (1.2343) als Warmarbeitsstahl verwendet wurde. Des Weiteren wurden die schmelzmetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstähle HS2-10-1-8 (1.3247) und HS6-5-2 (1.3343) sowie die pulvermetallurgisch erzeugten Schnellarbeitsstähle HS6-7-6-10 (1.3292) und HS6-5-3 (1.3395) genutzt. Die Legierungsanteile sind in Tabelle 4-1 aufgeführt. Nachfolgend werden die Stähle für eine kompakte Schreibweise mit ihren zugehörigen Werkstoffnummern anstelle der Bezeichnung gemäß DIN EN ISO 4957:2018-11 [DIN18a] benannt.

Tabelle 4-1: Legierungsanteile der eingesetzten Werkzeugstähle in Gew.-%

DIN EN ISO 4957:2018-11	Werk- stoff-Nr.	C	Si	Mn	Cr	Co	Mo	V	W
X210Cr12	1.2080	1,9	0,2	0,5	12,3	-	-	-	-
X40Cr14	1.2083	0,6	0,6	0,7	13,5	-	-	-	-
X37CrMoV5-1	1.2343	0,3	1,0	0,4	5,2	-	1,1	0,3	-
X153CrMoV12	1.2379	1,5	0,3	0,4	12,7	-	0,9	0,9	-
HS2-10-1-8	1.3247	1,1	0,7	0,3	4,1	7,8	11,1	1,0	2,0
HS6-7-6-10	1.3292	2,4	0,5	0,1	4,0	10,4	8,7	5,7	9,3
HS6-5-2	1.3343	0,9	0,1	0,5	4,7	-	4,7	2,0	6,3
HS6-5-3	1.3395	1,3	0,6	0,3	4,1	-	4,9	3,3	6,3

Der hoch Cr-legierte Kaltarbeitsstahl 1.2080 besitzt eine hohe Verschleißbeständigkeit infolge des hohen Volumenanteils an Karbiden sowie eine moderate Zähigkeit und wird vorwiegend als Schneid-, Stanz-, Zieh-, Tief- oder Steinpresswerkzeug eingesetzt [DÖR04]. 1.2083 verzeichnet einen hohen Gehalt an substitutionell gelöstem Cr in der Fe-Matrix und verfügt infolgedessen über eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit, sodass dieser Stahl für korrosionsbeanspruchte Formen- und Presswerkzeuge sowie für Einsätze im Kunststoffformenbau verwendet wird [DÖR17a]. Der hochlegierte Kaltarbeitsstahl 1.2379 weist neben dem hohen Verschleißwiderstand ebenfalls eine erhöhte Druckfestigkeit und Zähigkeit auf. Die Kombination dieser Eigenschaften ermöglicht einen vielfältigen Einsatz als Press-, Fließpress-, Schneid-, Feinschneid-, Stanz-, Zieh- und Biegewerkzeug sowie als Kunststoffform [DÖR17b].

Der Warmarbeitsstahl 1.2343 hat eine hohe Zähigkeit und gute Wärmeleitfähigkeit sowie eine verbesserte Warmfestigkeit und Verschleißbeständigkeit. Daher eignet sich dieser Werkzeugstahl insbesondere für Schmiedewerkzeuge, Formplatten und Einsätze für Druckguss- und Spritzgießwerkzeuge [HAS17].

Der hoch Mo-legierte Schnellarbeitsstahl 1.3247 zeigt sowohl eine erhöhte Zähigkeit als auch Warmfestigkeit und Verschleißbeständigkeit. Dieser Stahl wird für Werkzeuge zur Bearbeitung von schwer zerspanbaren Werkstoffen, wie etwa den Ti-Legierungen, oder für Fließpresswerkzeuge verwendet [THY22a]. 1.3343 ist hingegen ein hoch W-haltiger Schnellarbeitsstahl mit einer guten Zähigkeit, hohen Druck- und Warmfestigkeit sowie einem hohen Verschleißwiderstand. Dieser Schnellarbeitsstahl besitzt ein breites Anwendungsspektrum in der Kaltumformung als Matrize, Schneid-, Feinschneid- und Kaltfließstempel sowie in der Zerspanung als Bohrer, Fräser oder Kreissägeensegmente [DÖR16]. Die pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstähle 1.3292 und 1.3395 weisen ein homogenes Gefüge mit fein dispergierten Karbiden, die eine verbesserte Festigkeit, Zähigkeit, Warmhärte und Verschleißbeständigkeit bedingt [BER08a]. Beide Stähle werden insbesondere für Hochleistungswerkzeuge in der Zerspanung und Umformung für die Bearbeitung von hochfesten Werkstoffen verwendet [ZAP16, THY22b].

Alle ausgewählten Werkzeugstähle eignen sich für die Beschichtung mittels PVD-Verfahren zur Steigerung der tribologischen Eigenschaften. Als Substratgeometrie wurden zylindrische Ronden aus einem Blechhalbzeug des Stahls 1.3395 und aus Rundhalbzeugen der restlichen Stahlsorten hergestellt. Um eine hohe Grundhärte des Stahls zu erzielen und somit eine mechanische Stützwirkung des Substrats für die a-C-basierte Dünnschicht zu gewährleisten, wurden

die unterschiedlichen Stahlsorten gemäß den vorgegebenen Temperatur-Zeit-Verläufen aus den zugehörigen Datenblättern vergütet. Die resultierenden Härten nach Rockwell sind für die jeweiligen Werkzeugstähle in Abbildung 4-1 dargestellt. Bei den Kaltarbeitsstählen verzeichnet 1.2379 mit $(60,5 \pm 0,3)$ HRC eine höhere Härte als 1.2080 mit $(53,5 \pm 0,9)$ HRC und 1.2083 mit $(54,0 \pm 0,6)$ HRC. Der Warmarbeitsstahl 1.2343 zeigt hingegen mit $(49,1 \pm 0,6)$ HRC die niedrigste Härte von allen Werkzeugstählen. Die Schnellarbeitsstähle weisen im Vergleich zu den Kalt- und Warmarbeitsstählen höhere Härtewerten auf. Hierbei zeigen die hochlegierten Stähle die höchsten Härten von etwa 69 HRC.

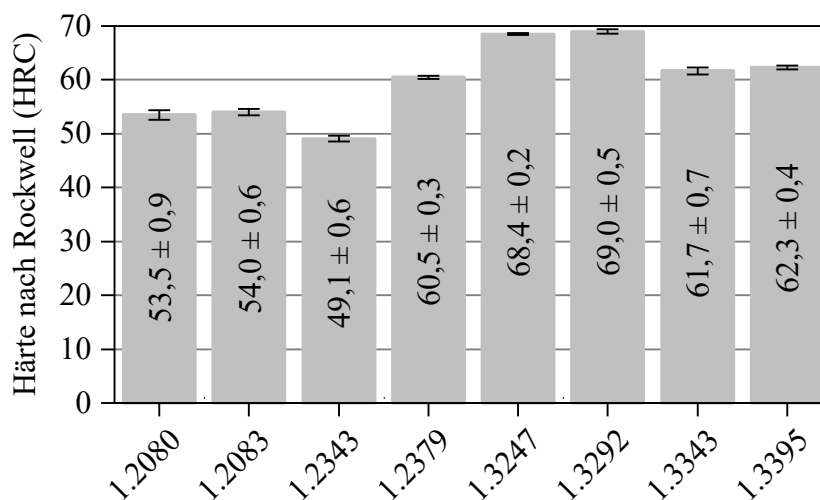


Abbildung 4-1: Härten nach Rockwell der eingesetzten Werkzeugstähle

Vor der PVD-Beschichtung erfolgte eine metallographische Präparation der Stahlsubstrate mit einer Schleif- und Poliermaschine des Typs Tegra Force-5 der Firma Struers GmbH (Willich, Deutschland). Hierzu wurden die Stahlscheiben zuerst mit einer Läppscheibe und einer Diamantsuspension mit einer Korngröße von $9 \mu\text{m}$ für 15 min geläppt. Anschließend wurden die Werkzeugstähle in einem mehrstufigen Verfahren mit einem Poliertuch und Diamantsuspensionen mit $6, 3$ und $1 \mu\text{m}$ Körnung für je 6 min poliert. Nach jedem Präparationsschritt wurden die Stahlsubstrate im Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt. Die resultierenden Rauheiten sind in Kapitel Abbildung 6-5 aufgeführt.

4.1.2 Siliziumwafer

Für komplementäre Untersuchungen der Schichteigenschaften wurden die Dünnschichten ebenfalls auf Si-Wafer abgeschieden. Als Wafermaterial wurde einkristallines Si des n-Typs (Phosphordotierung) mit einer (100)-Orientierung parallel zur Oberfläche verwendet. Der Si-

Wafer hatte eine Dicke von $t_s \approx 525 \mu\text{m}$, war einseitig auf einem arithmetischen Mittenrauwert $Ra = (1,7 \pm 0,1) \text{ nm}$ sowie einem quadratischen Mittenrauwert $Rq = (2,05 \pm 0,05) \text{ nm}$ poliert und verzeichnete eine Härte von $H = (13.2 \pm 0.4) \text{ GPa}$. Die beschichteten Si-Wafer dienten zur Analyse der Bindungszusammensetzung mittels Weichröntgenemissionsspektroskopie und der Eigenspannungsbestimmung anhand der Substratdurchbiegung (siehe Kapitel 5.1 und 5.2).

4.2 PVD-Anlage und Beschichtungssequenz

Die Plasmavorbehandlung der Werkzeugstähle und Beschichtung der a-C-basierten Dünnschichten erfolgte mit der industriellen PVD-Anlage des Typs CC800/9 Custom der Firma CemeCon AG (Aachen, Deutschland). Die Beschichtungsanlage verfügt über insgesamt sechs Magnetron-Kathoden mit einer Fläche von $500 \times 88 \text{ mm}^2$ je Kathode für den Einbau der Targets. Das Kammervolumen umfasst $850 \times 850 \times 1000 \text{ mm}^3$. Die Anordnung der Magnetron-Kathoden ist schematisch in Abbildung 4-2 dargestellt. Der industrielle Maßstab der PVD-Anlage ermöglicht eine anwendungsorientierte Prozessführung mit Übertragbarkeit auf Beschichtungen von realen Werkzeugen.

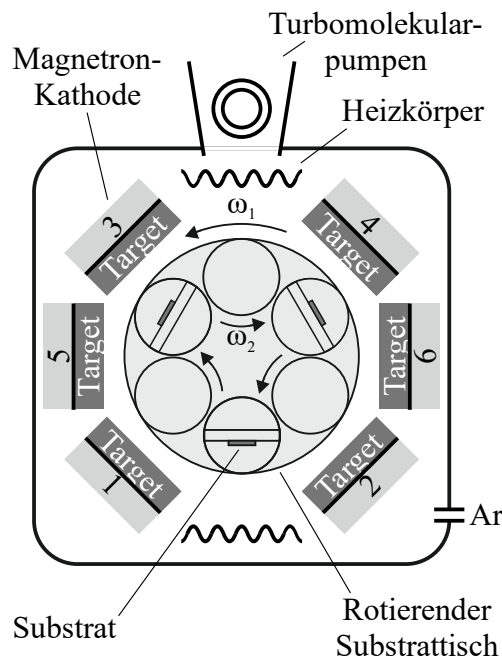


Abbildung 4-2: Schematische Darstellung der Magnetron-Kathodenkonfiguration der PVD-Anlage CC800/9 Custom der Firma CemeCon AG

Die Magnetron-Kathoden auf den Positionen 1, 2, 3 und 4 werden wahlweise im dcMS- oder mfMS-Modus betrieben. Bei der dcMS-Verfahrenstechnik speist der Gleichstromkonverter Pinnacle II der Firma Advanced Energy Industries Inc. (Denver, Vereinigte Staaten von Amerika) eine maximale Leistung von $P_{c,max} = 20$ kW in die Magnetron-Kathoden ein. Im gepulsten mfMS-Betrieb wird die Leistung der Gleichstromversorgung durch die Puls-Einheit Astral 20K Dual (ebenfalls Advanced Energy Industries Inc.) mit einer Mittelfrequenz f_{mf} zwischen 10 und 50 kHz unipolar auf die Magnetron-Kathoden in Dual-Konfiguration (1 mit 3 und 2 mit 4) geschaltet. Im Pulsbetrieb ergibt sich eine maximale Kathodenleistung von $P_{c,max} = 5$ kW für die mfMS-Magnetron-Kathoden. Die zwei weiteren Magnetron-Kathoden auf den Positionen 5 und 6 sind neben der dcMS- ebenfalls mit der HiPIMS-Technologie ausgestattet. Im HiPIMS-Betrieb wird die eingebrachte Leistung des Gleichstromgenerators ADL GX 150/1000 der Firma Analoge und Digitale Leistungselektronik GmbH (Darmstadt, Deutschland) mit einem HiPIMS-Generator bei einer Wiederholfrequenz f_{HiPIMS} von bis zu 4000 Hz und einer Pulsdauer t_{on} zwischen 10 und 200 μ s gepulst. Die maximale Kathodenleistung im HiPIMS-Modus beträgt $P_{c,max} = 10$ kW. Des Weiteren ist die PVD-Anlage mit einem vollautomatischen Shutter-system zur Abschirmung der Magnetron-Kathoden ausgerüstet.

Die in der Mitte der Beschichtungskammer angeordnete Substrathalterung wird durch ein Planetengetriebe für die Rotationsbewegung bewegt. Das Chargiergestell setzt sich aus insgesamt sechs Planeten zusammen, die in diesem Fall aus drei quaderförmigen Flachhalterungen für die Substratwerkstoffe und drei weiteren zylindrischen Platzhaltern zur Nachbildung der Beschichtungsbedingungen bei vollständig bestückten Halterungssystemen bestehen. Der Abstand zwischen Target und Substrat beträgt 170 mm bei einer zweifach Rotation für alle Beschichtungsversuche.

Auf dem Substrattisch kann eine negative Biasspannung in den dc-, mf- und HiPIMS-Modi angelegt werden. Ein weiterer Gleichstromgenerator Pinnacle II (Advanced Energy Industries Inc., Denver, Vereinigte Staaten von Amerika) dient eigens für die Spannungsversorgung der Substrathalterung und speist die dc-Biasspannung ein. Die gepulste mf-Biasspannung wird analog zur Leistungsversorgung der mfMS-Magnetron-Kathoden über die Pulseinheit Pinnacle Plus (Advanced Energy Industries Inc., Denver, Vereinigte Staaten von Amerika) mit Frequenzen f_m zwischen 5 und 350 kHz erzeugt. Die Versorgung mit der HiPIMS-Biasspannung erfolgt über die Leistungsquelle ADL GX 100/600 (Analoge und Digitale Leistungselektronik GmbH, Darmstadt, Deutschland). Im HiPIMS-Betrieb sind Wiederholfrequenzen f_{HiPIMS} von bis zu 4000 Hz bei Pulsdauern t_{on} zwischen 10 und 200 μ s realisierbar.

Bevor die Substratwerkstoffe auf dem Chargiergestell angebracht werden, unterlaufen diese eine Reinigung im Ultraschallbad mit Ethanol für 15 min. Für die Beschichtung der Substrate mit den a-C-basierten Schichtsystemen führt die PVD-Anlage eine Reihe mehrstufiger Prozessschritte durch (siehe Abbildung 4-3). Die Prozesssequenz setzt sich zusammen aus (1) Evakuieren und Heizen, (2) Freibeschichten der Targets, (3) Plasmavorbehandlung, (4) Synthese der Me_xC_y -Zwischenschicht, (5) Synthese der a-C(:H)-basierten Funktionsschicht und abschließendes (6) Abkühlen und Belüften der Beschichtungskammer zur Entnahme der beschichteten Substrate. In den jeweiligen Prozeduren wurde die Substrathalterung in einer Zweifachrotation für eine gleichmäßige Plasmavorbehandlung und Beschichtung der Substrate gedreht.

Zu Beginn der Prozesssequenz wird die Beschichtungskammer über einen zweistufigen Abpumpprozess evakuiert. Die Drehschieberpumpe DUO 65 der Firma Pfeiffer Vacuum Technology AG (Asslar, Deutschland) verfügt über ein Saugvermögen von $70 \text{ m}^3/\text{h}$ und arbeitet als Vorpumpe zur Erreichung eines Vorvakuums. Anschließend erzeugen zwei Turbomolekularpumpen des Typs TPH 2100 (Pfeiffer Vacuum Technology AG, Asslar, Deutschland) mit je einem Saugvermögen von $7200 \text{ m}^3/\text{h}$ ein Hochvakuum und pumpen auf einen Basisdruck $p < 5 \text{ mPa}$ ab. Weiterhin werden zwei Infrarothheizkörper auf etwa $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Ausgasung von flüchtigen Verunreinigungen aufgeheizt, sodass Anlasseffekte bei den Kaltarbeitsstählen vermieden werden. Die Beschichtungskammer wurde für insgesamt $t = 90 \text{ min}$ evakuiert und beheizt. Im nächsten Prozessschritt werden die Targets freibeschichtet, indem die Magnetron-Kathoden bei geschlossenen Shuttern in Ar-Atmosphäre für 5 min zerstäubt werden. Das sogenannte „Freisputtern“ der Targets entfernt native Oxidschichten und sonstige Reaktionsschichten aus vorherigen reaktiven Beschichtungen und gewährleistet dadurch eine rein metallische Targetoberfläche für die nachfolgenden Beschichtungsprozesse.

Die anschließende Plasmavorbehandlungsprozedur besteht wahlweise aus dem Edelgasätzen oder einer Kombination mit der HiPIMS-Vorbehandlung mit hochenergetischen Cr^+ -Ionen. Die HiPIMS-Technologie wird gemäß der Vorgehensweise in Kapitel 3.2 erstmals im Untersuchungsstrang zur Plasmavorbehandlung der Werkzeugstähle angewandt und bei haftsteigendem Effekt für die weitere Schichtsynthese der multilagigen Schichtsysteme genutzt. Da die Plasmavorbehandlung einen Schwerpunkt der Untersuchungen darstellt, sind beide Vorbehandlungsmethoden nachfolgend in Kapitel 4.2.1 detailliert aufgeführt.

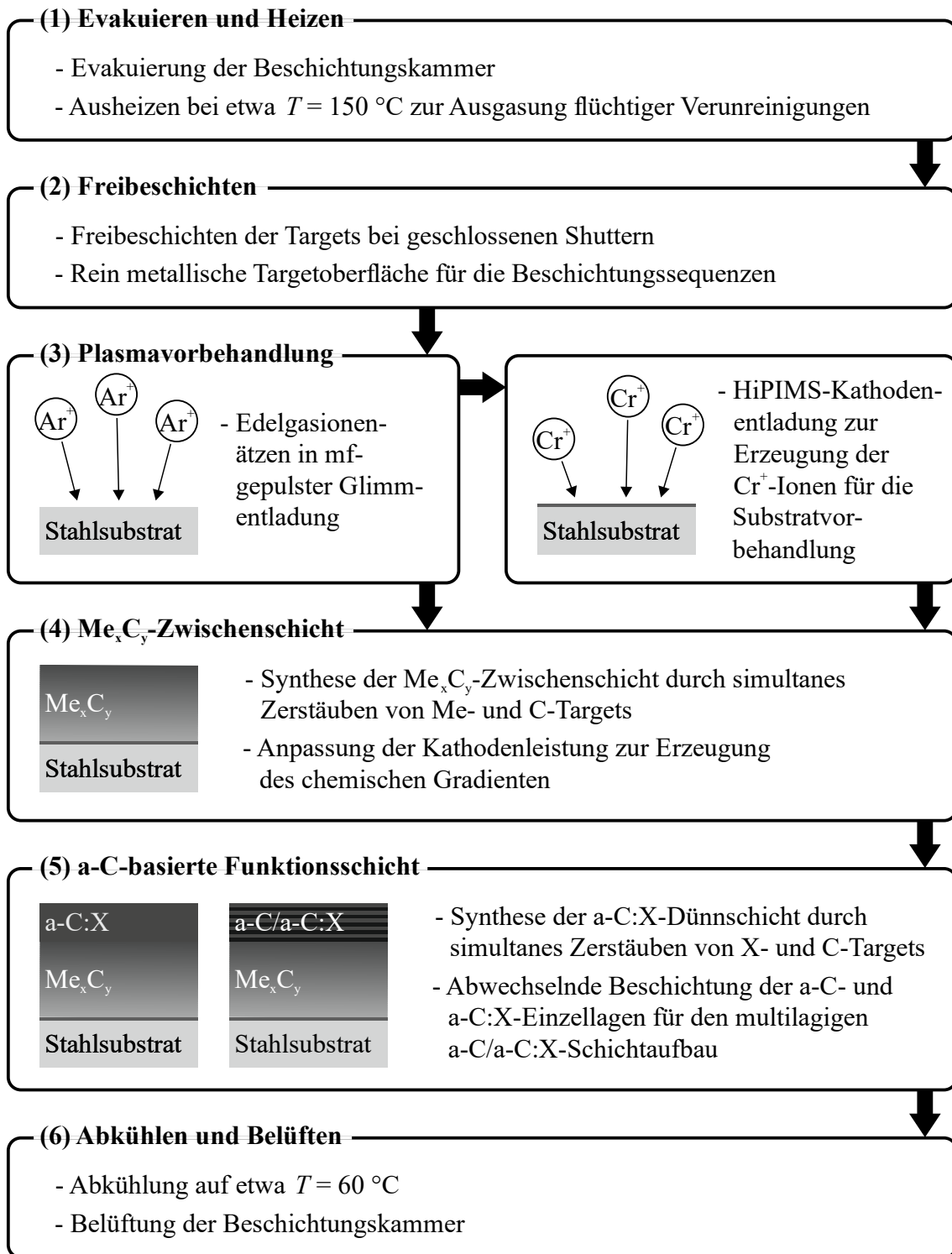


Abbildung 4-3: Prozesssequenzen für die Plasmavorbehandlung und Schichtsynthese

Im Anschluss erfolgt die Synthese der Me_xC_y -Dünnschicht und der a-C-basierten Funktionsschicht in einer zweistufigen Beschichtungssequenz. In der Versuchsreihe zu den chemisch gradierten Me_xC_y -Dünnschichten werden zunächst die karbidbildenden Elemente $\text{Me} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Mo}$ und W variiert, indem diese Schichtsysteme durch simultanes Zerstäuben von Me-

und Graphittargets abgeschieden werden. Der chemische Gradient wird hierbei durch Anpassung der Kathodenleistung gebildet. Bei der Schichtentwicklung der Deckschicht wird die Abscheidung der a-C:X-Schichtsysteme mit den Modifikationselementen $X = \text{Si}$, W und Ag ebenfalls durch simultanes Zerstäuben realisiert. Eine abwechselnde Beschichtung der a-C- und a-C:X-Einzellagen erzeugt den multilagigen a-C/a-C:X-Schichtaufbau. Eine ausführliche Beschreibung beider Beschichtungsprozesse ist in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 dargelegt.

Der letzte Prozessschritt umfasst das Kühlen und Belüften der Beschichtungskammer. Obwohl die Beschichtungsprozesse ohne Heizelemente durchgeführt werden, ergeben sich prozessbedingt Temperaturen von etwa $T = 120\text{ °C}$. Daher wird der Beschichtungsrezipient nach der Beschichtungssequenz auf etwa $T = 60\text{ °C}$ abgekühlt und zur Probenentnahme belüftet.

4.2.1 Plasmavorbehandlung der Werkzeugstähle

Für die Plasmavorbehandlung wurde entweder ausschließlich das Edelgasionenätzen oder eine Kombination aus Edelgasionenätzen mit der HiPIMS-Vorbehandlung verwendet. Die Anlagenkonfiguration für die Vorbehandlungsprozesse ist schematisch in Abbildung 4-4 dargestellt.

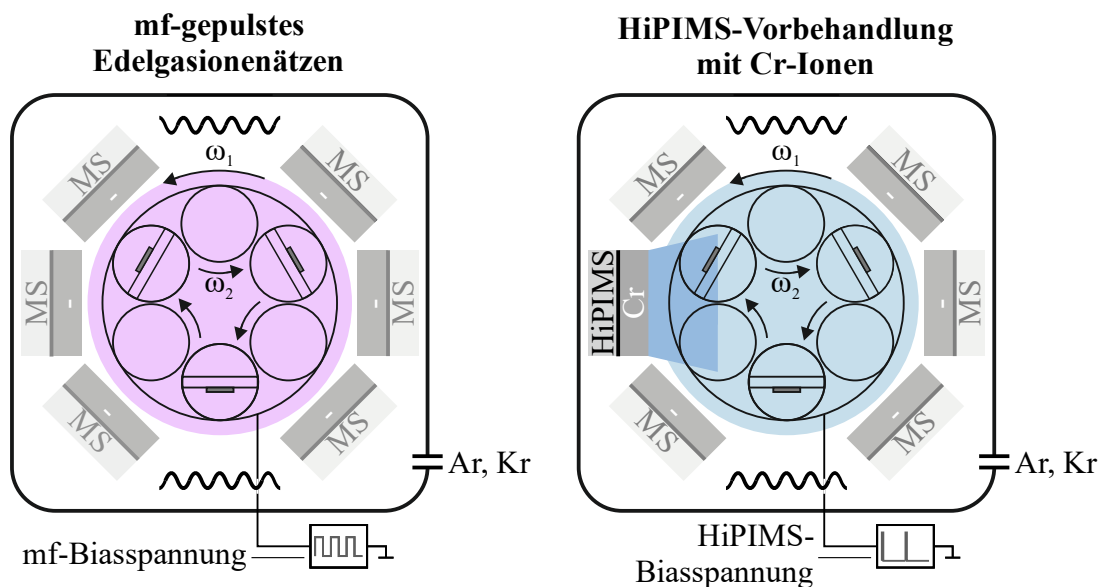


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der Anlagenkonfiguration für das Edelgasionenätzen und die HiPIMS-Vorbehandlung

Die gewählten Prozessparameter für das Edelgasionenätzen und die HiPIMS-Vorbehandlung sind in Tabelle 4-2 aufgeführt. Das Edelgasionenätzen wurde zur Entfernung der Oxid- und

Kontaminationsschichten sowie Verunreinigungen von der Substratoberfläche angewandt. Hierzu wurden Ar und Kr als Prozessgase in die Beschichtungskammer eingeleitet. Die Substratwerkstoffe wurden für $t = 30$ min mit den Ar^+ - und Kr^+ -Ionen geätzt.

Tabelle 4-2: Übersicht der Prozessparameter für die Plasmavorbehandlungen

Plasmavorbehandlung		Edelgasionen- ätzen	HiPIMS- Vorbehandlung
	Targetwerkstoff	-	Cr
HiPIMS- Kathode	Kathodenleistung P_c (kW)	-	4
	Wiederholfrequenz f_{HiPIMS} (Hz)	-	500
	Pulsdauer t_{on} (μs)	-	100
	Argon-Gasfluss q_{Ar} (sccm)	240	200
	Krypton-Gasfluss q_{Kr} (sccm)	180	50
	Ar-geregelter Arbeitsdruck p_w (mPa)	350	350
Substrat- tisch (mf)	mf-Biasspannung U_b (V)	-650	-
	Frequenz f_m (kHz)	350	-
Substrat- tisch (HiPIMS)	HiPIMS-Biasspannung U_b (V)	-	-1000
	Wiederholfrequenz f_{HiPIMS} (Hz)	-	500
	Pulsdauer t_{on} (μs)	-	200
	Dauer (min)	30	5

Bei der HiPIMS-Variante erfolgte die Substratvorbehandlung durch den Beschuss mit Cr^+ -Ionen. Hierzu wurde ein Cr-Target genutzt, welches ebenfalls für die Synthese der chemisch gradierten Cr_xC_y -Dünnschicht verwendet wird (vergleiche Kapitel 4.2.2), da dieses Schichtsystem im späteren Verlauf der Arbeit als Zwischenschicht für die Schichtstruktur dienen wird. Das Cr-Target wurde auf einer Magnetron-Kathode angebracht, die im HiPIMS-Modus betrieben wurde. Die HiPIMS-Vorbehandlung diente vorwiegend der Oberflächenfunktionalisierung der

Stähle für die nachfolgende Beschichtung. Für die Erzeugung der Cr^+ -Ionen wurde die Magnetron-Kathode im HiPIMS-Modus betrieben. Die HiPIMS-Kathodenentladung erfolgte in einer Atmosphäre aus Ar und Kr. Die Dauer der Substratvorbehandlung mit der HiPIMS-Technologie betrug $t = 5$ min.

4.2.2 Synthese der Me_xC_y -Zwischenschicht

Die Schichtsynthese der chemisch gradierten Me_xC_y -Zwischenschicht erfolgte durch simultanes Zerstäuben eines metallischen Targets und zweier Graphittargets in einer reaktivfreien Atmosphäre. Die segmentierten Elementtargets Si (Reinheit 99,999 %), Ti (99,5 %), Cr (99,95 %), Zr (99,94 %), Mo (99,95 %) und W (99,95 %) mit einer gebondeten Cu-Rückplatte dienten als metallische Targetwerkstoffe Me. Abbildung 4-5 zeigt die Targetanordnung der PVD-Anlage für die Beschichtung der Me_xC_y -Dünnschicht. Durch die Verwendung der unterschiedlichen Me-Targets wurde die Variation der metallischen Komponente des Me_xC_y -Schichtsystems erzielt. Das Me-Target wurde auf der Magnetron-Kathode auf Position 5 angebracht, die im dcMS-Modus betrieben wurde. Die monolithischen Graphittargets (99,99 %) wurden hingegen auf den dual-konfigurierten Magnetron-Kathoden auf den Positionen 1 und 3 eingebaut, die im gepulsten mfMS-Betrieb konfiguriert waren.

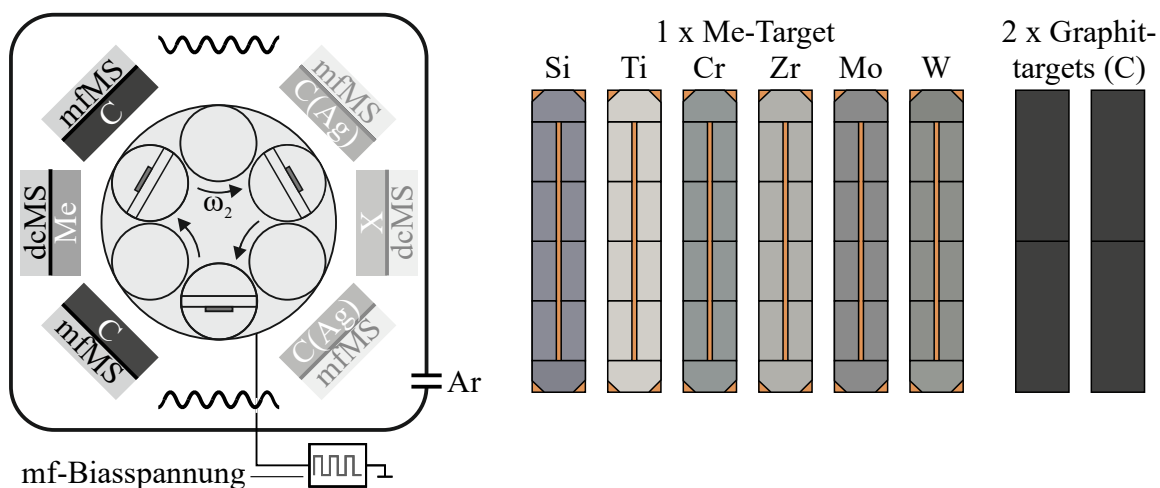


Abbildung 4-5: Schematische Darstellung der Targetanordnung für die Synthese der Me_xC_y -Zwischenschicht

Durch Anpassung der Kathodenleistung der Me-Targets wurde ein chemischer Gradient mit einem Übergang von metallisch zu Me-C mit geringem C-Anteil und abschließend zu Me-C

mit hohem C-Anteil erzeugt. Der in dieser Arbeit gewählte Terminus Me_xC_y kennzeichnet den chemischen Gradient über die Schichtdicke. Tabelle 4-3 zeigt die Prozessparameter für die Synthese der Me_xC_y -Zwischenschichten.

Tabelle 4-3: Übersicht der Prozessparameter für die Synthese der Me_xC_y -Dünnschicht

Schichtsystem		Me_xC_y
	Targetwerkstoff	C
2 x mfMS-Kathoden	Kathodenleistung P_c (kW)	0,1 → 2,0
	Frequenz f_m (kHz)	20
	Targetwerkstoff	Me
1 x dcMS-Kathode	Kathodenleistung P_c (kW)	4,0 → 0,1
	Argon-Gasfluss q_{Ar} (sccm)	300
	Arbeitsdruck p_w (mPa)	300
Substrat-tisch	mf-Biasspannung U_b (V)	-100
	Frequenz f_m (kHz)	350
	Zielschichtdicke (μm)	2

Zu Beginn startete die dcMS-Kathode mit dem Me-Target bei einer Kathodenleistung von $P_c = 4,0$ kW für $t = 200$ s. Darauf folgend wurden die mfMS-Kathoden mit den Graphittargets bei einer Kathodenleistung von $P_c = 4,0$ kW und einer Frequenz von $f_m = 20$ kHz dazugeschaltet und in Teilschritten von $\Delta P_c = 0,5$ kW je $\Delta t = 50$ s auf $P_c = 2,0$ kW hochgefahren. Im Anschluss wurden die Kathodenparameter der Graphittargets für die fortlaufende Beschichtung beibehalten, während bei der dcMS-Kathode mit dem Me-Target eine annähernd lineare Verringerung der Kathodenleistung durch eine stufenweise Abnahme erfolgte. Zunächst wurde die Kathodenleistung in Teilschritten von $\Delta P_c = 0,5$ kW auf $P_c = 1,0$ kW und abschließend in kleineren Teilschritten von $\Delta P_c = 0,1$ kW auf den Endwert von $P_c = 0,1$ kW reduziert. Die Schrittzeit Δt der zweistufigen Herabsenkung der Kathodenleistung wurde für die jeweiligen Me-Targets angepasst, sodass die Me_xC_y -Dünnschichten eine Zielschichtdicke von etwa $t_f = 2$ μm hatten. Die Schrittzeiten Δt für die unterschiedlichen Me-Targets wurden zuvor in Vorversuchen

bestimmt. Die Kathodenleistung der Me-Targets ist in Abbildung 4-6 über die Beschichtungszeit gegeben. Die unterschiedlichen Me_xC_y -Schichtsysteme sind in Abbildung 4-7 aufgeführt.

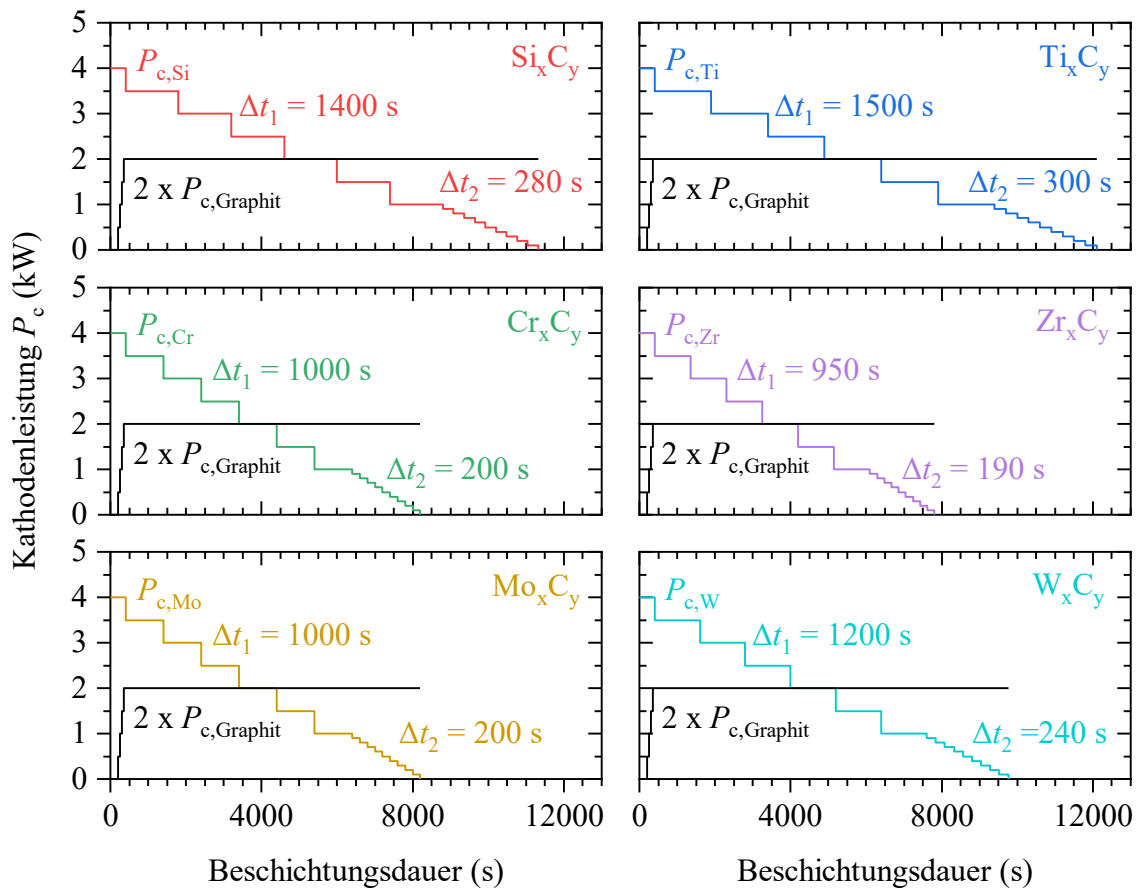


Abbildung 4-6: Kathodenleistung der Me- und Graphittargets für die Synthese der Me_xC_y -Zwischenschicht

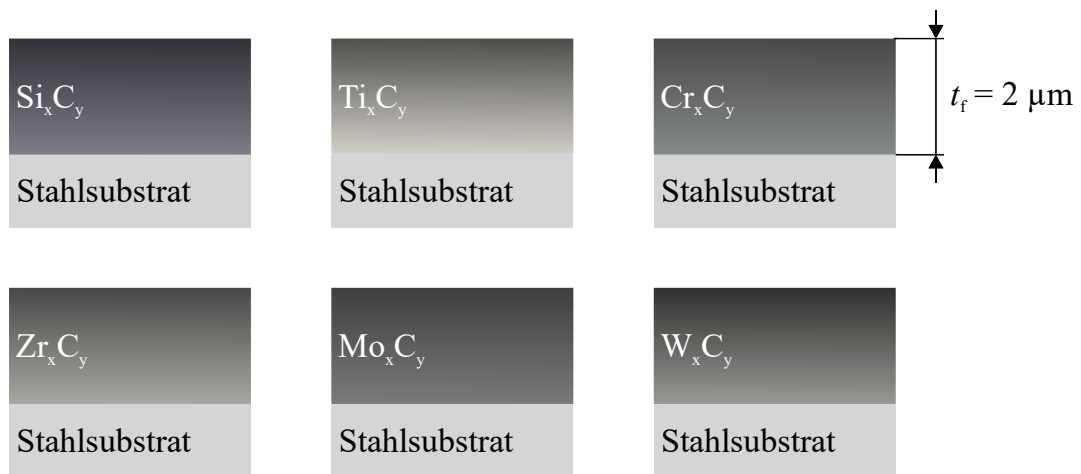


Abbildung 4-7: Schematische Darstellung der Me_xC_y -Zwischenschichten

4.2.3 Synthese der a-C-basierten Funktionsschicht

Die Beschichtung der a-C-basierten Funktionsschicht erfolgte im Anschluss an die Synthese der Me_xC_y -Zwischenschicht. Die H-freien a-C- und H-haltigen a-C:H-Dünnschichten sowie die elementmodifizierten a-C:X-Schichtsysteme mit $X = Si, W$ und Ag wurden als monolagige Deckschichten abgeschieden. Die multilagigen Funktionsschichten setzten sich aus einem alternierenden Schichtaufbau aus a-C- und a-C:X-Einzellagen zusammen. Die Targetanordnung der PVD-Anlage für die Synthese der a-C(:H)- und a-C:X-Dünnschichten ist in Abbildung 4-8 dargestellt.

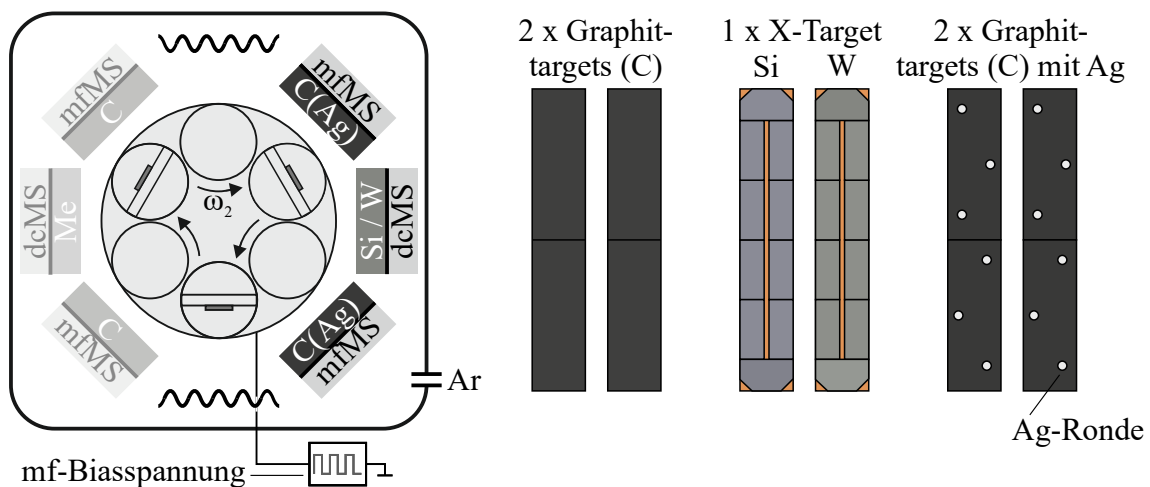


Abbildung 4-8: Schematische Darstellung der Targetanordnung für die Synthese der a-C(:X)-Deckschichten

Für die Schichtsynthese von a-C(:H) und a-C:X wurden zwei Graphittargets (Reinheit 99,99 %), ein Si-Target (99,999 %), ein W-Target (99,95 %) und zwei Graphittargets mit je 6 zylindrischen Ag-Ronden (99,97 %) verwendet. Die a-C:Si- und a-C:W-Dünnschichten wurden durch simultanes Zerstäuben der zwei Graphittargets und des Si- bzw. W-Targets erzeugt. Allerdings weist Ag eine deutlich höhere Zerstäubungsausbeute als C auf [AUF05], sodass eine separate Zerstäubung von Graphit- und Ag-Targets zu hohen Ag-Anteilen führt. Aus diesem Grund wurde in vorherigen Forschungsarbeiten ein Targetkonzept mit Ag-Ronden für die reaktivfreie Synthese von a-C:Ag mit geringen Ag-Anteilen entwickelt und erfolgreich angewandt [TIL20a, TIL21c]. Hierzu wurden sechs zylindrische Ag-Ronden mit einem Durchmesser von $\varnothing = 8$ mm je Graphittarget entlang des Erosionsgrabens in gleichmäßigen Abständen zueinander angebracht. Die Magnetron-Kathoden auf den Positionen 2 und 4 wurden mit den reinen oder Ag-bestückten Graphittargets ausgestattet und im mfMS-Modus betrieben. Das Si-

oder W-Target wurde hingegen auf der Magnetron-Kathode auf Position 6 eingebaut, die in der dcMS-Verfahrensvariante eingesetzt wurde. Tabelle 4-4 fasst die wichtigsten Beschichtungsparameter für die Synthese der a-C(:H)- und a-C:X-Dünnschichten mit den resultierenden Abscheideraten zusammen.

Tabelle 4-4: Übersicht der Prozessparameter für die Synthese der a-C(:H)- und a-C:X-Schichtsysteme

Schichtsystem		a-C	a-C:H	a-C:Si	a-C:W	a-C:Ag
	Targetwerkstoff	C	C	C	C	C(6xAg)
2 x mfMS-Kathoden	Kathodenleistung P_c (kW)	2	2	2	2	2
	Frequenz f_m (kHz)	20	20	20	20	20
	Targetwerkstoff	-	-	Si	W	-
1 x dcMS-Kathode	Kathodenleistung P_c	-	-	300	100	-
	Acetylen-Gasfluss $q_{C_2H_2}$ (sccm)	-	15	-	-	-
	Argon-Gasfluss q_{Ar} (sccm)	300	300	300	300	300
	Arbeitsdruck p_w (mPa)	300	300	300	300	300
Substrat-tisch	mf-Biasspannung U_b (V)	-100	-100	-100	-100	-100
	Frequenz f_m (kHz)	350	350	350	350	350
	Abscheiderate (nm/h)	150,6	233,3	190,4	199,4	181,8

Bei der Beschichtung der a-C-Dünnschicht wurden die mf-gepulsten Magnetron-Kathoden mit den Kathodenparametern aus dem vorherigen Beschichtungsprozess der Me_xC_y -Zwischenschicht betrieben. Die Kathoden wurden daher mit einer Kathodenleistung von $P_c = 2,0$ kW bei einer Frequenz von $f_m = 20$ kHz angeregt. Für die reaktive Zerstäubung der H-haltigen a-C:H-Dünnschicht wurde zusätzlich C_2H_2 mit einem Gasfluss von $q_{C_2H_2} = 15$ sccm in die Beschichtungskammer eingeleitet. Für die monolagigen a-C- und a-C:H-Deckschichten betrug die Beschichtungsdauer 25.200 s bzw. 14.200 s für eine Zielschichtdicke von etwa $t_f = 1$ μ m.

Für die Abscheidung der a-C:Si- und a-C:W-Schichtsysteme wurde die Magnetron-Kathode mit dem Si- bzw. W-Target dazugeschaltet. Die Kathodenleistung wurde auf $P_c = 300$ bzw.

100 W gesetzt, während die Parameter der Magnetron-Kathoden mit den Graphittargets unverändert blieben. Bei der Synthese der a-C:Ag-Dünnschicht erfolgte die Anregung der Magnetron-Kathoden mit den Ag-bestückten Graphittargets ebenfalls mit identischen Kathodenparametern wie für die reinen Graphittargets. Weiterhin wurden die gleichen Parameter für das Prozessgas, den Arbeitsdruck und die mf-Biasspannung gewählt. Um bei den monolagigen a-C:X-Funktionsschichten eine Zielschichtdicke von etwa $t_f = 1 \mu\text{m}$ zu erreichen, wurde die Beschichtungsdauer auf 19.000 s für a-C:Si, 17.200 s für a-C:W und 18.200 s für a-C:Ag angepasst.

Neben den a-C(:H)- und a-C-X-Deckschichten wurden auch die a-C/a-C:X-Multilagenschichten abgeschieden. In Abbildung 4-9 ist die Schichtstruktur der unterschiedlichen a-C-basierten Funktionsschichten schematisch dargestellt. Der multilagige Schichtaufbau wurde durch eine abwechselnde Beschichtung der a-C- und a-C:X-Schichtsysteme erzeugt. Der Multilagenaufbau begann mit der a-C-Einzellage und endete mit der a-C:X-Einzellage. Die a-C- und a-C:X-Einzellagen hatten gleiche Schichtdicken von $t_{f,a-C} = 100 \text{ nm}$ und $t_{f,a-C:X} = 100 \text{ nm}$. Die Beschichtungsdauer der a-C- und a-C:X-Einzellagen wurde angepasst. Die Doppelschichtdicke betrug somit $\Lambda = 200 \text{ nm}$ für die a-C/a-C:X-Doppellagen. Für die Doppelschichten wurde eine Periodizität von 5 gewählt, damit die multilagige Funktionsschicht eine Gesamtschichtdicke von $t_f = 1 \mu\text{m}$ aufweist. Die Multilagenschichtsysteme werden im Folgenden mit der Deklaration (a-C/a-C:X)₅ bezeichnet.

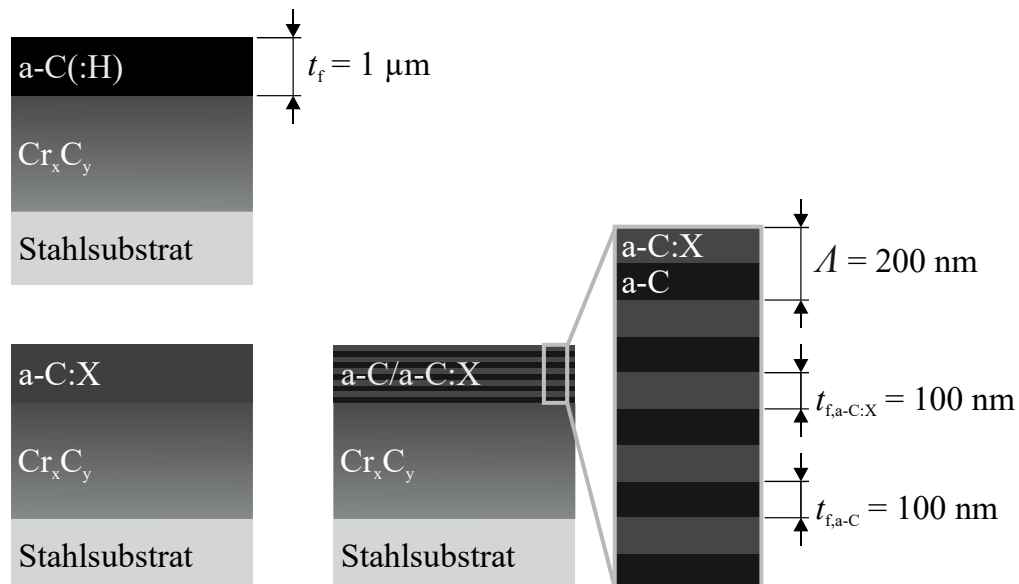


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung der monolagigen a-C(:H)- und a-C:X- sowie multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten mit einer Cr_xC_y -Zwischenschicht

5. Analyse des Substrat/Schichtsystems

Die abgeschiedenen Schichtsysteme wurden hinsichtlich ihrer strukturellen, mechanischen und tribologischen Eigenschaften untersucht. In diesem Zusammenhang wurden die Struktur und die mechanischen Kennwerte der Werkzeugstähle ebenfalls analysiert. Die verwendeten Analysemethoden sowie ihre Versuchsdurchführung werden in den nachfolgenden Abschnitten vorgestellt.

5.1 Analytik zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften

In den Untersuchungen der Struktureigenschaften wurden bei den Werkzeugstählen das Gefüge und die Phasenzusammensetzung und bei den Dünnschichten neben der chemischen Zusammensetzung auch der kristalline Phasenanteil sowie der Aufbau des a-C-Netzwerks analysiert. Weiterhin wurden die Topographie der polierten Stahlsubstrate und der Schichtstrukturen sowie die Schichtmorphologie auf den Werkzeugstählen betrachtet.

Lichtmikroskopie

In lichtmikroskopischen Untersuchungen wurde das Gefüge der Werkzeugstähle analysiert. Hierzu wurden die Stahlsubstrate senkrecht zur polierten Oberfläche getrennt und in Epoxidharz eingebettet. Anschließend erfolgte die metallographische Präparation der eingebetteten Stahlstücke mit den identischen Schleif- und Polierschritten wie bei der Substratpräparation (siehe Kapitel 4.1.1). Für die Ätzung des Gefüges wurde je nach Stahlwerkstoff 2%ige alkoholische Salpetersäure, auch bekannt als Nital, oder das Ätzmittel nach Bechet-Beaujard verwendet. Die Schlibfbilder wurden mit einem Auflichtmikroskop des Typs BX51M der Firma Olympus (Tokyo, Japan) erzeugt.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (kurz REM) diente zur Analyse der Topographie der Werkzeugstähle und der Dünnschichten sowie der Schichtmorphologie. Weiterhin dienten die REM-Untersuchungen zur Bewertung der adhäsiven Versagensarten und Identifikation der Verschleißmechanismen der Schichtsysteme. Hierzu wurde das Feldemission-Rasterelektronenmikroskop (kurz FE-REM) JSM 7001F der Firma JEOL Ltd. (Akishima, Japan) eingesetzt. Diese Modellausführung verfügt über Detektoren für Sekundärelektronen- (engl. *secondary*

electrons, kurz SE) und Rückstreuelektronen-Detektoren (engl. *backscattered electrons*, kurz BSE). Des Weiteren ist das FE-REM mit dem Silizium-Drift-Detektor INCA x-act der Firma Oxford Instruments (Abingdon, Vereinigtes Königreich) für energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive x-ray spectroscopy*, kurz EDX) ausgestattet. Die REM-Aufnahmen und EDX-Messungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von $U = 30$ kV und einem Probenstrom von $I = 14$ nA durchgeführt.

Die Untersuchungen der Schichtmorphologie erfolgten an Bruchflächen von beschichteten Stahlsubstraten, die in flüssigem Stickstoff (N_2) abgekühlt und anschließend kryogen gebrochen wurden. Die REM-Aufnahmen der Topographie wurden in Draufsicht auf die Oberfläche erzeugt. Die Schichthaftung, Substrat/Schichtfestigkeit unter zyklisch-mechanischer Belastung und das Verschleißverhalten wurden nach Durchführung der jeweiligen Testmethoden (siehe Kapitel 5.2 und Kapitel 5.3) in REM- und EDX-Analysen untersucht.

Elektronenstrahlmikrosondenanalyse

Für die quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der elementmodifizierten a-C:X-Dünnschichten wurde die Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (engl. *electron probe microanalysis*, kurz EPMA) verwendet. Durch Anregung der Schichtoberfläche mit einem Elektronenstrahl wird eine charakteristische Röntgenstrahlung emittiert, deren Intensität wellenlängendispersiv von fokussierenden Einkristall-Monochromatoren spektral isoliert und vom Detektor gemessen wird (siehe Abbildung 5-1). Die EPMA mit der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (engl. *wavelength-dispersive x-ray spectroscopy*, kurz WDX) erlaubt eine präzise Quantifizierung der chemischen Komposition für Elemente ab der Ordnungszahl 4 (Beryllium) mit einer Nachweisgrenze im Bereich von etwa 100 ppm bei optimalen Bedingungen. Die gemessene Intensität ist direkt proportional zum Gehalt des jeweiligen Elements in der Dünnschicht. Dabei wird die chemische Zusammensetzung des Schichtsystems durch den Vergleich mit Intensitäten von Standards mit bekannter Elementkonzentration berechnet. [PÉR19]

Die Messungen wurden an der Feldemissions-EPMA des Typs JXA-8530F der Firma JEOL Ltd. (Akishima, Japan) bei einer Beschleunigungsspannung von $U = 10$ kV und einem Probenstrom von $I = 15$ nA durchgeführt. Der Strahldurchmesser betrug $\varnothing = 10$ μ m. Für die Kalibrierung der Mikrosonde wurden Standards der Firma Astimex Standards Ltd. (Toronto, Kanada) gemessen. Um den Ar-Anteil in den a-C:X-Dünnschichten zu quantifizieren, wurde ein virtueller Standard auf Basis des Minerals Sanidin zur Kalibrierung des Ar-Signals verwendet. Für

jedes a-C:X-Schichtsystem wurden insgesamt 16 Messpunkte bei einer Messzeit von 10 s für die Signalintensität und 5 s für die Untergrundintensität aufgenommen. Abschließend erfolgte eine Matrixkorrektur der Messdaten nach dem ZAF-Verfahren.

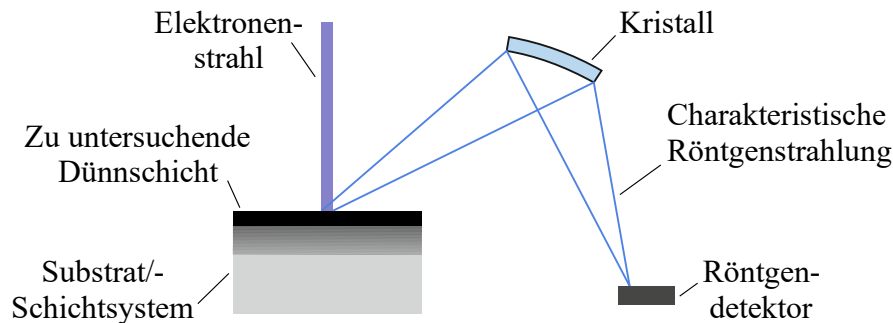


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Funktionsweise der EPMA

Glimmentladungsspektroskopie

Mit der optischen Glimmentladungsspektroskopie (engl. *glow discharge optical emission spectroscopy*, kurz GDOES) wurde zudem tiefenabhängig die chemische Zusammensetzung der Me_xC_y -Zwischenschichten sowie des $\text{Me}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtaufbaus ermittelt. Das Funktionsprinzip der GDOES beruht auf der spektralen Zerlegung des charakteristischen Wellenlängenspektrums der Elemente des zu untersuchenden Substrat/Schichtsystems. In einer Glimmentladung werden Atome aus dem Substrat/Schichtverbund durch den Beschuss mit Ar^+ -Ionen abgetragen. Die zerstäubten Atome befinden sich im energetisch angeregten Zustand und emittieren Licht. Jedes Element verzeichnet hierbei charakteristische Spektrallinien, sodass die Detektion der einzelnen Wellenlängen Rückschlüsse auf die vorhandenen Elemente zulässt. Hierzu wird das Licht durch ein holographisches Gitter gebeugt und nach seiner Wellenlänge aufgefächert. Die Intensität der detektierten Spektrallinie ist dabei proportional zur Elementkonzentration. Die zeitaufgelöste Messung ermöglicht die Erfassung von Konzentrationsänderungen entlang des Materialabtrags und somit eine tiefenabhängige Bestimmung der chemischen Komposition der Dünnschicht. Das Funktionsprinzip der GDOES ist in Abbildung 5-2 schematisch dargestellt. [NEL03, BAU17]

Da die Messbedingungen die Signalintensität entscheidend beeinflussen, ist eine Kalibrierung des Spektrometers für die jeweiligen Messmethoden erforderlich. Hierzu werden Standards mit bekannten chemischen Zusammensetzungen verwendet, deren Elemente ebenfalls in den zu untersuchenden Dünnschichten vorkommen. Die GDOES misst mit den Parametern der Messmethode die Kalibrierstandards ein, sodass anhand der erfassten Spektrallinien und Intensitäten

Kalibrierkurven für die jeweiligen Elemente generiert werden. Bei den Messungen der Substrat/Schichtsysteme werden anschließend die Kurvenfunktionen zur Quantifizierung der chemischen Komposition herangezogen. Ein Leitfaden zur Kalibrierung und Durchführung der Messungen ist in DIN ISO 14707:2022-08 für die GDOES-Methode aufgeführt [DIN22].

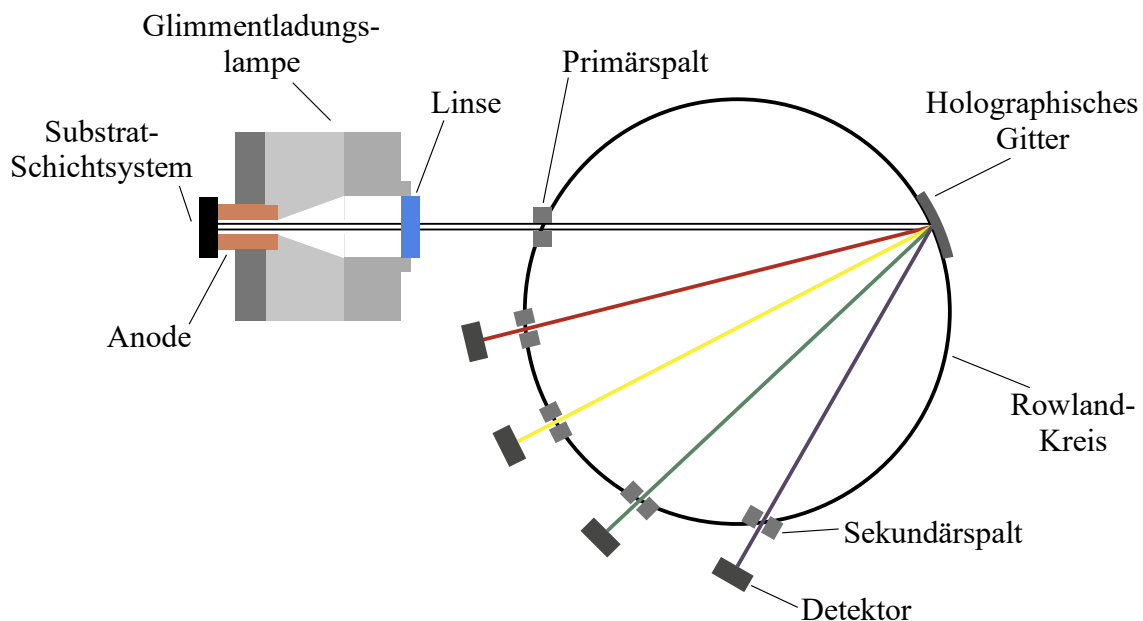


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung der Beugung der Spektrallinien bei der GDOES

Die GDOES-Messungen wurden mit dem Spektrometer GDA 750 HR der Firma Spectrums Analytik GmbH (Hof, Deutschland) durchgeführt. Das verwendete Gerätemodell verfügt über einen Spektrometereis, dem sogenannten Rowland-Kreis, mit einem Durchmesser von 750 mm und hochauflösenden CCD-Sensoren (engl. *charge-coupled device*, kurz CCD). Die GDOES-Messungen wurden mit einer Hochfrequenz-Glimmentladungsquelle und einer Hohl-Anode mit einem Durchmesser von 4 mm durchgeführt. Als Messparameter wurden eine Entladungsspannung von $U = 800$ V und ein Strom von $I = 20$ mA gewählt.

Röntgendiffraktometrie

Die kristallinen Phasen in den Werkzeugstählen sowie in den Me_xC_y -Zwischenschichten und elementmodifizierten a-C:X-Funktionsschichten wurden mittels Röntgendiffraktometrie (engl. *x-ray diffraction*, kurz XRD) ermittelt. Diese Methode nutzt die Beugung der Röntgenstrahlung an einer Netzebenenschar des Kristalls mit periodischer Fernordnung zur Bestimmung des zu-

gehörigen Netzebenenabstands d_{hkl} mit den Millerschen Indices (hkl). Die gebeugten Röntgenstrahlungen erfahren eine konstruktive Interferenz bei Erfüllung der Reflexbedingung nach der Bragg'schen Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (5-1)$$

Die konstruktive Überlagerung tritt ein, wenn der Gangunterschied $2d_{hkl} \cdot \sin \theta$ zwischen den gebeugten Röntgenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Beugungsordnung n der Wellenlänge λ entspricht [BRA13]. Jede Netzebene mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} erzeugt somit ein Intensitätsmaximum bei einem definierten Beugungswinkel θ .

Die XRD-Messungen wurden mit dem Röntgendiffraktometer D8 Advance der Firma Bruker AXS GmbH (Karlsruhe, Deutschland) in der Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Bei dieser Anordnung bewegen sich die Röhre und der Detektor auf der Peripherie des Goniometerkreises, sodass sich der Winkel zwischen Röhrenfokus und der Probe um $\delta\theta$ und der Winkel zwischen Röhrenfokus und Detektorspalt um $2\delta\theta$ ändert [BRE24]. Die Röntgenstrahlung wurde durch eine Röntgenröhre mit einer Cu-Anode bei einer Hochspannung von $U = 40$ kV und einem Emissionsstrom von $I = 40$ mA erzeugt. Die emittierte Cu-Röntgenstrahlung verzeichnet ein kontinuierliches Spektrum (Bremsstrahlung) und charakteristische Linienspektren aus zwei K_α -Spektrallinien und einer K_β -Spektrallinie. Nach der Austrittsblende wurde der Röntgenstrahl unter Verwendung einer fokussierenden Polykapillarlinse auf einem Strahldurchmesser von $\varnothing = 2$ mm parallel gebündelt, um die Substrat/Schichtstruktur gleichmäßig zu bestrahlen. Zur Detektion der gebeugten Strahlung wurde der streifenförmige Halbleiterdetektor LynxEye der Firma Bruker AXS GmbH (Karlsruhe, Deutschland) eingesetzt. Der Halbleiterdetektor verfügt über insgesamt 192 Si-Streifen, die zeitgleich einen breiteren Winkelbereich $2\theta \approx 3^\circ$ erfassen und somit kürzere Messzeiten bei hohen Intensitäten ermöglichen. Die gebeugte Röntgenstrahlung wurde vor dem Detektor mit einer Ni-Folie zur Absorbierung der K_β -Strahlung teilweise monochromatisiert, sodass lediglich eine gemittelte Wellenlänge $\lambda_{K\alpha} = 1,5418$ Å für die K_α -Strahlung, die sich aus dem Intensitätsverhältnis von $K_{\alpha 1}$ mit $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5405$ Å und $K_{\alpha 2}$ mit $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5443$ Å ergibt, verwendet wurde [MAS15]. Die Diffraktogramme wurden über einen Winkelbereich 2θ von 30° bis 90° mit einer Schrittweite von $\Delta 2\theta = 0,034^\circ$ und einer Belichtungszeit pro Schritt von $\Delta t = 1$ s gemessen. Mit der Software DIFFRAC.EVA der Firma Bruker AXS GmbH (Karlsruhe, Deutschland) wurde der Untergrund der Messung entfernt und der Anteil der $K_{\alpha 2}$ -Strahlung unter Verwendung der Rachinger-

Korrektur abgezogen. Die ermittelten Beugungswinkel bzw. Netzebenenabstände d_{hkl} der kristallinen Phasen wurden abschließend mit den Daten der Fachliteratur abgeglichen.

Die Halbwertsbreite der Beugungsreflexe hängt maßgeblich von der durchschnittlichen Größe der Kristallite ab. Die Scherrer-Gleichung erlaubt eine Abschätzung der Kristallitgröße L in Abhängigkeit der Verbreiterung [SCH12]:

$$L = \frac{K\lambda}{FWHM(\theta_0) \cdot \cos(\theta_0)} \quad (5-2)$$

$FWHM(\theta_0)$ ist die Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*, kurz FWHM) im Bogenmaß des betrachteten Beugungsreflexes θ_0 . Der Scherrer-Formfaktor K wird von der Form des Kristallits und den hkl -Indizes bestimmt [LAN78]. Für sphärische Kristallite wird ein Formfaktor von $K = 0,9$ angenommen.

Raman-Spektroskopie

Mit der Raman-Spektroskopie wurde der Netzwerkaufbau der a-C-basierten Dünnschichten analysiert. Die Grundlage der Methode basiert auf dem sogenannten Raman-Effekt, bei dem Photonen (Licht) an der Materie inelastisch mit Energieübertrag gestreut werden. Ein Großteil des Lichts wird jedoch ohne Änderung der Photonenenergie elastisch gestreut (Rayleigh-Streuung). Bei der Wechselwirkung von Licht mit der Materie kann Photonenenergie an die Materie abgegeben (Stokes-Streuung) oder von der Materie aufgenommen werden (Anti-Stokes-Streuung). Durch die inelastische Streuung verändert sich das Energieniveau und folglich auch die Frequenz f bzw. die Wellenlänge λ des Lichts. Die Energiedifferenz zwischen einfallendem und gestreutem Licht wird als Raman-Verschiebung bezeichnet. Die Verschiebung des Streulichts wird unter anderem von der Art der Bindung in der Materie bestimmt. Zudem ist die Intensität des Raman-Signals proportional zur Dichte der Bindungen. [PEL10, BAU17]

Daher eignet sich die Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung des Strukturaufbaus der a-C-basierten Schichtsysteme, da die σ - und π -Bindungen durch die Bestrahlung mit Licht schwingen und die resultierende Raman-Streuung somit Rückschlüsse über den Bindungszustand der sp^2 - und sp^3 -Hybridorbitale erlaubt [MER17]. Im sichtbaren Spektralbereich führt die Anregungsenergie zu einer resonanten Erhöhung des Raman-Streuerquerschnitts der sp^2 -Hybridorbitale. Infolgedessen verzeichnet das Raman-Spektrum die zwei charakteristischen D- und G-Linien, die auf Schwingungen der sp^2 -koordinierten Bindungen zurückzuführen sind [FER00]. Die D-Mode (engl. *disordered*) wird durch Atmungsschwingungen der sp^2 -hybridisierten C-

Atome in Ringformen erzeugt, während die G-Mode (engl. *graphite*) von Streckerschwingungen von sp^2 -koordinierten C-Paaren in ring- und kettenförmigen Anordnungen verursacht wird [SCH96, FER00]. Eine Anregung im ultravioletten Bereich führt zu Vibrationen der sp^3 -gebundenen C-Atome, die im Raman-Spektrum als T-Linie auftreten [FER01]. Die strukturellen Merkmale des amorphen Netzwerks, wie etwa sp^2 -Clustering, Bindungsunordnung oder sp^3/sp^2 -Verhältnis, wirken sich maßgeblich auf die Position und Form der D- und G-Linien sowie auf deren Intensitätsverhältnis aus [FER00].

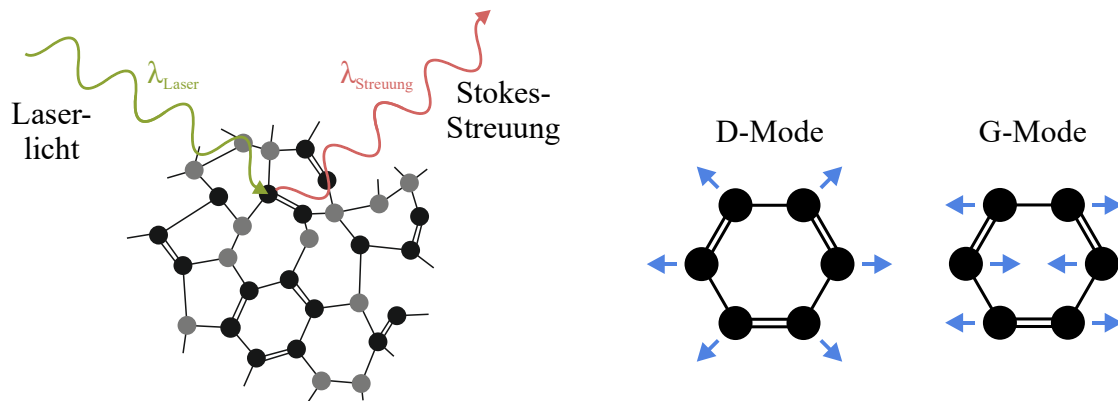


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung der Stokes-Streuung an Molekülen des a-C-Netzwerks sowie der D- und G-Mode für schwingende C-Atome

Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten in der Experimentellen Physik 2a (Arbeitsgruppe Dr. Jörg Debus) der Technischen Universität Dortmund. Das Raman-Spektrometer MonoVista CRS+ der Firma Spectroscopy and Imaging GmbH (Warstein, Deutschland) wurde für die Messungen verwendet. Als Anregungsquelle diente ein Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$, einer maximalen Leistung von $P_{\text{max}} = 1,5 \text{ mW}$ und einem Laserspot von $\varnothing = 2 \text{ }\mu\text{m}$. Das Laserstreulicht wurde von einem Mikroskop mit einem Objektiv mit 50x-facher Vergrößerung aufgenommen und durch den Strahlteiler RazorEdge (Semrock Inc., West Henrietta, Vereinigte Staaten von Amerika) gefiltert. Die Raman-Signale wurden anschließend vom Spektrometer SpectraPro 2500i (Teledyne Princeton Instruments, Trenton, Vereinigte Staaten von Amerika) dispergiert und von der N_2 -gekühlten CCD-Kamera PyLoN 2KB (Teledyne Princeton Instruments, Trenton, Vereinigte Staaten von Amerika) aufgenommen. Bei der verwendeten Anregungswellenlänge λ und einem abgeschätzten Extinktionskoeffizient $\kappa = 0,85$ für a-C beträgt die Eindringtiefe des Laserlichts etwa $t \approx 50 \text{ nm}$ [ARA77]. Daher stammen die Raman-Spektren der multilagigen a-C/a-C:X-Schichtsysteme ausschließlich von den obersten

a-C:X-Einzellagen. Die Raman-Signale der D- und G-Linien wurden mit Gauß-Funktionen angepasst, die eine vereinfachte Modellierung bedingen als die traditionellen Anpassungskurven basierend auf Breit-Wigner-Fano- und Lorentz-Funktionen.

Weichröntgenemissionsspektroskopie

Darüber hinaus wurde die Weichröntgenemissionsspektroskopie (engl. *soft x-ray emission spectroscopy*, kurz SXES) für die Untersuchung der Struktureigenschaften der a-C-basierten Dünnschichten angewandt. Die SXES-Methode bestimmt die Elektronenzustände der Bindungen und ermöglicht somit die Identifizierung ihrer Strukturen [TER21]. Die zu untersuchende Dünnschicht wird üblicherweise mit Elektronen oder Röntgenphotonen bestrahlt, sodass ein Elektron aus dem Rumpfniveau herausgelöst wird. Beim Übergang von Elektronen aus höherenergetisch besetzten Zuständen in das unbesetzte Rumpfniveauloch wird die entsprechende Energiedifferenz durch Emission eines Photons abgegeben. Die Relaxationsstrahlung beschreibt folglich die energetische Verteilung der Elektronenzustände [HÜB00]. Die Energie $h\nu$ des Photons ergibt sich aus der Differenz der Energie des höheren Elektronenzustands E_n und des Rumpfniveaus E_0 :

$$h\nu = E_n - E_0 \quad (5-3)$$

Die Messungen wurden mit einem kommerziellen SXES-System SS-94000SXES der Firma JEOL Ltd. (Akishima, Japan) mit einem Gitter JS200N durchgeführt. Das Spektrometer war auf einem FE-REM des Typs JSM-IT800 SHL (ebenfalls JEOL Ltd.) montiert. Die SXES-Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von 0,3 eV bei einer Beschleunigungsspannung von $U = 5$ kV und einem Probenstrom von $I = 50$ nA gemessen. Da das eingesetzte SXES-System einen Energiebereich von 70 bis 210 eV aufweist, wurde die zweite Ordnung der K-Emissionsbande von C aufgezeichnet. Die Volumentiefe beträgt gemäß der Studie von Ishii *et al.* für a-C etwa $t \approx 0,6$ μm [ISH18]. Die SXES-Spektren der alternierenden a-C/a-C:X-Schichtsysteme sind somit eine integrale Betrachtung über mehrere a-C- bzw. a-C:X-Lagen.

Konfokalmikroskopie

Die Oberflächentopographie wurde mit den konfokalen Weißlichtmikroskopen μs urf (Nano-Focus AG, Oberhausen, Deutschland) und TOOLinspect (Confovis GmbH, Jena, Deutschland) am Institut für Spanende Fertigung (Prof. Dr.-Ing. Prof. h.c. Biermann) der Technischen Universität Dortmund bestimmt. Die Konfokalmikroskopie beruht auf einer intensitätssuchenden

Fokussuche, bei der die Intensität des reflektierten Weißlichtstrahls Informationen über die Höhenposition liefert. Durch die vertikale Verschiebung der Optik oder des Messobjekts wird die Oberfläche schichtweise abgetastet.

Für die Rauheitsmessungen wurde ein Objektiv mit 50x-Vergrößerung verwendet. Die Oberflächenparameter wurden gemäß DIN EN ISO 4287:2010-07 [DIN10] und DIN EN ISO 4287:1998-04 [DIN98] ermittelt. Hierbei wurden der arithmetische Mittenrauwert R_a und der quadratische Mittenrauwert R_q als Rauheitskennwerte herangezogen. Weiterhin diente die Konfokalmikroskopie zur Quantifizierung des Verschleißabtrags der Dünnschichten nach den Tribometer-Versuchen (siehe Kapitel 5.3). Die generierten 3D-Messungen wurden mit der Software MountainsMap 8 der Firma Digital Surf SARL (Besançon, Frankreich) ausgewertet.

5.2 Analytik zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften

Neben den Substrat- und Schichteigenspannungen wurden die Härte und der E-Modul der abgetasteten Dünnschichten bestimmt. Des Weiteren wurde die Haftfestigkeit mit der Rockwell-Eindringprüfung und dem Ritztest analysiert. Beide Schichthaftungsprüfungen stellen etablierte Charakterisierungsmethoden zur Untersuchung der Schichthaftung von funktionalen PVD-Dünnschichten dar. Zudem wurde die Festigkeit des Substrat/Schichtverbunds unter einer zyklisch-mechanischen Belastung untersucht.

Eigenspannungsanalyse mit der Röntgendiffraktometrie

Mit der Röntgendiffraktometrie wurden die oberflächennahen Eigenspannungen der polierten Werkzeugstähle ermittelt. Bei der röntgenographischen Spannungsanalyse wird die elastische Dehnung ε der Netzebenen der Kristallite gemäß der Bragg'schen Gleichung bestimmt. Die zugehörigen Spannungen σ_r werden anschließend unter Anwendung des Hooke'schen Gesetzes berechnet. Die Anwendung der Röntgendiffraktometrie zur Bestimmung der Eigenspannungen ist daher auf kristalline Phasen begrenzt. [NOY87]

Neben der Phasenanalyse wurde der Röntgendiffraktometer D8 Advance der Firma Bruker AXS GmbH (Karlsruhe, Deutschland) ebenfalls für die röntgenographischen Eigenspannungsmessungen mit dem $\sin^2\psi$ -Verfahren eingesetzt. Bei der $\sin^2\psi$ -Methode wird die zu untersuchende Probe im Strahlengang in äquidistanten Verkippwinkeln ψ unter festgelegtem Azimutwinkel φ gekippt. Dadurch lassen sich die richtungsabhängigen Spannungen σ_r aus der Steigung der linearen Regression des Netzebenenabstands d_{hkl} über $\sin^2\psi$ bestimmen [NOY87]. Für die

Eigenspannungsmessungen wurde die Cu-K α -Strahlung bei gleichen Anregungsparametern von $U = 40$ kV und $I = 40$ mA erzeugt und der identische Messaufbau wie bei der Phasenanalyse verwendet (siehe vorheriges Kapitel 5.1).

Die Spannungsanalyse der Werkzeugstähle erfolgte am Bragg-Reflex der Ebene (211) des α -Fe. Die maximale Eindringtiefe der Cu-K α -Strahlung beträgt bei dieser Winkelposition etwa $2,4 \mu\text{m}$ für α -Fe [EIG96]. Hierzu wurden Interferenzlinien im Winkelbereich 2θ zwischen $81,2^\circ$ und $83,5^\circ$ mit einer Schrittweite von $\Delta 2\theta = 0,035^\circ$ und einer Belichtungszeit von $\Delta t = 2$ s pro Schritt gemessen. Dabei wurden Verkippwinkel ψ im Bereich von -49° bis 49° mit einer äquidistanten Schrittweite von $\Delta \sin^2\psi = 7^\circ$ bei Azimutwinkeln φ von 0° und 180° gewählt. Für die Berechnung der Spannungen σ_r wurde ein E-Modul von $E\{211\} = 220264$ MPa und eine Poissonzahl von $\nu\{220\} = 0,28$ für das α -Fe gemäß der Datenbank der Analysesoftware DIFFRAC plus LEPTOS 7.03 (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland) angenommen.

Eigenspannungsanalyse mit der Stoney-Gleichung

Die Schichteigenspannungen wurden aufgrund des amorphen Charakters nicht mit der Röntgendiffraktometrie, sondern anhand der Krümmung der beschichteten Si-Wafer unter Verwendung der Stoney-Gleichung ermittelt. Dieser Ansatz stellt eine einfache Methode zur Bestimmung des Eigenspannungszustands von Dünnschichten dar. Zur Erfüllung der Stoney-Gleichung muss die Substratdicke t_s um ein vielfaches größer als die Schichtdicke t_f sein [STO09]. Für (100)-orientierte Si-Wafer als Substratwerkstoff werden die Schichteigenspannungen σ_r mit der folgenden Stoney-Gleichung ermittelt [JAN09]:

$$\sigma_r = \left(c_{11} + c_{12} - \frac{2c_{12}c_{12}}{c_{11}} \right) \frac{t_s^2}{6Rt_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (5-4)$$

Der Si-Wafer des n-Typs besitzt die elastischen Steifigkeiten $c_{11} = 165,6$ GPa und $c_{12} = 63,9$ GPa [HAL67]. Der Krümmungsradius R_0 wird vor der Beschichtung und R nach der Beschichtung bestimmt. Die Vermessung der Krümmungsradien erfolgte mit dem Konturmessgerät MarSurf XC 20 der Firma Mahr GmbH (Oberhausen, Deutschland) am Institut für Spanende Fertigung (Prof. Dr.-Ing. Prof. h.c. Biermann) der Technischen Universität Dortmund. Die Tastspitze tastete die Si-Wafer bei einer Messkraft von $0,01$ N und einer Antastgeschwindigkeit von $0,2$ mm/s ab.

Nanoindentierung

Die Härte H und der E-Modul E der unbeschichteten Werkzeugstähle und abgeschiedenen Schichtsysteme wurden durch die instrumentierte Eindringprüfung gemäß der allgemeinen DIN EN ISO 14577-1:2015-11 [DIN15a] und der spezifisch auf Dünnschichten bezogenen DIN EN ISO 14577-4:2017-04 [DIN17] bestimmt. Bei der Nanoindentierung wird ein Eindringkörper mit definierter Geometrie kontinuierlich in die Schichtoberfläche eingedrückt. Die mechanischen Kennwerte werden dabei aus dem gemessenen Verlauf der Prüfkraft und Eindringtiefe während der Belastungs- und Entlastungszyklen ermittelt. Der Eindringmodul E_{IT} ergibt sich aus dem elastischen Anteil der Verformung der Schichtoberfläche und ist vergleichbar zum E-Modul E .

Für die Messungen wurde der Nanoindenter G200 der Firma Agilent Technologies (Santa Clara, Vereinigte Staaten von Amerika) mit einer Berkovich-Diamantspitze (dreiseitige Pyramidenform) verwendet. Die Nanoindentierung erfolgte mit der Methode der kontinuierlichen Steifigkeitsmessung (engl. *continuous stiffness mode*, kurz CSM). Bei der CSM-Methode wird die Prüfkraft von einer kleinen sinusförmigen Amplitude überlagert, damit die Kontaktsteifigkeit zwischen Indenterspitze und Schichtoberfläche gemessen werden kann [OLI92]. Dies ermöglicht die tiefenabhängige Bestimmung der mechanischen Kennwerte. Die Härte H wird aus dem Härtemaximum des gemessenen Eindringtiefenbereichs ermittelt, während der E-Modul E entsprechend der Eindringtiefe des Härtemaximums entnommen wird. Die betrachtete Eindringtiefe darf gemäß der Bückle-Regel nicht mehr als ein Zehntel der Schichtdicke betragen, um den Einfluss des Materialverhaltens des Substrats auf die Messung zu minimieren [BÜC59]. Daher wurde für die Me_xC_y -Zwischenschicht mit einer Schichtdicke von $t_f \approx 2 \mu\text{m}$ eine maximal zulässige Eindringtiefe von etwa 200 nm betrachtet, während bei den monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Deckschichten mit $t_f \approx 1 \mu\text{m}$ die mechanischen Kennwerte bis maximal 100 nm bewertet wurden. Der E-Modul E wurde nach der Methode von Oliver und Pharr berechnet [OLI92]. Bei der Kalkulation des E-Moduls der Me_xC_y -Zwischenschichten wurden Poissonzahlen von $\nu = 0,16$ für Si_xC_y [JIA17], $\nu = 0,25$ für Ti_xC_y [JIA17], $\nu = 0,25$ für Cr_xC_y [LI11a], $\nu = 0,23$ für Zr_xC_y [JIA17], $\nu = 0,30$ für Mo_xC_y [LIU13] und $\nu = 0,20$ für W_xC_y [YAN10] angenommen. Diese elastischen Kennwerte stammen aus dem Elastizitätsverhalten von Monokarbidern und stellen somit eine vereinfachte Annahme der Querkontraktionszahl der chemisch gradierten Me_xC_y -Zwischenschichten dar. Für die monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten wurde eine Poissonzahl von

$\nu = 0,18$ gemäß der Studie von Bec *et al.* gewählt [BEC06]. Bei den unbeschichteten Werkzeugstählen wurde eine Poissonzahl von $\nu = 0,29$ für die Berechnungen herangezogen [SHU07]. Für jedes Stahlsubstrat und Schichtsystem auf den unterschiedlichen Substratwerkstoffen wurden arithmetische Mittelwerte der Härte H und des E-Moduls E aus insgesamt 49 Nanoindenter-Messungen in einer 7×7 -Matrix bestimmt.

Rockwell-Eindringprüfung

Die Haftung der Schichtsysteme auf den Werkzeugstählen wurde mittels Rockwell-Eindringprüfung nach DIN 4856:2018–02 analysiert [DIN18b]. Diese Methode ist an der Härteprüfung nach Rockwell angelehnt und verwendet einen kegelförmigen Prüfkörper aus Diamant mit einem Spitzenwinkel von 120° zur Erzeugung eines Eindrucks auf dem beschichteten Substrat. Durch die plastische Verformung des Substrat/Schichtverbunds entstehen Rissnetzwerke und Schichtausbrüche, die zur Beurteilung der Schichthaftung dienen. Die aufzubringende Kraft wird in Abhängigkeit der Substrathärte gewählt. Bei Werkzeugstählen mit einer Härte ≥ 54 HRC wird nach der Rockwell-Skala C geprüft, während bei Härten < 54 HRC die Rockwell-Skala A verwendet wird.

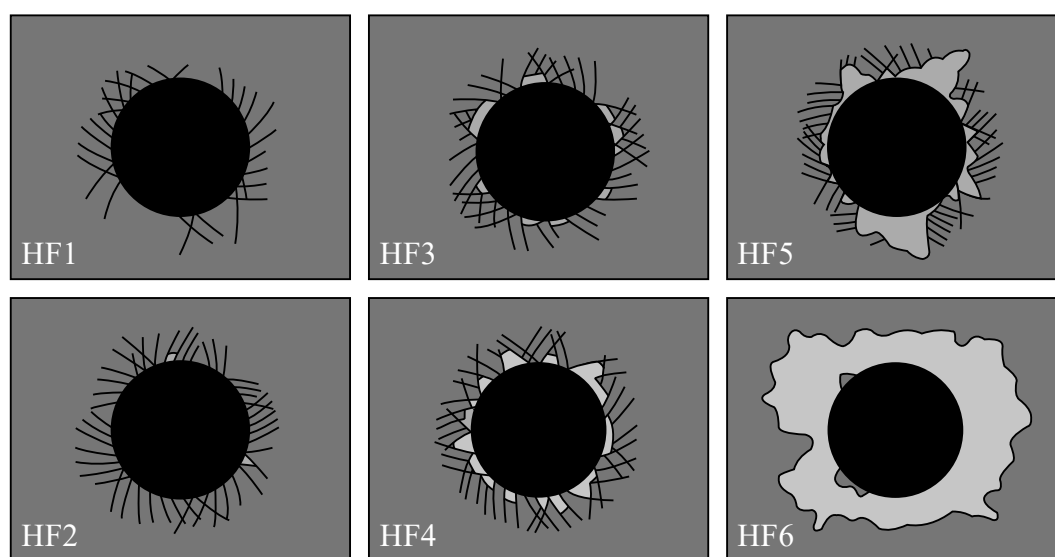


Abbildung 5-4: Haftfestigkeitsklassen gemäß der Rockwell-Eindringprüfung nach DIN 4856:2018–02 (in Anlehnung an die zurückgezogene VDI-Richtlinie 3198 [VDI92])

Die Rockwell-Eindringprüfung wurde mit dem Universal-Härteprüfer Dia-Testor 2Rc der Firma Wolpert-Werke GmbH (Ludwigshafen, Deutschland) nach DIN EN ISO 6508-2:2015-05 durchgeführt [DIN15b]. Die Eindrücke auf dem beschichteten Kaltarbeitsstahl 1.2080 und

dem Warmarbeitsstahl 1.2343 wurden mit einer Prüfkraft von 588,6 N (Rockwell-Skala A) erzeugt, während eine höhere Kraft von 1471,5 N (Rockwell-Skala C) für die härteren Werkzeugstähle angewandt wurde. Es wurden insgesamt drei Rockwell-Eindrücke auf jedem Substrat/Schichtsystem erzeugt und in REM-Untersuchungen anhand der Haftfestigkeitsklassen bewertet. Abbildung 5-4 gibt eine schematische Darstellung der Versagensarten und den zugehörigen Haftfestigkeitsklassen. Die Schichthaftung wird in insgesamt sechs Klassen kategorisiert, wonach HF1 eine sehr gute Haftung ohne Schichtabplatzung und HF6 eine sehr schlechte Haftung mit großflächigen Delaminationen bedeuten. Diese Haftungsbewertung stellt eine Überlastprüfung dar und ist somit ein Indikator für die Zuverlässigkeit der Haftung in der Anwendung. Für industrielle Anwendungen empfiehlt die Norm die Haftfestigkeit HF1 bis HF4. [DIN18b]

Ritztest

Zudem wurde die Schichthaftung mit dem Ritztest nach DIN EN ISO 20502:2016-11 untersucht [DIN16]. Bei dieser Prüfung wird auf einer Rockwell-C-Diamantspitze senkrecht zur prüfenden Dünnschicht eine Normalkraft aufgebracht und durch das Verfahren der Probenhalterung entlang der Schichtoberfläche gezogen. Die Normalkraft kann hierbei kontinuierlich erhöht oder konstant gehalten werden. Der Ritztest begünstigt Adhäsions- und/oder Kohäsionsversagen der Dünnschicht entlang der Ritzspur, deren Form und die dabei einwirkende Normalkraft in mikroskopischen Untersuchungen bestimmt werden. Die beim Ritztest erzeugten Versagensarten sind auf elastisch-plastische Spannungen des Substrat/Schichtsystems, Reibungsspannungen zwischen Diamantspitze und Dünnschicht sowie Schichteigenspannungen zurückzuführen.

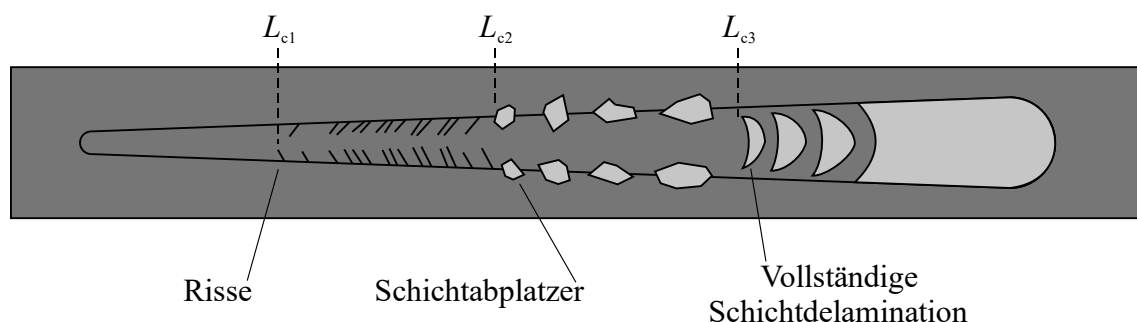


Abbildung 5-5: Schematische Darstellung der Ritzspur mit den charakteristischen Versagensarten bei den zugehörigen kritischen Normalkräften

In der Regel entstehen entlang der Ritzspur eine Vielzahl an aufeinanderfolgenden Versagensformen. Zu Beginn tritt bei geringer Kraft eine Rissbildung durch die gesamte Schichtdicke ein, sodass diese Schädigungsart mit der kritischen Normalkraft L_{c1} gekennzeichnet wird. Bei einer höheren Kraft platzt die Schicht vorwiegend an den Rändern der Ritzspur ab. Der Beginn der Schichtausbrüche wird folglich der kritischen Normalkraft L_{c2} zugeordnet. Eine weitere Erhöhung der Kraft löst letztlich die Dünnschicht in der Mitte der Ritzspur vom Substratmaterial ab. Der Eintritt der Schichtablösung vom Substrat wird der kritischen Normalkraft L_{c3} zugewiesen. Die unterschiedlichen Versagensarten mit den zugehörigen kritischen Normalkräften L_{c1} , L_{c2} und L_{c3} sind schematisch in Abbildung 5-5 dargestellt. Weiterhin führt die Norm DIN EN ISO 20502-2016 einen umfassenden Atlas der unterschiedlich auftretenden adhäsiven und kohäsiven Versagensarten auf [DIN16].

Der Ritztest wurde mit dem Revetest der Firma Anton Paar TriTec SA (ehemals CSM Instruments SA, Corcelles-Cormondrèche, Schweiz) durchgeführt. Für die Erzeugung der Ritzspuren wurde eine Rockwell-C-Diamantspitze mit einem Spitzenradius von 200 μm verwendet. Die aufgebrachte Kraft wurde linear von 0 auf 100 N über eine Ritzlänge von 10 mm gesteigert. Die Relativgeschwindigkeit v beim Verfahren der Schichtoberfläche betrug 10 mm/min. Es wurden insgesamt drei Ritzspuren für jedes Substrat/Schichtsystem erzeugt. Im Anschluss wurden die Ritzspuren in REM- und EDX-Untersuchungen hinsichtlich der Versagensarten und kritischen Normalkräfte analysiert. Die REM-Übersichtsaufnahmen der Ritzspuren wurden durch Überlagerung einzelner Aufnahmen im SE- sowie BSE-Modus erstellt. Dabei wurden die BSE-Bilder mit einer Transparenz von 40 % über die SE-Bilder gelegt, damit der Materialkontrast mit der Kontur der Ritzspur kombiniert werden kann.

Da das Substrat/Schichtsystem beim Ritztest eine andere Beanspruchungsart als bei der Rockwell-Eindringprüfung erfährt, können beide Methoden zu unterschiedlichen Ergebnissen führen [HOL00]. Bei beiden Testverfahren ist die aufgebrachte Belastung zwar um einiges höher als in der Anwendung unter realen Einsatzbedingungen, jedoch stellen die Rockwell-Eindringprüfung und der Ritztest etablierte Prüfmethode zur Untersuchung der Haftung von a-C-basierten Dünnschichten auf Werkzeugstählen dar.

Zyklischer Kugeldruckversuch

Mit dem zyklischen Kugeldruckversuch, auch bekannt als Impact-Test, wurde das Verhalten der unbeschichteten Werkzeugstähle sowie des Substrat/Schichtsystems unter einer periodischen Belastung analysiert. Bei dieser Methode wird durch eine Prüfkugel eine dynamische

Last auf die beschichteten Stahlsubstrate aufgebracht. Die Druckbeanspruchung erzeugt eine plastische Verformung des Substrat/Schichtverbunds. Nach Erreichen der vorgegebenen Lastspielzahl werden die Schichtschädigung mikroskopisch bewertet. [KNO92]

Die zyklischen Kugeldruckversuche wurden auf der elektrodynamischen Prüfmaschine ElectroPuls E10000 der Firma Instron GmbH (Darmstadt, Deutschland) mit einer eigens entwickelten Prüfvorrichtung durchgeführt. Als Prüfkörper wurden Kugeln aus WC-Co-Hartmetall mit einem Durchmesser von $\varnothing = 6$ mm und einer Härte von $H = (22,4 \pm 1,1)$ GPa verwendet. Die Substrat/Schichtsysteme wurden von den WC-Co-Kugeln bei einer Prüflast von $F = 4$ kN, einer Frequenz von $f = 50$ Hz und einer Lastspielzahl von 10^6 zyklisch-mechanisch beansprucht. Zu Beginn der Versuche betrug die Hertzsche Pressung etwa $p_H = 14,1$ GPa vor der plastischen Deformation der beiden Körper.

5.3 Analytik zur Untersuchung der tribologischen Eigenschaften

Das Reib- und Verschleißverhalten der monolagigen a-C:X- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten wurde in Tribometer-Analysen untersucht. Dabei wurden die Reib- und Verschleißkoeffizienten sowie die Verschleißmechanismen der unterschiedlichen Schichtsysteme ermittelt.

Tribometer-Untersuchungen

Die Analyse der tribologischen Eigenschaften erfolgte mit dem Tribometer THT der Firma Anton Paar TriTec SA (ehemals CSM Instruments SA, Corcelles-Cormondèche, Schweiz) in der Kugel-Scheibe-Konfiguration. Bei dieser Anordnung drückt eine Kugel als stationärer Reibpartner mit einer definierten Normalkraft F_N gegen die Planfläche der beschichteten Rundprobe, die sich als Scheibe in Rotationsbewegung befindet [GFT02]. Zu Versuchsbeginn ist ein punktförmiger Kontakt gegeben, der sich mit zunehmendem abrasiven Verschleiß zu einer Fläche ausweitet. Als Kugelwerkstoff wurde der Wälzlagerstahl 100Cr6 (Werkstoff-Nr. 1.3505) nach DIN EN ISO 683-17:2015-02 [DIN15c] mit einem Durchmesser von $\varnothing = 6$ mm und einer Härte von $H = (11,5 \pm 0,3)$ GPa verwendet. Die gewählten Prüfparameter für die Tribometer-Versuche sind in Tabelle 5-1 aufgeführt. Die gewählte Normalkraft ergab eine initiale Hertzsche Pressung von $p_H = 11,2$ GPa im Kontaktpunkt zwischen der 100Cr6-Kugel und dem beschichteten Werkzeugstahl.

Tabelle 5-1: Übersicht der Prüfparameter für die Tribometer-Versuche

Parameter	Werte
Kugelwerkstoff	100Cr6
Härte (GPa)	11,5 ± 0,3
Normalkraft F_N (N)	5
Hertzsche Pressung von p_H (GPa)	11,2
Gleitgeschwindigkeit v (cm/s)	40
Umdrehungen	5000
Temperatur (°C)	20

Die Reibkraft F_R wurde über zwei Kraftaufnehmer erfasst und über die Zeit t bzw. der Anzahl an Umdrehungen gemessen. Der resultierende Reibkoeffizient μ wird nach dem Coulombschen Reibgesetz aus dem Quotienten der Reibkraft F_R und der Normalkraft F_N berechnet:

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (5-5)$$

Bestimmung der Verschleißraten und Identifikation der Verschleißmechanismen

Nach den Tribometer-Messungen wurde das Verschleißverhalten der Schichtsysteme analysiert, indem die Verschleißkoeffizienten bestimmt und die Verschleißmechanismen identifiziert wurden. Das erzeugte Verschleißvolumen W_V wurde mittels Konfokalmikroskopie gemessen. Hierzu wurden insgesamt vier Messpunkte je Verschleißspur erfasst, um arithmetische Mittelwerte der Verschleißflächen zu ermitteln und anschließend das Verschleißvolumen W_V durch Multiplikation mit dem Umfang der Verschleißspur zu berechnen. Der Verschleißkoeffizient k_V ergibt sich abschließend aus der Normierung des Verschleißvolumens W_V mit der Normalkraft F_N und dem Gleitweg s :

$$k_V = \frac{W_V}{F_N \cdot s} \quad (5-6)$$

Des Weiteren wurden die Verschleißspuren auf den Substrat/Schichtsystemen in REM-Untersuchungen analysiert, um die eingetretenen Verschleißmechanismen zu identifizieren. Hierzu wurden REM-Aufnahmen im SE- und BSE-Modus erzeugt (siehe Kapitel 5.1).

Das Verschleißvolumen $W_{V,Kugel}$ der verschlissenen 100Cr6-Kugeln wurde durch lichtmikroskopische Untersuchungen bestimmt. Hierzu wurden Aufnahmen der entstandenen Kugelkontaktfläche erstellt, um den zugehörigen Durchmesser $d_{V,Kugel}$ auszumessen und darauf folgend die Höhe $h_{V,Kugel}$ des abgetragenen Kugelsegments anhand des Kugelradius r_{Kugel} mit der geometrischen Formel zu berechnen:

$$h_{V,Kugel} = r_{Kugel} - \sqrt{r_{Kugel}^2 - \frac{d_{V,Kugel}^2}{4}} \quad (5-7)$$

Das Volumen des Kugelsegments entspricht dem Verschleißvolumen $W_{V,Kugel}$ der Kugel und lässt sich mit der nachfolgenden Formel ermitteln:

$$W_{V,Kugel} = \frac{\pi}{3} h_{V,Kugel}^2 (3r_{Kugel} - h) \quad (5-8)$$

Der Verschleißkoeffizient der Kugeln wurde abschließend mit der Gleichung (5-6) errechnet. In REM-Untersuchungen wurden die Verschleißmechanismen der 100Cr6-Kugeln analysiert. Neben den REM-Aufnahmen im SE- und BSE-Modus wurden ebenfalls EDX-Messungen an den gebildeten Transferfilmen durchgeführt.

6. Eigenschaftsprofil der unbeschichteten Werkzeugstähle

Die Wechselwirkung zwischen Grundwerkstoff und Dünnschicht hat einen maßgeblichen Einfluss auf das Systemverhalten des Substrat/Schichtverbunds bei mechanischer und tribologischer Beanspruchung. Damit der Einfluss der Werkzeugstähle auf die Haftung und die tribomechanischen Eigenschaften der a-C-basierten Dünnschichten beurteilt werden kann, muss somit ein umfassendes Verständnis über das Eigenschaftsprofil der vergüteten Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle erfolgen. Folglich werden die strukturellen und mechanischen Eigenschaften der eingesetzten Stähle in den nachfolgenden Untersuchungen analysiert. Diese Erkenntnisse dienen als Grundlage für die darauffolgenden Analysen der Substrat/Schichtsysteme.

6.1 Struktur der eingesetzten Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle

6.1.1 Phasenzusammensetzung der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle

In XRD-Untersuchungen wurde die Phasenzusammensetzung der Werkzeugstähle bestimmt. Abbildung 6-1 zeigt die Diffraktogramme der Kaltarbeitsstähle 1.2080, 1.2083 und 1.2379, des Warmarbeitsstahls 1.2343 sowie der Schnellarbeitsstähle 1.3247, 1.3292, 1.3343 und 1.3395. Alle Stähle weisen dominierende Bragg-Reflexe 2θ bei $45,2^\circ$, $65,8^\circ$ und $83,4^\circ$ auf, die den Ebenen (110), (200) und (211) von α -Fe mit kubisch raumzentrierter Gitterstruktur (Raumgruppe $Im\bar{3}m$) zugewiesen werden. Die α -Fe-Phase ergibt sich aus dem martensitischen Gefüge, das durch das Vergüten erzeugt wurde. Das Diffraktogramm des Stahls 1.2083 verzeichnet weitere Bragg-Reflexe bei 50° und $73,5^\circ$. Weiterhin ist eine Schulterbildung zu niedrigen Beugungswinkeln am (110)-Reflex des α -Fe zu erkennen, die auf einen weiteren Reflex hinweist. Die Reflexe entsprechen der kubisch flächenzentrierten γ -Fe-Phase (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$), die den Ebenen (111) bei 43° , (200) bei 50° und (220) bei $73,5^\circ$ zugeordnet werden. Die γ -Fe-Phase ist auf einen Restaustenitanteil nach der Wärmebehandlung zurückzuführen.

Für die Stähle 1.2080, 1.2379, 1.3247, 1.3292, 1.3343 und 1.3395 werden neben den Beugungswinkeln der Fe-Phase weitere Bragg-Reflexe detektiert. In den Kaltarbeitsstählen 1.2080 und 1.2379 kommt das hexagonale M_7C_3 -Karbid (Raumgruppe $P6_3mc$) vor. Dieser Karbidtyp tritt bevorzugt in hoch Cr-haltigen Werkzeugstählen auf, da Cr die Bildung des Primärkarbids begünstigt [BER08a]. Das M_7C_3 -Karbid erreicht Härten von bis zu 1600 HV (etwa 15,7 GPa) [YAM14].

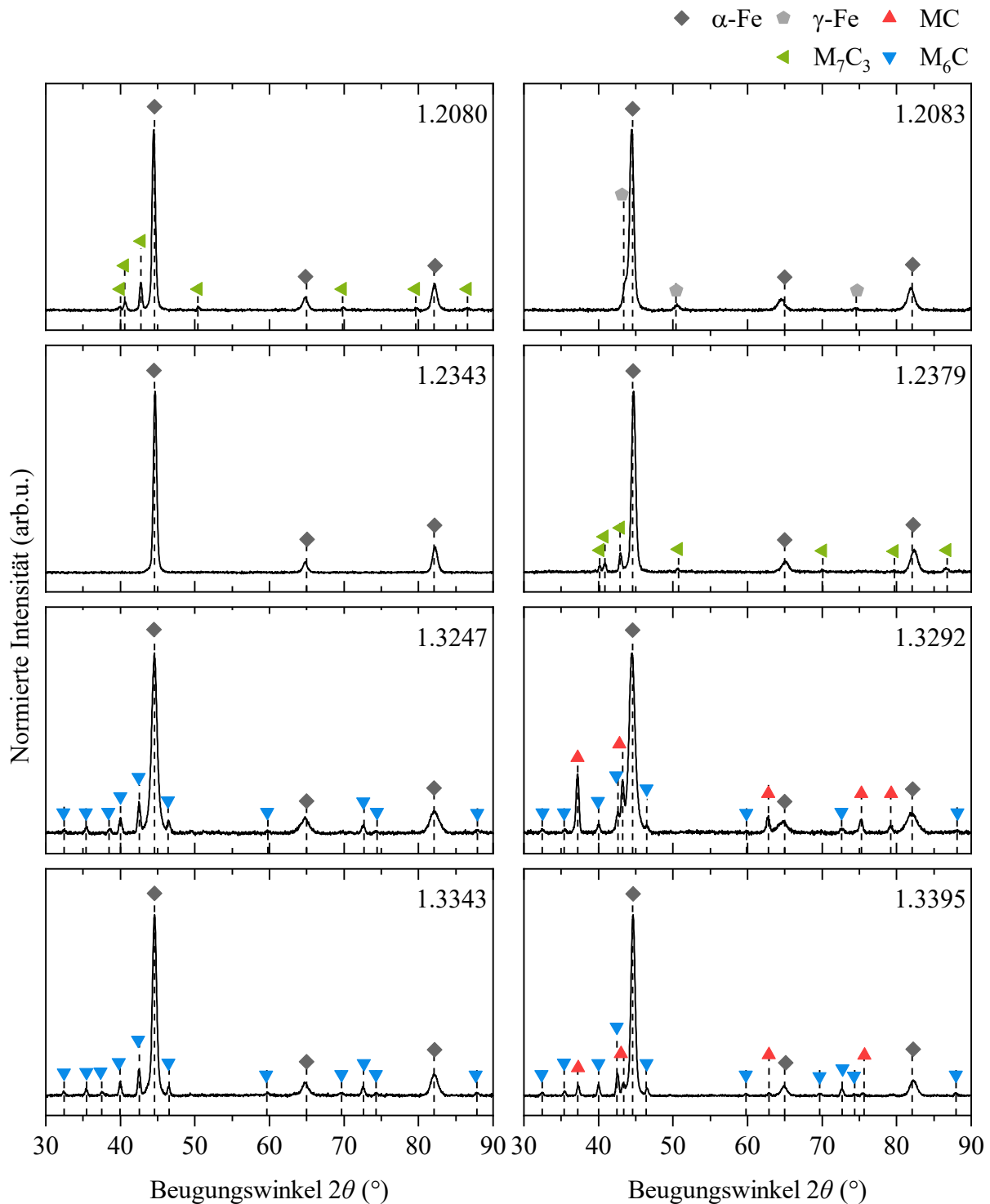


Abbildung 6-1: Diffraktogramme der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle

Die Schnellarbeitsstähle enthalten alle das kubisch flächenzentrierte M_6C -Karbid (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$). Das M_6C -Mischkarbid besitzt den gleichen Kristallgittertyp wie die karbidischen Strukturen Fe_4Mo_2C oder Fe_3W_3C [SES12]. Sowohl die Legierungselemente Si, Mo und W als auch eine langsame Erstarrung fördern die Bildung des M_6C -Karbids [PIP99]. M_6C -Karbide

entstehen durch eine Ausscheidung während der eutektischen Reaktion oder durch einen Zerfall von M_2C -Karbiden [LIC95] und weisen eine Härte von bis zu 1500 HV (etwa 14,7 GPa) auf [BRA80]. Die pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstähle 1.3292 und 1.3395 verfügen über das kubisch flächenzentrierte MC-Karbid (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$). Für die MC-Gitterstruktur wurden Gitterkonstanten von $a = 4,183 \text{ \AA}$ für 1.3292 und $a = 4,177 \text{ \AA}$ für 1.3395 ermittelt. Demzufolge verzeichnen die MC-Mischkarbide infolge der Elemente mit einem großen Atomradius, wie etwa Mo oder W, eine größere Elementarzelle als VC mit $a = 4,172 \text{ \AA}$ [SER09]. Im Vergleich zu 1.3395 zeigen die Bragg-Reflexe der MC-Phase von 1.3292 höhere Intensitäten, die sich aus einem höheren Anteil des MC-Karbids im Stahl ergeben. Dies ist im Wesentlichen auf den hohen V-Anteil im 1.3292 zurückzuführen, der die Bildung des MC-Karbids begünstigt [GON92]. Schnellarbeitsstähle mit hohen MC-Anteilen im Gefüge sind lediglich pulvermetallurgisch herstellbar, da erhöhte Legierungsgehalte bei simultaner Anpassung des C-Anteils eine höhere Ausscheidungstemperatur für die MC-Bildung benötigen. Bei der konventionellen Stahlgussherstellung würde dies zu einem erhöhten Kornwachstum der Karbide führen [LIC95]. MC-Karbide erreichen Härten von bis zu 3000 HV (etwa 29,4 GPa) und sind somit deutlich härter als M_6C -Karbide [BRA80]. Folglich ist die Betrachtung der unterschiedlichen Karbidtypen im Stahl und deren Auswirkung auf das Eigenschaftsprofil der Substrat/Schichtsysteme notwendig.

Da die Diffraktogramme von 1.2083 und 1.2343 keine karbidischen Phasenanteile aufzeigen, ist davon auszugehen, dass die Karbide an den Korngrenzen zu geringen Anteilen angelagert sind oder bei der Austenitisierung vollständig gelöst wurden. Für den Kaltarbeitsstahl 1.2083 ist bekannt, dass hohe Austenitisierungstemperaturen zur Karbidauflösung bei zeitgleicher Steigerung der Löslichkeit der Legierungselemente im Austenit führen können. Als Folge wird beim Abschrecken die Martensitumwandlung verringert, sodass sich höhere Restaustenitanteile ergeben [ISF11, BAR12]. Dies begründet nicht nur die fehlenden Karbidphasen in den Diffraktogrammen, sondern auch die Existenz der γ -Fe-Phase im 1.2083.

6.1.2 Gefüge der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle

Das Gefüge der Werkzeugstähle wurde anhand von lichtmikroskopischen Schliffbildern nach der Ätzung untersucht. Die Aufnahmen von Querschliffen sind in Abbildung 6-2 für die Kaltarbeitsstähle 1.2080, 1.2083 und 1.2379 sowie für den Warmarbeitsstahl 1.2343 und in Abbil-

dung 6-3 für die Schnellarbeitsstähle 1.3247, 1.3292, 1.3343 und 1.3395 dargestellt. Mit Ausnahme der Stähle 1.2083 und 1.2343 ist die Karbidverteilung im Gefüge deutlich zu erkennen. Beim Stahl 1.2083 sind hingegen Ausscheidungen an der Korngrenzen erkennbar. Bei Stählen mit hohem Cr- und C-Gehalt scheiden sich voreutektoide Chromkarbide infolge von langsamen Kühlraten bevorzugt an Korngrenzen aus [BER96]. Das Gefüge des vergüteten Warmarbeitsstahls 1.2343 setzt sich üblicherweise aus angelassenem Martensit mit ausgeschiedenen M_2C - und MC-Sekundärhärtekarbiden im Nanometerbereich zusammen [CAL02]. Aufgrund ihrer Feinheit sind die Karbide in lichtmikroskopischen Untersuchungen nicht nachweisbar.

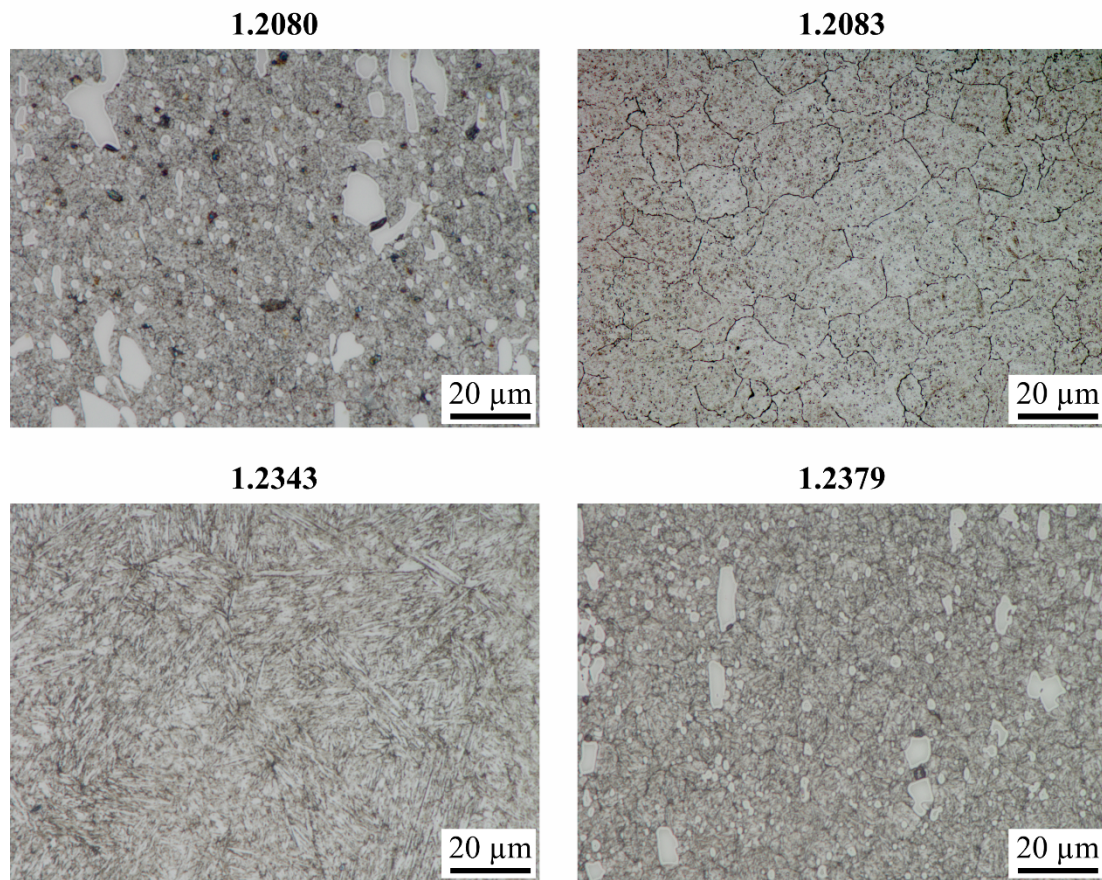


Abbildung 6-2: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Gefügestruktur der Kalt- und Warmarbeitsstähle aus geätzten Querschliffen

Die Kaltarbeitsstähle 1.2080 und 1.2379 verzeichnen Primärkarbide mit einer Korngröße von mehreren Mikrometern, während die Schnellarbeitsstähle deutlich kleinere Karbide aufweisen. Weiterhin zeigen die Stähle 1.2080, 1.2379, 1.3247 und 1.3343 eine gerichtete Verteilung der Primärkarbide, die auf die Weiterverarbeitung nach der schmelzmetallurgischen Stahlherstellung durch Umformprozesse, wie dem Ziehen der Rundhalbzeuge, zurückzuführen ist

[SCH98]. Die pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstähle 1.3292 und 1.3395 enthalten hingegen fein dispergierte Karbide. Demnach unterscheiden sich die verwendeten Stähle maßgeblich in ihrer Mikrostruktur, insbesondere in der Karbidverteilung, sodass ein Einfluss auf die dynamische Festigkeit der Substrat/Schichtsysteme und der Haftung der Schichtsysteme auf den jeweiligen Stahlsubstraten erwartet wird.

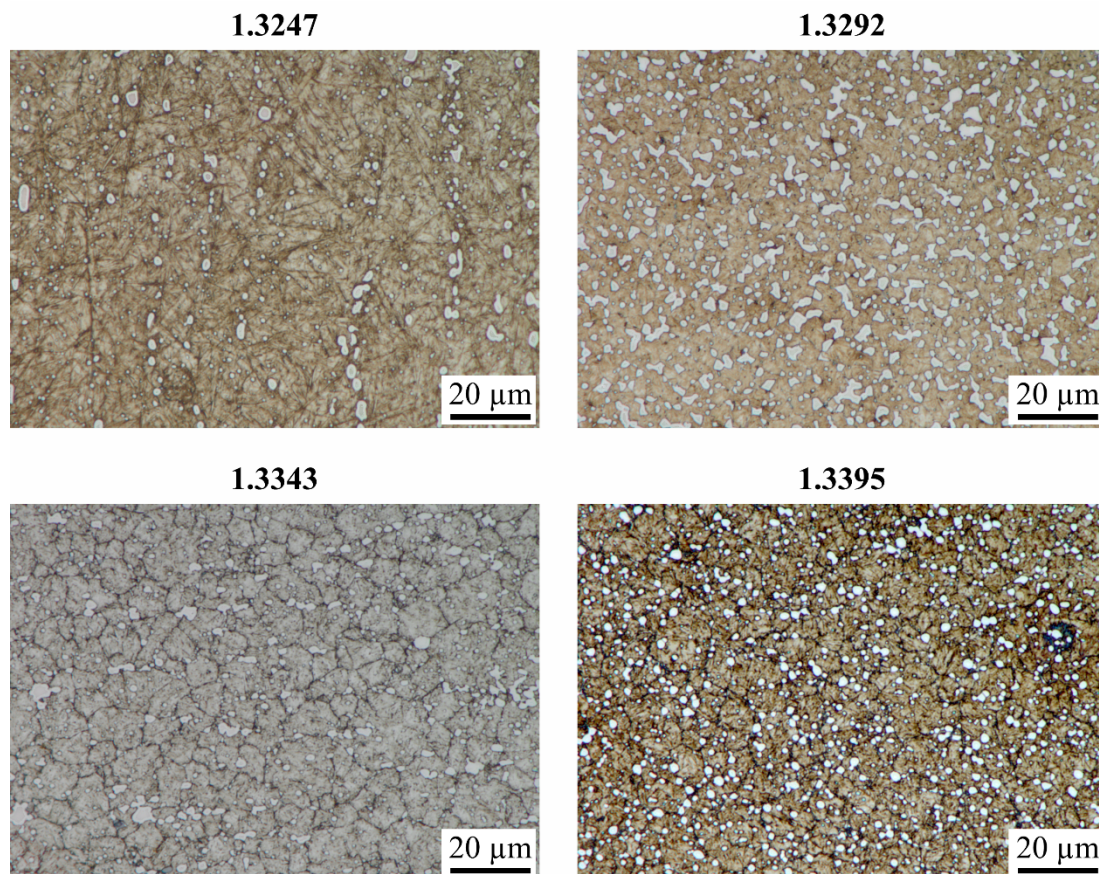


Abbildung 6-3: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Gefügestruktur der Schnellarbeitsstähle aus geätzten Querschliffen

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Werkzeugstähle 1.2083 und 1.2343 bestätigen, dass die Karbide bei der Austenitisierung überwiegend gelöst wurden. Zudem zeichnet sich das Gefüge des Kaltarbeitsstahls 1.2083 im Vergleich zu den anderen Stählen durch größere Körner aus, die auf eine Kornvergrößerung durch eine hohe Austenitisierungstemperatur zurückzuführen sind [ISF11, BAR12]. Auf den lichtmikroskopischen Aufnahmen des Stahls 1.2083 ist der Restaustenit aufgrund des geringen Anteils hingegen nicht klar erkennbar, jedoch wurde dieser in der Phasenanalyse mit der Röntgenbeugung eindeutig identifiziert. Bei den Werkzeugstählen 1.2343, 1.2379 und 1.3247 ist Plattenmartensit mit der charakteristischen nadelförmigen Struktur auf den lichtmikroskopischen Aufnahmen erkennbar. Die Schnellarbeitsstähle 1.3292,

1.3343 und 1.3395 enthalten ebenfalls eine martensitische Struktur und weisen im Vergleich zu den anderen Stählen eine kleinere Korngröße auf. Dies trifft insbesondere auf die pulvermetallurgisch hergestellten Stähle 1.3292 und 1.3395 zu.

6.1.3 Topographie und Rauheit der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle

In REM-Untersuchungen wurden die Oberflächen der polierten Stahlsubstrate analysiert. Abbildung 6-4 zeigt die REM-Aufnahmen der Topographie der eingesetzten Werkzeugstähle. Die karbidischen Phasenanteile sind im BSE-Modus anhand ihres Materialkontrasts im Vergleich zur Fe-Matrix deutlich zu erkennen. Die REM-Aufnahme des Warmarbeitsstahls 1.2343 weist hingegen ein homogenes Gefüge ohne Karbide im Mikrometerbereich auf. Dies stimmt überein mit den Resultaten aus den XRD- und lichtmikroskopischen Untersuchungen. Für den Stahl 1.2343 werden jedoch nanometergroße Karbidausscheidungen an den Korngrenzen vermutet [CAL02].

Bei den Kaltarbeitsstählen 1.2080 und 1.2379 sind größere Primärkarbide des Typs M_7C_3 sowie kleinere Sekundärkarbide des Typs $M_{23}C_6$ erkennbar. Der Kaltarbeitsstahl 1.2083 verzeichnet ebenfalls einen sehr geringen Anteil an $M_{23}C_6$ -Sekundärkarbiden. Der Karbidtyp $M_{23}C_6$ weist Härten von bis zu 1200 HV (etwa 11,8 GPa) auf [INO79]. Die fein ausgeschiedenen Sekundärkarbide haben eine maximale Korngröße von 1 μm und sind daher in lichtmikroskopischen Aufnahmen schwer zu identifizieren. In den röntgenographischen Untersuchungen war die Detektion der $M_{23}C_6$ -Phase aufgrund des sehr geringen Anteils ebenfalls nicht möglich. Im BSE-Modus ist der dunklere Kontrast der M_7C_3 - und $M_{23}C_6$ -Karbide im Vergleich zur Fe-Matrix auf die niedrigere Ordnungszahl der Elemente zurückzuführen, da in hoch Cr-haltigen Kaltarbeitsstählen neben C auch Cr der Hauptbestandteil dieser Karbide ist [BER08a].

Die M_6C -Karbide der Schnellarbeitsstähle sind auf den REM-Aufnahmen im BSE-Modus anhand ihres hellen Kontrasts deutlich zu erkennen. Die hohen Ordnungszahlen der Elemente Mo und W, die Hauptbestandteile des M_6C -Karbids sind, bedingen einen helleren Materialkontrast im Vergleich zur Fe-Matrix. Beim Werkzeugstahl 1.3292 sind die MC-Karbide im BSE-Modus dunkler als die M_6C -Karbide, da diese mit V und C hauptsächlich Elemente mit einer niedrigeren Ordnungszahl als Mo und W enthalten. Obwohl für 1.3395 ebenfalls MC-Karbide mit der Röntgenbeugung detektiert wurden, lassen sich auf der REM-Aufnahme keine MC-Karbide mit vergleichbarem Materialkontrast feststellen. Möglicherweise ist das auf den niedrigen MC-Anteil in 1.3395 zurückzuführen.

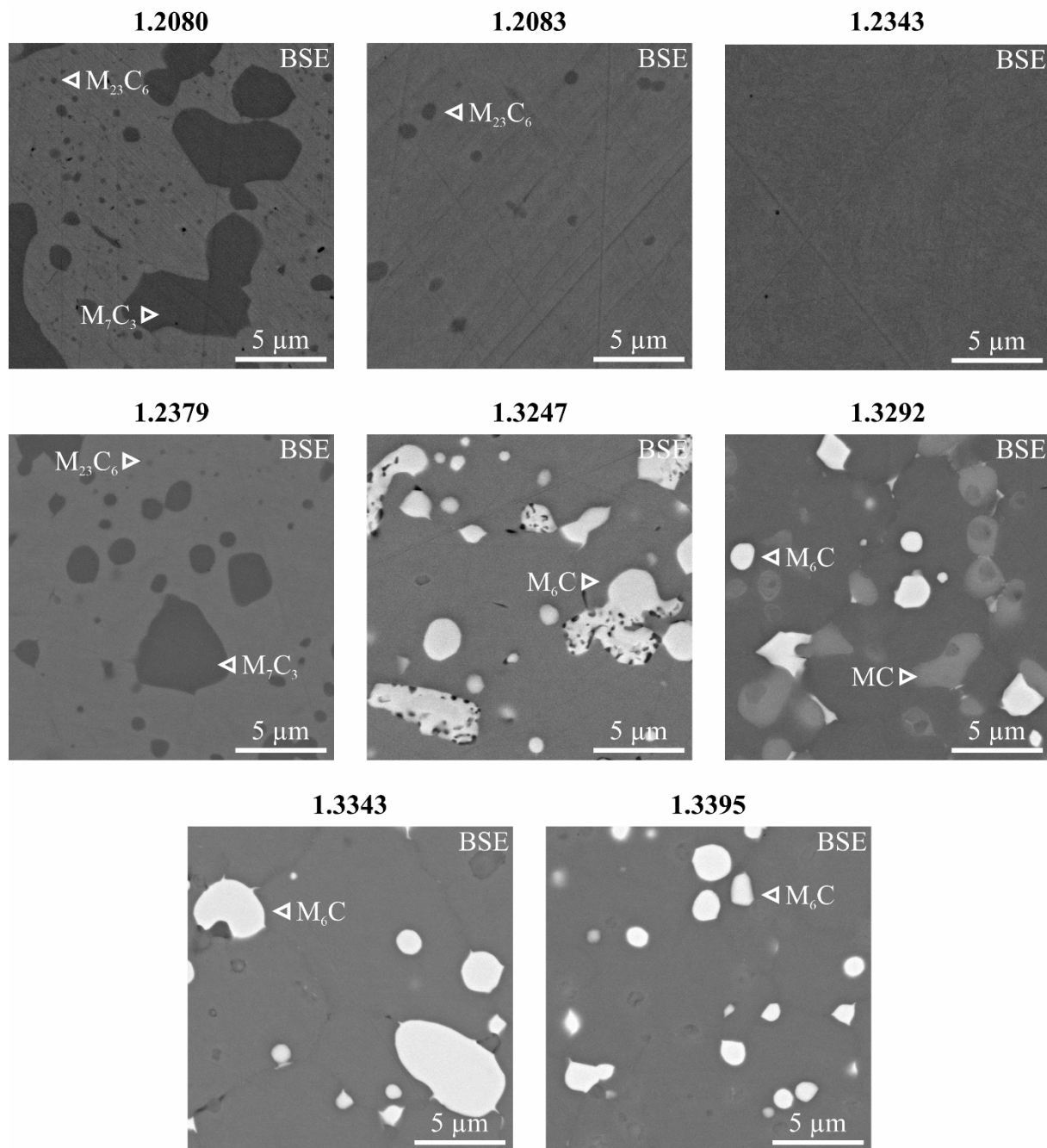


Abbildung 6-4: REM-Aufnahmen der Topographie der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle

Die Rauheiten der polierten Werkzeugstähle wurde mittels konfokaler Weißlichtmikroskopie bestimmt. Abbildung 6-5 zeigt die arithmetischen Mittenrauwerte Ra und quadratischen Mittenrauwerte Rq der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle. Der Kaltarbeitsstahl 1.2083 und Warmarbeitsstahl 1.2343 besitzen mit $Ra = (4,9 \pm 0,6)$ nm und $Rq = (8,8 \pm 0,9)$ nm bzw. mit $Ra = (3,2 \pm 0,8)$ nm und $Rq = (4,2 \pm 0,9)$ nm die niedrigsten Rauheitswerte. Die niedrige Rauheit ist auf das homogene Gefüge (1.2343) bzw. auf den sehr geringen Karbidanteil (1.2083)

zurückzuführen, sodass eine sehr gute Polierbarkeit der Stähle gegeben ist. Bei den Kaltarbeitsstählen verzeichnet der Stahl 1.2379 mit $Ra = (6,9 \pm 1,2)$ nm und $Rq = (10,2 \pm 1,0)$ nm eine höhere Rauheit als der Stahl 1.2083, während der Stahl 1.2080 mit $Ra = (12,2 \pm 0,6)$ nm und $Rq = (16,0 \pm 0,8)$ nm die höchsten Rauheitswerte erreicht. Im Vergleich zu 1.2083 und 1.2343 weisen die Schnellarbeitsstähle eine erhöhte Oberflächenrauheit auf. Der schmelzmetallurgisch hergestellte Schnellarbeitsstahl 1.3247 erzielt mit $Ra = (18,5 \pm 1,2)$ nm und $Rq = (24,7 \pm 1,4)$ nm die höchsten Rauheitswerte von allen Substraten. Die Rauheitswerte der restlichen Schnellarbeitsstähle 1.3292, 1.3343 und 1.3395 liegen hingegen mit $Ra = (8,7 \pm 1,3)$ nm und $Rq = (11,0 \pm 2,1)$ nm, $Ra = (8,9 \pm 1,4)$ nm und $Rq = (11,7 \pm 1,7)$ nm bzw. mit $Ra = (8,8 \pm 1,0)$ nm und $Rq = (12,1 \pm 1,6)$ nm im mittleren Bereich.

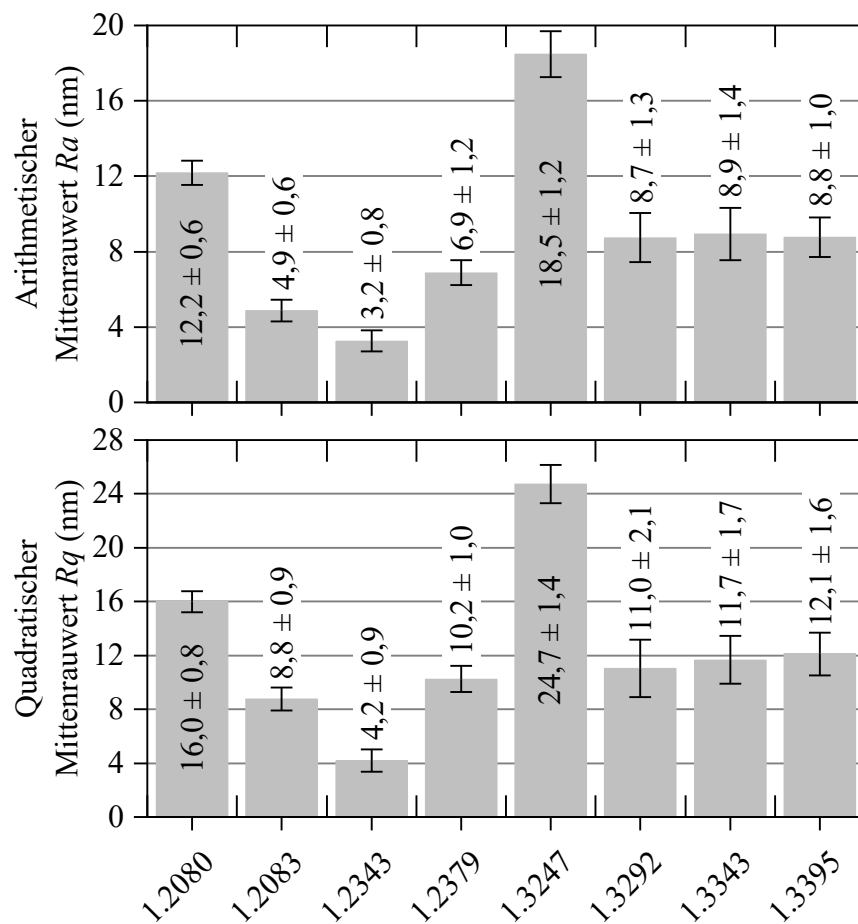


Abbildung 6-5: Arithmetischer Mittenrauwert Ra und quadratischer Mittenrauwert Rq der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle

Die hohen Rauheiten der Kalt- und Schnellarbeitsstähle resultieren aus den karbidischen Phasen im Gefüge, die aufgrund ihrer höheren Härten beim Polieren ungleichmäßiger abgetragen werden als das martensitische Gefüge. Die Oberflächenrauheit der Stahlsubstrate wird hierbei von der Größe und Verteilung der Karbide bestimmt. In diesem Zusammenhang führen die Karbide

mit hoher Korngröße zu den höchsten Rauheitswerten für die Stähle 1.2080 und 1.3247. Mit Ausnahme der Stähle 1.2379 und 1.3343 besitzen die pulvermetallurgisch hergestellten Stähle 1.3292 und 1.3395 mit den fein dispergierten Karbiden hingegen niedrigere Rauheiten als die schmelzmetallurgisch erzeugten Stähle 1.2080 und 1.3247. Für die PVD-Beschichtungsverfahren ist bekannt, dass der Oberflächenzustand der Stahlsubstrate die Schichtrauheit bestimmt und sich infolgedessen auch auf die tribologischen Eigenschaften sowie der Haftung der Dünnschichten auswirken kann [POD04]. Zu hohe Substratrauheiten können sich hierbei nachteilig auf das Reib- und Verschleißverhalten von a-C-basierten Schichtsystemen auswirken [JIA00].

6.2 Mechanische Eigenschaften der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle

6.2.1 Eigenspannungszustand der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle

Der Eigenspannungszustand der metallographisch präparierten Werkzeugstähle wurde mittels XRD untersucht. Während der Sequenzen der Plasmavorbehandlung und der Schichtsynthese ergeben sich prozessbedingt Temperaturen von etwa $T = 120\text{ °C}$ am Substrattisch. Daher werden keine signifikanten Änderungen im Eigenspannungszustand der Stahlsubstrate infolge der thermischen Relaxation erwartet. In Abbildung 6-6 sind die Eigenspannungen der Stahlsubstrate dargelegt. Alle Stähle weisen Druckeigenspannungen im oberflächennahen Randbereich auf, die im Bereich zwischen -130 und -490 MPa liegen. Die Ergebnisse sind konsistent mit früheren Studien zur Substratvorbehandlung von Sprute *et al.* für den Stahl 1.2343 [SPR14] und Tillmann *et al.* für den Stahl 1.3395 [TIL16], in denen ebenfalls Druckeigenspannungen von einigen Hundert MPa für die polierten Stähle ermittelt wurden. In diesem Zusammenhang stellte die Arbeitsgruppe um Tillmann weiter fest, dass bei der metallographischen Präparation durch das Schleifen und Läppen Druckeigenspannungen in die Oberfläche des Stahls 1.3395 eingebracht werden [TIL22a]. Bei der Poliersequenz nehmen die Druckeigenspannungen mit reduzierter Korngröße der Diamantsuspension ab. Dieses Verhalten deutet auf einen spannungsfreien Abtrag des Randbereichs des Stahlsubstrats durch das metallographische Polieren hin.

Mit Ausnahme des Stahls 1.3343 zeigt die Gruppe der Schnellarbeitsstähle tendenziell höhere Druckeigenspannungen als die Kalt- und Warmarbeitsstähle. Es wird angenommen, dass die vorhandenen M_6C - und MC -Karbide beim Schleifen und Läppen durch Verformung des Grundgefüges höhere Druckeigenspannungen in die Fe-Matrix induzieren. Dieser Effekt wird möglicherweise vom Anteil sowie der Korngröße und der Härte der Karbide beeinflusst.

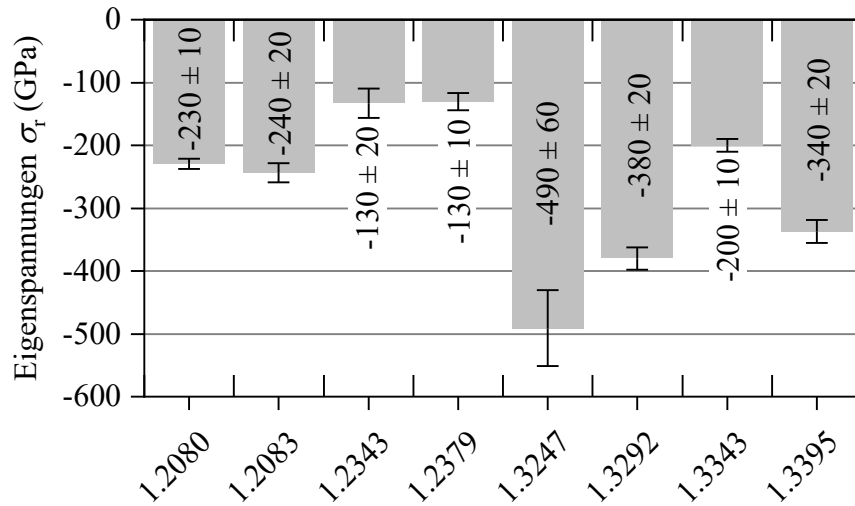


Abbildung 6-6: Eigenspannungen der verwendeten Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle

6.2.2 Härte und E-Modul der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle

Mit der instrumentierten Eindringprüfung wurden die Härte und der E-Modul der Werkzeugstähle ermittelt (siehe Abbildung 6-7). Die durch die Nanoindentierung ermittelten Härtewerte resultieren aus dem Randbereich der Substratoberfläche und sind komplementär zu den Härten nach Rockwell in Abbildung 4-1 aufgeführt. Die Oberflächenhärte ist nahezu vergleichbar mit der Grundhärte der Stähle. Die Stähle 1.2080 und 1.2343 sind erneut durch die niedrigsten Härten von $(8,2 \pm 0,4)$ GPa bzw. $(8,0 \pm 0,3)$ GPa gekennzeichnet, während der hoch Cr-legierte Kaltarbeitsstahl 1.2379 mit $(10,0 \pm 0,3)$ GPa demgegenüber einen leicht härteren Randbereich aufweist. Die Schnellarbeitsstähle sind erwartungsgemäß auch im oberflächennahen Randbereich härter als die Kalt- und Warmarbeitsstähle. Im Vergleich zu den Stählen 1.3343 und 1.3395 mit jeweils $(11,4 \pm 0,2)$ GPa zeigen die Stähle 1.3247 und 1.3292 deutlich höhere Härten von $(13,5 \pm 0,3)$ GPa bzw. $(15,0 \pm 0,5)$ GPa. Die hohen Härten der Schnellarbeitsstähle ergeben sich aus den hohen Anteilen an harten Karbiden. Weiterhin sind die hohen Härtewerte der Stähle 1.3247 und 1.3292 ebenfalls auf den hohen Co-Gehalt zurückzuführen, der zur Mischkristallverfestigung beiträgt.

Der E-Modul wurde aus dem elastischen Anteil der Verformung durch die Indentation bestimmt. Die Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle besitzen einen unterschiedlichen E-Modul im Bereich zwischen 197 und 252 GPa. In Zugversuchen werden je nach Werkzeugstahl üblicherweise Werte von 190 bis 210 GPa ermittelt [FIS05]. Beim Zugversuch ergibt sich der E-Modul aus den unterschiedlich orientierten Körnern und ist demnach ein Mittelwert, während bei der Nanoindentierung der Wert des Eindringmoduls ein Durchschnitt von den elastischen

Eigenschaften im oberflächennahen Bereich ist [CHU06]. Weitere Phasenanteile, wie etwa die fein dispergierten Karbide, oder auch ein anisotropes Werkstoffverhalten im Randbereich haben eine stärkere Auswirkung auf oberflächensensitive Messmethoden und führen folglich zu anderen Werten als der Zugversuch.

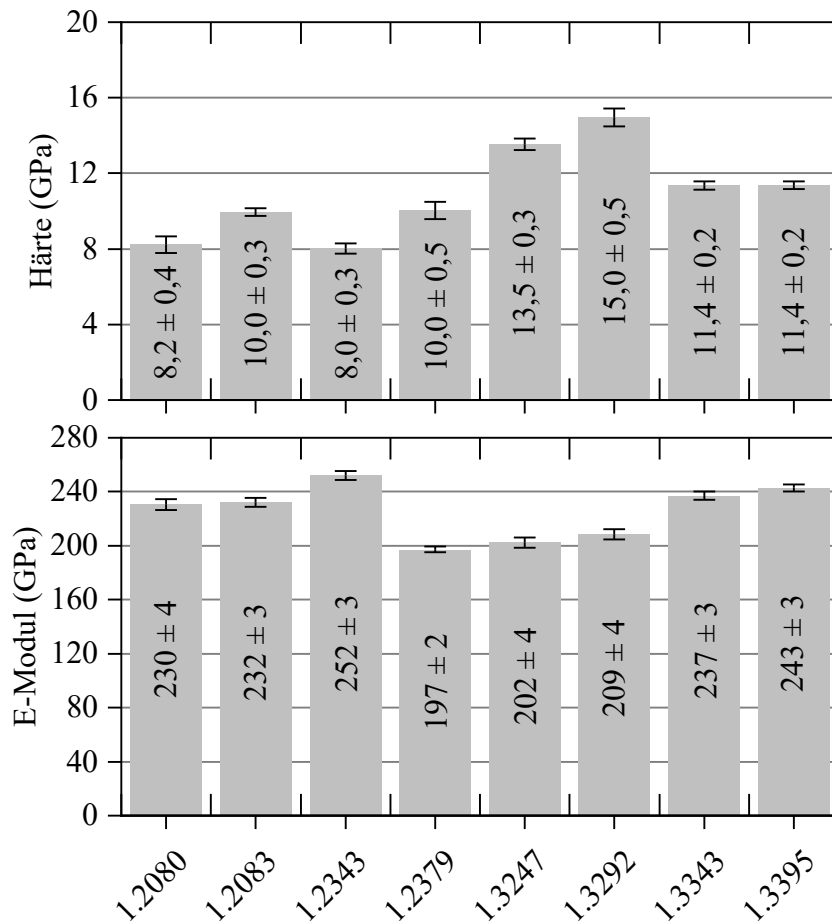


Abbildung 6-7: Härte und E-Modul der verwendeten Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle

6.2.3 Dynamische Druckfestigkeit der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle

Die dynamische Druckfestigkeit der Werkzeugstähle wurde in zyklischen Kugeldruckversuchen untersucht, um die plastische Verformung und die eintretenden Versagensarten im unbeschichteten Zustand zu identifizieren. Mit den gewonnenen Erkenntnissen lassen sich in den nachfolgenden Untersuchungen Rückschlüsse zum Einfluss des Stahlsubstrats auf das Versagensverhalten der Substrat/Schichtsysteme bei zyklisch-mechanischer Druckbeanspruchung ziehen. Abbildung 6-8 zeigt REM-Aufnahmen der Eindrücke auf den eingesetzten Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstählen nach den zyklischen Kugeldruckversuchen. Die Stähle 1.2083, 1.2343 und 1.3395 haben lediglich eine plastische Deformation ohne Rissentstehung

erfahren, während bei den Stählen 1.2080, 1.2379, 1.3247, 1.3292 und 1.3343 die plastische Verformung mit einer Rissbildung einherging. Die Kaltarbeitsstähle 1.2080 und 1.2379 verzeichnen radiale Risse um den Eindruck herum, wohingegen zirkuläre Risse bei den Schnellarbeitsstählen 1.3247, 1.3292 und 1.3343 ausgebildet wurden.

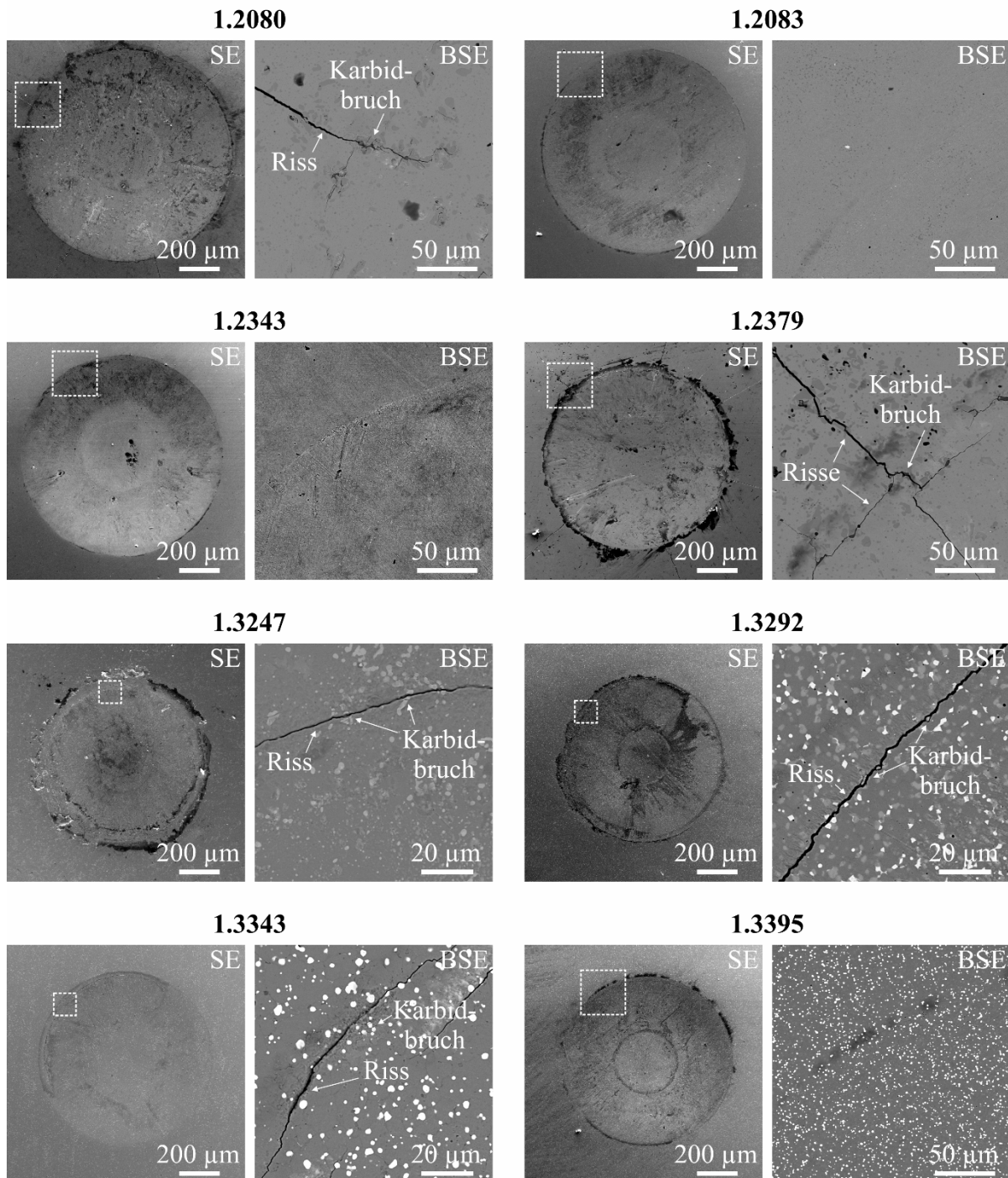


Abbildung 6-8: REM-Aufnahmen der Eindrücke nach zyklischen Kugeldruckversuchen auf den Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstählen

Die Rissempfindlichkeit der Werkzeugstähle wird im Wesentlichen von der Zähigkeit beeinflusst. Aus diesem Grund kann die fehlende Rissbildung bei den Stählen 1.2080, 1.2343 und 1.3395 auf eine erhöhte Zähigkeit zurückgeführt werden. Der niedrige C-Gehalt in den Stählen 1.2080 und 1.2343 begünstigt hierbei eine höhere Duktilität für das martensitische Gefüge, so dass die Rissbildung gehemmt wird [THE08]. Beim Schnellarbeitsstahl 1.3295 erzeugt die pulvermetallurgische Herstellung hingegen einen homogenen Gefügebau mit verbesserter Zähigkeit. Die REM-Nahaufnahmen der Risschädigung zeigen als dominierende Schädigung interkristalline Risse, die entlang der Kornecken der Karbide verlaufen. Vereinzelt lassen sich ebenfalls transkristalline Risse durch die Karbide feststellen, die auf einen Karbidbruch durch die zyklisch-mechanische Druckbeanspruchung infolge des spröden Werkstoffverhaltens hindeuten.

Es wird davon ausgegangen, dass zunächst die Karbidbrüche zur Rissinitiierung führen und der Rissfortschritt anschließend bei fortlaufender zyklischer Beanspruchung eintritt. Die Kerbwirkung der benachbarten Karbide begünstigt hierbei hohe Spannungskonzentrationen in der Grenzfläche zwischen der Stahlmatrix und den Karbiden, sodass das Risswachstum entlang der Grenzflächen der Karbide verläuft. Eine härtere Matrix verstärkt dabei die Spannungskonzentration um die karbidischen Hartphasen und steigert infolgedessen die Rissanfälligkeit [BER08b]. Weiterhin wird angenommen, dass die Bruchbildung der Karbide und folglich die Rissentstehung vom Karbidtyp und -anteil sowie von der Größe und Verteilung der Karbide beeinflusst wird. Die fein dispergierten Karbide, überwiegend des Typs M_6C , begründen etwa die verbesserte Risszähigkeit des pulvermetallurgisch erzeugten Stahls 1.3395. Die Anfälligkeit für die Rissbildung nimmt mit abnehmender Größe der Hartphase ab, sodass die Ausbreitung des Risses im Stahlgefüge unwahrscheinlicher wird [BER08b]. Hingegen verzeichnet der Stahl 1.3295 trotz pulvermetallurgischer Herstellung eine erhöhte Rissanfälligkeit infolge des deutlich höheren Karbidanteils mit vorrangig spröden MC-Karbiden und der harten Stahlmatrix.

6.3 Fazit zu den eingesetzten Werkzeugstählen

Die Legierungselemente der Werkzeugstähle und die daraus hervorgehenden Karbide beeinflussen nicht nur die Härte, sondern auch die Oberflächenintegrität der polierten Stahlsubstrate sowie ihre Druckfestigkeit bei zyklisch-mechanischer Druckbeanspruchung. Bei der metallographischen Präparation trägt das Läppen und Polieren das martensitische Gefüge stärker ab als die harten Karbide, sodass sich erhöhte Oberflächenrauheiten ergeben. Die pulvermetallurgisch

hergestellten Schnellarbeitsstähle verzeichnen infolge des homogenen Gefüges mit den fein dispergierten Karbiden tendenziell niedrigere Rauheitswerte als die schmelzmetallurgisch erzeugten Schnellarbeitsstähle mit größeren Primärkarbiden. Im Vergleich zu den Warm- und Kaltarbeitsstählen lassen sich die höheren Druckeigenspannungen im oberflächennahen Bereich der Schnellarbeitsstähle ebenfalls auf die hohen Karbidanteile im Gefüge zurückführen, die durch das Schleifen und Läppen Druckeigenspannungen in das martensitische Gefüge einbringen. Bei einer zyklisch-mechanischen Beanspruchung begünstigen Karbidbrüche die Rissinitiierung und wirken als innere Kerben für das Risswachstum. Dabei verringern sowohl große Karbidkorngrößen als auch hohe Anteile an spröden Karbidphasen die Risszähigkeit des Werkzeugstahls. Es lässt sich festhalten, dass sich die eingesetzten Werkzeugstähle neben ihrer Grundhärte auch in ihrer Oberflächenintegrität und Festigkeit unterscheiden. Demnach ist zu erwarten, dass sich die Substrateigenschaften erheblich auf das Systemverhalten der Substrat/Schichtverbunde auswirken. In den folgenden Untersuchungen werden daher Struktur, Schichthaftung, dynamische Festigkeit und tribologisches Verhalten der a-C-basierten Dünnschichten in Abhängigkeit des Stahlsubstrats erforscht, um die zentrale Rolle des Werkzeugstahls im Substrat/Schichtsystem stärker zu beleuchten.

7. Me_xC_y-Zwischenschicht für den Me_xC_y/a-C-Schichtaufbau

Die chemisch gradierten Me_xC_y-Zwischenschichten mit den unterschiedlichen karbidbildenden Elementen Me = Si, Ti, Cr, Zr, Mo und W dienen hauptsächlich der Haftsteigerung der a-C-basierten Deckschicht auf den Werkzeugstählen. Neben der Schichthaftung ist es jedoch ebenfalls erforderlich, die Auswirkung des Zwischenschichtsystems auf die strukturellen und mechanischen Eigenschaften der a-C-Dünnschicht eingehend zu untersuchen. Die bidirektionale Wechselwirkung der Zwischenschicht mit dem verwendeten Werkzeugstahl und deren Einfluss auf das Eigenschaftsprofil der Funktionsschicht ist hierbei zu berücksichtigen. Daher wurden im folgenden Untersuchungsstrang die Werkzeugstähle 1.2379, 1.2343 und 1.3343 aus den Gruppen der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle exemplarisch verwendet.

7.1 Strukturelle Eigenschaften der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme

7.1.1 Morphologie der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme

Die REM-Aufnahmen der Morphologie der Me_xC_y-Dünnschichten und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme mit den unterschiedlichen Me-Elementen sind für den Kaltarbeitsstahl 1.2379 als Substratwerkstoff in Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2 dargestellt. Die Schichtdicke der Me_xC_y-Zwischenschichten entspricht annähernd der Zielschichtdicke von etwa $t_f = 2 \mu\text{m}$. Die Cr_xC_y-Dünnschicht besitzt hierbei mit $(2,09 + 0,02) \mu\text{m}$ die niedrigste Schichtdicke, während die Si_xC_y-Zwischenschicht mit $(2,25 + 0,06) \mu\text{m}$ geringfügig dicker ist und die höchste Schichtdicke aufweist. Auf den REM-Aufnahmen im SE-Modus ist deutlich zu erkennen, dass sich die Me_xC_y-Zwischenschichten in Abhängigkeit des verwendeten Me-Elements durch unterschiedliche Schichtmorphologien kennzeichnen. Die Si_xC_y-Zwischenschicht verzeichnet eine dichte, glasähnliche Mikrostruktur. Eine vergleichbare Morphologie wurde ebenfalls in einer vorherigen Arbeit der Autorenschaft Tillmann *et al.* für a-C:Si-Schichtsysteme festgestellt, die vergleichbare chemische Konstitutionen zeigten [TIL19b]. Es wird vermutet, dass die Schichtmorphologie der Si_xC_y-Zwischenschicht ähnlich wie bei a-C:Si auf ein amorphes Strukturverhalten zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu besitzen die Ti_xC_y-, Cr_xC_y-, Zr_xC_y- und Mo_xC_y-Dünnschichten eine kolumnare Schichtstruktur. Die W_xC_y-Zwischenschicht hat hingegen eine dichte Morphologie mit einem leicht ausgeprägten kolumnaren Schichtaufbau. Die säulenartige Mikrostruktur deutet auf die Bildung einer kristallinen Phase innerhalb der Ti_xC_y-, Cr_xC_y-, Zr_xC_y-, Mo_xC_y- und W_xC_y-Schichtsysteme hin. Die dichte Schichtstruktur der W_xC_y-Dünnschicht kann

aus dem Bombardement mit schichtbildenden W-Ionen resultieren. Im Vergleich zu den Cr-, Ti-, Zr- und Mo-Ionen zeichnet sich das W-Ion durch eine höhere Atommasse aus, das folglich beim Aufprall mit der aufwachsenden Schicht infolge der Impulsübertragung einen höheren Verdichtungsgrad erreicht [GRE19]. Des Weiteren sind auf den REM-Aufnahmen im BSE-Modus deutliche Materialkontraste bei den Me_xC_y -Dünnschichten erkennbar, da diese mit zunehmender Ordnungszahl der Me-Elemente heller dargestellt werden. Bei der Si_xC_y -Zwischenschicht ergibt sich aufgrund der niedrigsten Ordnungszahl von Si und C ein dunkler Kontrast, während W mit der höchsten Ordnungszahl die höchste Helligkeit für W_xC_y im Vergleich zu den anderen Me_xC_y -Dünnschichten bedingt.

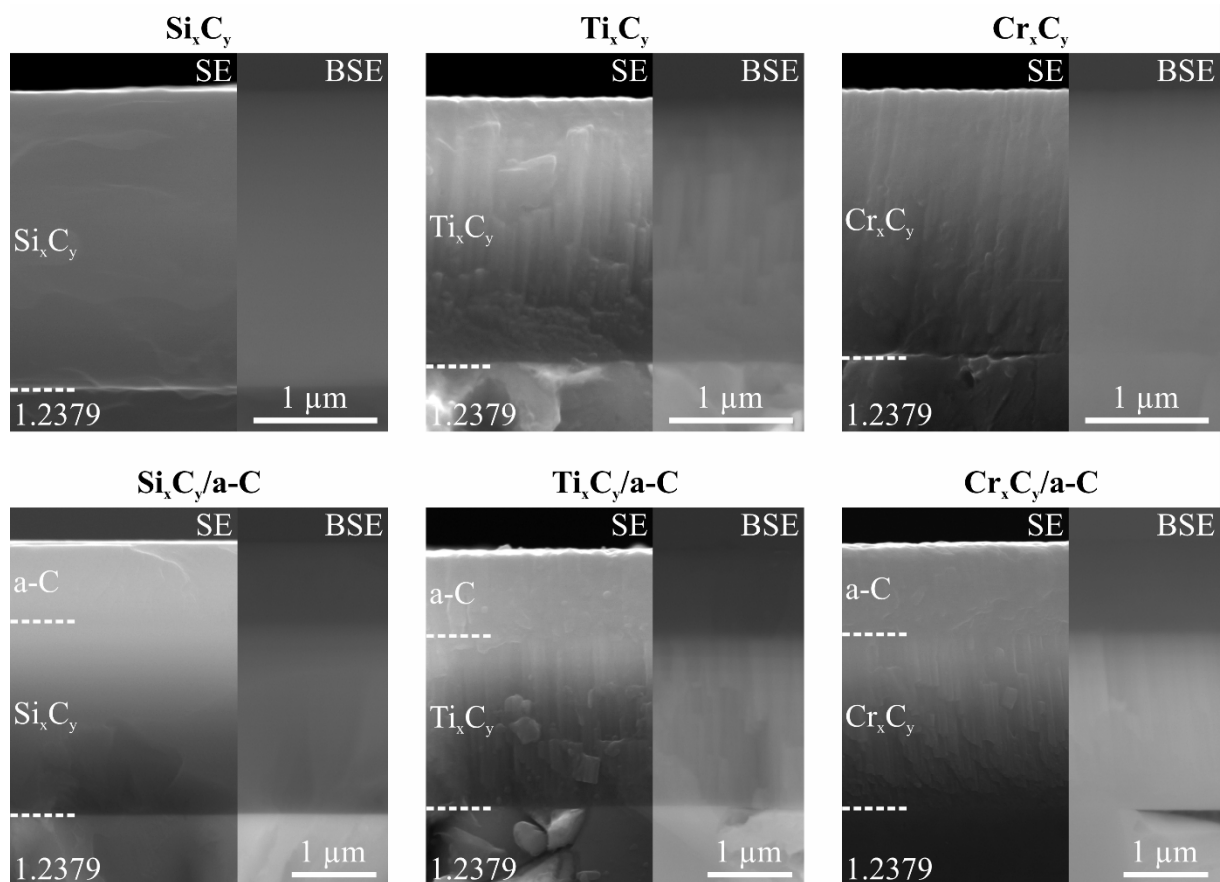


Abbildung 7-1: REM-Aufnahmen der Morphologie der Me_xC_y - und $\text{Me}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtsysteme mit $\text{Me} = \text{Si}$, Ti und Cr auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Bei den $\text{Me}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtsystemen ist der Aufbau bestehend aus der Me_xC_y -Zwischenschicht und der a-C-Decklage auf den REM-Aufnahmen zu sehen. Die a-C-Funktionsschicht weist eine strukturlose dichte Schichtmorphologie auf, die charakteristisch für zerstäubte a-C-Dünnschichten ist und konform zu den Erkenntnissen vorheriger Arbeiten ist [TIL19d, TIL19c]. Die a-C-Deckschicht auf den unterschiedlichen Me_xC_y -Zwischenschichten zeigt eine Schichtdicke

t_f im Bereich von 1,0 und 1,1 μm . Auf den REM-Aufnahmen im BSE-Modus ist die a-C-Dünnschicht aufgrund der niedrigsten Ordnungszahl des C im Vergleich zu den anderen Elementen mit dem dunkelsten Materialkontrast abgebildet.

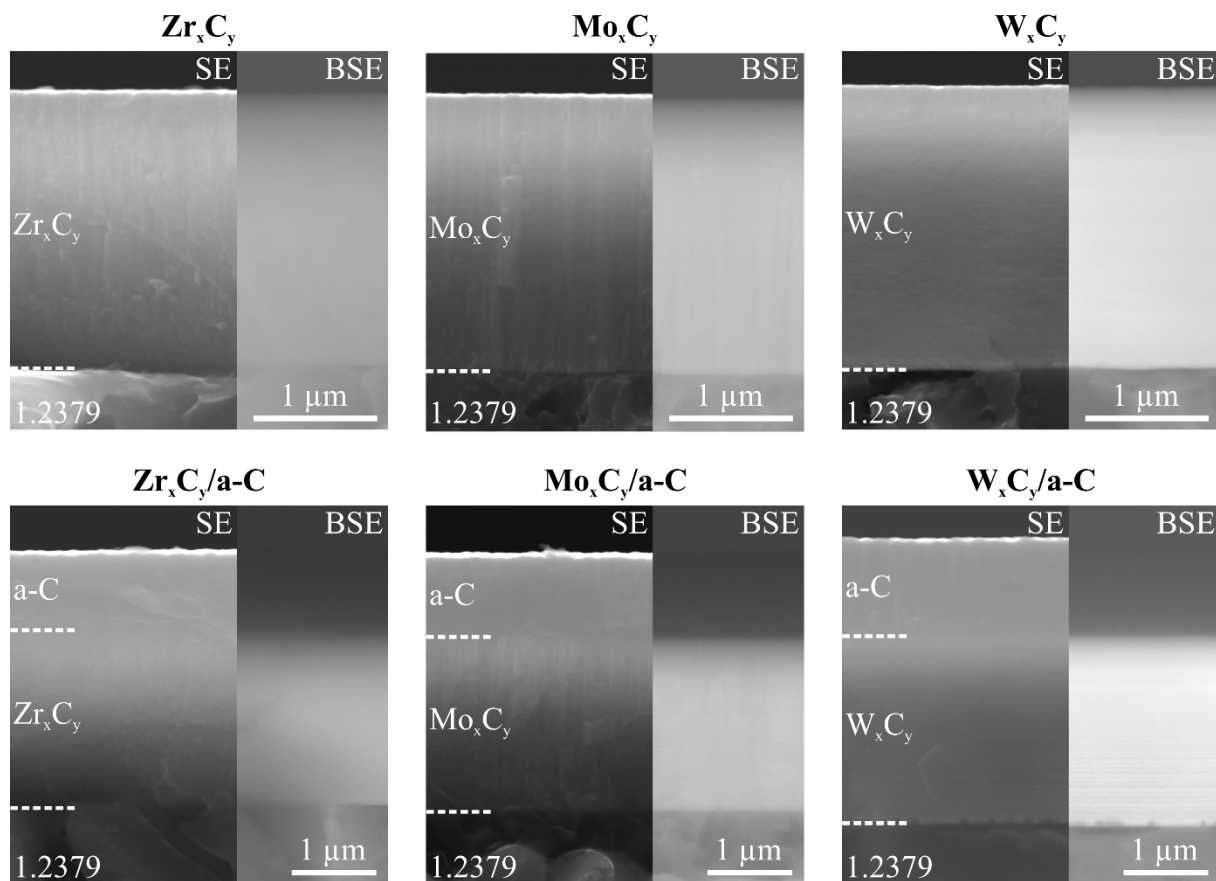


Abbildung 7-2: REM-Aufnahmen der Morphologie der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme mit Me = Zr, Mo und W auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

7.1.2 Chemisches Tiefenprofil der Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme

Die Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung der Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen mit den chemisch gradierten Me_xC_y-Zwischenschichten wurden in GDOES-Analysen untersucht. Abbildung 7-3 zeigt die chemischen Tiefenprofile der Me_xC_y/a-C-Dünnschichten auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379. Die GDOES-Messungen veranschaulichen den gradierten chemischen Übergang vom Substrat zur Me_xC_y-Zwischenschicht und abschließend zur a-C-Decklage. Die Bereiche der Grenzflächen zwischen 1.2379, Me_xC_y und a-C sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

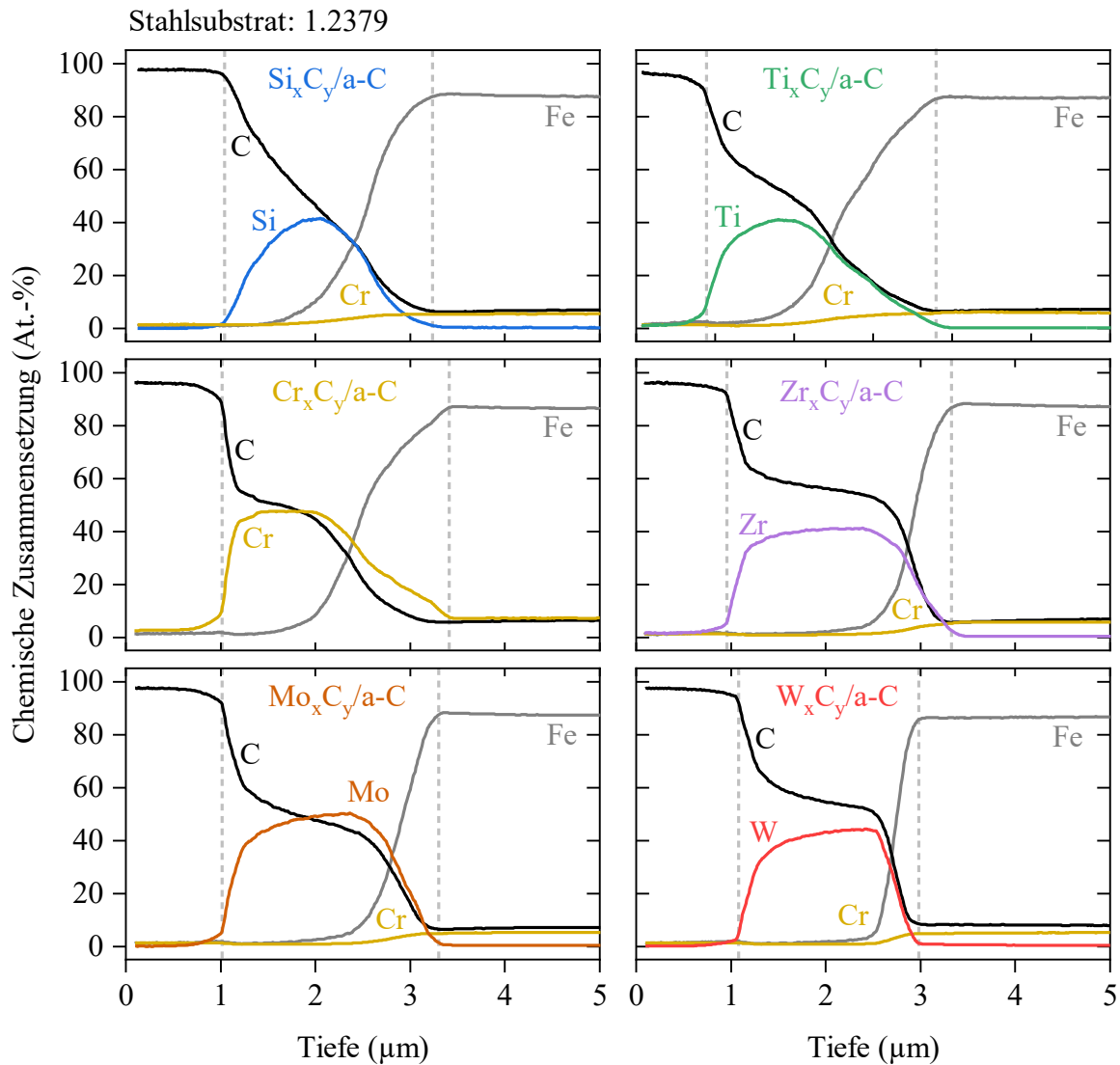


Abbildung 7-3: Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung der Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Für eine übersichtliche Darstellung des Tiefenprofils des hochlegierten Kaltarbeitsstahls 1.2379 sind nur Fe und C sowie Cr als höchstes Legierungselement aufgeführt. Bei den Me_xC_y-Zwischenschichten ist die stetige Erhöhung des C-Gehalts mit zunehmender Schichtdicke deutlich zu erkennen, während der Me-Anteil entsprechend abnimmt. Diese Verläufe bestätigen somit den chemisch gradierten Aufbau der Me_xC_y-Dünnschichten. Die a-C-Decklage im Me_xC_y/a-C-Schichtaufbau besteht erwartungsgemäß vollständig aus C. Des Weiteren lässt sich feststellen, dass Cr_xC_y und Mo_xC_y tendenziell höhere Cr- bzw. Mo-Anteile im Randbereich der Me_xC_y-Zwischenschicht als Si_xC_y, Ti_xC_y, Zr_xC_y und W_xC_y mit ihren entsprechenden Me-Komponenten aufweisen. Dies resultiert hauptsächlich aus der höheren Zerstäubungsrate von Cr und Mo im Vergleich zu Si, Ti, Zr und W [WAS12a], sodass sich in den Me_xC_y-Dünnschichten höhere Cr- und Mo-Gehalte ergeben.

Die Tiefenprofile zeigen zudem einen abnehmenden Fe- und Cr-Gehalt aus dem Stahlsubstrat zur Me_xC_y-Zwischenschicht hin. Synthese-bedingte Diffusionsmechanismen können infolge der niedrigen Abscheidetemperatur von max. 120 °C ausgeschlossen werden. Der breite Übergangsbereich zwischen Substrat und Me_xC_y-Zwischenschicht ist wahrscheinlich auf eine inhomogene Zerstäubung während der Glimmentladung zurückzuführen. Der Erosionsgraben war durch eine w-förmige Vertiefung markiert, die auf einen ungleichmäßigen Abtrag hindeutet. Daher wird angenommen, dass im Substrat/Zwischenschicht-Grenzbereich Atome des Substrats gleichzeitig mit Atomen der Me_xC_y-Zwischenschicht zerstäubt wurden. Aus diesem Grund ergeben sich aus den GDOES-Messungen auch abweichende Schichtdicken für die Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen im Vergleich zu den tatsächlichen Schichtdicken (siehe REM-Aufnahmen in Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2).

7.1.3 Kristalline Phasenzusammensetzung der Me_xC_y-Zwischenschichten

Die XRD-Untersuchungen wurden zur Bestimmung der kristallinen Phasen der Me_xC_y-Dünnschichten durchgeführt. Die Diffraktogramme der Me_xC_y-Zwischenschichten und der Me_xC_y/a-C-Schichtstruktur sind in Abbildung 7-4 mit dem Stahl 1.2343 als Substratmaterial dargestellt. Es werden die Diffraktogramme der Schichtsysteme auf dem Warmarbeitsstahl gezeigt, da der vorhandene Stahl keine karbidischen Phasen aufweist und somit eine Überlagerung mit Reflexen der kristallinen Phasen der Me_xC_y-Dünnschichten vermieden wird. Dadurch sind die Beugungswinkel, die aus der Schichtstruktur resultieren, eindeutig identifizierbar. In allen Diffraktogrammen sind die Bragg-Reflexe 2θ bei 45,2°, 65,8° und 83,4° der Ebenen (110), (200) und (211) des kubisch raumzentrierten α -Fe (Raumgruppe $Im\bar{3}m$) vorhanden. Die hohe Eindringtiefe der Röntgenstrahlung bedingt ebenfalls die Beugung kristalliner Phasen des Substratwerkstoffs.

Die Si_xC_y-Dünnschicht verzeichnet keine weiteren Beugungswinkel und weist somit keine geordnete Fernordnung auf. Dies bestätigt die REM-Untersuchung zur Schichtmorphologie, die auf einen regellosen Strukturaufbau für Si_xC_y hindeutet. Die Diffraktogramme der Ti_xC_y-, Cr_xC_y-, Zr_xC_y-, Mo_xC_y- und W_xC_y-Schichtsysteme zeigen hingegen weitere Bragg-Reflexe, die auf die Bildung kristalliner Phasen zurückzuführen sind. Bei den Ti_xC_y- und Zr_xC_y-Zwischenschichten liegen die kubischen Phasen TiC und ZrC in der Natriumchlorid-Kristallstruktur (NaCl) (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) mit einer Vorzugsrichtung entlang der (111)-Ebene vor. Die kristalline ZrC-Phase besitzt hierbei mit $a = 4,70 \text{ \AA}$ einen größeren Gitterparameter als TiC mit

$a = 4.33 \text{ \AA}$. Die ermittelten Gitterabstände stimmen mit den Werten aus der Fachliteratur überein [STO67]. Des Weiteren sind die Ergebnisse zur Bildung der kristallinen TiC- und ZrC-Phasen konsistent mit den Studien zu Ti- [FEN01, DAI12] und Zr-haltigen a-C(:H)-Dünnschichten [LIU20, ZAI20].

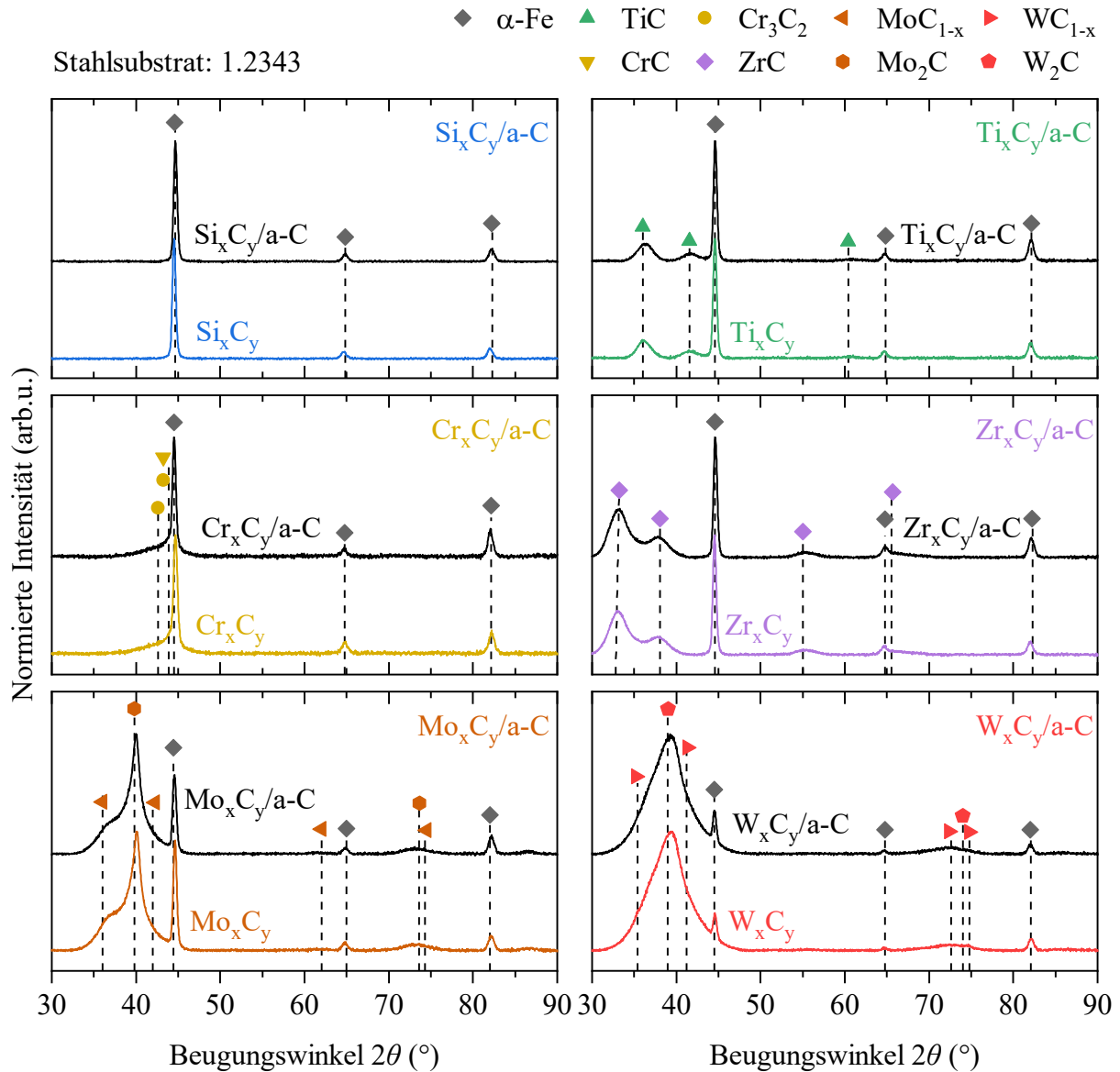


Abbildung 7-4: Diffraktogramme der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343

Die Cr_xC_y-Dünnschicht weist einen breiten Bragg-Reflex von 38° bis 47° mit einer geringen Intensität auf, der zudem mit dem Beugungswinkel der α -Fe-Phase überlagert ist. Eine eindeutige Bestimmung der kristallinen Phase ist somit nicht möglich, da in diesem Winkelbereich die Bragg-Reflexe der polymorphen Modifikationen CrC, Cr₂C, Cr₃C₂, Cr₇C₃ und Cr₂₃C₆ des

Chromkarbids liegen [SCH17]. In bisherigen Forschungsarbeiten wurden jedoch hauptsächlich kubisches CrC (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$), orthorhombisches Cr₃C₂ (Raumgruppe $Cmcm$) und hexagonales Cr₇C₃ (Raumgruppe $P6_3mc$) als kristalliner Phasenanteil in a-C(:H):Cr-Schichtsystemen identifiziert [EST04, GAS05, GAY15, LI18]. Daher wird angenommen, dass diese Phasen ebenfalls in der Cr_xC_y-Zwischenschicht einzeln oder auch koexistent vorkommen (in Abbildung 7-4 sind nur CrC und Cr₃C₂ für eine übersichtliche Darstellung gekennzeichnet).

Die Mo_xC_y- und W_xC_y-Zwischenschichten zeigen ebenfalls einen breiten Bragg-Reflex bei niedrigen Beugungswinkeln, jedoch ist die Intensität in diesem Fall höher als bei den Reflexen des α-Fe. Bei Mo_xC_y liegt der Winkelbereich zwischen 32° und 46° mit einem Intensitätsmaximum bei $2\theta = 39,9^\circ$, während dieser sich bei W_xC_y von 31° bis 48° erstreckt und bei $2\theta = 39,3^\circ$ die höchste Intensität aufweist. Beide Bragg-Reflexe verzeichnen auch hier eine Überlagerung mit dem Beugungswinkel der (110)-Ebene der α-Fe-Phase. Trotz der klar ausgeprägten Glanzwinkel können auch hier die kristallinen Phasen nicht eindeutig ermittelt werden. Orthorhombisches α-Mo₂C (Raumgruppe $Pbcn$) sowie hexagonales β-Mo₂C (Raumgruppe $P6_3/mmc$) haben in diesem Winkelbereich ähnliche Netzebenenabstände, sodass der Bragg-Reflex beiden Phasen zugeordnet werden kann [PAR63]. Bei der W_xC_y-Zwischenschicht kann die Winkelposition bei maximaler Intensität ebenfalls mehreren Phasen zugewiesen werden und zwar hexagonalem β-W₂C (Raumgruppe $P6_3/mmc$), orthorhombischem β'-W₂C (Raumgruppe $Pbcn$) sowie rhomboedrischem β''-W₂C (Raumgruppe $P\bar{3}m1$), die in der Fachliteratur vereinzelt auch als γ-, β-, and α-W₂C bezeichnet werden [KUR13]. Weiterhin kann auch trigonales ε-W₂C (Raumgruppe $P\bar{3}1m$) vorliegen [YVO68]. Die polymorphen Mo₂C- und W₂C-Modifikationen haben alle ein hexagonales Metall-Untergitter und können deshalb in röntgenographischen Untersuchungen lediglich bei niedrigen Beugungswinkeln $2\theta < 30^\circ$ eindeutig unterschieden werden [KUR13]. Daher werden diese kristallinen Phasen in Forschungsarbeiten häufig als hexagonale Gitterstruktur identifiziert [ABA09, WIC19].

Die breiten Bragg-Reflexe der Mo_xC_y- und W_xC_y-Dünnschichten zeichnen sich durch eine Schulter zu niedrigen Beugungswinkeln aus. Dies ist insbesondere beim Diffraktogramm von Mo_xC_y deutlich zu beobachten. Die Schulterbildung resultiert aus einer Überlagerung mit dem Beugungswinkel des δ-MoC_{1-x} für Mo_xC_y und des γ-WC_{1-x} für W_xC_y, die beide in der kubisch raumzentrierten NaCl-Gitterstruktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) vorkommen. Die kubische γ-WC_{1-x}-Phase wird in einzelnen Forschungsstudien inkonsistent auch als α-WC_{1-x} oder β-WC_{1-x} bezeichnet [KUR13]. In Abbildung 7-4 sind die zugehörigen Winkelpositionen vereinfacht als MoC_{1-x} und Mo₂C für Mo_xC_y bzw. als WC_{1-x} und W₂C für W_xC_y markiert. In den

Mo_xC_y- und W_xC_y-Zwischenschichten koexistieren somit die kristallinen Phasen MoC_{1-x} und Mo₂C sowie WC_{1-x} und W₂C. Diese Ergebnisse decken sich mit röntgenographischen Untersuchungen zur Zusammensetzung der kristallinen Phasen von a-C(:H):Mo- [RUS00, HUA00] und a-C(:H):W-Schichtsystemen [ABA09, WIC19].

Eine präzise Bestimmung der Größe der karbidischen Kristallite in den Me_xC_y-Zwischenschichten ist aufgrund der breiten Intensitätsverteilung der Bragg-Reflexe und der Überlagerung mit den Substratreflexen nicht möglich. Die Ti_xC_y- und Zr_xC_y-Zwischenschichten weisen im Vergleich zu Cr_xC_y, Mo_xC_y und W_xC_y klar ausgeprägte Beugungswinkel mit einer schmalen Halbwertsbreite auf, sodass gemäß der Scherrer-Gleichung eine größere Kristallitgröße angenommen werden kann. Ein qualitativer Vergleich kann ebenfalls zwischen den Mo_xC_y- und W_xC_y-Dünnschichten gezogen werden, da in diesem Fall die höhere Halbwertsbreite des Bragg-Reflexes der W₂C-Phase im Vergleich zur Mo₂C-Phase auf kleinere Kristallite hindeutet. Darüber hinaus stellen die aus der Röntgendiffraktometrie ermittelten Kristallitgrößen einen Mittelwert der durchstrahlten Schichtdicke dar [SCH12]. Allerdings bedingt der chemische Gradient der Me_xC_y-Zwischenschichten eine Größenänderung der Kristallite mit ansteigendem C-Gehalt. In der Regel nimmt die Kristallitgröße in karbidischen Nanokompositschichten mit zunehmendem C-Anteil ab [JAN13]. Daher wird angenommen, dass sich die karbidischen Kristallite über die Schichtdicke der Me_xC_y-Zwischenschicht verkleinern.

Im Vergleich zu den Me_xC_y-Zwischenschichten zeigen die Diffraktogramme der Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen keine weiteren Bragg-Reflexe und daraus folgend auch keine kristallinen Phasen. Dies ist im Wesentlichen auf die amorphe Struktur der a-C-Dünnschicht zurückzuführen. Es werden lediglich leichte Intensitätsunterschiede der einzelnen Glanzwinkel bei den Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsystemen beobachtet, die aus dem längeren Strahlweg durch die a-C-Decklage resultieren können.

7.1.4 Strukturaufbau des a-C-Netzwerks der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme

In Raman-spektroskopischen Analysen wurde der Strukturaufbau der a-C-Phase in den Me_xC_y-Zwischenschichten und der a-C-Decklage im Me_xC_y/a-C-Schichtaufbau untersucht. Abbildung 7-5 zeigt die jeweiligen Raman-Spektren der Schichtsysteme mit den unterschiedlichen Me-Elementen beispielhaft auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379. Da die Eindringtiefe des Laserlichts mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 532$ nm etwa 50 nm beträgt, stammen die Raman-

Spektren der chemisch gradierten Me_xC_y-Zwischenschichten aus dem oberflächennahen Bereich mit den maximalen C-Anteilen. In allen Raman-Spektren sind die zwei dominanten D- und G-Linien, eine schwache Raman-Streuung zweiter Ordnung bei etwa 2800 cm⁻¹ und die niederfrequenten L₁- und L₂-Linien zu erkennen. Die G-Mode ist eine oszillierende, ebene Bewegung von sp²-gebundenen C-Paaren in olefinischen Ketten oder aromatischen Ringen, während die D-Mode aus der radialen Atmungsmode von sp²-koordinierten C-Atomen in den aromatischen Ringen resultiert [FER00]. Die L₁- und L₂-Banden mit einer Raman-Verschiebung bei etwa 400 und 700 cm⁻¹ gehen aus linearen sp¹-Strukturen und der Unordnung von sp²-Phasen hervor [CAS08]. Die breiten und überlappenden D- und G-Linien und die schwache Bande der zweiten Raman-Ordnung sowie das Vorhandensein der L₁- und L₂-Banden weisen auf ein ungeordnetes Netzwerk aus C-Atomen mit einem überwiegenden Anteil an sp²-hybridisierten C-Atomen hin [MER17]. Demzufolge verfügt nicht nur die a-C-Decklage über eine amorphe Struktur aus C-Atomen, sondern auch der oberflächennahe Bereich der Me_xC_y-Zwischenschichten.

Die Position und Form der D- und G-Banden werden im Wesentlichen von der Bildung von sp²-Clustern, der Bindungsunordnung, der Existenz von sp²-koordinierten Ringen und Ketten und dem sp³/sp²-Verhältnis bestimmt [FER00]. Daher lassen sich aus den Positionen und Halbwertsbreiten der D- und G-Linien sowie dem I(D)/I(G)-Verhältnis Rückschlüsse auf die strukturellen Merkmale des a-C-Netzwerks der Me_xC_y-Zwischenschichten und der a-C-Decklagen ziehen. Die aus Anpassungskurven ermittelten Kennwerte der D- und G-Banden sind in Tabelle 7-1 zusammengefasst.

Die Cr_xC_y-, Zr_xC_y-, Mo_xC_y- und W_xC_y-Zwischenschichten verzeichnen Halbwertsbreiten der D-Bande im Bereich zwischen 332 und 341 cm⁻¹ und I(D)/I(G)-Intensitätsverhältnisse zwischen 1,82 und 1,92. Bei der Ti_xC_y-Dünnschicht ist hingegen die D-Bande mit (358 ± 8) cm⁻¹ geringfügig breiter und das Intensitätsverhältnis mit 2,02 leicht höher. Im Vergleich zu Si_xC_y zeigen diese Zwischenschichtsysteme einen höheren Verzerrungsgrad des amorphen Netzwerks mit einem erhöhten Anteil an sp²-Clusterstrukturen. Die Halbwertsbreiten der G-Bande der Ti_xC_y-, Cr_xC_y-, Zr_xC_y-, Mo_xC_y- und W_xC_y-Zwischenschichtsysteme liegen mit Werten zwischen 149 bis 162 cm⁻¹ auf einem ähnlichen Niveau. Bei den Me_xC_y-Zwischenschichten mit Me = Ti, Cr, Zr, Mo und W weist die a-C-Phase im oberflächennahen Grenzbereich somit vergleichbare strukturelle Eigenschaften auf. Dies lässt sich durch den chemisch gradierten

Schichtaufbau mit dem ansteigenden C-Gehalt begründen, da im Randbereich der Me_xC_y-Zwischenschicht der Anteil an karbidischen Kristalliten gering ist und dieser sich demnach geringfügig auf die a-C-Netzwerkstruktur auswirkt.

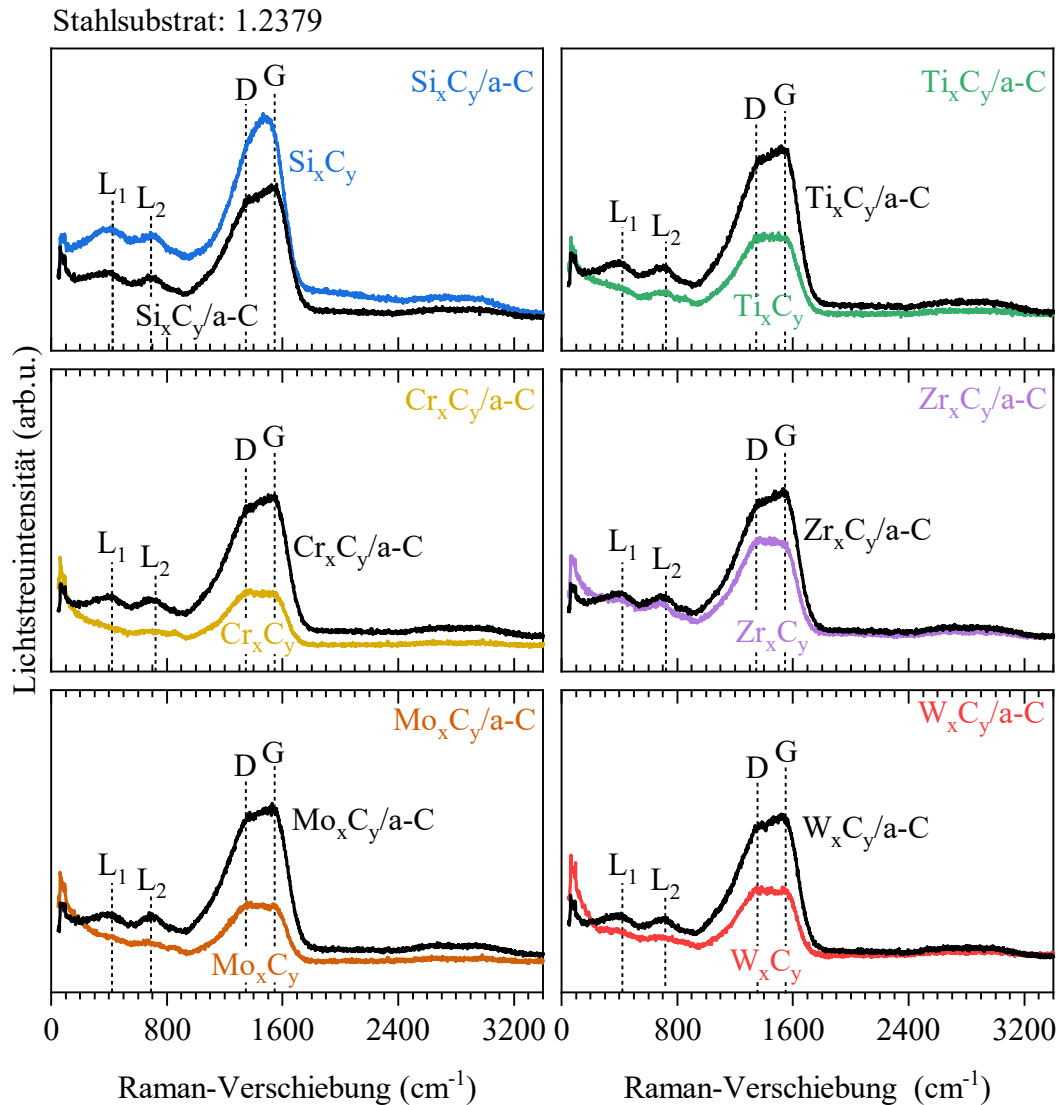


Abbildung 7-5: Raman-Spektren der Me_xC_y-Zwischenschichten und Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Die a-C-Decklagen des Me_xC_y/a-C-Schichtaufbaus zeigen dagegen nahezu die gleichen Positionen und Halbwertsbreiten für die D- und G-Banden sowie ähnliche I(D)/I(G)-Intensitätsverhältnisse. Die Me_xC_y-Zwischenschichten wirken sich somit nicht auf die strukturellen Merkmale des Netzerkaufbaus der a-C-Dünnschicht aus. Demnach sind hauptsächlich die Synthesebedingungen für die strukturellen Eigenschaften des a-C-Netzwerks entscheidend. Diese Er-

kenntnisse sind konform mit der Studie von Cemin *et al.*, in der identische Struktureigenschaften für die a-C:H-Decklage bei Variation von Si-basierten Zwischenschichten ermittelt wurden [CEM15a].

Tabelle 7-1: Position und Halbwertsbreite der D- und G-Linien sowie das Intensitätsverhältnis I(D)/I(G) der Me_xC_y-Zwischenschichten und Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Schichtsystem	Position(D)	FWHM(D)	Position(G)	FWHM(G)	I(D)/I(G)
Si _x C _y	1392 ± 6	286 ± 9	1545 ± 1	175 ± 4	1,45
Si _x C _y /a-C	1389 ± 3	353 ± 7	1573 ± 1	168 ± 3	1,63
Ti _x C _y	1382 ± 3	358 ± 8	1574 ± 1	162 ± 4	2,02
Ti _x C _y /a-C	1389 ± 3	344 ± 6	1573 ± 1	167 ± 3	1,68
Cr _x C _y	1373 ± 2	340 ± 7	1568 ± 1	150 ± 4	1,90
Cr _x C _y /a-C	1383 ± 3	327 ± 13	1572 ± 1	176 ± 4	1,51
Zr _x C _y	1376 ± 3	332 ± 10	1566 ± 1	163 ± 4	1,89
Zr _x C _y /a-C	1388 ± 3	349 ± 7	1573 ± 1	168 ± 3	1,70
Mo _x C _y	1377 ± 2	342 ± 8	1469 ± 1	149 ± 4	1,92
Mo _x C _y /a-C	1383 ± 3	341 ± 8	1573 ± 1	171 ± 3	1,67
W _x C _y	1376 ± 2	339 ± 10	1571 ± 1	149 ± 4	1,82
W _x C _y /a-C	1380 ± 3	344 ± 9	1570 ± 1	172 ± 3	1,61

7.1.5 Topographie der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme

Die Oberflächentopographie der Me_xC_y-Dünnschichten und der Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen wurde in REM-Untersuchungen analysiert. Die zugehörigen REM-Aufnahmen im SE-Modus sind in Abbildung 7-6 und Abbildung 7-7 für alle Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme exemplarisch auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 dargestellt. Die Si_xC_y-Zwischenschicht verzeichnet ähnlich wie bei der Bruchmorphologie eine dichte und glatte Topographie. Auf der REM-Aufnahme sind konkave Defekte zu erkennen, die auf Vertiefungen in der Substratoberfläche zurückzuführen sind. Diese resultieren in der Regel aus dem Edelgasionenätzen des Substrats,

bei dem Einschlüsse, wie etwa Mangansulfid, stärker als die Stahlmatrix abgetragen werden [PAN20]. Im Vergleich zu Si_xC_y weisen die Ti_xC_y -, Cr_xC_y -, Zr_xC_y -, Mo_xC_y - und W_xC_y -Zwischenschichten eine raue Oberflächentopographie auf. Die Cr_xC_y -, Mo_xC_y - und W_xC_y -Schichtsysteme sind durch eine feine blumenkohlartige Struktur gekennzeichnet, während die Ti_xC_y - und Zr_xC_y -Dünnschichten eine gröbere Oberflächenmorphologie zeigen.

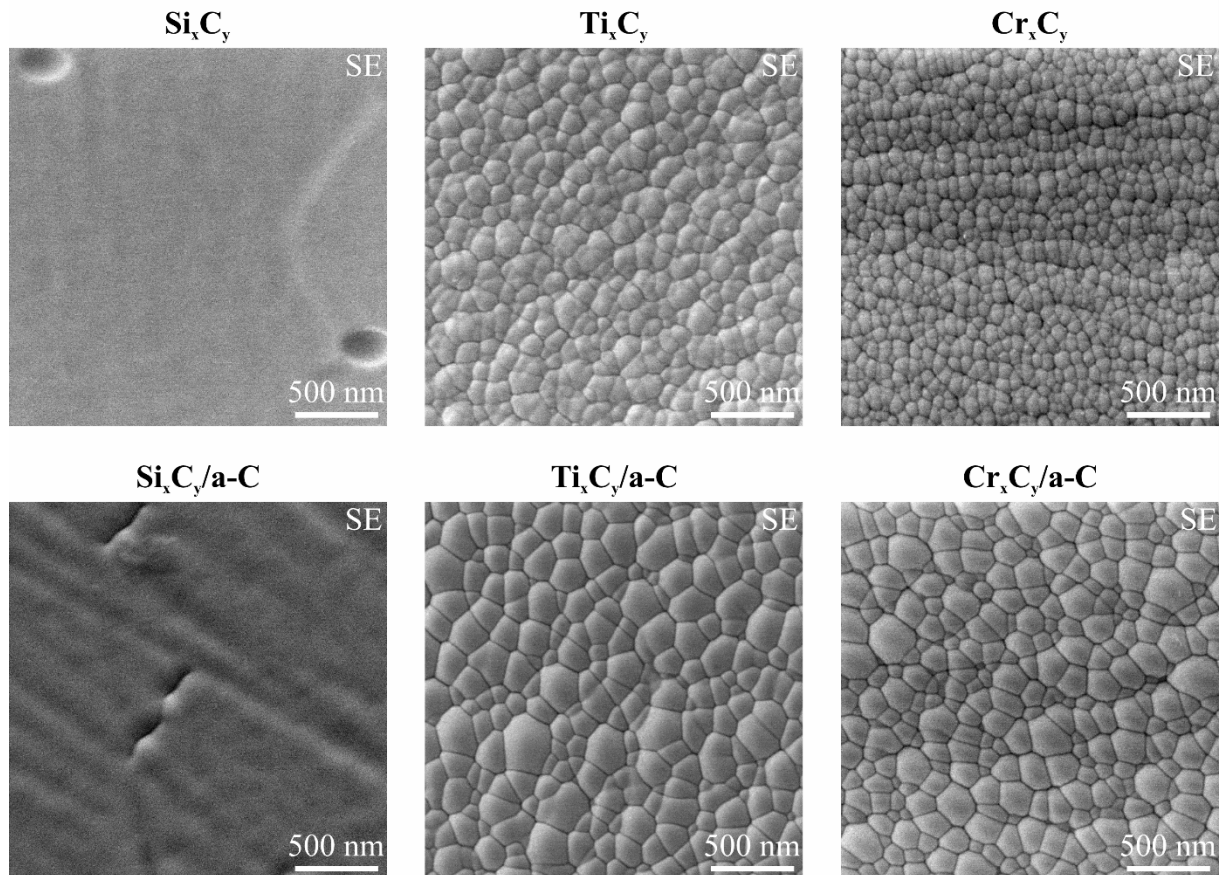


Abbildung 7-6: REM-Aufnahmen der Topographie der Me_xC_y - und $Me_xC_y/a-C$ -Schichtsysteme mit $Me = Si, Ti$ und Cr auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379.

Die Oberflächenbeschaffenheit der Me_xC_y -Zwischenschicht wirkt sich auf die Topographie der $a-C$ -Deckschicht im $Me_xC_y/a-C$ -Schichtaufbau aus. Bei der $Si_xC_y/a-C$ -Schichtstruktur bleibt die glatte Oberflächenstruktur der Si_xC_y -Zwischenschicht erhalten. Die REM-Aufnahmen zeigen vereinzelte linienartige Vertiefungen auf der Oberfläche von $Si_xC_y/a-C$, die mit der $a-C$ -Deckschicht zugewachsene Defekte der Si_xC_y -Zwischenschicht darstellen. Die anderen $Me_xC_y/a-C$ -Schichtstrukturen weisen hingegen clusterartige Konturen auf der Oberfläche auf. Diese topographischen Strukturen sind charakteristisch für zerstäubte H-freie $a-C$ -Dünnschichten und wurden in vorherigen Studien bei $Cr_xC_y/a-C$ auf dem Stahl 1.7131 (16MnCr5) oder $Ti_xC_y/a-C$ auf der Ti-Legierung 3.7164 (Ti6Al4V) ebenfalls festgestellt [TIL19d, TIL21a]. Da

sich die Oberflächenstruktur der a-C-Deckschicht mit den Ti_xC_y-, Cr_xC_y-, Zr_xC_y-, Mo_xC_y- und W_xC_y-Zwischenschichten deutlich von Si_xC_y/a-C unterscheidet, deutet dies darauf hin, dass eine raue Oberfläche der Me_xC_y-Zwischenschicht die Bildung der clusterartigen Strukturen begünstigt.

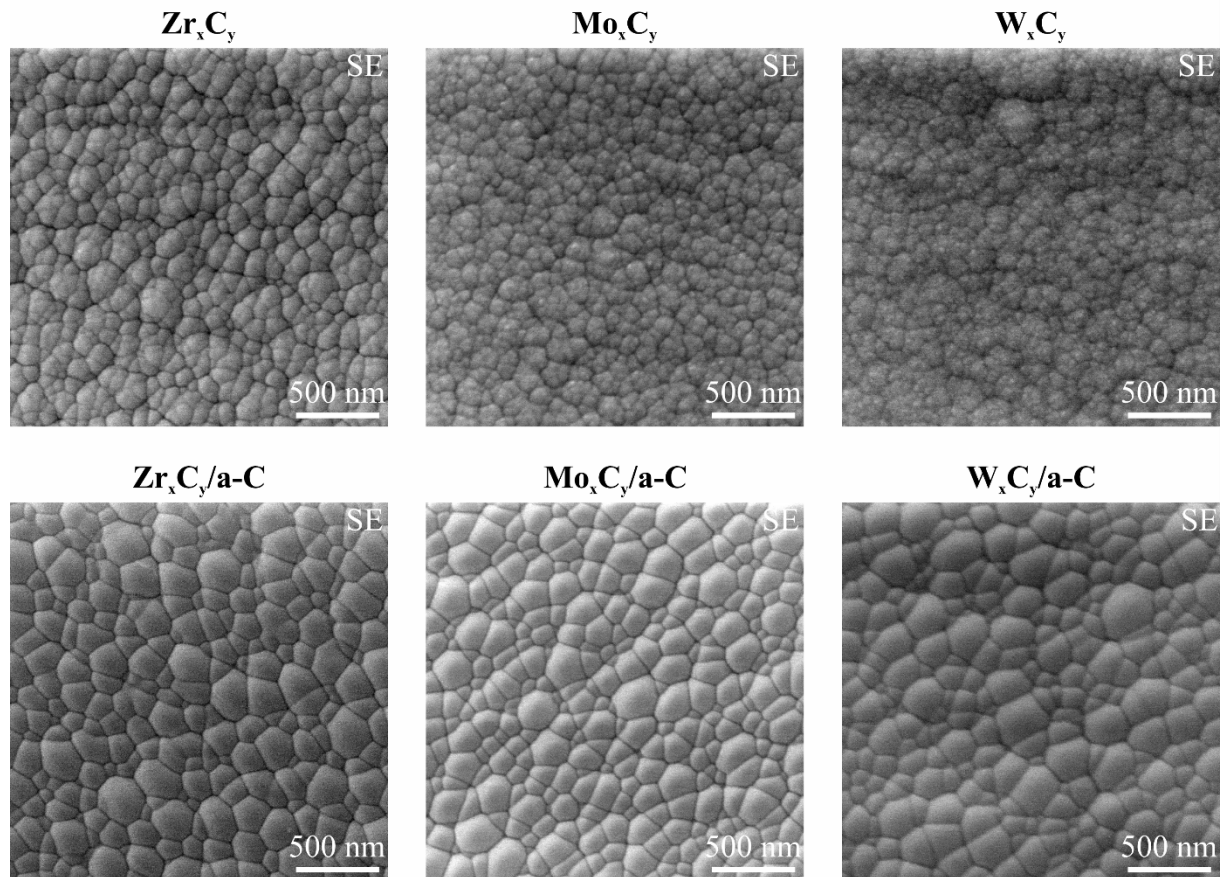


Abbildung 7-7: REM-Aufnahmen der Morphologie der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtssysteme mit Me = Zr, Mo und W auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Der arithmetische Mittenrauwert Ra sowie der quadratische Mittenrauwert Rq der Me_xC_y-Zwischenschichten und der Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen sind in Abbildung 7-8 dargestellt. Im Vergleich zum unbeschichteten Stahl 1.2379 verzeichnen alle Dünnschichten höhere Rauheiten (vergleiche Abbildung 6-5). Die PVD-Beschichtung bedingt für gewöhnlich eine Rauheitszunahme, da vorhandene Rauheitsspitzen des Substrats zu Abschattungseffekten beim Schichtwachstum führen [PAN20].

Bei den Me_xC_y-Zwischenschichtssystemen zeigt Si_xC_y die niedrigste Rauheit mit Rauheitswerten von $Ra = (7,2 \pm 1,0)$ nm und $Rq = (11,7 \pm 1,5)$ nm. Im Gegensatz zu den anderen Me_xC_y-Dünnschichten begünstigt die Si_xC_y-Zwischenschicht ebenfalls eine niedrige Rauheit für den gesamten Si_xC_y/a-C-Schichtaufbau mit Rauheitswerten von $Ra = (8,4 \pm 1,2)$ nm und

$Rq = (13,3 \pm 2,2)$ nm. Die geringe Rauheit beider Schichtsysteme resultiert aus der amorphen Struktur und folglich der dichten Schichtmorphologie von Si_xC_y. Die anderen Me_xC_y-Zwischenschichten verzeichnen hingegen höhere Rauheitswerte als Si_xC_y. Beim Schichtwachstum der Ti_xC_y-, Cr_xC_y-, Zr_xC_y-, Mo_xC_y- und W_xC_y-Schichtsysteme begünstigen die karbidischen Kristallite innerhalb der a-C-Matrix die Ausbildung rauer Oberflächenstrukturen [COR05]. In diesem Kontext besitzt die Zr_xC_y-Zwischenschicht mit $Ra = (9,3 \pm 2,1)$ nm und $Rq = (15,7 \pm 2,0)$ nm die höchste Rauheit im Vergleich zu den anderen Me_xC_y-Schichtsystemen.

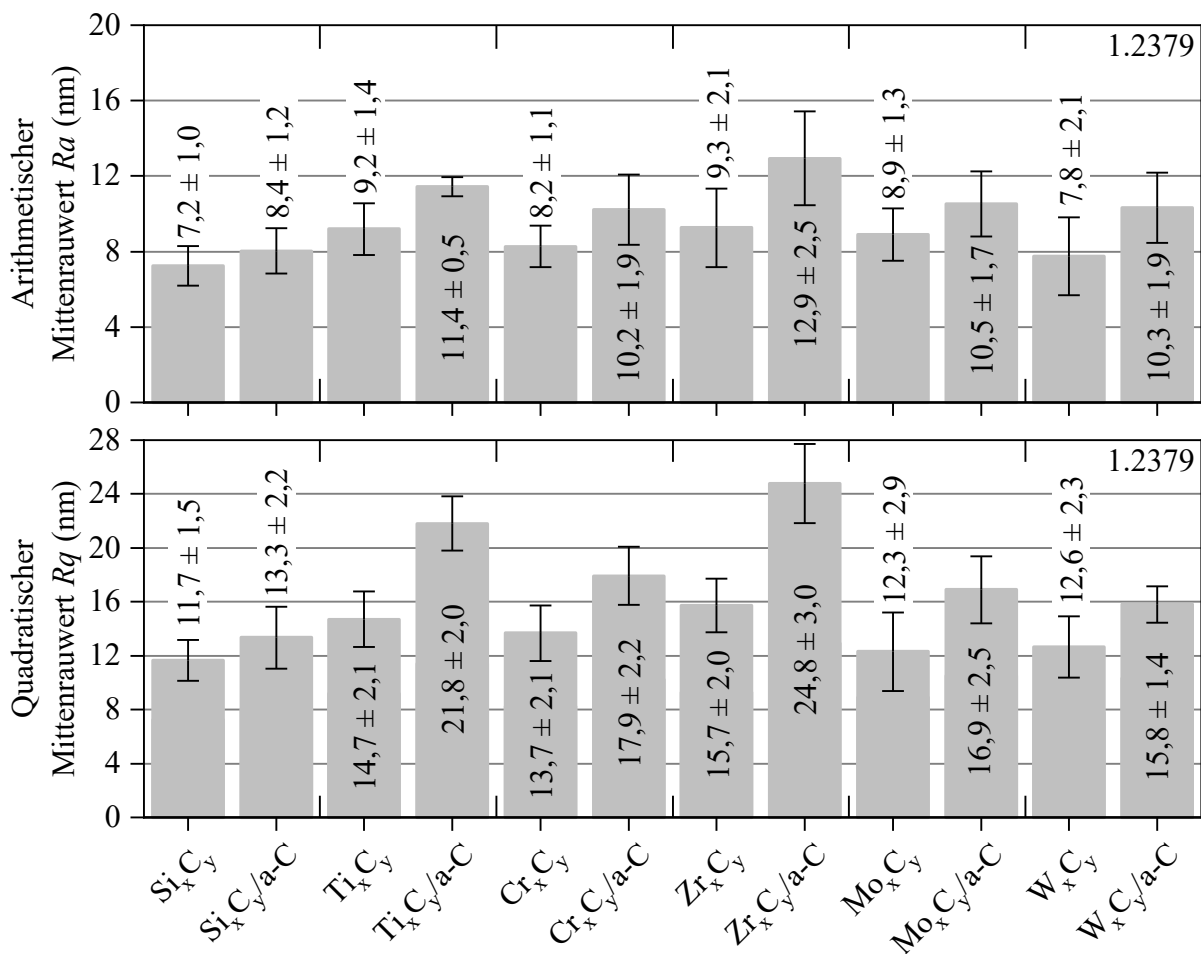


Abbildung 7-8: Arithmetischer Mittenrauwert Ra und quadratischer Mittenrauwert Rq der Me_xC_y-Zwischenschichten und Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Die Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen mit den Ti_xC_y-, Cr_xC_y-, Zr_xC_y-, Mo_xC_y- und W_xC_y-Zwischenschichten zeigen infolge der Abscheidung der a-C-Decklage eine weitere Zunahme der Rauheit. Die W_xC_y-Zwischenschicht verzeichnet beispielsweise Rauheitswerte von $Ra = (7,8 \pm 2,1)$ nm und $Rq = (12,6 \pm 2,3)$ nm, während der W_xC_y/a-C-Schichtaufbau mit $Ra = (10,3 \pm 1,9)$ nm und

$Rq = (15,8 \pm 1,4)$ nm eine höhere Rauheit aufweist. Der gleiche Zusammenhang wurde zwischen Ti_xC_y-Zwischenschichten und Ti_xC_y/a-C-Schichtstrukturen auf der Ti6Al4V-Legierung zuvor in einer Studie der Autorenschaft Tillmann *et al.* beobachtet [TIL21a]. Eine raue Topographie der Me_xC_y-Zwischenschicht begünstigt die Bildung der Clusterstrukturen auf der Oberfläche der a-C-Dünnschicht und folglich auch die höhere Rauheit.

7.2 Mechanische Eigenschaften der Me_xC_y-Zwischenschichten

7.2.1 Eigenspannungen der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme

Die Eigenspannungen der Me_xC_y-Zwischenschichten und der Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen sind in Abbildung 7-9 gezeigt. Diese wurden anhand der Krümmung der beschichteten Si-Wafer ermittelt und stellen Betragswerte der Schichtspannungen dar. Die Beschichtung bewirkte eine Aufwölbung der Si-Wafer, die auf Druckeigenspannungen in den Dünnschichten hindeuten. Die a-C-basierten Dünnschichten weisen infolge des Bombardements der aufwachsenden Schicht mit energiereichen Ionen üblicherweise Druckeigenspannungen auf [SCH18b].

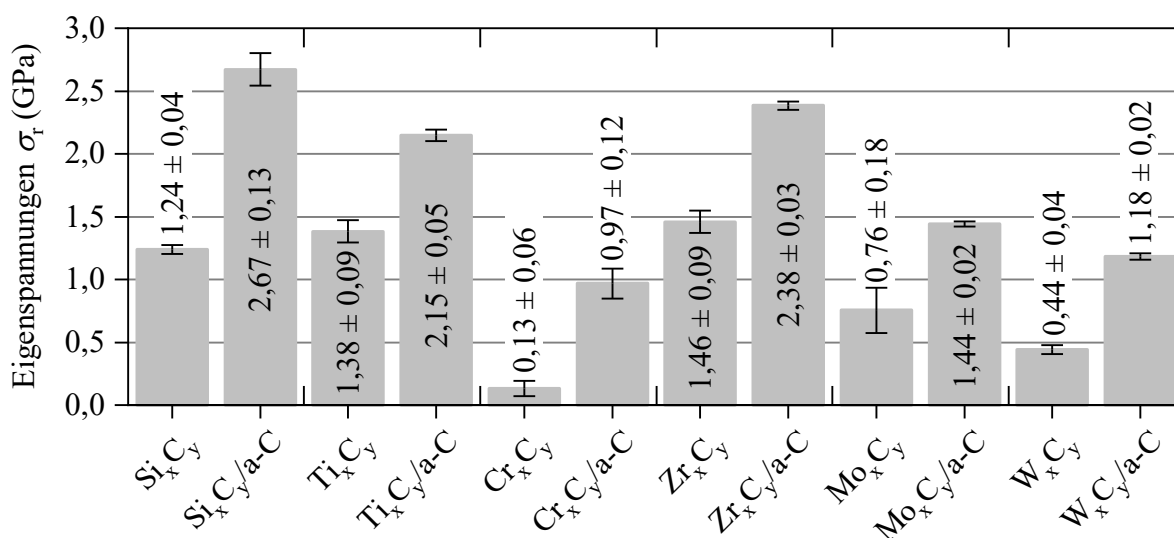


Abbildung 7-9: Eigenspannungen der Me_xC_y-Zwischenschichten und Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen

Bei den Me_xC_y-Zwischenschichtsystemen sind die Si_xC_y-, Ti_xC_y- und Zr_xC_y-Dünnschichten durch die höchsten Eigenspannungen σ_r von $(1,24 \pm 0,04)$, $(1,38 \pm 0,09)$ und $(1,46 \pm 0,09)$ GPa gekennzeichnet. Die Cr_xC_y-, Mo_xC_y- und W_xC_y-Zwischenschichten weisen hingegen niedrigere Eigenspannungen σ_r von $(0,13 \pm 0,06)$, $(0,76 \pm 0,09)$ und $(0,44 \pm 0,02)$ GPa auf. Die Raman-

spektroskopischen Analysen zeigen mit Ausnahme von Si_xC_y vergleichbare Struktureigenschaften für die a-C-Phase in den Me_xC_y-Zwischenschichten, sodass die Druckeigenspannungen nicht aus Verzerrungen des a-C-Netzwerks resultieren können. Demnach werden die unterschiedlichen Eigenspannungszustände von den Me-Komponenten oder ihren karbidischen Phasen in den Me_xC_y-Dünnschichten bzw. vom Me-reichen Übergang im chemisch gradierten Schichtaufbau hervorgerufen. Da die Schichtsynthese bei niedrigen Abscheidetemperaturen erfolgte, können überlagerte Effekte durch thermisch-bedingte Eigenspannungen infolge unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten ausgeschlossen werden. Daher wird angenommen, dass die hohen Druckeigenspannungen in den Si_xC_y-, Ti_xC_y-, und Zr_xC_y-Zwischenschichten auf den Beschuss mit Me⁺-Ionen während des Schichtwachstums zurückzuführen sind [ABA18]. Das Ionenbombardement erzeugt durch Kollisionskaskaden und Verdichtungen Defekte in der Dünnschicht, die zur Verzerrung des Strukturaufbaus und folglich zu erhöhten intrinsischen Eigenspannungen führen. Eine erhöhte kinetische Energie der einfallenden Ionen verursacht höhere Druckeigenspannungen. Im Vergleich zu den anderen Me liegt die 2. Ionisationsenergie von Ti und Zr unterhalb der 1. Ionisationsenergie von Ar, sodass zweifach positiv geladene Ti²⁺ und Zr²⁺ im Plasma entstehen können und bei angelegter Biasspannung sehr hohe kinetische Energieniveaus erhalten [BAK16]. Des Weiteren können Ionen die Schichtoberfläche durchdringen und Gitterverzerrungen im oberflächennahen Randbereich der aufwachsenden Dünnschicht hervorrufen. Dieser Effekt tritt verstärkt bei Ionen mit kleinen Radien ein. Ein hoher Ionenfluss mit kleinen Si-Ionen, wie etwa während des Wachstums des Si-reichen Übergangs im chemisch gradierten Si_xC_y-Schichtaufbau, begünstigt Implantationsvorgänge und somit erhöhte Druckeigenspannungen. Die niedrigen Schichteigenspannungen in den Cr_xC_y-, Mo_xC_y- und W_xC_y-Zwischenschichten deuten auf ein Bombardement der aufwachsenden Schicht mit niederenergetischen Ionen hin.

Die Druckeigenspannungen in der Me_xC_y-Zwischenschicht wirken sich auf den makroskopischen Eigenspannungszustand der Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen aus. Die Me_xC_y-Zwischenschichten mit erhöhten Eigenspannungen führen zu hohen Schichtspannungen in den Me_xC_y/a-C-Schichtsystemen. Ein ähnliches Verhalten wurde in einer vorherigen Studie von Tillmann *et al.* für den Ti_xC_y/a-C-Schichtaufbau mit unterschiedlichen Ti_xC_y-Dünnschichten auf der Ti6Al4V-Legierung festgestellt [TIL21a]. Eine Zunahme der angelegten Biasspannung erzeugte Ti_xC_y-Zwischenschichten mit hohen Schichtspannungen, die wiederum hohe Eigenspannungen in der Ti_xC_y/a-C-Schichtstruktur bedingten. Die ermittelten Eigenspannungswerte beschreiben jedoch den makroskopischen Eigenspannungszustand des gesamten Me_xC_y/a-C-Schichtaufbaus und

nicht die Eigenspannungen der a-C-Dünnschicht. In diesem Kontext identifizierte die Raman-Spektroskopie ähnliche Verzerrungsgrade für alle a-C-Decklagen der Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen und lassen demnach vergleichbare intrinsische Eigenspannungen innerhalb der a-C-Dünnschicht ableiten.

Im Substrat/Schichtsystem können Änderungen im Eigenspannungszustand des Substrats aufgrund der niedrigen Beschichtungstemperatur von etwa $T = 120$ °C ausgeschlossen werden. Eine Abnahme der Druckeigenspannungen in der Randschicht des Substrats durch thermische Relaxation tritt in der Regel erst bei höheren Temperaturen auf.

7.2.2 Härte und E-Modul der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme

Die Härte und der E-Modul der Me_xC_y-Zwischenschicht und der Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen wurden mittels Nanoindentierung ermittelt und sind in Abbildung 7-9 für die Schichtsysteme auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 dargestellt. Die Me_xC_y-Dünnschichten verzeichnen unterschiedliche Härten und E-Moduln. Die Cr_xC_y- und Zr_xC_y-Zwischenschichten besitzen die niedrigsten Härten von $(14,1 \pm 0,3)$ und $(14,5 \pm 0,7)$ GPa, während W_xC_y über den höchsten Härtewert von $(21,6 \pm 1,4)$ GPa verfügt. Dazwischen liegen die Härten von den verbleibenden Si_xC_y-, Ti_xC_y- und Mo_xC_y-Schichtsystemen mit $(17,3 \pm 0,7)$, $(17,2 \pm 0,8)$ und $(17,9 \pm 0,7)$ GPa. Beim E-Modul der Me_xC_y-Zwischenschichten sind ähnliche Tendenzen wie bei der Schichthärte beobachtbar. Die W_xC_y-Dünnschicht erzielt ebenfalls den höchsten E-Modul von (253 ± 6) GPa und Zr_xC_y zeigt auch hier mit (178 ± 7) GPa den niedrigsten Wert. Allerdings weist Si_xC_y einen niedrigen E-Modul von (181 ± 4) GPa auf, obwohl sich die Härte auf einem mittleren Niveau befindet. Die Ti_xC_y- und Cr_xC_y-Schichtsysteme haben hingegen einen E-Modul von (214 ± 6) GPa, während Mo_xC_y mit (240 ± 6) GPa einen höheren Wert erreicht.

Bei den Me_xC_y-Zwischenschichten lassen sich die Unterschiede in den Härten und E-Moduln hauptsächlich auf die strukturellen Eigenschaften der kristallinen Phasen zurückführen, da ein vergleichbarer Netzwerkaufbau für die a-C-Phase in den Raman-spektroskopischen Untersuchungen ermittelt wurde. Ein direkter Zusammenhang der Me_xC_y-Schichthärte mit den Härtewerten der karbidischen Hartstoffphasen aus der Fachliteratur liegt hier nicht vor [JAC91]. Daher ist zu erwarten, dass sich der chemisch gradierte Me_xC_y-Schichtaufbau in Abhängigkeit der C-Konzentration auf die Struktur der kristallinen Phase auswirkt. Hierbei sind etwa Änderungen in der Phasenzusammensetzung sowie in der Größe und Verteilung der Nanokristallite mit

zunehmender Schichtdicke anzunehmen. Weiterhin bedingt das simultane Zerstäuben von Elementartargets für die Me_xC_y-Schichtsynthese infolge der Substratrotation einen nanolaminaren Schichtaufbau (siehe Kapitel 2.5.2). Demnach beeinflussen nicht nur die vorhandenen Phasen, sondern auch der komplexe Schicht- und Nanokompositaufbau der Me_xC_y-Dünnschichten die mechanischen Eigenschaften und führen folglich zu unterschiedlichen Härten und E-Moduln.

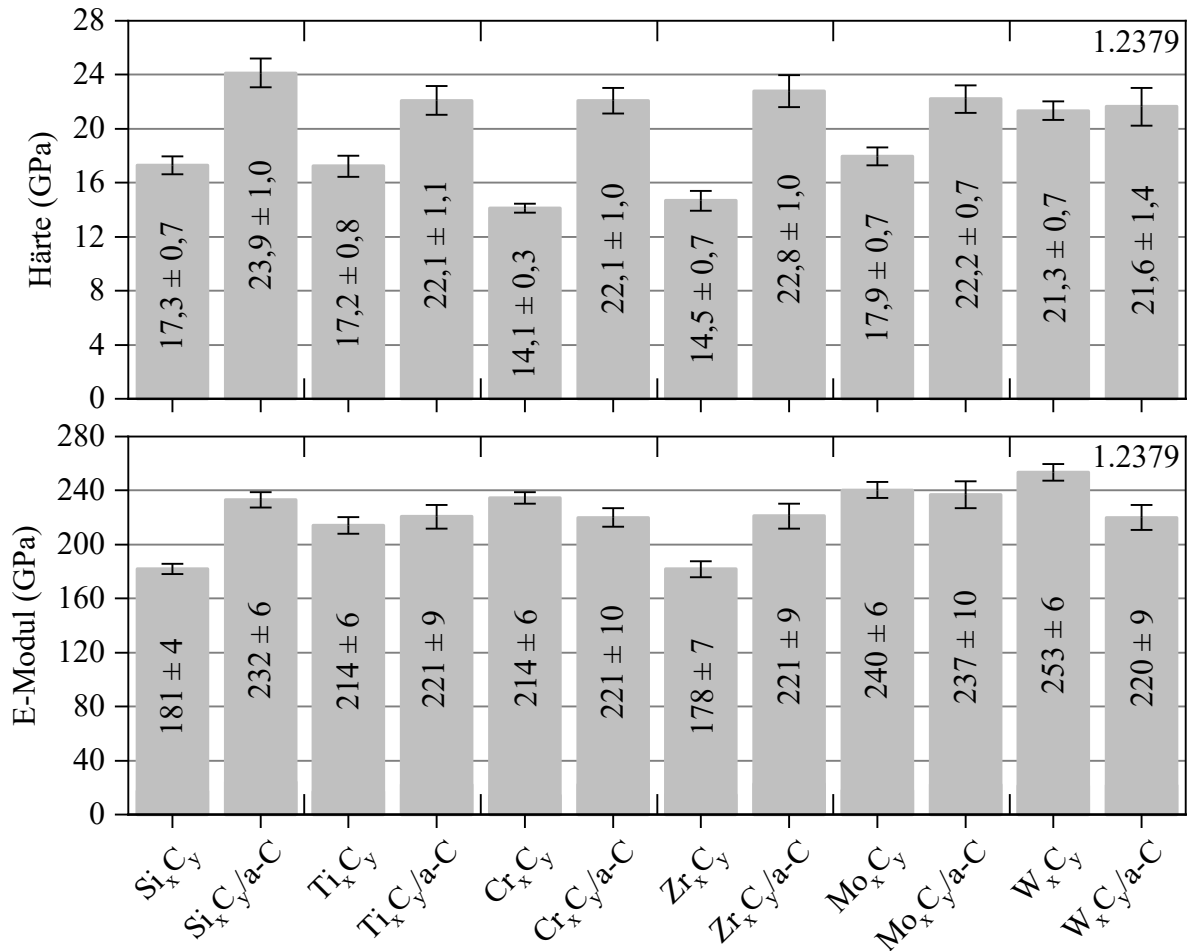


Abbildung 7-10: Härte und E-Modul der Me_xC_y-Zwischenschichten und Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Die Härten und E-Moduln der a-C-Dünnschichten im Me_xC_y/a-C-Schichtaufbau liegen mit Werten zwischen 21,6 und 23,9 GPa bzw. 220 und 232 GPa alle auf einem nahezu konstanten Wertenniveau. Die einzelnen Me_xC_y-Zwischenschichten haben somit keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der a-C-Decklage. Diese Tatsache korreliert mit den Raman-spektroskopischen Untersuchungen, die vergleichbare Strukturen für das a-C-Netzwerk der a-C-Dünnschicht aufzeigen.

Abbildung 7-11 zeigt die Schichthärten der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Dünnschichten auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 sowie dem Schnellarbeitsstahl 1.3343. Sowohl Me_xC_y als auch Me_xC_y/a-C verzeichnen vergleichbare Härten wie auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379. Die Schichtsysteme weisen ebenfalls vergleichbare E-Moduln auf den unterschiedlichen Stählen (hier nicht dargestellt). Demzufolge haben die verwendeten Stahlsubstrate keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Me_xC_y-Zwischenschichten und Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen.

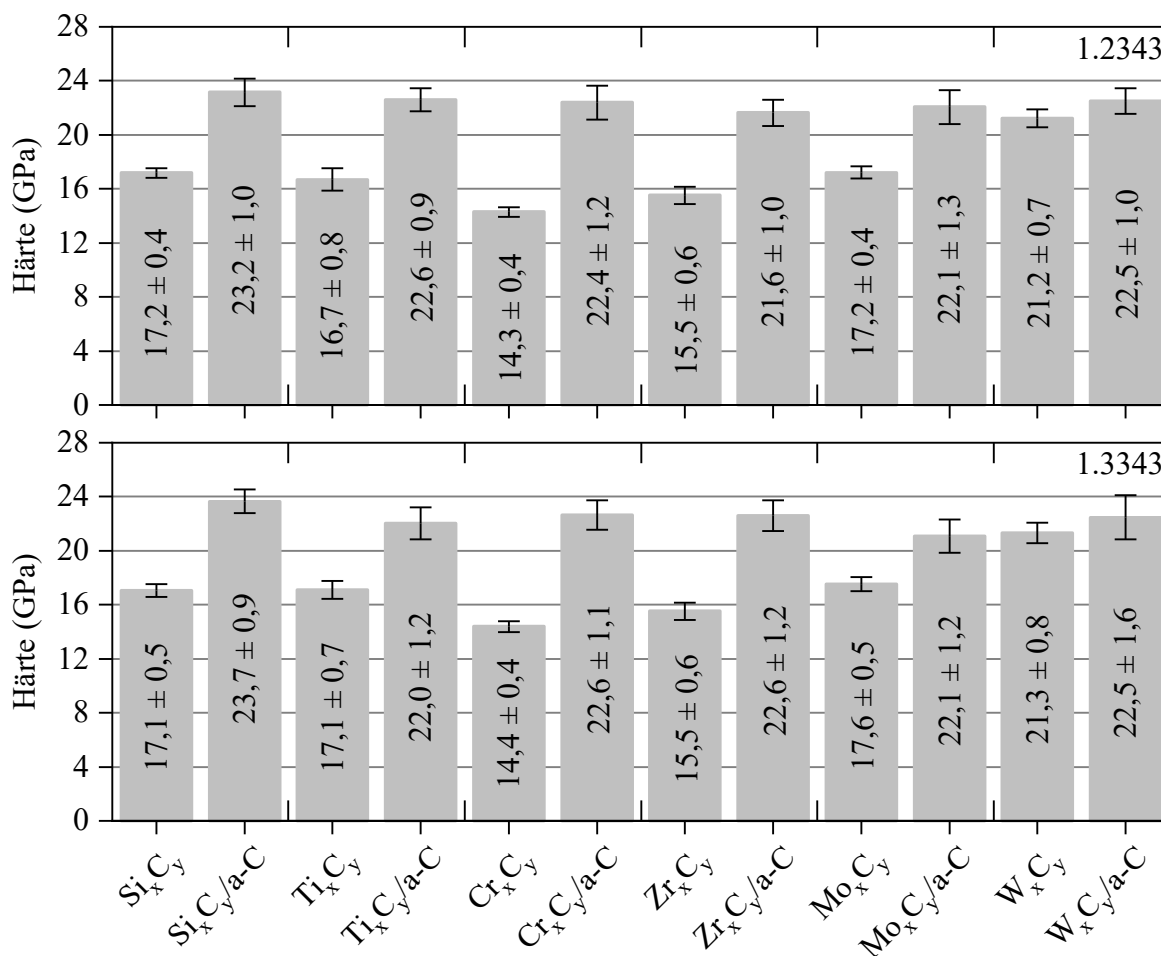


Abbildung 7-11: Härte der Me_xC_y-Zwischenschichten und Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 (obere Reihe) und dem Schnellarbeitsstahl 1.3343 (untere Reihe)

7.2.3 Schichthaftung der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme

Die Haftung der Me_xC_y-Zwischenschichten und Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen auf den Stahlsubstraten wurde mit der Rockwell-Eindringprüfung und dem Ritztest bewertet. Die Schichthaftung wurde hierbei auf den Stählen 1.2343, 1.2379 und 1.3343 untersucht, um einen Vertreter aus den jeweiligen Gruppen der Werkzeugstähle zu haben.

Rockwell-Eindringprüfung zur Bewertung der Haftung der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen

Die REM-Aufnahmen der erzeugten Rockwell-Eindrücke sind in Abbildung 7-12 und Abbildung 7-13 für die Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 dargestellt. Weiterhin sind EDX-Mappings der Nahaufnahmen abgebildet, um anhand der Elementzuordnung die Schichtdelamination in den Substrat/Zwischenschicht- und Zwischenschicht/Deckschicht-Grenzflächen eindeutig zuordnen zu können.

Bei den Me_xC_y-Zwischenschichten verzeichnen Si_xC_y und Ti_xC_y großflächige Schichtabplatzungen, sodass beide Schichtsysteme in der schlechtesten Haftfestigkeitsklasse HF6 kategorisiert werden. Die zugehörigen EDX-Messungen zeigen die Offenlegung des Substrats, da hauptsächlich Fe im Bereich der Delamination identifiziert wird. Die Zr_xC_y-Zwischenschicht ist durch ein radiales Rissnetzwerk mit segmentartigen Schichtausbrüchen gekennzeichnet und wird demnach mit HF4 bewertet. Auf der REM-Nahaufnahme sind adhäsive und kohäsive Abplatzungen sichtbar, die im EDX-Mapping ebenfalls anhand von Intensitätsunterschieden für das Fe-Signal festgestellt werden. Das kohäsive Schichtversagen lässt sich auf den nanolaminaren Me_xC_y-Schichtaufbau zurückführen. Es wird abgeleitet, dass die kohäsive Schädigung vorrangig in den Grenzflächen der Nanolagen eintritt. Bei Cr_xC_y-, Mo_xC_y- und W_xC_y sind hingegen kleinflächige Schichtausbrüche am Rand des Rockwell-Eindrucks zu erkennen. Daher wird Mo_xC_y die Haftfestigkeitsklasse HF4 zugeordnet, während Cr_xC_y und W_xC_y in HF3 klassifiziert werden. Diese Schichtsysteme weisen ein adhäsives Versagen an der Substrat-Grenzfläche auf, da die EDX-Messungen in diesen Bereichen ausschließlich Fe identifizieren.

Die Adhäsion der Me_xC_y-Dünnschicht wirkt sich ebenfalls auf die Haftung der Me_xC_y/a-C-Schichtstruktur auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 aus. Die Me_xC_y-Zwischenschichten mit einer hohen Haftfestigkeit auf dem Stahlsubstrat gewährleisten eine verbesserte Haftung für Me_xC_y/a-C. In dieser Hinsicht besitzen Cr_xC_y/a-C, Mo_xC_y/a-C und W_xC_y/a-C mit HF4 eine bessere Haftfestigkeitsklasse als Si_xC_y/a-C (HF6), Ti_xC_y/a-C (HF5) und Zr_xC_y/a-C (HF5). Die Si_xC_y/a-C-Schichtstruktur verzeichnet eine großflächige Delamination mit sowohl adhäsivem Versagen in der Grenzfläche zwischen Substrat und Zwischenschicht als auch kohäsivem Versagen zwischen Zwischenschicht und Deckschicht. Die adhäsive Schädigung verhält sich ähnlich wie bei der Si_xC_y-Dünnschicht. Die kohäsive Delamination lässt sich auf die sehr niedrige Schichtrauheit der Si_xC_y-Zwischenschicht zurückführen, die infolgedessen keine mechanische Verklammerung der a-C-Decklage ermöglicht. Die Ti_xC_y- und Zr_xC_y-Schichtsysteme weisen

halbmondförmige Schichtabplatzungen um den Rockwell-Eindruck auf. In diesen Bereichen werden in den EDX-Mappings neben Fe ebenfalls Ti bzw. Zr ermittelt, die auf eine kohäsive Schädigung hindeuten. Als Ursache kann hier ebenfalls der nanolaminare Me_xC_y-Schichtaufbau infolge der Targetkonfiguration während der Schichtsynthese aufgeführt werden.

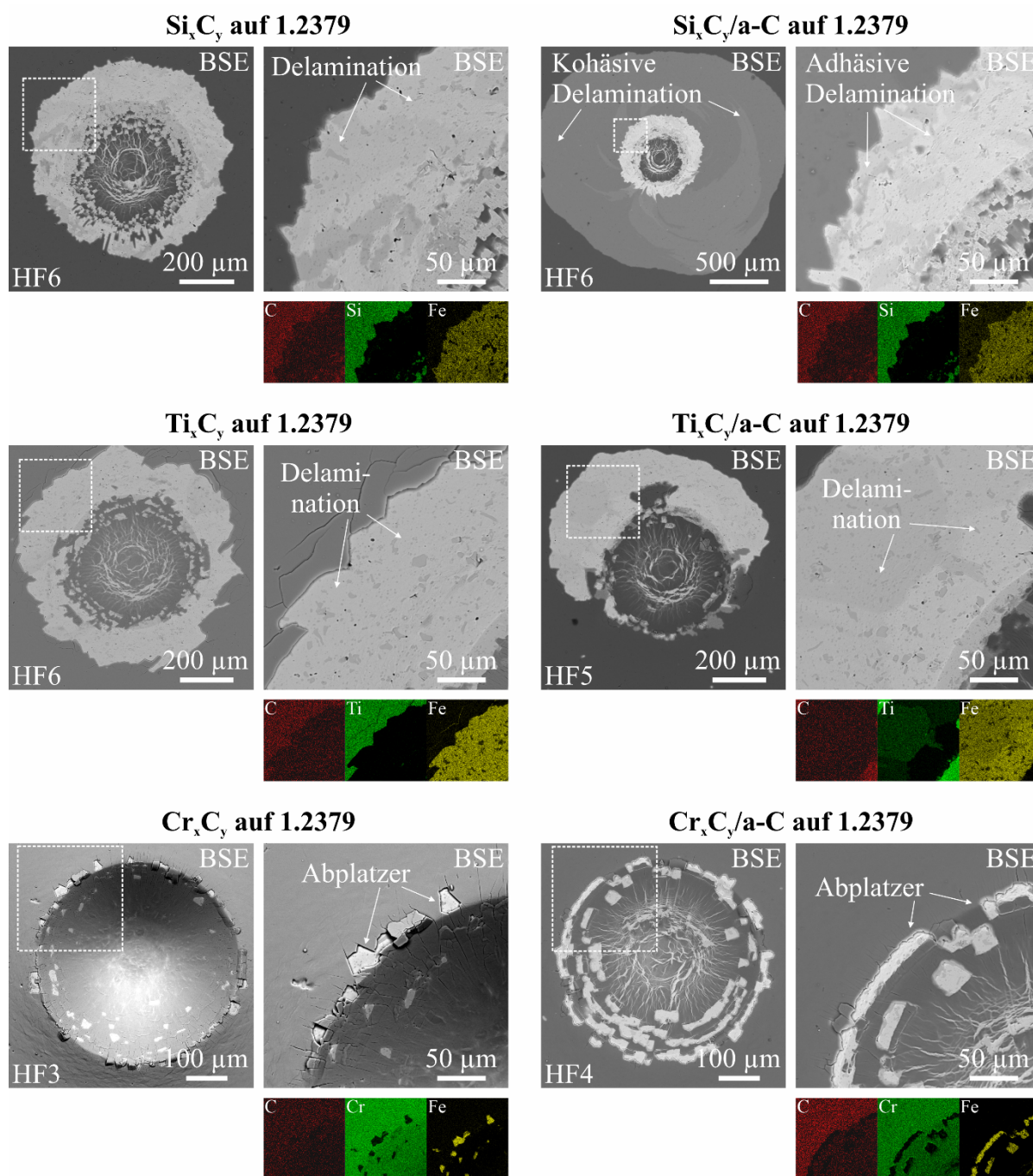


Abbildung 7-12: REM-Aufnahmen mit EDX-Mappings der Rockwell-Eindrücke der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme mit Me = Si, Ti und Cr auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Die Cr_xC_y/a-C-, Mo_xC_y/a-C- und W_xC_y/a-C-Schichtstrukturen zeigen ein vergleichbares Schädigungsverhalten wie ihre zugehörigen Me_xC_y-Zwischenschichten. Diese Schichtsysteme sind durch lokale Schichtabplatzungen am Rand des Rockwell-Eindrucks gekennzeichnet. Die EDX-Mappings belegen für Cr_xC_y/a-C, Mo_xC_y/a-C und W_xC_y/a-C ebenfalls eine adhäsive Schichtdelamination in der Grenzfläche zwischen Stahlsubstrat und Zwischenschicht.

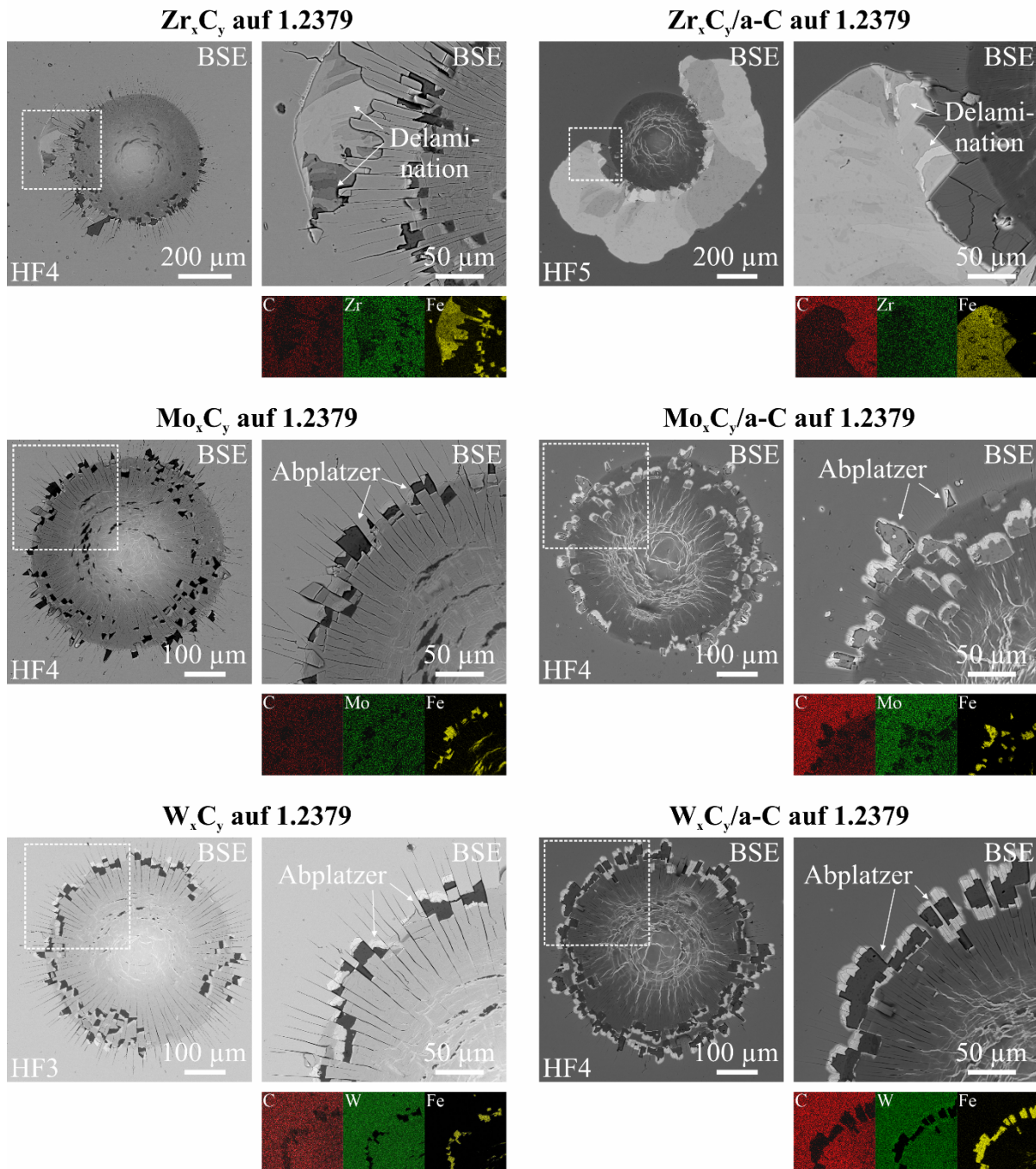


Abbildung 7-13: REM-Aufnahmen mit EDX-Mappings der Rockwell-Eindrücke der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme mit Me = Zr, Mo und W auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Die Haftung der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Dünnschichten auf den Werkzeugstählen 1.2343 und 1.3343 wurde ebenfalls mit der Rockwell-Eindringprüfung untersucht. In Tabelle 7-2 sind die Haftfestigkeitsklassen der jeweiligen Schichtsysteme auf den drei unterschiedlichen Stahlsubstraten aufgeführt. Abbildung 7-14 und Abbildung 7-15 zeigen exemplarisch die REM-Aufnahmen der Rockwell-Eindrücke für Ti_xC_y, Ti_xC_y/a-C, Cr_xC_y und Cr_xC_y/a-C auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 und Schnellarbeitsstahl 1.3343. Die komplementären Untersuchungen der Schichthaftung auf diesen Stählen erlauben die bidirektionale Wechselwirkung zwischen Stahlsubstrat und Me_xC_y-Zwischenschicht zu analysieren.

Tabelle 7-2: Übersicht der Haftfestigkeitsklassen der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343, Kaltarbeitsstahl 1.2373 und Schnellarbeitsstahl 1.3343

Schichtsystem	Stahlsubstrat		
	1.2343	1.2379	1.3343
Si _x C _y	HF6	HF6	HF6
Si _x C _y /a-C	HF6	HF6	HF6
Ti _x C _y	HF5	HF6	HF6
Ti _x C _y /a-C	HF5	HF5	HF6
Cr _x C _y	HF2	HF3	HF2
Cr _x C _y /a-C	HF3	HF4	HF5
Zr _x C _y	HF4	HF4	HF6
Zr _x C _y /a-C	HF6	HF6	HF6
Mo _x C _y	HF2	HF4	HF4
Mo _x C _y /a-C	HF4	HF4	HF4
W _x C _y	HF3	HF4	HF4
W _x C _y /a-C	HF4	HF4	HF4

Die Haftung der Schichtsysteme verhält sich auf 1.2343 und 1.3343 ähnlich wie auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379. Die Si_xC_y-, Ti_xC_y- und Zr_xC_y-Zwischenschichten weisen auch auf den Stahlsubstraten 1.2343 und 1.3343 großflächige Delaminationen mit adhäsiver und kohäsiver Schädigung auf und werden folglich in die Haftfestigkeitsklassen HF5 und HF6 eingeteilt. Die

niedrige Haftung der Zwischenschicht vermindert ebenfalls die Haftfestigkeit der Si_xC_y/a-C-, Ti_xC_y/a-C- und Zr_xC_y/a-C-Schichtstrukturen auf 1.2343 und 1.3343. Im Gegensatz dazu begünstigt die erhöhte Haftung der Cr_xC_y-, Mo_xC_y- und W_xC_y-Zwischenschicht eine verbesserte Haftfestigkeitsklasse für den Me_xC_y/a-C-Schichtaufbau auf dem Warm- und Schnellarbeitsstahl. Diese Schichtsysteme sind lediglich durch eine geringe Anzahl an adhäsiven Abplatzern am Rockwell-Eindruck gekennzeichnet. In dieser Hinsicht besitzt die Cr_xC_y-Dünnschicht die höchsten Haftfestigkeitsklassen von HF2 und HF3 auf allen drei Werkzeugstählen und gewährleistet für Cr_xC_y/a-C verbesserte Haftfestigkeitsklassen von HF3 und HF4.

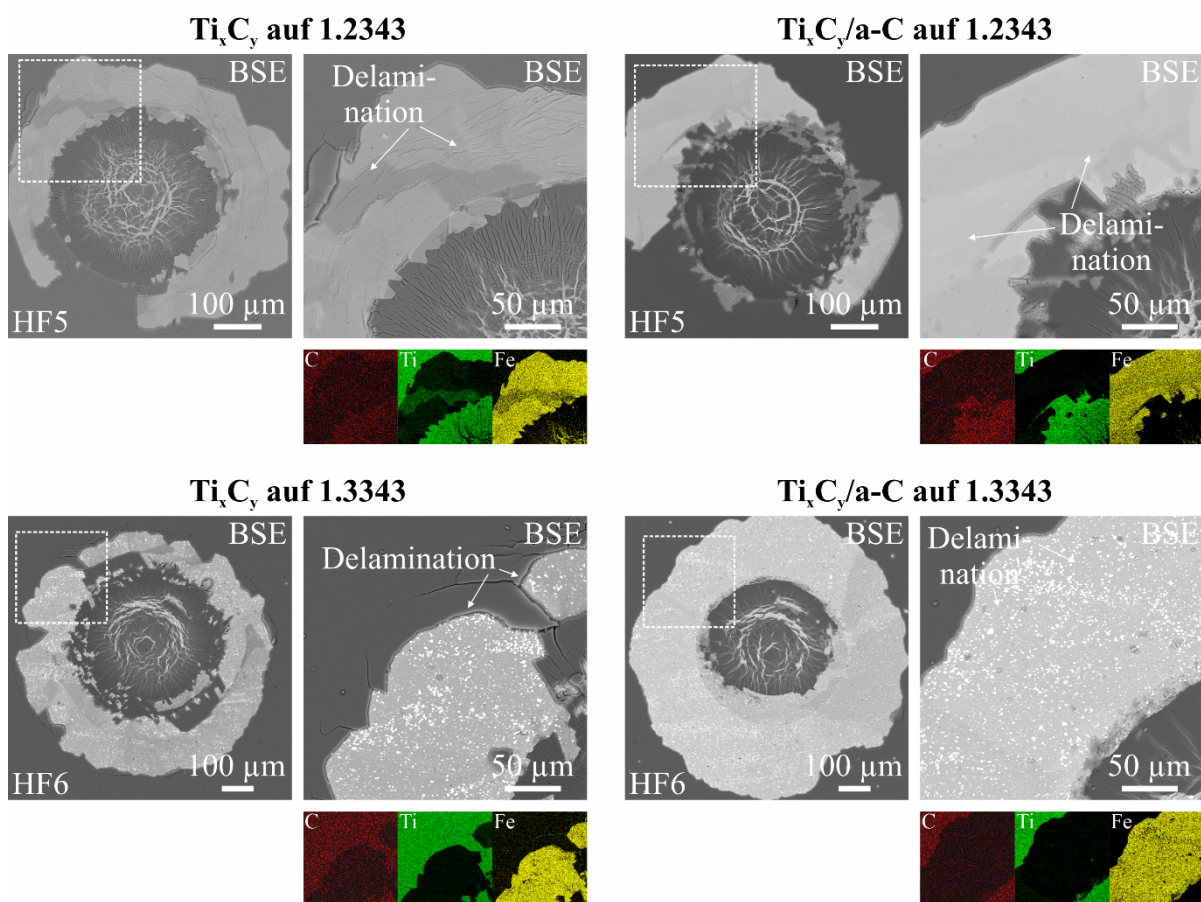


Abbildung 7-14: REM-Aufnahmen mit EDX-Mappings der Rockwell-Eindrücke der Ti_xC_y- und Ti_xC_y/a-C-Schichtsysteme auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 und dem Schnellarbeitsstahl 1.3343

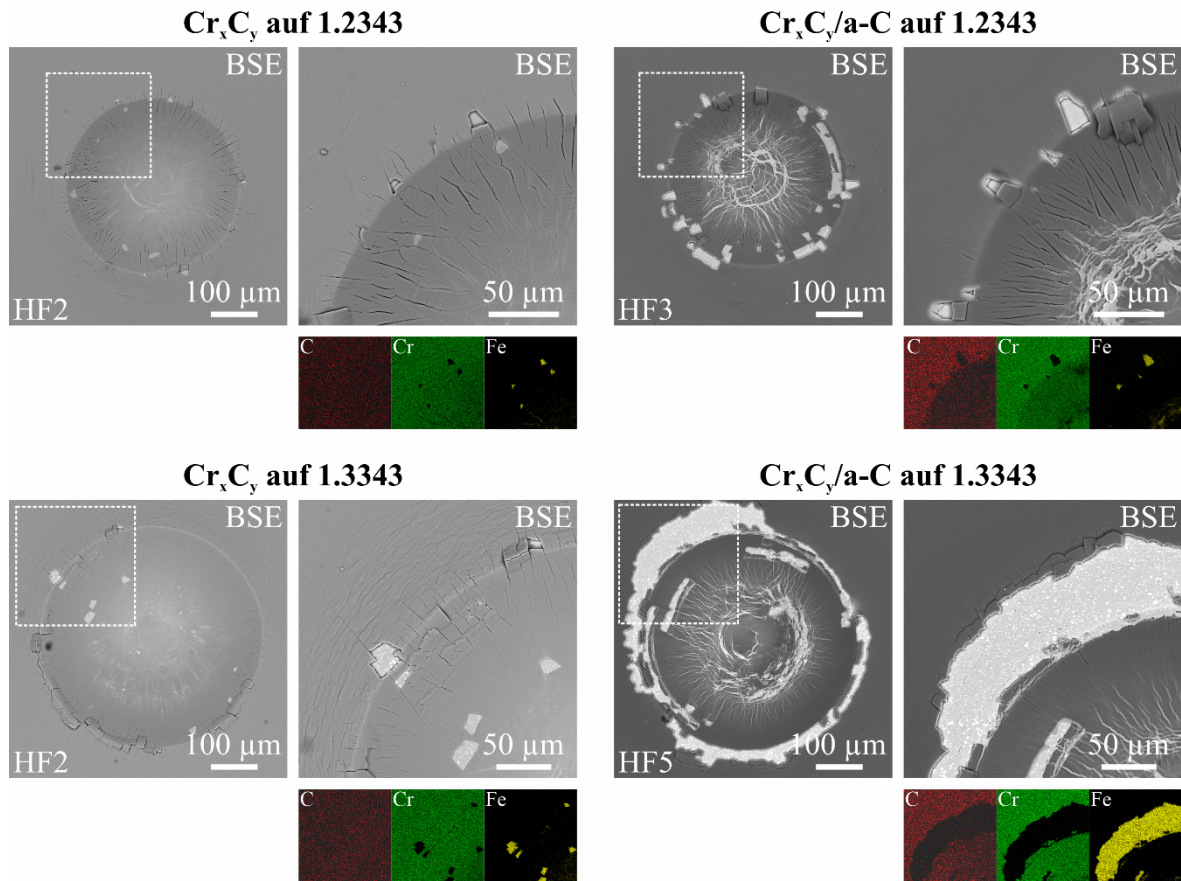


Abbildung 7-15: REM-Aufnahmen mit EDX-Mappings der Rockwell-Eindrücke der Cr_xC_y- und Cr_xC_y/a-C-Schichtsysteme auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 und dem Schnellarbeitsstahl 1.3343

Ritztest zur Bewertung der Haftung der Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen

Darüber hinaus wurde die Schichthaftung der Me_xC_y-Zwischenschichtsysteme und der Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen auf den Stählen 1.2379, 1.2343 und 1.3343 mit dem Ritztest analysiert. Die einzelnen Ritzspuren wurden am REM für die Identifikation der Schädigungsarten und die Bestimmung der zugehörigen kritischen Normalkräfte untersucht. Die REM-Übersichtsaufnahmen der Ritzspur sowie REM-Nahaufnahmen mit EDX-Mappings der Versagensarten sind exemplarisch für Cr_xC_y und Cr_xC_y/a-C auf 1.2379 in Abbildung 7-16 sowie für W_xC_y und W_xC_y/a-C auf 1.2379 in Abbildung 7-17 dargestellt. Auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 und dem Schnellarbeitsstahl 1.3343 weisen die Schichtsysteme vergleichbare Schädigungen auf, jedoch treten diese bei unterschiedlichen kritischen Normalkräften ein. Die kritische Normalkraft L_{c1} verursacht eine Rissbildung mit einem Fischgrätenmuster bei allen Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsystemen. Bei den kritischen Normalkräften L_{c2} und L_{c3} entstehen hingegen kohäsive und/oder adhäsive Schichtschädigungen. In Abbildung 7-18 und Abbildung 7-19 sind

die ermittelten L_{c1} -, L_{c2} - und L_{c3} -Werte der Me_xC_y-Zwischenschichten und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme auf den Stahlsubstraten 1.2379, 1.2343 und 1.3343 gezeigt.

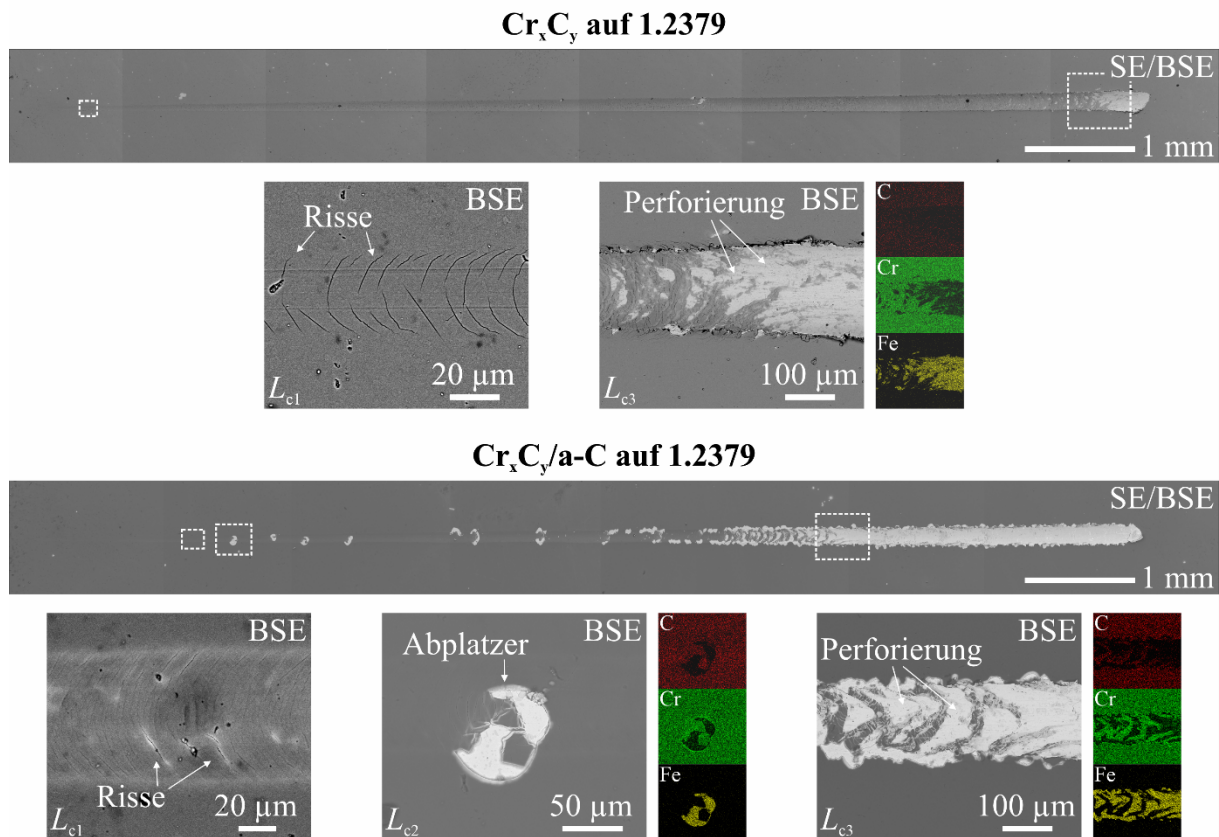


Abbildung 7-16: REM-Aufnahme der Ritzspuren mit EDX-Mappings der Schädigungsarten der Cr_xC_y- und Cr_xC_y/a-C-Schichtsysteme auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Die kohäsive Rissbildung durch die kritische Normalkraft L_{c1} wird neben dem Schichtsystem ebenfalls vom Stahlsubstrat bestimmt. Die Risse entstehen infolge der plastischen Deformation des Substrat/Schichtsystems [BUL97]. Die W_xC_y-Zwischenschicht erzielt hierbei höhere L_{c1} -Werte als die anderen Me_xC_y-Zwischenschichtsysteme. Auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 verzeichnet beispielsweise W_xC_y eine kritische Normalkraft von $L_{c1} = (10 \pm 1)$ N, während die restlichen Me_xC_y-Dünnschichten L_{c1} -Werte im Bereich zwischen 4 und 5 N aufweisen. Im Vergleich zu Me_xC_y erreichen die Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen zudem höhere L_{c1} -Werte. Dies resultiert in diesem Fall aus der höheren Schichtdicke des Me_xC_y/a-C-Schichtsystems. Darüber hinaus tritt die Rissbildung bei Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C auf härteren Stahlsubstraten bei höheren kritischen Normalkräften L_{c1} ein. Der Ti_xC_y/a-C-Schichtaufbau verfügt mit $L_{c1} = (13 \pm 2)$ auf 1.2343, $L_{c1} = (20 \pm 2)$ N auf 1.2379 und $L_{c1} = (14 \pm 2)$ N auf 1.3343 beispielsweise über höhere Werte als Ti_xC_y mit $L_{c1} = (3 \pm 1)$ N auf 1.2343, $L_{c1} = (5 \pm 1)$ N auf 1.2379 und $L_{c1} = (6 \pm 1)$ N

auf 1.3343. Eine höhere Grundhärte sowie eine höhere Schichtdicke reduzieren die Rissanfälligkeit, sodass sich erhöhte kritische Normalkräfte L_{c1} ergeben [LI07].

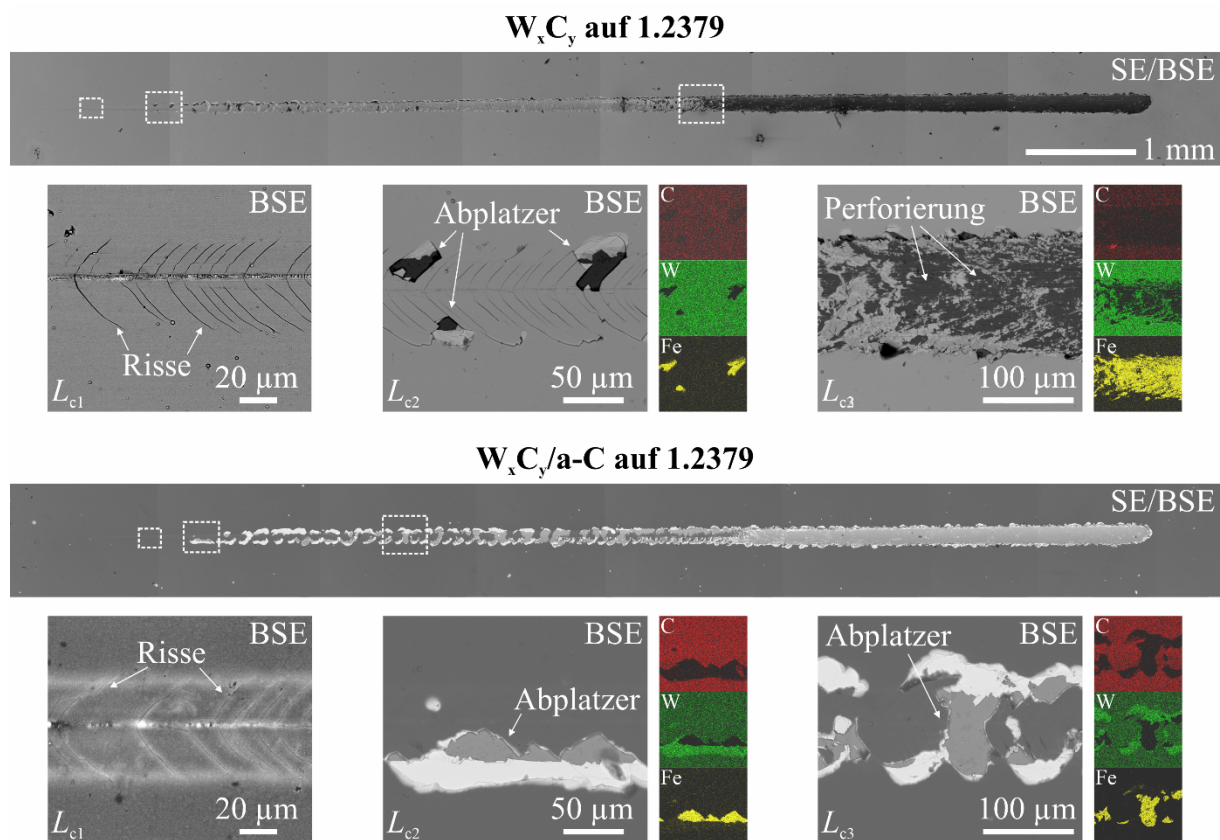


Abbildung 7-17: REM-Aufnahme der Ritzspuren mit EDX-Mappings der Schädigungsarten der W_xC_y- und W_xC_y/a-C-Schichtsysteme auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Die kritische Normalkraft L_{c2} verursacht adhäsive Schichtausbrüche entlang der Ritzspur. Die Schichtabplatzungen am Rand der Ritzspur resultieren aus einem komplexen Spannungsfeld, das durch die Ritzbewegung des Eindringkörpers und der Aufwölbung der Dünnschicht infolge der plastischen Deformation entsteht [ZAW16]. Nach der Spannungsrelaxation verbleibt eine Restspannung, die die Ausbreitung von Grenzflächenrissen begünstigt und infolgedessen zu Abplatzungen führt [BUL97]. Bei den Me_xC_y-Zwischenschichten erzielt Si_xC_y die geringsten L_{c2} -Werte mit (8 ± 2) N auf 1.2343, (13 ± 3) N auf 1.2379 und (10 ± 1) N auf 1.3343. Die Cr_xC_y-Zwischenschicht zeigt hingegen keine adhäsiven Grenzflächenabplatzungen auf den drei Stahlsubstraten. Bei den Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen wird das adhäsive Schichtversagen bei der kritischen Normalkraft L_{c2} von der Me_xC_y-Zwischenschicht bestimmt. Die Me_xC_y-Dünnschichten mit hohen L_{c2} -Werten bedingen tendenziell hohe kritische Normalkräfte L_{c2} für den Me_xC_y/a-C-Schichtaufbau. Die Si_xC_y/a-C-Schichtstruktur besitzt dagegen die niedrigsten L_{c2} -

Werte im Bereich zwischen 9 und 10 N auf den drei Stählen infolge der geringen Haftung der Si_xC_y-Zwischenschicht. Des Weiteren wird bei Si_xC_y/a-C und Zr_xC_y/a-C die adhäsive Schichtschädigung von kohäsiven Abplatzungen begleitet. Die kohäsiven Schichtausbrüche werden hierbei in der Grenzfläche zwischen Me_xC_y-Zwischenschicht und a-C-Decklage ausgelöst. In dieser Hinsicht verzeichnet der Si_xC_y/a-C-Schichtaufbau eine großflächige Delamination der a-C-Deckschicht. Ähnliche Beobachtungen wurden ebenfalls bei der Rockwell-Eindringprüfung gemacht.

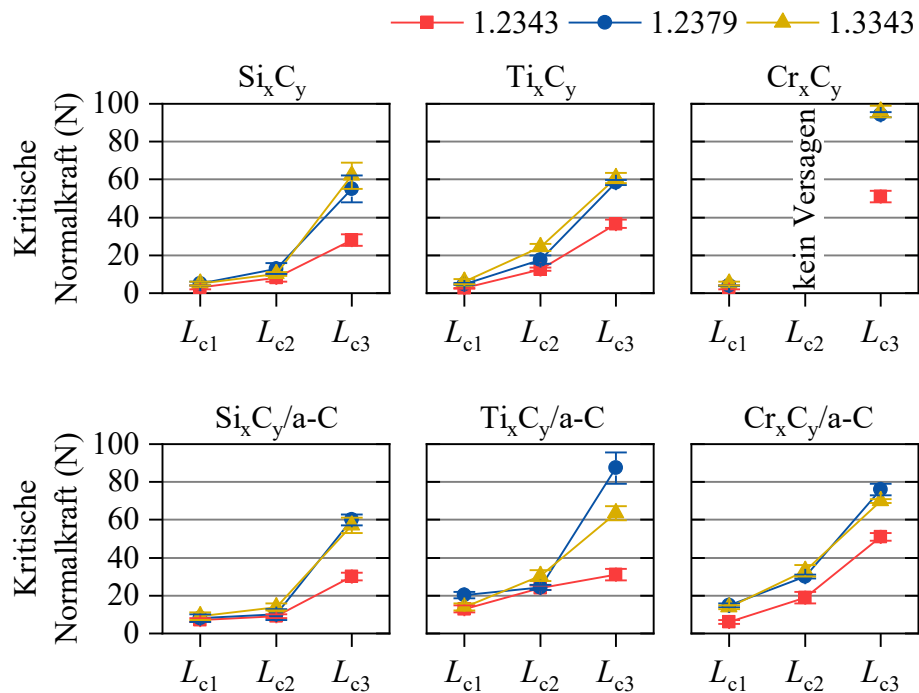


Abbildung 7-18: Kritische Normalkräfte L_{c1} , L_{c2} und L_{c3} der Si_xC_y-, Si_xC_y/a-C-, Ti_xC_y-, Ti_xC_y/a-C-, Cr_xC_y- und Cr_xC_y/a-C-, -Schichtsysteme auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343, Kaltarbeitsstahl 1.2373 und Schnellarbeitsstahl 1.3343

Bei der kritischen Normalkraft L_{c3} erfahren die Me_xC_y- und Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme eine Schichtperforierung, die zu einer vollständigen Ablösung der Dünnschicht vom Substrat führt. Durch die Ritzbewegung wird Material des Substrat/Schichtsystems vor dem Eindringkörper plastisch verdrängt. In den Bereichen mit hohen Zugspannungen entstehen Risse durch die Schicht, die eine Ablösung der Schicht vom Substrat begünstigen [BUL97]. Die Me_xC_y-Zwischenschicht und Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen zeigen tendenziell höhere L_{c3} -Werte auf den härteren Stählen 1.2379 und 1.3343 als auf 1.2343. Der Mo_xC_y/a-C-Schichtaufbau verfügt über höhere kritische Normalkräfte $L_{c3} = (68 \pm 9)$ N auf 1.2379 und $L_{c3} = (64 \pm 4)$ N auf 1.3343 als auf 1.2343 mit $L_{c3} = (35 \pm 1)$ N. Im Vergleich zu den anderen Me_xC_y-Zwischenschichtssystemen

erreicht Cr_xC_y die höchsten kritischen Normalkräfte L_{c3} von (50 ± 1) N auf 1.2343, (94 ± 1) N auf 1.2379 und (96 ± 3) N auf 1.3343. Der Cr_xC_y/a-C-Schichtaufbau erzielt ebenfalls mit (52 ± 4) N auf 1.2343, (73 ± 5) N auf 1.2379 und (96 ± 3) N auf 1.3343 die höchsten L_{c3} -Werte unter den Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen.

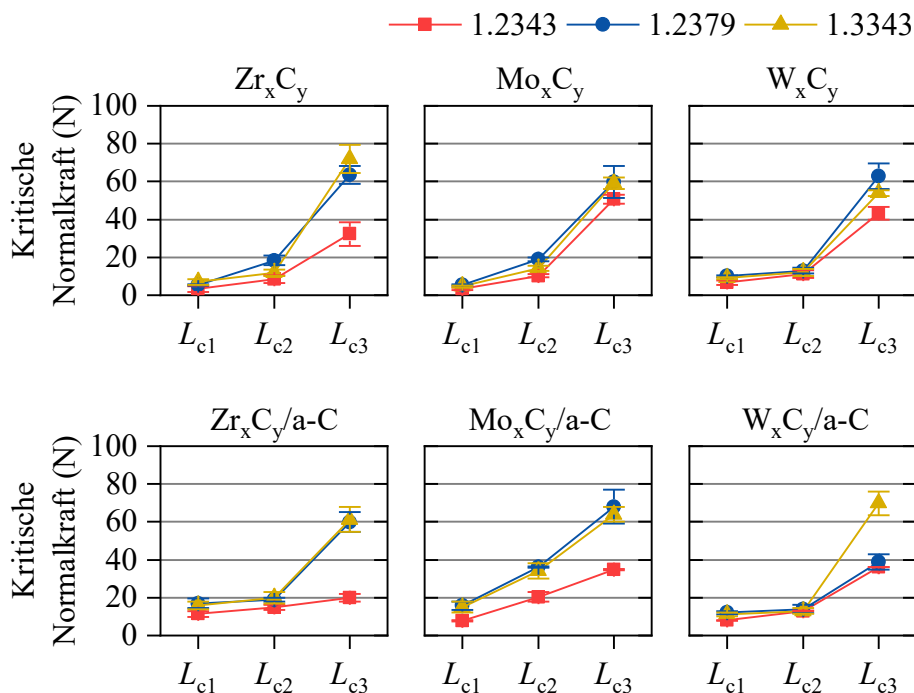


Abbildung 7-19: Kritische Normalkräfte L_{c1} , L_{c2} und L_{c3} der Zr_xC_y-, Zr_xC_y/a-C-, Mo_xC_y-, Mo_xC_y/a-C-, W_xC_y- und W_xC_y/a-C-, -Schichtsysteme auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343, Kaltarbeitsstahl 1.2373 und Schnellarbeitsstahl 1.3343

Einfluss der Me_xC_y-Zwischenschichten auf die Haftung des Me_xC_y/a-C-Schichtaufbaus

Die Resultate der Rockwell-Eindringprüfung und des Ritztests zeigen, dass sich die Me_xC_y-Zwischenschicht maßgeblich auf die Haftung der Me_xC_y/a-C-Schichtstruktur auswirkt. Der Eigenspannungszustand der Me_xC_y-Zwischenschicht erweist sich hierbei als entscheidender Einflussfaktor für die Schichtadhäsion der Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme, während die Schichtrauheit oder Härte der Me_xC_y-Dünnschichten als untergeordnete Einflussgrößen zu betrachten sind. In Abbildung 7-20 sind die ermittelten Haftfestigkeitsklassen sowie die kritischen Normalkräfte L_{c2} und L_{c3} der Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen auf den Stählen 1.2343, 1.2379 und 1.3343 gegen die Schichteigenspannungen von Me_xC_y dargestellt. Die Rissbildung bei der kritischen Nor-

malkraft L_{c1} wird nachfolgend nicht betrachtet, da es sich hierbei um eine kohäsive Schädigungsart handelt und somit keine Aussage zur Adhäsion auf dem Substrat getroffen werden kann [ZAW16].

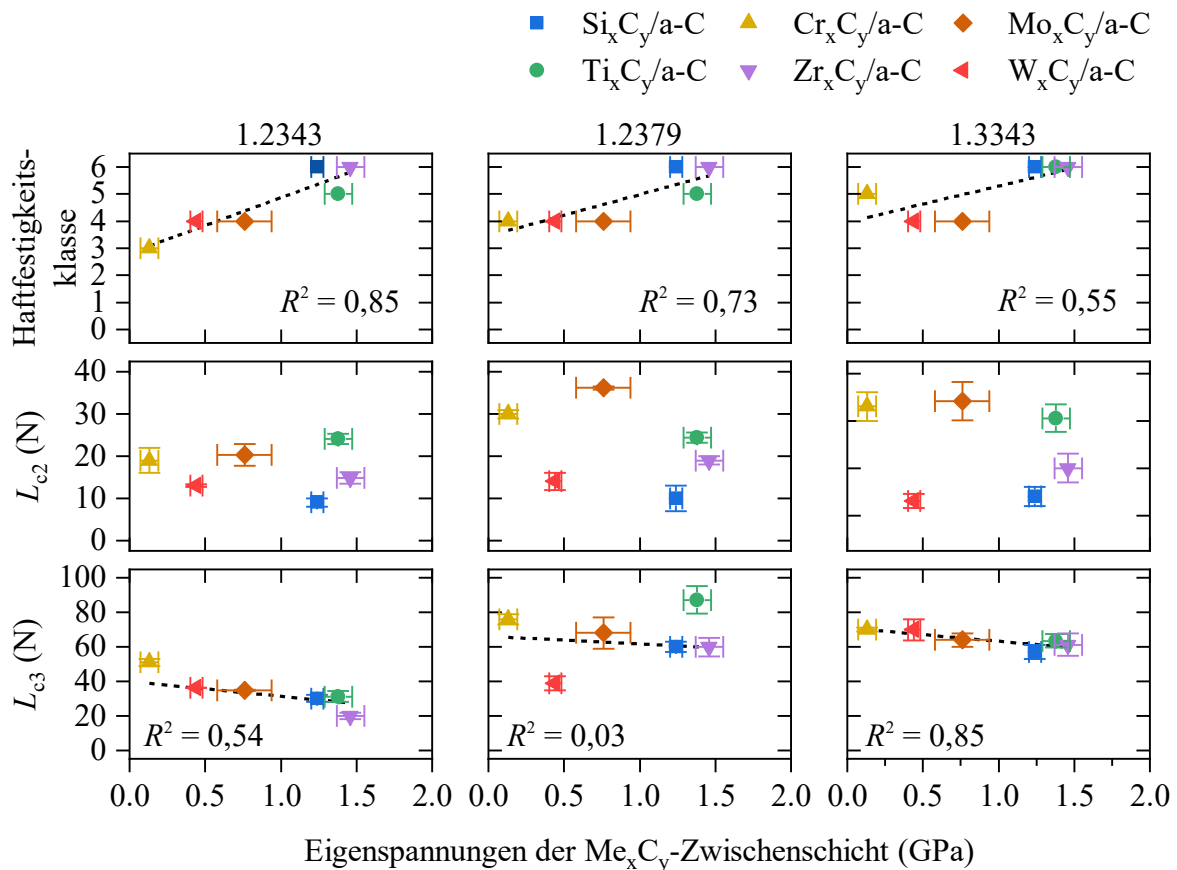


Abbildung 7-20: Haftfestigkeitsklassen sowie kritische Normalkräfte L_{c2} und L_{c3} der Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme auf den Werkzeugstählen 1.2343, 1.2379 und 1.3343, aufgetragen gegen die Eigenstressungen der Me_xC_y-Zwischenschichten

Es wird ersichtlich, dass niedrige Eigenstressungen in den Me_xC_y-Zwischenschichten zu hohen Haftfestigkeitsklassen für die Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme führen. Dieser Zusammenhang wird durch die Regressionsgeraden mit den hohen Bestimmtheitsmaßen R^2 zwischen 0,55 und 0,85 bestätigt. Ein ähnlicher Zusammenhang wird ebenfalls für die kritischen Normalkräfte L_{c3} beobachtet. Die Zunahme der L_{c3} -Werte mit abnehmenden Schichteigenstressungen bei Me_xC_y wird auch hier durch die Regressionsgeraden veranschaulicht. Für den Stahl 1.3343 wird die Korrelation zwischen der kritischen Normalkraft L_{c3} und den Eigenstressungen mit dem hohen Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,85$ verifiziert. Beim Warmarbeitsstahl 1.2343 weichen jedoch Ti_xC_y/a-C und W_xC_y/a-C deutlich von der Regressionsgerade ab, sodass sich ein niedriges Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,03$ trotz der geringen Streuung der restlichen Schichtsysteme ergibt.

Die Haftfestigkeitsklassen und die kritischen Normalkräfte L_{c3} weisen somit ein ähnliches Verhalten in Abhängigkeit der Eigenspannungen von Me_xC_y auf. Demnach sind die Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen anfälliger für adhäsive Schichtablösungen, wenn sie sich aus Me_xC_y-Zwischenschichten mit zu hohen Druckeigenspannungen zusammensetzen. Die hohe plastische Deformation verdrängt Material des Substrat/Schichtsystems und verursacht dadurch hohe Zugspannungen im oberen Bereich der plastisch verformten Schichten, die eine Schichtablösung begünstigen [BUL97]. In diesem Zusammenhang ermittelten Laukkanen *et al.* in computergesützten Finite-Elemente-Analysen erhöhte Zugspannungen für Dünnschichten mit hohen Druckeigenspannungen [LAU06].

Allerdings lässt sich bei den Haftfestigkeitsklassen kein eindeutiger Einfluss des Substrats auf die Schichthaftung feststellen, während hingegen die Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme auf 1.2379 und 1.3343 höhere L_{c3} -Werte als auf 1.2343 erzielen. In diesem Fall tritt die adhäsive Schichtschädigung infolge der erhöhten Substrathärte erst bei höheren kritischen Normalkräften L_{c3} ein. Eine hohe Grundhärte des Substratmaterials verbessert die mechanische Stützwirkung der harten Dünnschicht gegen plastische Deformation bei hohen mechanischen Belastungen und steigert dadurch die Schichthaftung [HOL00]. Des Weiteren verringert eine höhere Grundhärte die plastische Deformation und folglich die Aufwölbung der Dünnschicht auf dem Substrat verringert, sodass die Anfälligkeit für die Schichtablösung reduziert wird [BUL97].

Für die kritische Normalkraft L_{c2} wird hingegen keine Korrelation mit den Eigenspannungen der Me_xC_y-Zwischenschichten festgestellt. Es wird ersichtlich, dass unabhängig vom Eigenspannungszustand der Me_xC_y-Zwischenschicht die Ti_xC_y/a-C-, Cr_xC_y/a-C- und Mo_xC_y/a-C-Schichtstrukturen höhere L_{c2} -Werte als Si_xC_y/a-C-, Zr_xC_y/a-C und W_xC_y/a-C erzielen. Demnach scheint die Entstehung der adhäsiven Schichtausbrüche bei L_{c2} hauptsächlich von einer anderen Einflussgröße beeinflusst zu werden. Es wird angenommen, dass in diesem Fall der chemische Haftmechanismus der Me_xC_y-Zwischenschichten zum Stahlsubstrat für die Schichtadhäsion entscheidend ist. Ein ähnliches Verhalten wird bei der Schichtschädigung durch die Rockwell-Eindringprüfung vermutet. Die adhäsive Schichtschädigung in der Grenzfläche zwischen Substrat und Zwischenschicht bekräftigt diese Annahme. Darüber hinaus verbessern Cr-basierte Zwischenschichten die Haftfestigkeiten infolge der hohen chemischen Affinität von Cr zu Fe [CHE05]. Dies wird durch die hohe Haftung der Cr_xC_y-Zwischenschicht und den zugehörigen Cr_xC_y/a-C-Schichtaufbau bestätigt. Darüber hinaus lassen sich höhere L_{c2} -Werte auf den härteren Stählen beobachten, sodass auch hier ein Einfluss der Substrathärte abgeleitet werden kann.

7.3 Fazit zu den Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen

Die Elemente Me = Si, Ti, Cr, Zr, Mo und W haben eine entscheidende Auswirkung auf die Struktur und die mechanischen Eigenschaften der Me_xC_y-Zwischenschichten, die wiederum maßgeblich die Schichthaftung der Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen auf den Werkzeugstählen beeinflussen. Durch Anpassung der Kathodenleistungen weisen die Me_xC_y-Zwischenschichten einen chemisch gradierten Aufbau mit zunehmendem C-Gehalt bei simultaner Abnahme der Me-Komponente auf. Dabei zeigen Cr_xC_y und Mo_xC_y infolge der höheren Zerstäubungsrate von Cr und Mo höhere Anteile der jeweiligen Me-Elemente als Si_xC_y, Ti_xC_y, Zr_xC_y und W_xC_y. Die Si_xC_y-Zwischenschicht verfügt über eine vollständig amorphe Struktur, während die anderen Me_xC_y-Schichtsysteme eine Nanokompositstruktur mit karbidischen Nanokristalliten in einer a-C-Matrix besitzen. Dabei ist anzunehmen, dass die Kristallitgröße der karbidischen Phasenanteile mit zunehmendem C-Gehalt über die Schichtdicke abnimmt. Mit Ausnahme von Si_xC_y beinhalten die Me_xC_y-Dünnschichten in der Grenzfläche ein a-C-Netzwerk mit ähnlichem Strukturaufbau. Der amorphe Schichtaufbau von Si_xC_y bedingt niedrige Rauheiten, während die karbidischen Phasenanteile in den Me_xC_y-Nanokompositen erhöhte Rauheitswerte verursachen. Weiterhin verzeichnen die Me_xC_y-Zwischenschichten auf den Werkzeugstählen mit einer hohen Rauheit im Ausgangszustand ebenfalls hohe Rauheitswerte im Vergleich zu den Dünnschichten auf Substraten mit reduzierter Oberflächenrauheit. Die Me_xC_y-Dünnschichten unterscheiden sich in ihren Härten und E-Moduln, die im Wesentlichen auf unterschiedliche karbidische Phasenanteile zurückzuführen sind. Die jeweiligen Me_xC_y-Zwischenschichten zeigen auf den unterschiedlichen Stählen ähnliche mechanische Kennwerte, die auf ein vergleichbares Schichtwachstum unabhängig von der Oberflächenintegrität der eingesetzten Stahlsubstrate zurückzuführen sind.

Die Me_xC_y-Dünnschicht wirkt sich nicht auf den Strukturaufbau und die mechanischen Eigenschaften der a-C-Decklage im Me_xC_y/a-C-Schichtaufbau aus. So ergeben sich nahezu unveränderte Härten und E-Moduln für a-C mit den unterschiedlichen Me_xC_y-Zwischenschichten auf den Werkzeugstählen. Die Schichthaftung von Me_xC_y hat dagegen eine signifikante Auswirkung auf die Haftfestigkeit des Me_xC_y/a-C-Schichtaufbaus auf den Werkzeugstählen, sodass Me_xC_y-Dünnschichten mit hoher Adhäsion auf dem Substrat eine verbesserte Haftung für den gesamten Me_xC_y/a-C-Schichtaufbau bewirken. Der Eigenspannungszustand der Me_xC_y-Zwischenschicht stellt hierbei eine relevante Einflussgröße für die Schichthaftung der Me_xC_y/a-C-Schichtsysteme dar. Die Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen bestehend aus Me_xC_y mit geringen Ei-

genspannungen weisen einen hohen Widerstand gegen adhäsive Schichtablösungen auf. Weiterhin ist eine hohe chemische Affinität der Me_xC_y-Zwischenschicht zu Fe und C für eine verbesserte Haftfestigkeit erforderlich. Diese Anforderungen werden von der Cr_xC_y-Zwischenschicht gänzlich erfüllt, sodass sich für die Cr_xC_y/a-C-Schichtstruktur auf den Werkzeugstählen eine hohe Haftung ergibt. Daher dient die Cr_xC_y-Dünnschicht als Zwischenschicht des Substrat/Schichtsystems in den weiterführenden Untersuchungen.

8. HiPIMS-Plasmavorbehandlung der Werkzeugstähle

Die $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtstrukturen auf den Ar^+ -geätzten Werkzeugstählen verzeichnen ein adhäsives Schichtversagen in der Grenzfläche zwischen Stahlsubstrat und Cr_xC_y -Zwischenschicht, sodass im nächsten Teilschritt die Substratvorbehandlung mit HiPIMS-erzeugten Cr^+ -Ionen als vielversprechender Ansatz zur Steigerung der adhäsiven Haftfestigkeit herangezogen wurde. Da neben dem H-freien a-C ebenfalls H-haltiger a-C:H zu den etablierten Schichtsystemen der a-C-basierten Dünnschichten zählt, wurden Schichtstrukturen mit a-C- oder a-C:H-Decklagen auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen abgeschieden. Dabei wurde der Einfluss der HiPIMS-Vorbehandlung auf die Schichteigenschaften und Haftung der a-C(:H)-Dünnschichten in Abhängigkeit des Stahlsubstrats untersucht. Aus diesem Grund wurden diesmal alle acht Werkzeugstähle als Substratmaterial eingesetzt, um insbesondere die Wechselwirkung zwischen Plasmavorbehandlung und Substratkonstitution hinsichtlich der Schichthaftung zu analysieren.

8.1 Strukturelle Eigenschaften der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen

8.1.1 Morphologie der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen

Die Schichtmorphologie der $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ - und $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}$ -Schichtstrukturen auf den Ar^+ -geätzten sowie den zusätzlich HiPIMS-vorbehandelten Stahlsubstraten wurde in REM-Untersuchungen analysiert. In Abbildung 8-1 sind REM-Aufnahmen der Dünnschichten exemplarisch auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2343 und dem Schnellarbeitsstahl 1.3247 dargestellt. Die $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ - und $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}$ -Schichtsysteme zeigen unabhängig von der Plasmavorbehandlung die gleiche Morphologie auf allen Werkzeugstählen. Wie zuvor bei der Me_xC_y -Zwischenschichtentwicklung festgestellt (vergleiche Kapitel 7.1.1), zeichnet sich die chemisch gradierte Cr_xC_y -Zwischenschicht durch eine kolumnare Schichtstruktur aus. Die H-freie a-C- und H-haltige a-C:H-Decklagen weisen eine strukturlose Schichtmorphologie auf, die charakteristisch für a-C und a-C:H ist. Die durchgeführte HiPIMS-Plasmavorbehandlung hat demzufolge keinen Einfluss auf die morphologische Mikrostruktur von $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ und $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}$. Die Autoren Drábik *et al.* beobachteten hingegen, dass sich die Intensität und Dauer der HiPIMS-Plasmavorbehand-

lung von Werkzeugstählen auf die Morphologie von a-C:H:W-Nanokompositschichten auswirkt [DRÁ18]. Zu hohe kinetische Energien der Cr⁺-Ionen degradieren die Substratoberfläche und beeinträchtigen infolgedessen das Schichtwachstum. Demnach wird geschlussfolgert, dass die durchgeführte HiPIMS-Vorbehandlung mit den gewählten Parametern die Substratoberfläche nicht degradiert, sodass sich ein identisches Schichtwachstum auf den unterschiedlich plasmavorbehandelten Werkzeugstählen ergibt.

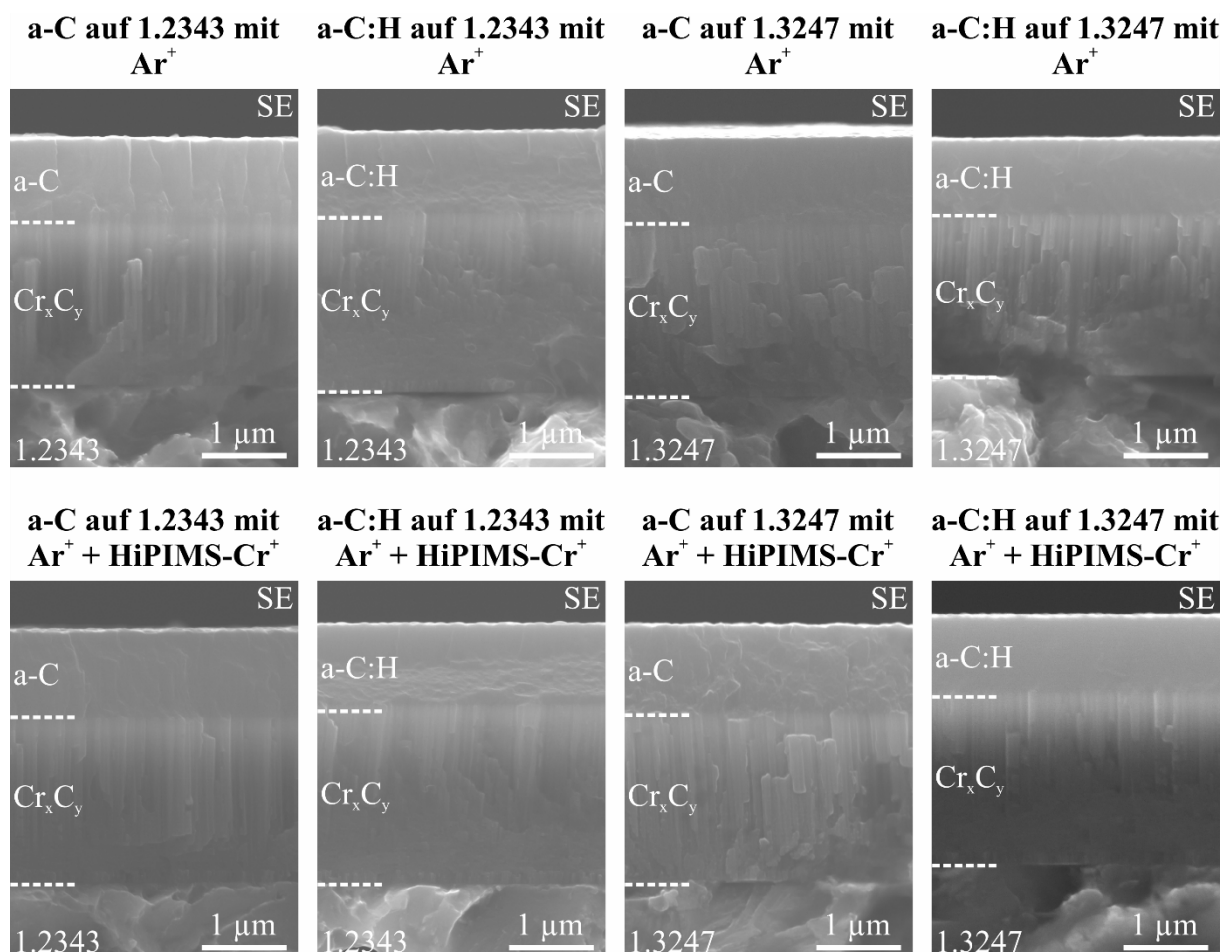


Abbildung 8-1: REM-Aufnahmen der Morphologie der a-C- und a-C:H-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen 1.2343 und 1.3247

8.1.2 Strukturaufbau der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen

In Raman-spektroskopischen Analysen wurde ein möglicher Einfluss der Plasmavorbehandlung der Stahlsubstrate auf die Struktureigenschaften der H-freien a-C- und H-haltigen a-C:H-Decklagen untersucht. Abbildung 8-2 zeigt bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 532$ nm

erzeugte Raman-Spektren der a-C- und a-C:H-Dünnschichten auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343, dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 und dem Schnellarbeitsstahl 1.3343.

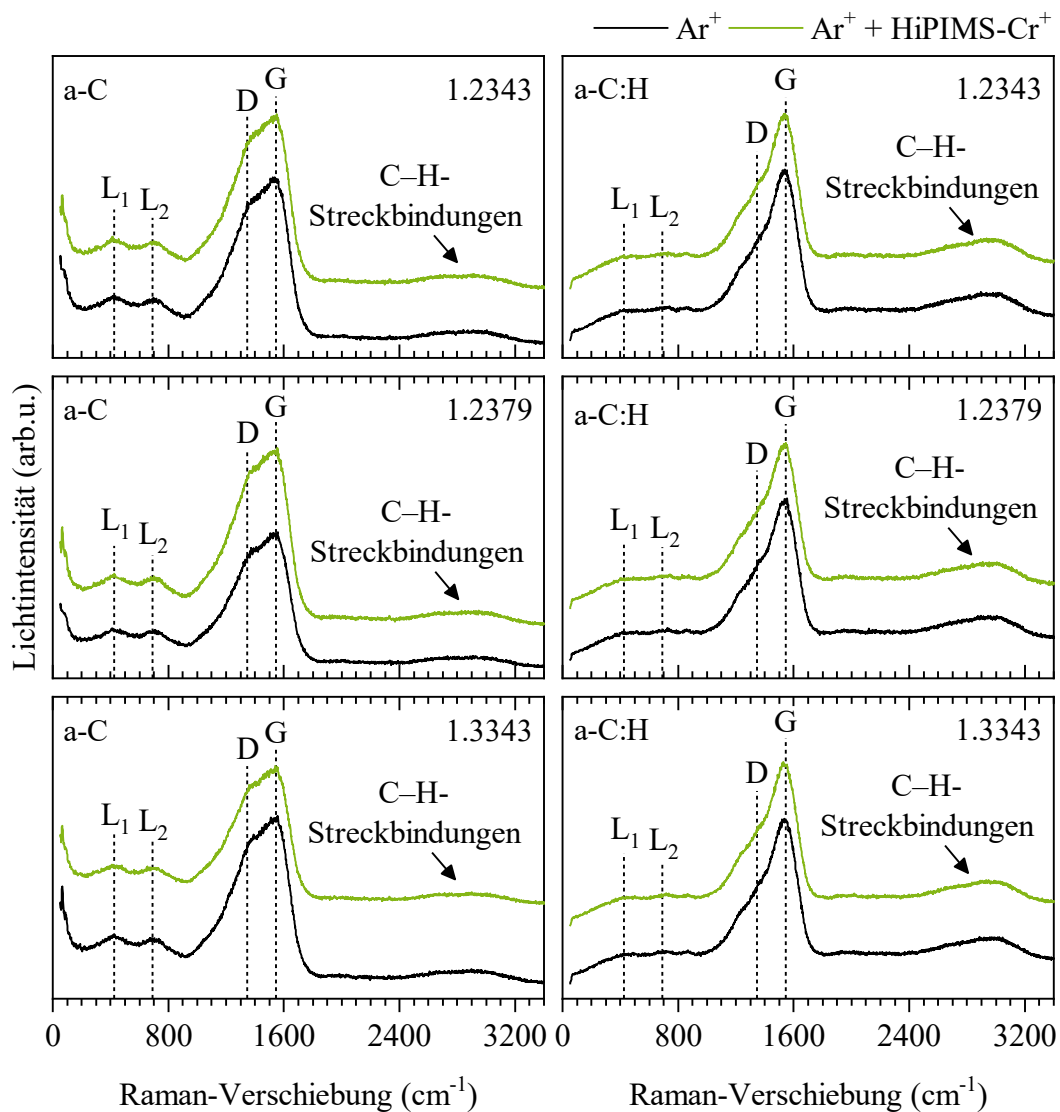


Abbildung 8-2: Raman-Spektren der a-C- und a-C:H-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen 1.2343, 1.2379 und 1.3343

Aus den Raman-Spektren gehen die charakteristischen D- und G-Linien sowie die niederfrequenten L₁- und L₂-Linien hervor. Sowohl die Form als auch die Intensität der D- und G-Banden werden wesentlich vom Hydrierungszustand der a-C- und a-C:H-Dünnschichten beeinflusst. Bei a-C:H ist insbesondere die G-Linie dominant, sodass sich im Vergleich zu a-C niedrige I(D)/I(G)-Verhältnisse ergeben. Dies deutet auf einen geringen Anteil an sp²-koordinierten C-Atomen in aromatischen Ringen in a-C:H hin [FER00]. Die a-C:H-Schichtsysteme verzeichnen generell einen höheren sp³-Gehalt als a-C aufgrund der sp³-koordinierten C–H-Bindungen, die die sp³-Konfiguration benachbarter C-Atome stabilisieren [ROB08]. In diesem Kontext

wurde in einer früheren Studie der Arbeitsgruppen um Tillmann und Debus eine Abnahme des I(D)/I(G)-Verhältnisses in a-C:H-Dünnschichten mit zunehmendem C₂H₂-Gasfluss im Beschichtungsprozess festgestellt, die folglich auf erhöhte sp³-Gehalte infolge der höheren H-Konzentration hindeutet [TIL20b]. Des Weiteren treten die L₁- und L₂-Banden bei etwa 400 und 700 cm⁻¹ in den a-C-Dünnschichten ausgeprägt auf, während beide Linien in a-C:H ein reduziertes Verhältnis von Intensität zu Untergrund aufweisen. Da die L₁- und L₂-Linien auf lineare sp¹-Strukturen und die Unordnung der sp²-Phasen zurückzuführen sind [MER17], verzeichnet a-C:H einen vernachlässigbaren Anteil an sp¹-gebundenen C-Atomen sowie eine verminderte Unordnung der sp²-Bindungen.

Darüber hinaus zeigen die Raman-Spektren sowohl von a-C als auch a-C:H eine Streuung zweiter Ordnung im Bereich von 2500 bis 3200 cm⁻¹. Die hochfrequente Raman-Streuung resultiert aus Streckenschwingungen der C–H-Bindungen, die meist um 2800 cm⁻¹ beobachtet werden [LIN91]. Hohe Spannungen innerhalb der Dünnschicht können hierbei die Verschiebung zu hohen Raman-Streufrequenzen verursachen [SCH18a]. Das Verhältnis der Intensität zum Untergrund ist beim H-haltigen a-C:H deutlich höher als beim H-freien a-C. Dies ist im Wesentlichen auf einen höheren Anteil an C–H-Bindungen zurückzuführen, der sich aus einer höheren H-Konzentration in a-C:H ergibt. Bei a-C deutet die geringe Intensität hingegen auf einen sehr geringen H-Gehalt hin. Da die a-C-Dünnschicht reaktivfrei ohne Verwendung eines C_xH_y-Gases abgeschieden wurde, sind die C–H-Bindungen vermutlich durch die H-Passivierung in der Umgebungsatmosphäre auf der Oberfläche entstanden.

Weiterhin ist erkennbar, dass sich die Raman-Spektren der jeweiligen Schichtsysteme auf den unterschiedlich plasmavorbehandelten Werkzeugstählen nicht unterscheiden, da die Form und Intensität der D- und G-Linien vergleichbar sind. Daher kann geschlossen werden, dass das Schichtwachstum der Cr_xC_y/a-C(:H)-Schichtstrukturen durch die HiPIMS-Plasmavorbehandlung nicht beeinträchtigt wird und demnach sich ähnliche Struktureigenschaften für die a-C- bzw. a-C:H-Decklagen auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen ergeben. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit einer vorherigen Studie von Drábik *et al.*, in der kein Einfluss der variierenden HiPIMS-Vorbehandlungen auf die chemische Zusammensetzung und Struktur von a-C:H:W auf dem Stahl 100Cr6 (Werkstoff-Nr. 1.3505) festgestellt wurde [DRÁ16].

8.1.3 Topographie der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen

In den REM-Untersuchungen wurde ebenfalls die topographische Struktur der $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ - und $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}$ -Schichtsysteme auf den plasmavorbehandelten Stahlsubstraten analysiert. Abbildung 8-3 zeigt die REM-Aufnahmen der Topographie der a-C- und a-C:H-Dünnschichten auf den exemplarisch gewählten Werkzeugstählen 1.2343 und 1.3247.

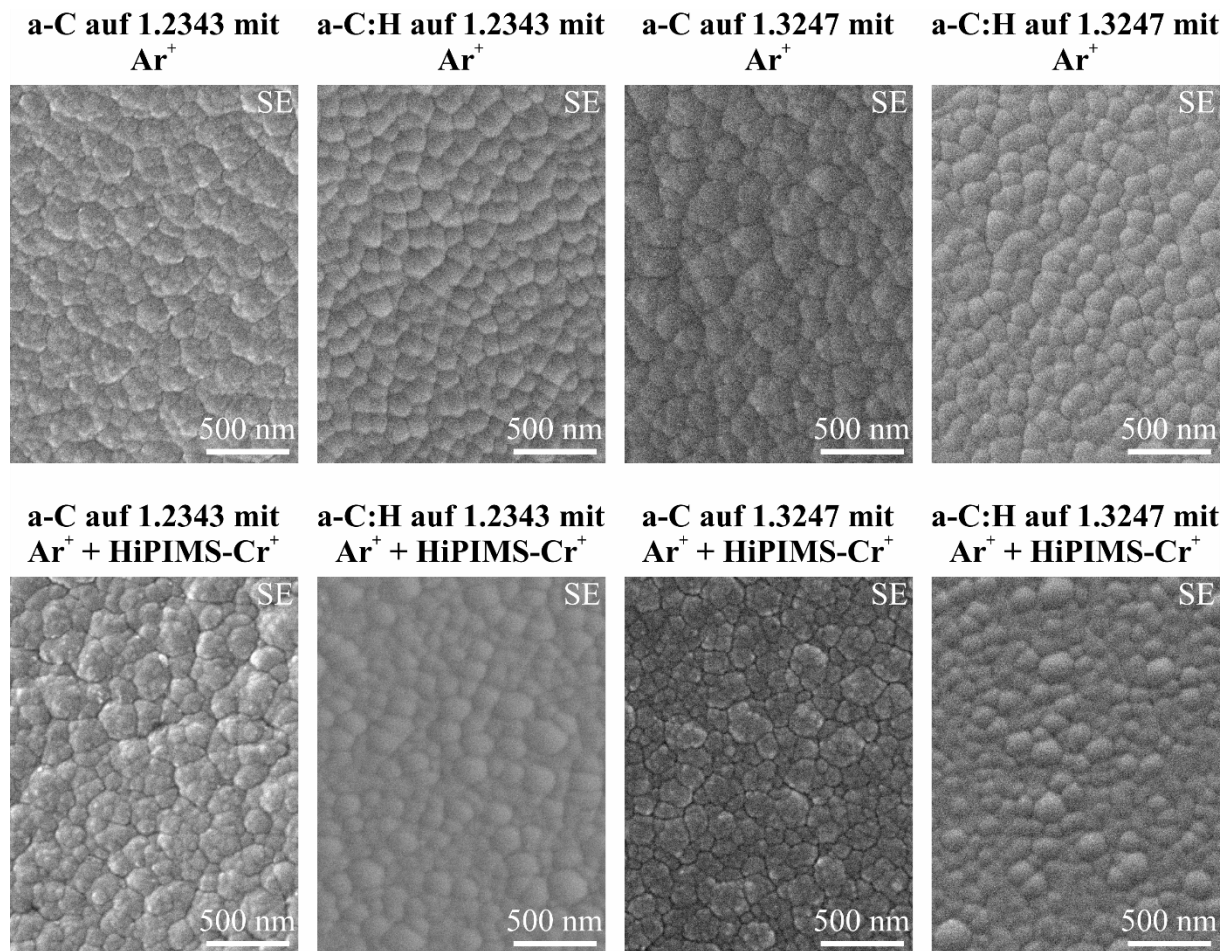


Abbildung 8-3: REM-Aufnahmen der Topographie der a-C- und a-C:H-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen 1.2343 und 1.3247

Die a-C- und a-C:H-Deckschichten zeichnen sich durch eine clusterartige Oberflächenstruktur aus. Im Vergleich zum a-C ist lediglich eine geringere Clustergröße für a-C:H feststellbar, die jedoch auf den Hydrierungszustand des Schichtsystems zurückzuführen ist. In einer vorherigen Studie von Tillmann *et al.* wurde nachgewiesen, dass das Reaktivgas C_2H_2 die Schichttopographie beeinflusst und sich bei erhöhten C_2H_2 -Gasflüssen niedrige Rauheiten ergeben [TIL20b].

Der arithmetische Mittenrauwert R_a sowie der quadratische Mittenrauwert R_q wurden beispielhaft für a-C auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen ermittelt, um einen möglichen Einfluss der HiPIMS-Vorbehandlung auf die Schichtrauheit zu evaluieren. Anhand der Rauheitswerte in Abbildung 8-4 sind zwei wesentliche Merkmale erkennbar. Zum einen lässt sich durch die a-C-Beschichtung der Werkzeugstähle erwartungsgemäß eine Rauheitszunahme feststellen (vergleiche die Rauheitswerte der unbeschichteten Werkzeugstähle in Abbildung 6-5). Dabei weist die a-C-Dünnschicht auf den unterschiedlichen Stählen vergleichbare Tendenzen bei den Rauheiten wie die unbeschichteten Stahlsubstrate auf. Der Warmarbeitsstahl 1.2343 mit der geringsten Rauheit bedingt etwa die niedrigsten Rauheitswerte für a-C, während der Schnellarbeitsstahl 1.3247 mit dem rauesten Oberflächenzustand zu der höchsten Schichtrauheit führt. Weiterhin zeigt a-C auf den Schnellarbeitsstählen 1.3292, 1.3343 und 1.3395 mit R_a zwischen 14 und 16 nm und R_q zwischen 21 und 29 nm auch Rauheitswerte im mittleren Bereich.

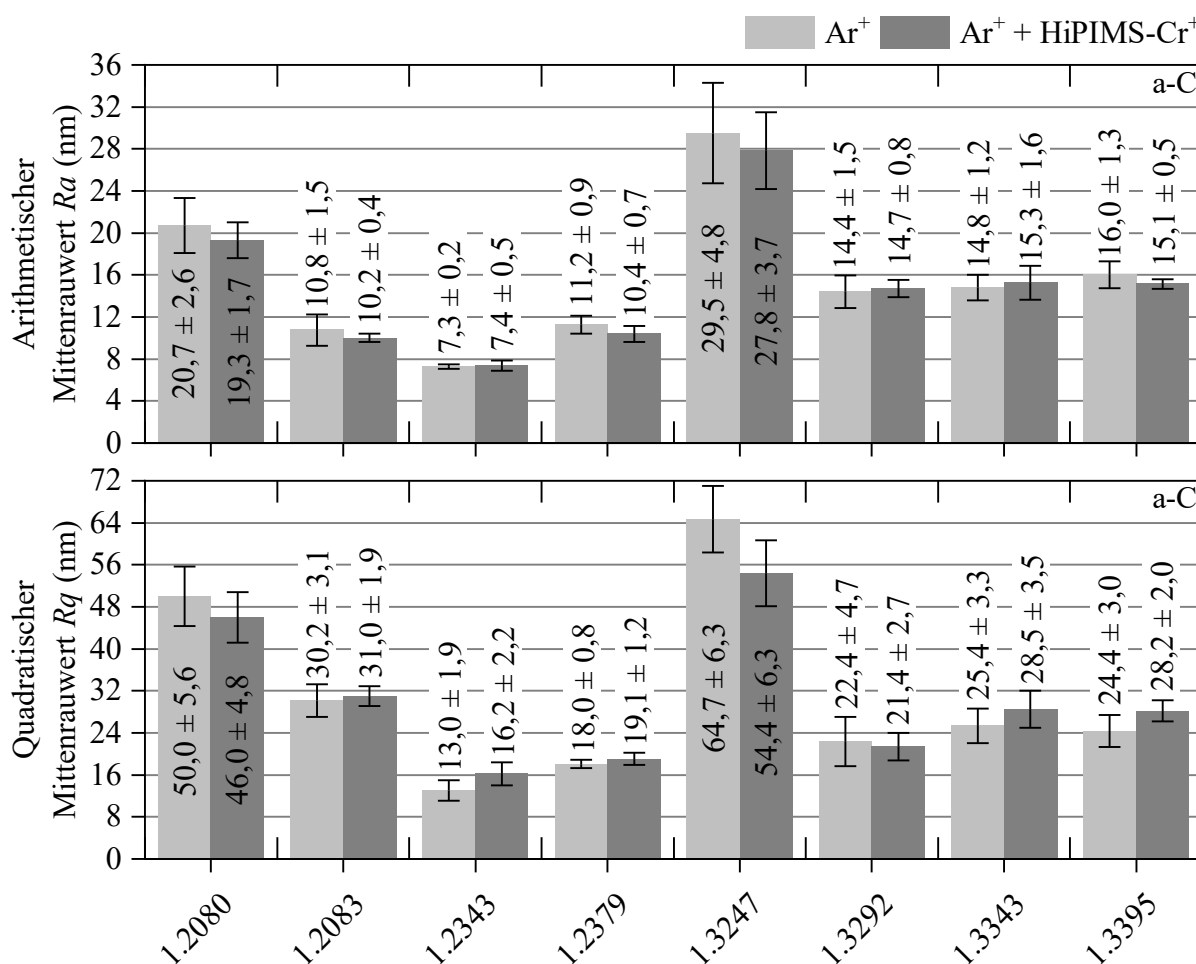


Abbildung 8-4: Arithmetischer Mittenrauwert R_a und quadratischer Mittenrauwert R_q a-C-Dünnschicht auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen

Zum anderen ist ebenfalls ersichtlich, dass die a-C-Dünnschicht unabhängig von der Plasmavorbehandlung auf den jeweiligen Stählen ähnliche Rauheitswerte aufweist. Auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 werden beispielsweise Rauheitswerte von $Ra = (11,2 \pm 0,9)$ nm und $Rq = (18,0 \pm 0,8)$ nm für die Ar^+ -Ätzbehandlung und $Ra = (10,4 \pm 0,7)$ nm und $Rq = (19,1 \pm 1,2)$ nm für die HiPIMS-Vorbehandlung des Substrats erzielt.

Demnach begünstigt die Substratvorbehandlung mit den HiPIMS-erzeugten Cr^+ -Ionen das Wachstum von a-C(:H)-Dünnschichten mit Rauheitsprofilen auf den Werkzeugstählen, die vergleichbar zu denen auf den Ar^+ -geätzten Substraten sind. Dies ist im Wesentlichen auf die Wahl der verwendeten HiPIMS-Parameter zurückzuführen, die bei einer moderaten Energie der Cr^+ -Ionen keine Ätzschäden der Substratoberfläche verursachen. Zu hohe Energien der einfallenden Cr^+ -Ionen beschädigen hingegen die Oberfläche und resultieren in eine Rauheitszunahme des Substrats [DRÁ16].

8.2 Mechanische Eigenschaften der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen

8.2.1 Härte und E-Modul der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen

Die Härte und der E-Modul der a-C- und a-C:H-Deckschichten mit der Cr_xC_y -Zwischenschicht auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen sind in Abbildung 8-5 und Abbildung 8-6 dargestellt. Die mechanischen Kennwerte der a-C(:H)-Dünnschichten sind sowohl auf den Ar^+ -geätzten als auch auf den HiPIMS-vorbehandelten Substraten aufgeführt.

Die H-freie a-C-Dünnschicht zeigt Härten und E-Moduln im Bereich von 20,9 bis 22,3 GPa bzw. 215 bis 244 GPa auf den mit Ar^+ -Ionen geätzten Stahlsubstraten. Mit Härten zwischen 20,7 und 23,7 GPa und E-Moduln zwischen 210 und 241 GPa liegen die mechanischen Kennwerte von a-C auf den HiPIMS-vorbehandelten Werkzeugstählen auf einem vergleichbaren Niveau. Die H-haltige a-C:H-Dünnschicht verzeichnet hingegen niedrigere Härten und E-Moduln als a-C. In diesem Fall liegt die Härte im Bereich zwischen 19,8 und 21,3 GPa und der E-Modul zwischen 189 und 208 GPa auf den Ar^+ -geätzten Stählen. Auch hier werden ähnliche Härten zwischen 19,0 und 20,9 GPa und E-Moduln zwischen 188 und 204 GPa für a-C:H auf den HiPIMS-vorbehandelten Substraten beobachtet. Im Vergleich zu a-C sind die geringeren Härten

und E-Moduln der a-C:H-Dünnschichten auf die C–H-Bindungen zurückzuführen, die terminierende Bindungen im a-C:H-Netzwerk darstellen [ROB03]. Die C–H-Bindungen reduzieren den Vernetzungsgrad und folglich auch die Dichte, sodass die Härte und der E-Modul verringert werden [SCH18b].

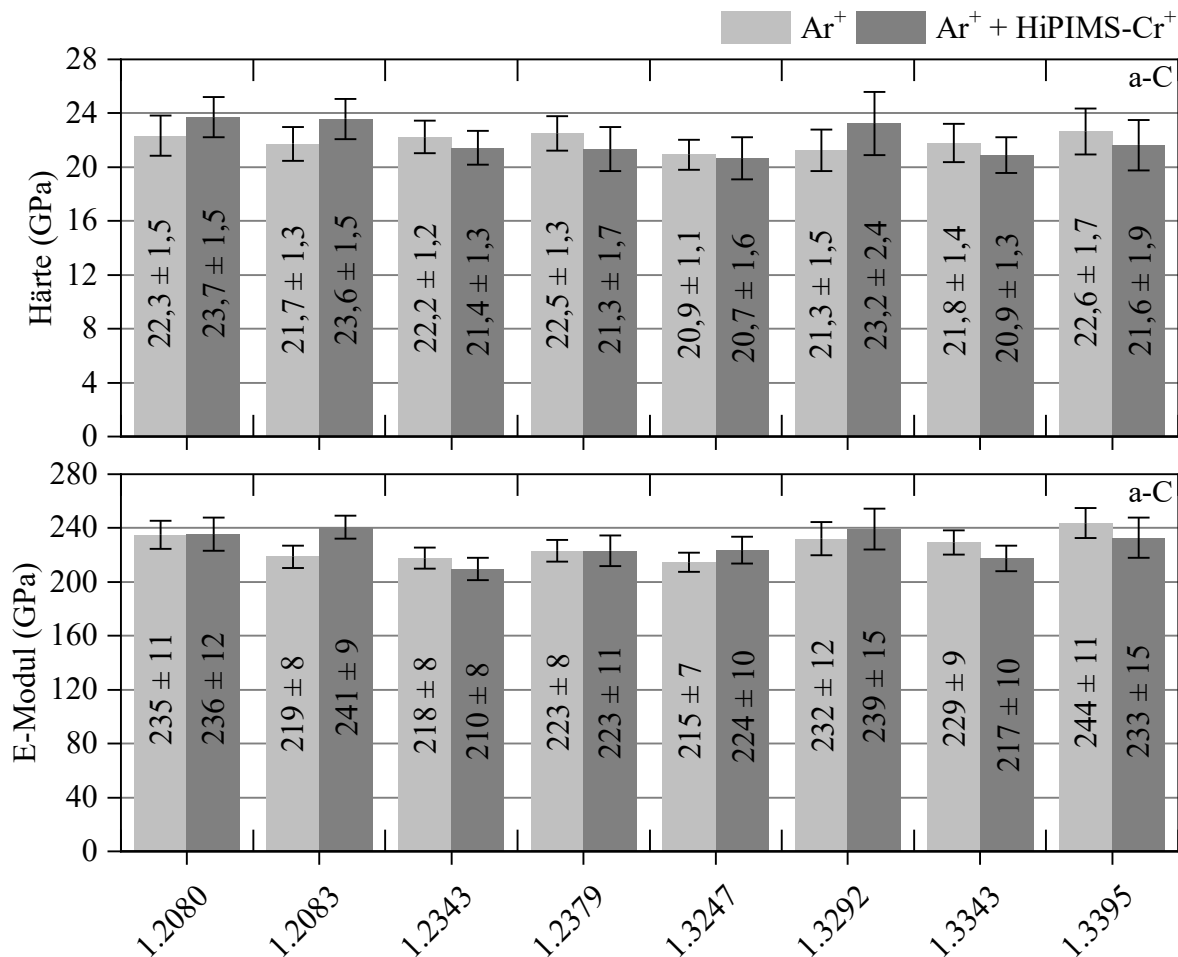


Abbildung 8-5: Härte und E-Modul der a-C-Dünnschicht auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen

Es kann generell festgestellt werden, dass die Plasmavorbehandlung der Stahlsubstrate keine Auswirkung auf die mechanischen Kennwerte der a-C- und a-C:H-Dünnschichten hat. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Schichtwachstum der Cr_xC_y/a-C- und Cr_xC_y/a-C:H-Schichtstrukturen durch die HiPIMS-Vorbehandlung der Werkzeugstähle mit Cr⁺-Ionen nicht beeinflusst wird. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit einer vorherigen Studie der Arbeitsgruppe um Tillmann und Debus, in dem auch kein Einfluss der HiPIMS-Vorbehandlung des Einsatzstahls 16MnCr5 (Werkstoff-Nr. 1.7131) mit den identischen HiPIMS-Parametern auf die Härte und der E-Modul der Cr_xC_y/a-C- und Cr_xC_y/a-C:H-Schichtstrukturen beobachtet wurde [TIL19d]. Drábik *et al.* untersuchten den Einfluss der HiPIMS-Plasmavorbehandlung

von unterschiedlichen Substratwerkstoffen mit Cr^+ -Ionen auf die mechanischen Eigenschaften von a-C:H-W-Nanokompositschichten mit einer Cr-Zwischenschicht [DRÁ18]. Die Autorenschaft bestimmte konsistent zu den Ergebnissen dieser Arbeit vergleichbare mechanische Kennwerte für die a-C:H-W-Dünnschicht auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379, dem Einsatzstahl 1.7131, dem Wälzlagerstahl 100Cr6 (Werkstoff-Nr. 1.3505) und dem WC-Co-Hartmetall. Diese Ergebnisse bestätigen ebenfalls, dass Härte und der E-Modul der Dünnschichten von der HiPIMS-Plasmavorbehandlung der Substrate unbeeinflusst bleiben.

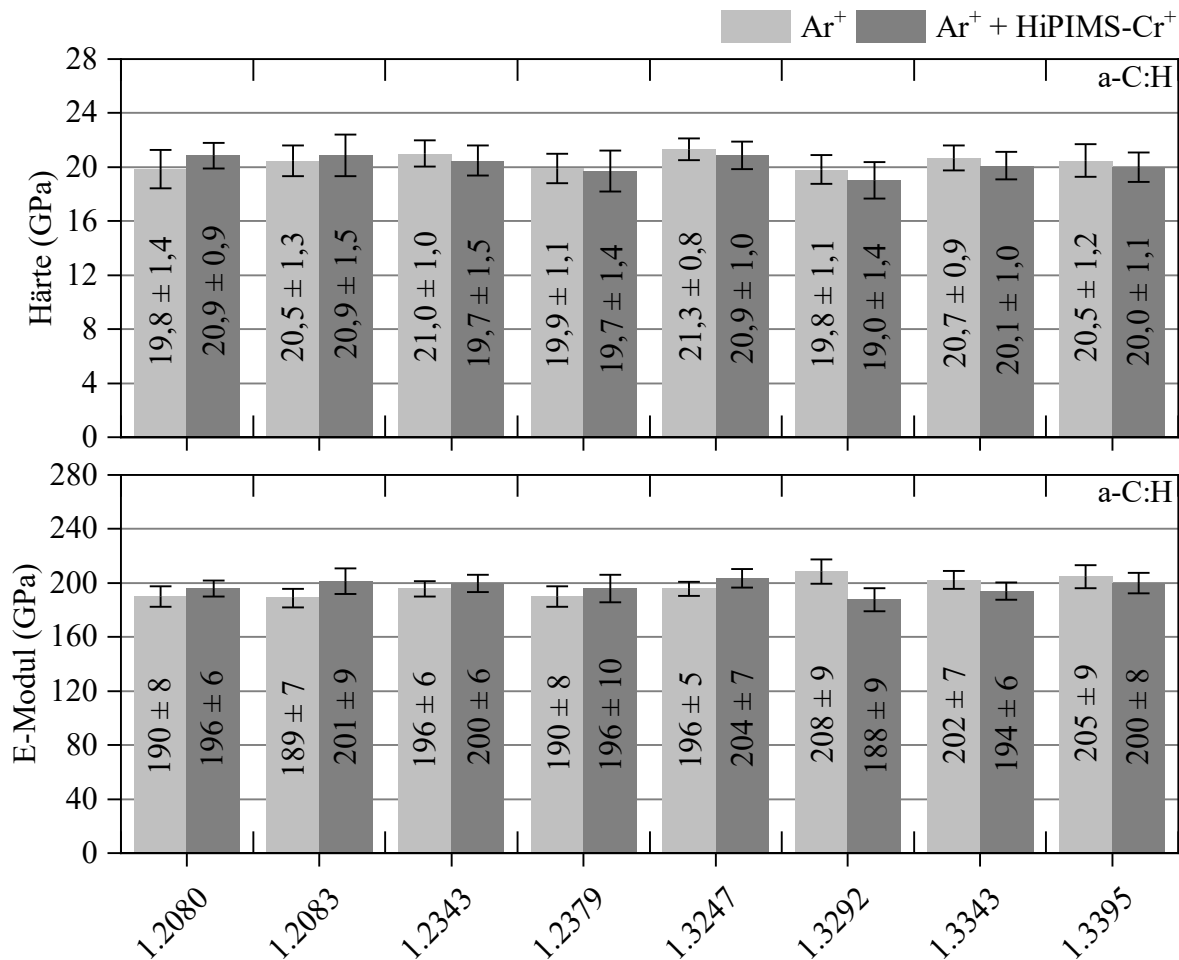


Abbildung 8-6: Härte und E-Modul der a-C:H-Dünnschicht auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen

8.2.2 Schichthftung der a-C(:H)-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen

Der Einfluss der Plasmavorbehandlung der Werkzeugstähle auf die Schichthftung der $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C-}$ und $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C:H-}$ Schichtstrukturen wurde mit der Rockwell-Eindringprüfung und

dem Ritztester untersucht. Nachfolgend wird die Haftung auf den Ar⁺-geätzten sowie den zusätzlich HiPIMS-vorbehandelten Stahlsubstraten beurteilt und diskutiert.

Rockwell-Eindringprüfung zur Bewertung der Haftung der a-C(:H)-Dünnschichten

Die REM-Aufnahmen der Rockwell-Eindrücke sind in Abbildung 8-7 für a-C und in Abbildung 8-8 für a-C:H auf die beispielhaft gewählten Stähle 1.2343, 1.2379, 1.3247 und 1.3395 dargestellt. In Tabelle 8-1 sind die Haftfestigkeitsklassen von a-C und a-C:H für die plasmavorbehandelten Werkzeugstähle zusammenfassend aufgeführt. Die a-C- und a-C:H-Dünnschichten verzeichnen auf allen Stählen Schichtausbrüche am Rand des Rockwell-Eindrucks, sodass das Substratmaterial offengelegt wurde. Dies wurde in EDX-Mappings durch den Nachweis von Fe ebenfalls belegt (hier nicht gezeigt). Das Ausmaß der adhäsiven Schädigung wird hierbei sowohl vom verwendeten Werkzeugstahl als auch von der Plasmavorbehandlung bestimmt.

Tabelle 8-1: Haftfestigkeitsklassen der a-C- und a-C:H Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen

Stahlsubstrat	Plasmavorbehandlung			
	a-C		a-C:H	
	Ar ⁺	Ar ⁺ + HiPIMS-Cr ⁺	Ar ⁺	Ar ⁺ + HiPIMS-Cr ⁺
1.2080	HF3	HF2	HF3	HF2
1.2083	HF4	HF3	HF4	HF3
1.2343	HF3	HF2	HF4	HF3
1.2379	HF4	HF3	HF5	HF4
1.3247	HF4	HF3	HF4	HF3
1.3292	HF4	HF3	HF5	HF4
1.3343	HF5	HF4	HF5	HF4
1.3395	HF3	HF2	HF4	HF3

Die a-C-Dünnschicht zeigt auf den Ar⁺-geätzten Werkzeugstählen 1.2083, 1.2379, 1.3247 und 1.3392 mehrere Abplatzer, die gleichmäßig um den Rockwell-Eindruck verteilt sind. Demnach erhält der H-freie a-C auf diesen Substraten die Haftfestigkeitsklasse HF4. Dieses Schichtsystem ist auf dem Schnellarbeitsstahl 1.3343 durch eine schlechtere Haftfestigkeitsklasse HF5

infolge der kleinflächigen Schichtdelamination gekennzeichnet (vergleiche auch die REM-Aufnahmen in Abbildung 7-15). Im Gegensatz dazu weist die a-C-Dünnschicht auf den Stählen 1.2080, 1.2343 und 1.3395 ein geringeres Ausmaß an Abplatzer um den Rockwell-Eindruck und wird daher mit der besseren Haftfestigkeitsklasse HF3 bewertet.

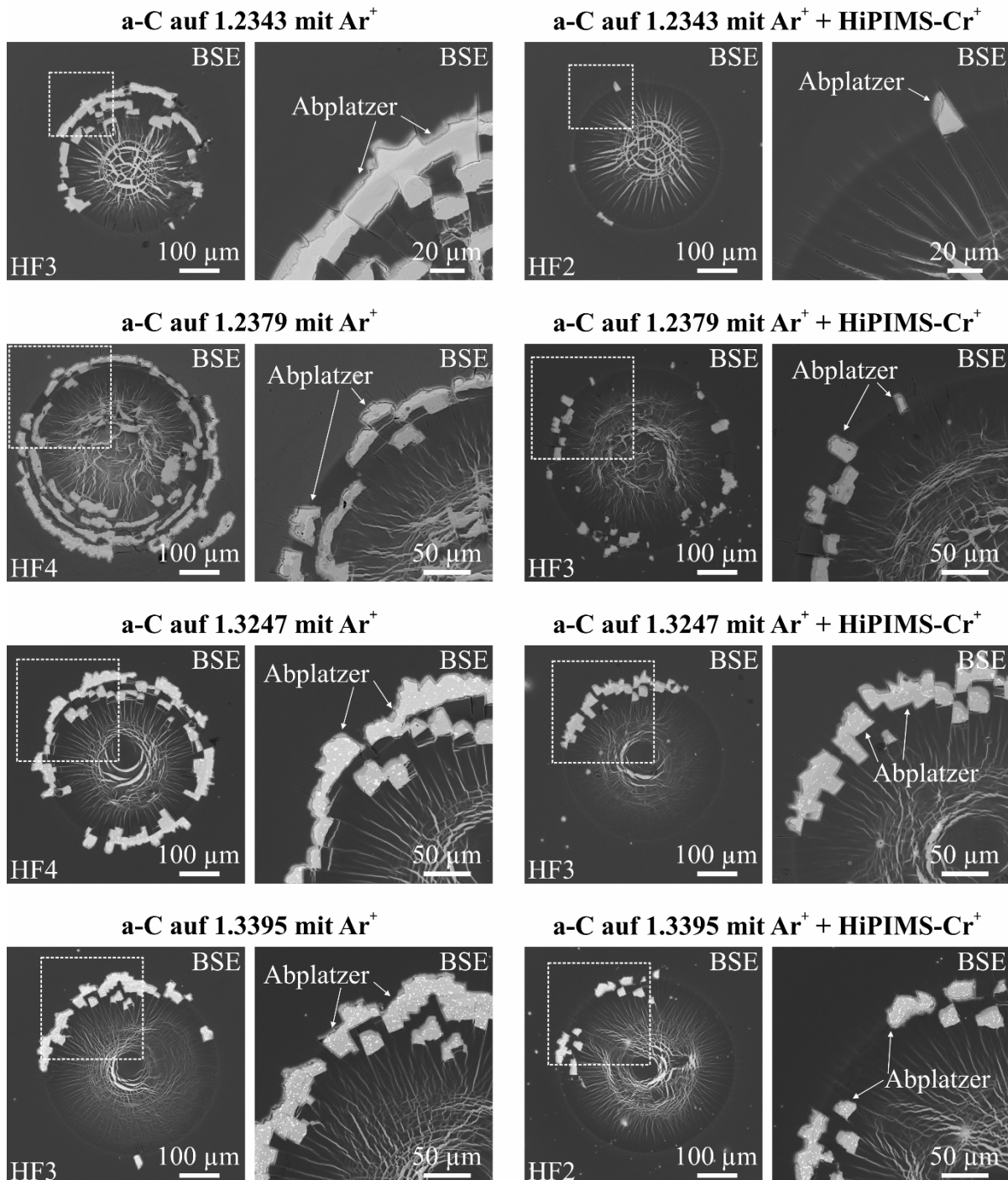


Abbildung 8-7: REM-Aufnahmen der Rockwell-Eindrücke der a-C-Dünnschicht auf den plasmaprozierten Werkzeugstählen 1.2343, 1.2379, 1.3247 und 1.3395

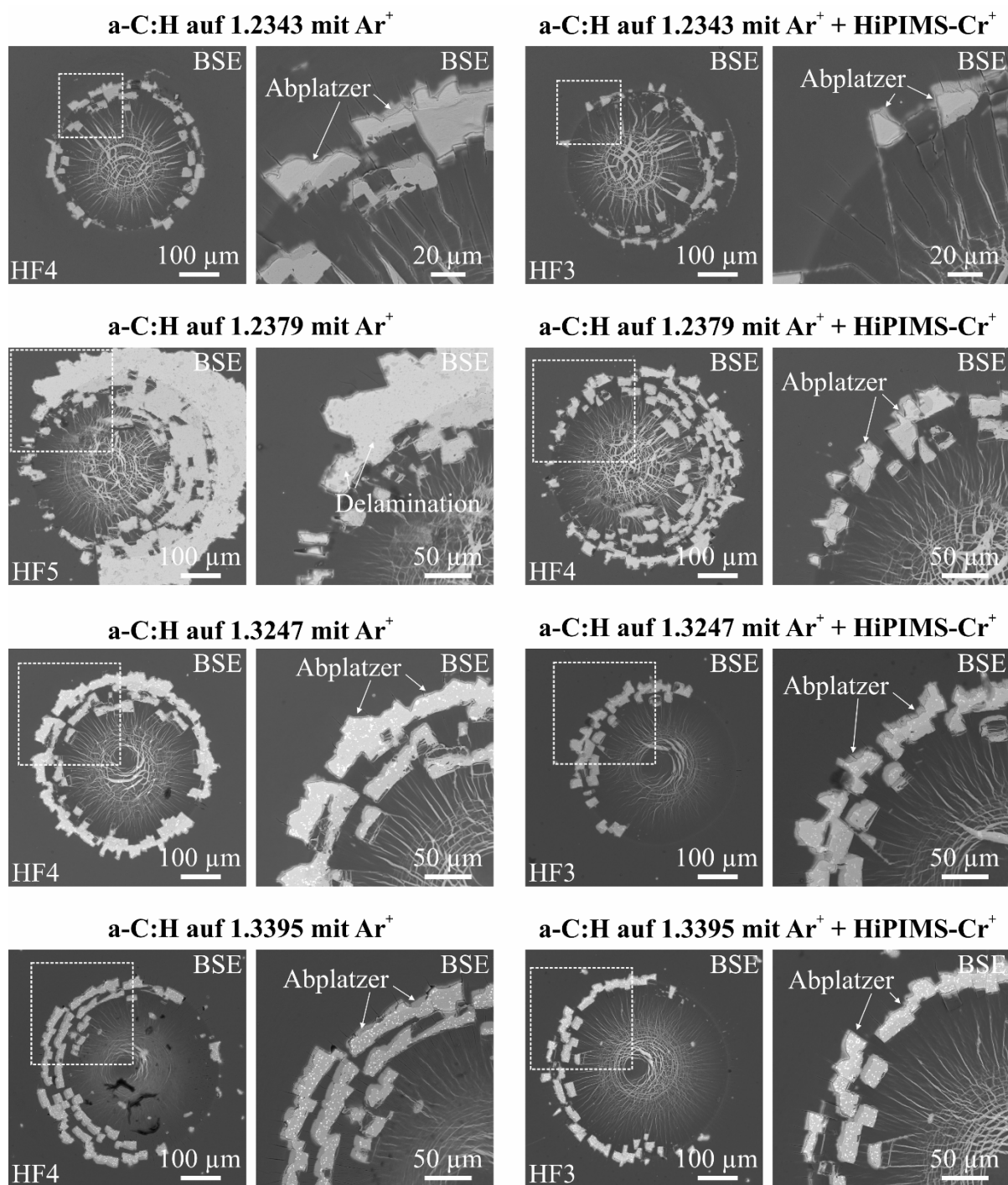


Abbildung 8-8: REM-Aufnahmen der Rockwell-Eindrücke der a-C:H-Dünnschicht auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen 1.2343, 1.2379, 1.3247 und 1.3395

Die a-C:H-Dünnschicht auf den Ar⁺-geätzten Stählen 1.2083, 1.3247 und 1.3343 besitzt eine ähnliche Schichthftung wie Cr_xC_y/a-C und erhält daher eine vergleichbare Haftfestigkeitsklasse von HF4 bzw. HF5. Allerdings zeigt a-C:H im Vergleich zu a-C eine verminderte Schichthftung auf den Stählen 1.2379, 1.3292 und 1.3395. In diesem Fall wird a-C:H mit HF4 auf dem Stahl 1.3395 und mit HF5 auf den Stählen 1.2379 und 1.3292 bewertet. Lediglich auf

dem Kaltarbeitsstahl 1.2080 erzielt die a-C:H-Dünnschicht mit HF3 eine bessere Haftfestigkeitsklasse als a-C. Zwischen den Werkzeugstählen sowie dem a-C(:H)-Schichttyp und den Haftfestigkeitsklassen ist bei der Rockwell-Eindringprüfung somit kein eindeutiger Zusammenhang erkennbar.

Durch die zusätzliche HiPIMS-Plasmavorbehandlung mit hochenergetischen Cr^+ -Ionen wird die Schichthaftung der $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ - und $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}$ -Schichtsysteme auf den Werkzeugstählen um mindestens eine Haftfestigkeitsklasse gesteigert. Im Gegensatz zu den Schichtstrukturen auf den Ar^+ -geätzten Substraten verzeichnen diese auf den HiPIMS-vorbehandelten Stählen eine reduzierte Anzahl an Abplatzern um den Rockwell-Eindruck herum. Daher erhalten die a-C- und a-C:H-Dünnschichten auf den jeweiligen Stählen eine höhere Haftfestigkeitsklasse. Hierbei wird tendenziell eine bessere Haftung für den a-C als bei a-C:H festgestellt. Die $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtstruktur erzielt etwa die Haftfestigkeitsklasse HF2 auf den Stählen 1.2080, 1.2343 und 1.3395, während $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}$ die niedrigere Haftfestigkeitsklasse HF3 auf 1.2080, 1.2083, 1.2343, 1.3247 und 1.3395 erreicht. Auch hier ist ein direkter Einfluss der Substrateigenschaften, wie etwa der Härte oder dem Eigenspannungszustand, auf die Haftfestigkeitsklasse nicht vorhanden.

Ritztest zur Bewertung der Haftung der a-C(:H)-Dünnschichten

Die Schichthaftung der a-C- und a-C:H-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen wurde zudem mit dem Ritztest untersucht. Abbildung 8-9 und Abbildung 8-11 zeigen beispielhaft REM-Aufnahmen in den kombinierten SE- und BSE-Modi der erzeugten Ritzspuren der a-C- und a-C:H-Schichtsysteme auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343. Die Ritzspuren der a-C- und a-C:H-Schichtsysteme verzeichnen auf allen Werkzeugstählen die charakteristischen Schädigungsarten, die bei den kritischen Normalkräften L_{c1} , L_{c2} und L_{c3} eintreten. Die ermittelten L_{c1} -, L_{c2} - und L_{c3} -Werte der a-C- und a-C:H-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Stahlsubstraten sind in Abbildung 8-10 und Abbildung 8-12 dargestellt.

Die Rissbildung innerhalb der Ritzspur bei der kritischen Normalkraft L_{c1} wird hauptsächlich von der Substrathärte bestimmt. Beide Dünnschichten erzielen auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 mit der geringsten Substrathärte von den eingesetzten Werkzeugstählen die niedrigsten L_{c1} -Werte von etwa 5 N. Die höchsten kritischen Normalkräfte L_{c1} von bis zu 23 N werden hingegen von a-C und a-C:H auf dem härtesten Stahl 1.3292 erreicht. Dabei haben weder die Plasmavorbehandlung noch der a-C(:H)-Schichttyp der Decklage einen Einfluss auf die Rissentstehung.

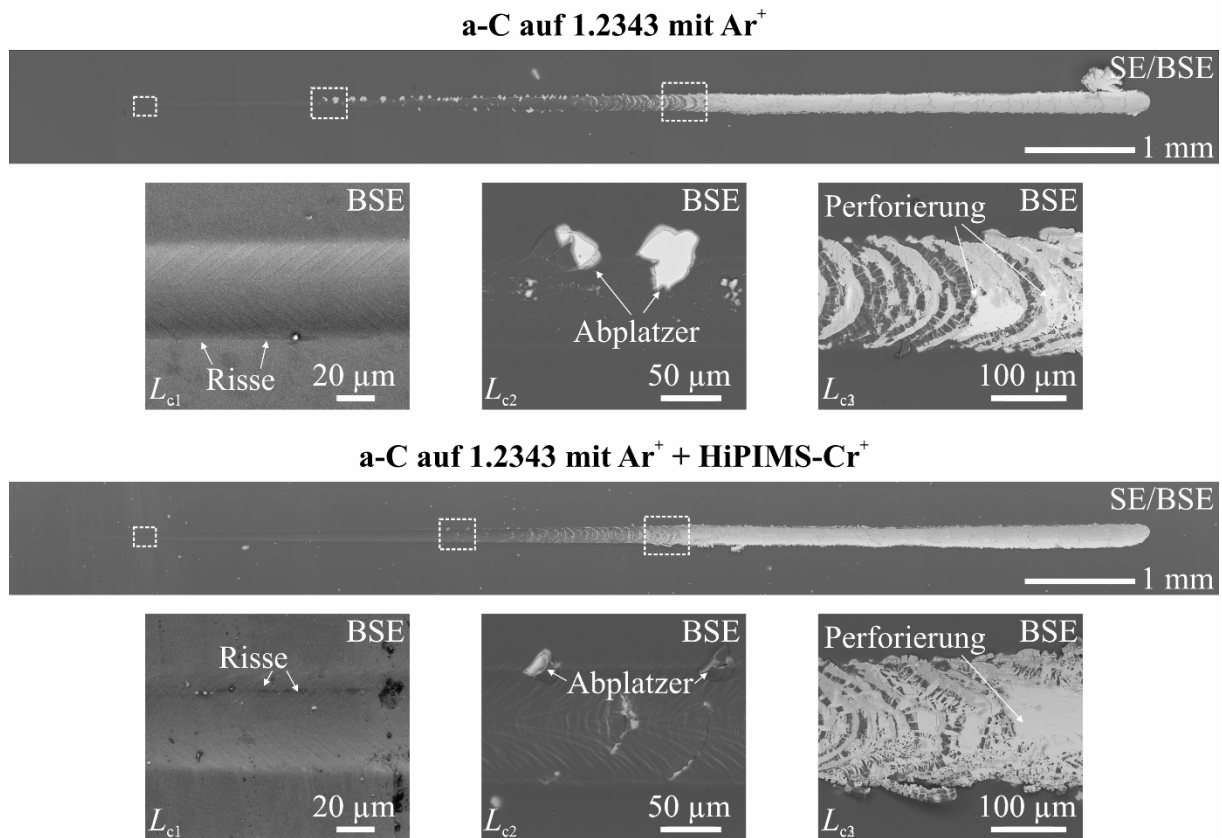


Abbildung 8-9: REM-Aufnahmen der Ritzspuren der a-C-Dünnschicht auf dem plasmavorbehandelten Warmarbeitsstahl 1.2343

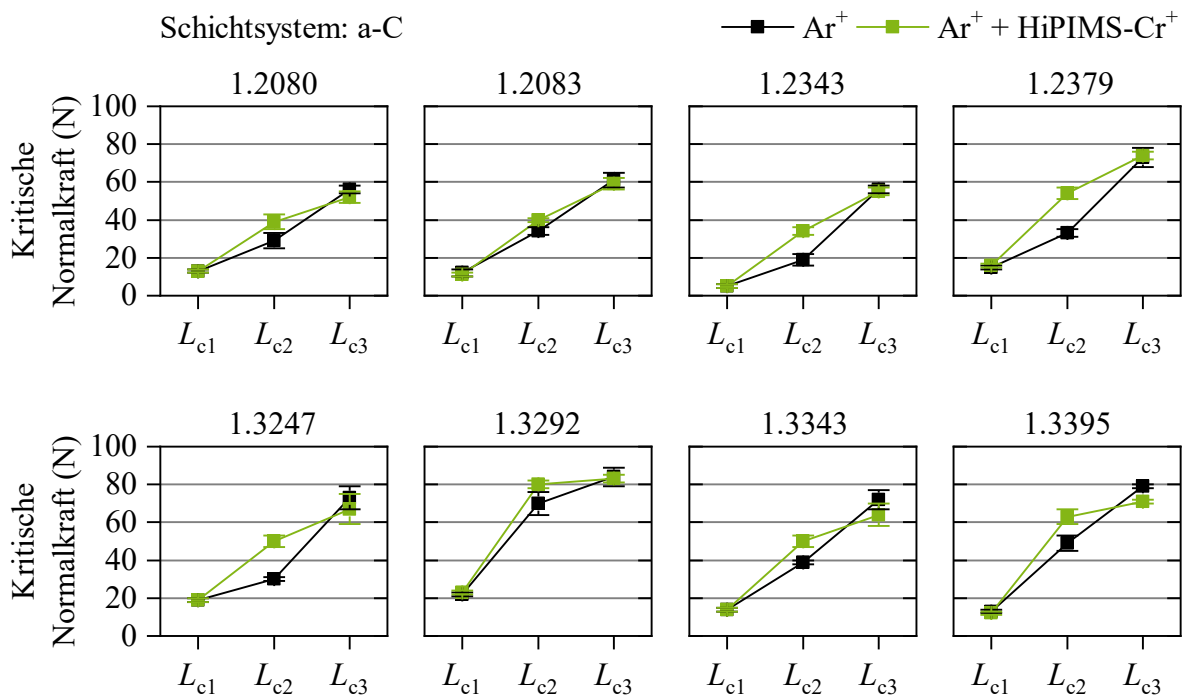


Abbildung 8-10: Kritische Normalkräfte L_{c1} , L_{c2} und L_{c3} der a-C-Dünnschicht auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen

Die adhäsiven Schichtausbrüche bei der kritischen Normalkraft L_{c2} werden hingegen nicht nur von der Substrathärte, sondern auch von der a-C(:H)-Decklage des $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}(\text{:H})$ -Schichtaufbaus und der Plasmavorbehandlung beeinflusst. Die REM-Nahaufnahmen und EDX-Messungen (hier nicht dargestellt) der adhäsiven Schichtschädigung zeigen, dass die Dünnschicht stets in der Grenzfläche zwischen Substrat und Cr_xC_y -Zwischenschicht delaminiert. Die a-C- und a-C:H-Dünnschichten verzeichnen auf den Stahlsubstraten mit einer höheren Härte tendenziell höhere L_{c2} -Werte. Auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 mit der Ar^+ -Ätzbehandlung werden mit $L_{c2} = (19 \pm 3)$ N für a-C und $L_{c2} = (16 \pm 1)$ N für a-C:H erneut die niedrigsten Werte erreicht. Im Vergleich dazu weisen die a-C- und a-C:H-Dünnschichten auf dem härtesten Stahlsubstrat 1.3292 die höchsten kritischen Normalkräfte L_{c2} von (70 ± 6) N für a-C bzw. (49 ± 2) N für a-C:H auf.

Mit Ausnahme von a-C auf dem Ar^+ -geätzten Stahl 1.3247 lässt sich ebenfalls feststellen, dass im Vergleich zum H-haltigen a-C:H die adhäsiven Schichtausbrüche beim H-freien a-C generell bei höheren kritischen Normalkräften L_{c2} entstehen. In dieser Hinsicht erzielt die a-C-Dünnschicht auf den Ar^+ -geätzten Stählen um 18 % (1.3343) bis 43 % (1.3292) und auf den HiPIMS-vorbehandelten Stählen um 11 % (1.3247) bis 70 % (1.2343) höhere L_{c2} -Werte. Demnach hat die Decklage des $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}(\text{:H})$ -Schichtaufbaus eine Auswirkung auf die Haftung des kompletten Schichtsystems, obwohl die adhäsiven Schichtausbrüche in der Substrat/Zwischenschicht-Grenzfläche eintreten.

Die Schichtperforierung bei der kritischen Normalkraft L_{c3} hängt ähnlich wie die Rissbildung (kritische Normalkraft L_{c1}) hauptsächlich von der Substrathärte ab. Die a-C- und a-C:H-Dünnschichten auf den harten Werkzeugstählen zeichnen sich durch höhere L_{c3} -Werte aus. Die höchsten L_{c3} -Werte von bis zu 85 N werden auf dem Schnellarbeitsstahl 1.3292 mit der höchsten Substrathärte erreicht, während die niedrigsten kritischen Normalkräfte L_{c3} im Bereich von 51 bis 56 N auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 ermittelt wurden. Die Schichtablösung wird hierbei weder von der a-C(:H)-Decklage noch der HiPIMS-Plasmavorbehandlung beeinträchtigt. Demzufolge hat das Stahlsubstrat eine entscheidende Auswirkung auf die Schichtperforierung. In diesem Zusammenhang ist bekannt, dass eine hohe Härte die mechanische Stützwirkung der Dünnschicht gegen die plastische Deformation bei hohen mechanischen Belastungen verbessert und demnach die Haftung erhöht [HOL00].

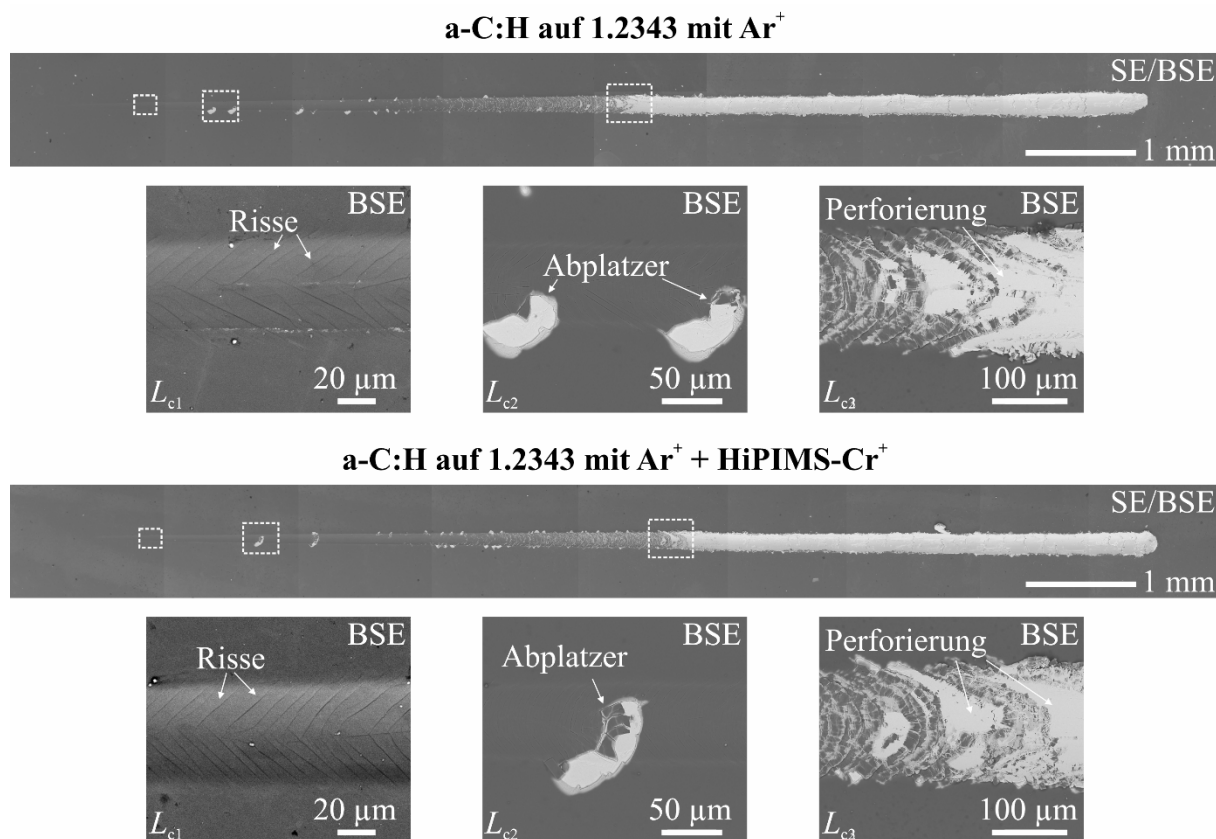


Abbildung 8-11: REM-Aufnahmen der Ritzspuren der a-C:H-Dünnschicht auf dem plasmavorbehandelten Warmarbeitsstahl 1.2343

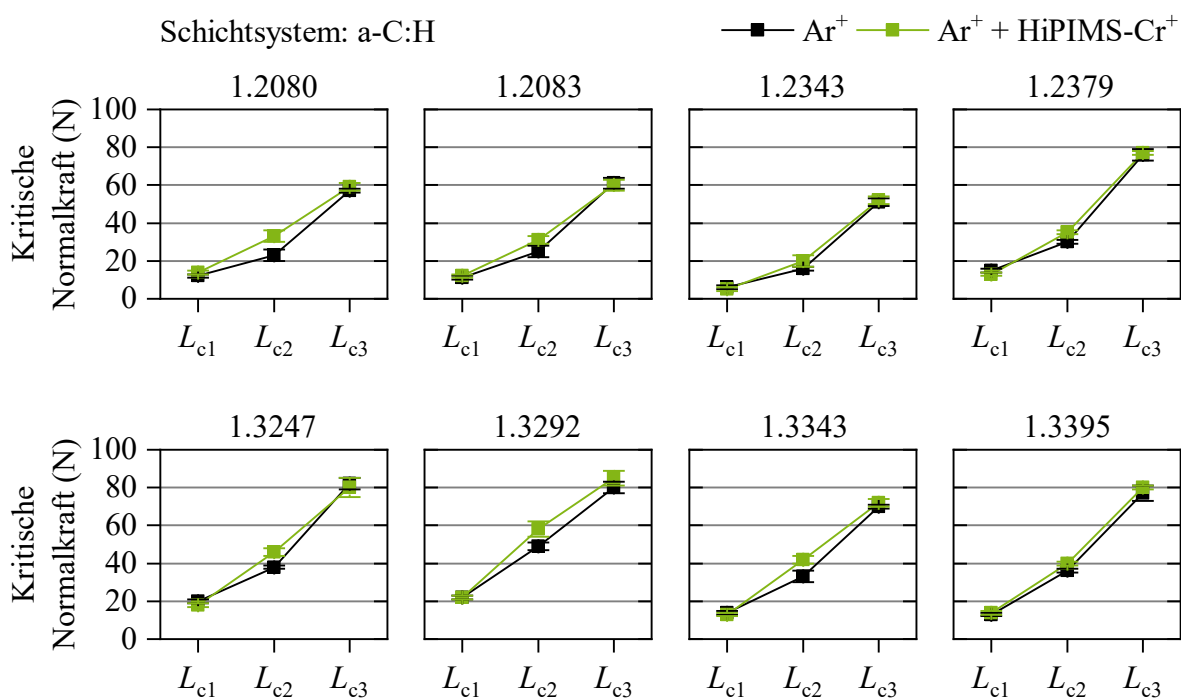


Abbildung 8-12: Kritische Normalkräfte L_{c1} , L_{c2} und L_{c3} der a-C:H-Dünnschicht auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen

Einfluss der HiPIMS-Vorbehandlung auf die Schichthftung der a-C(:H)-Dünnschichten

Die Ergebnisse der Rockwell-Eindringprüfung und des Ritztests zeigen eine deutliche Verbesserung der Haftung der $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ - und $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}$ -Schichtstrukturen auf den unterschiedlichen Werkzeugstählen durch die HiPIMS-Vorbehandlung. In einer vorherigen Studie der Arbeitsgruppe um Tillmann *et al.* konnte bei den verwendeten HiPIMS-Parametern die Bildung einer dichten, nanolagigen Cr-Dünnschicht in der Grenzfläche zwischen dem Einsatzstahl 1.7131 (16MnCr5) und der Cr_xC_y -Zwischenschicht nachgewiesen werden [TIL19d]. Die Schichthftung von $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ - und $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}$ -Schichtsystemen wurde infolgedessen auf dem Stahl 1.7131 gesteigert. Demnach wird die Bildung einer nanolagigen HiPIMS-Cr-Dünnschicht ebenfalls auf den Werkzeugstählen erwartet. Darüber hinaus lässt sich ebenfalls ein Einfluss der Härte der Werkzeugstähle auf die kritischen Normalkräfte L_{c2} und L_{c3} feststellen. In Abbildung 8-13 sind die Haftfestigkeitsklassen sowie die kritischen Normalkräfte L_{c2} und L_{c3} der $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ - und $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtsysteme gegen die Substrathärten aufgetragen.

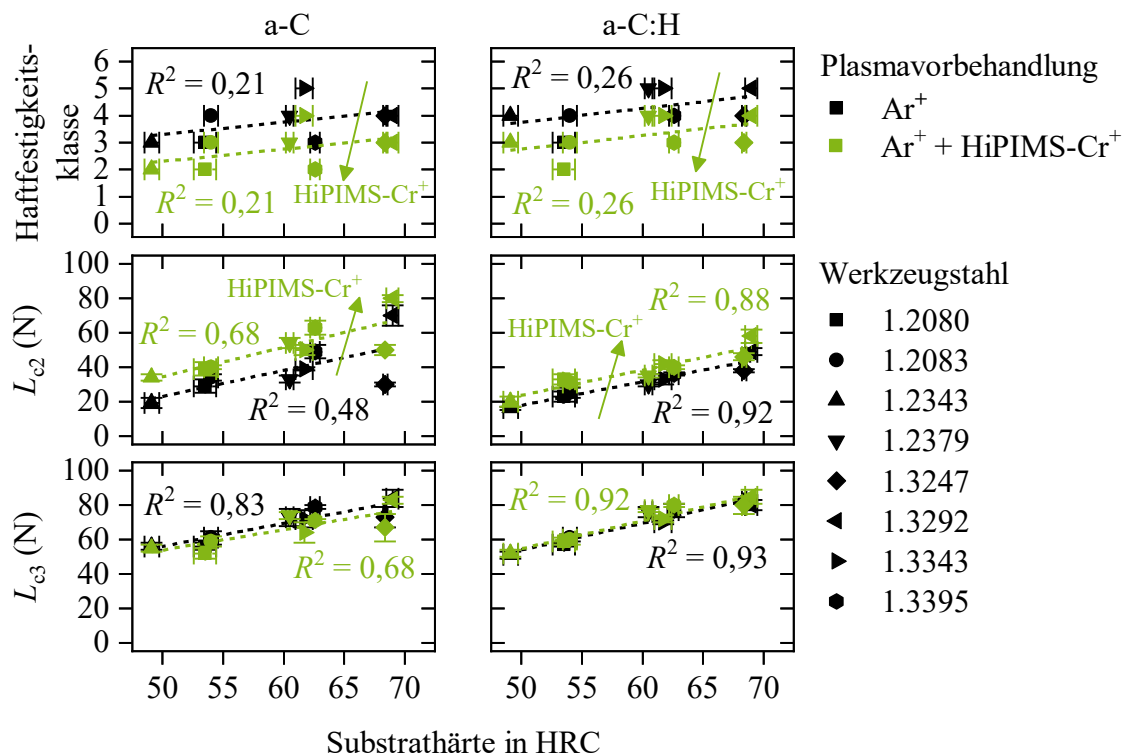


Abbildung 8-13: Haftfestigkeitsklassen sowie kritische Normalkräfte L_{c2} und L_{c3} der a-C- und a-C:H-Dünnschichten auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen, aufgetragen gegen die Substrathärte

Bei der Rockwell-Eindringprüfung ist die Steigerung der Schichthaftung durch die HiPIMS-Vorbehandlung für beide a-C- und a-C:H-Schichtsysteme durch die Verschiebung der Regressionsgeraden zu besseren Haftfestigkeitsklassen erkennbar. Die Steigung der Regressionsgeraden lässt vermuten, dass sich die Haftfestigkeitsklasse mit zunehmender Härte der Stahlsubstrate leicht verschlechtert. Jedoch sind die Bestimmtheitsmaße mit $R^2 = 0,21$ für a-C und $R^2 = 0,26$ sehr gering, sodass der Zusammenhang zwischen der Haftfestigkeitsklasse und der Substrathärte nicht eindeutig vorhanden ist. Bereits die Ergebnisse zu den $\text{Me}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtstrukturen zeigten, dass die Substrathärte keinen entscheidenden Einfluss auf die Haftfestigkeitsklassen hat und vielmehr der Eigenspannungszustand sowie die chemischen Haftmechanismen in der Grenzfläche zwischen Substrat und Zwischenschicht ausschlaggebend sind. Durch die HiPIMS-Vorbehandlung wird die chemische Bindung zwischen dem Stahlsubstrat und der Zwischenschicht durch die nanolagige HiPIMS-Cr-Dünnschicht gesteigert, sodass adhäsive Schichtabplatzungen in der Substrat/Zwischenschicht-Grenzfläche reduziert werden. Die abweichenden Haftfestigkeitsklassen im direkten Vergleich zwischen a-C und a-C:H können hierbei aus abweichenden Eigenspannungszuständen und/oder unterschiedlicher Schichtduktilität resultieren.

Die kritische Normalkraft L_{c2} wird sowohl von der HiPIMS-Vorbehandlung als auch von der Substrathärte bestimmt. Die erhöhte Schichthaftung der a-C- und a-C-Dünnschichten auf den HiPIMS-vorbehandelten Werkzeugstählen lässt sich ebenfalls auf die verbesserte chemische Bindung in der Substrat/Zwischenschicht-Grenzfläche infolge der HiPIMS-Cr-Nanolage zurückführen. Weiterhin bedingen hohe Härten der plasmavorbehandelten Stähle eine Zunahme der L_{c2} -Werte für a-C und a-C:H. Dies wird durch die Regressionsgeraden mit Bestimmtheitsmaßen R^2 zwischen 0,47 und 0,68 für a-C und zwischen 0,88 und 0,92 für a-C:H verdeutlicht.

Dagegen wird die kritische Normalkraft L_{c3} ausschließlich von der Substrathärte und nicht von der HiPIMS-Vorbehandlung beeinflusst. Die Regressionsgeraden der a-C- und a-C:H-Dünnschichten auf den unterschiedlich plasmavorbehandelten Werkzeugstählen haben einen annähernd gleichen Verlauf mit Bestimmtheitsmaßen R^2 im Bereich von 0,68 bis 0,82 für a-C und von 0,92 bis 0,93 für a-C:H. Diese Beobachtung bestätigt die Ergebnisse zu den $\text{Me}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtstrukturen, die hauptsächlich einen Einfluss der Schichteigenspannungen und der Substrathärte auf die L_{c3} -Werte aufzeigen. Demnach wird die adhäsive Schichtablösung durch die kritische Normalkraft L_{c3} nicht von den chemischen Bindungen in der Grenzfläche bestimmt.

8.3 Fazit zur HiPIMS-Vorbehandlung

Durch die HiPIMS-Vorbehandlung der Werkzeugstähle wurde eine verbesserte Schichthaftung der $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ - und $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}$ -Schichtsysteme auf den Werkzeugstählen erzielt. Die Substratvorbehandlung mit HiPIMS-erzeugten Cr^+ -Ionen steigert die chemische Bindung zwischen Substrat und Cr_xC_y -Zwischenschicht. Dies ist im Wesentlichen auf die Bildung einer dichten, nanolagenigen HiPIMS-Cr-Dünnschicht in der Substrat/Zwischenschicht-Grenzfläche zurückzuführen. Die Schichtmorphologie sowie der Strukturaufbau des amorphen Netzwerks der a-C- und a-C:H-Dünnschichten werden hierbei nicht von der Plasmavorbehandlung oder dem eingesetzten Werkzeugstahl beeinflusst. Folglich ergeben sich vergleichbare Härten und E-Modul für a-C und a-C:H auf den unterschiedlich plasmavorbehandelten Stahlsubstraten.

Die adhäsiven Schichtabplatzungen in der Substrat/Zwischenschicht-Grenzfläche werden hauptsächlich vom chemischen Haftmechanismus dominiert, sodass eine HiPIMS-Vorbehandlung diese Art von Schichtschädigung durch eine verbesserte chemische Bindung hemmt. Die Ergebnisse des Ritztests zeigen zudem, dass die Schichtabplatzungen der Dünnschichten auf Stählen mit erhöhter Grundhärte erst bei höheren kritischen Normalkräften L_{c2} eintreten. Des Weiteren deuten die unterschiedlichen Resultate der a-C- und a-C:H-Dünnschichten auf einen zusätzlichen Einfluss der Decklage des $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}(\text{:H})$ -Schichtaufbaus auf die Anfälligkeit für adhäsive Schichtabplatzungen in der Substrat/Zwischenschichtgrenzfläche hin.

Die adhäsive Schichtablösung vom Substratmaterial, wie sie im Ritztest bei der kritischen Normalkraft L_{c3} entsteht, wird hingegen von der HiPIMS-Vorbehandlung nicht beeinflusst. Demnach sind die chemischen Haftmechanismen in der Grenzfläche zwischen Substrat und Dünnschicht nicht entscheidend. Die Haftung wird im Wesentlichen von der Substrathärte bestimmt, sodass eine hohe Grundhärte die mechanische Stützwirkung der Dünnschicht gegen plastische Deformation verbessert und die Schichtperforierung hemmt. Wie zuvor bei den $\text{Me}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtstrukturen beobachtet, kann sich auch hier der Eigenspannungszustand der Dünnschichten auf die Empfindlichkeit gegen Schichtablösungen auswirken.

9. Multilagige a-C/a-C:X-Funktionsschichten für tribologische Anwendungen¹

Bei den folgenden Untersuchungen liegt der Fokus auf der Synthese von a-C/a-C:X-Schichtstrukturen mit elementmodifizierten a-C:X-Einzellagen zur Anpassung des Reib- und Verschleißverhaltens unter hohen mechanischen Belastungen und zur zusätzlichen Steigerung der Haftung. Aus diesem Grund wird der Einfluss des multilagigen Schichtaufbaus mit elementmodifizierten a-C:X-Lagen auf die strukturellen, mechanischen und tribologischen Eigenschaften untersucht. Da in den vorherigen Untersuchungen beobachtet wurde, dass die Deckschicht im $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}(:\text{H})$ -Schichtaufbau die Haftung beeinträchtigt, wird hier ebenfalls eine Auswirkung der a-C:X- und a-C/a-C:X-Decklagen auf die Schichthaftung erwartet. Weiterhin wird der Effekt der Modifikationselemente $X = \text{Si}, \text{W}$ und Ag auf die Reibung und Verschleißbeständigkeit der a-C/a-C:X-Schichtstruktur analysiert. Als Substratwerkstoffe dienen diesmal die Stähle 1.2379, 1.2343 und 1.3247 aus den Gruppen der Kalt-, Warm- und Schnellarbeitsstähle, damit die Wechselwirkung zwischen verwendetem Stahlwerkstoff und Schichtsystem betrachtet werden kann.

9.1 Strukturelle Eigenschaften der a-C/a-C:X-Funktionsschichten

9.1.1 Chemische Zusammensetzung der a-C:X-Schichtlagen

Die chemische Zusammensetzung der a-C:X-Schichtlagen wurde mit der EPMA ermittelt und ist in Tabelle 9-1 aufgeführt. Die elementmodifizierten a-C:X-Schichtsysteme weisen einen Anteil der jeweiligen Modifikationselemente von $(16,87 \pm 0,05)$ At.-% Si für a-C:Si, $(8,87 \pm 0,05)$ At.-% W für a-C:W und $(5,59 \pm 0,07)$ At.-% Ag für a-C:Ag auf. In Vorarbeiten ergaben diese Konzentrationen ein gutes tribo-mechanisches Eigenschaftsprofil für die a-C:X-Funktionsschichten. Die Ergebnisse zu den a-C:Si- und a-C:Ag-Dünnschichten sind in den Publikationen der Arbeitsgruppe Tillmann *et al.* dargelegt [TIL19b, TIL20a]. Darüber hinaus enthalten die a-C- und a-C:X-Schichtlagen einen geringen Gehalt an Ar im Bereich zwischen 2,9 und 3,1 At.-%. Die Ar-Verunreinigung resultiert aus der Verwendung von Ar als

¹ Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse sind zum Teil in den Beiträgen [TIL21f] und [TIL21d] veröffentlicht worden. Weitere Teilergebnisse sind in der unveröffentlichten Masterarbeit von Herrn Lukas Ranft und der unveröffentlichten Projektarbeit von Mahesh Gutte entstanden. Beide studentische Arbeiten wurden im Rahmen dieser Dissertation betreut.

Prozessgas im Zerstäubungsprozess. Durch das Anlegen einer negativen Biasspannung auf dem Substrattisch werden die positiv geladenen Ar^+ -Ionen angezogen und in der aufwachsenden Schicht implantiert (siehe Kapitel 2.2.3). Der Ar-Anteil in den a-C- und a-C:X-Dünnschichten ist auf einem ähnlichen Niveau und wird auf die unveränderte mf-Biasspannung von $U_b = -100 \text{ V}$ für das Schichtwachstum zurückgeführt. In einer vorherigen Studie wurde gezeigt, dass die Ar-Implantation in den a-C- und a-C:Ag-Schichtsystemen mit ansteigender Biasspannung zunimmt [TIL20a].

Tabelle 9-1: Chemische Zusammensetzung der monolagigen a-C:X-Funktionsschichten, ermittelt mittels EPMA (Ergebnisse wurden aus [TIL21f] und [TIL21d] entnommen)

Schicht- system	Chemische Zusammensetzung (At.-%)				
	C	Si	W	Ag	Ar
a-C	97,03 ± 0,02	-	-	-	2,97 ± 0,02
a-C:Si	80,06 ± 0,04	16,87 ± 0,05	-	-	3,07 ± 0,02
a-C:W	88,23 ± 0,05	-	8,87 ± 0,05	-	2,90 ± 0,03
a-C:Ag	91,53 ± 0,09	-	-	5,59 ± 0,07	2,88 ± 0,03

9.1.2 Morphologie der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten

Die REM-Aufnahmen der Schichtmorphologie der monolagigen a-C:X- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten mit der Cr_xC_y -Zwischenschicht sind in Abbildung 9-1 und Abbildung 9-2 auf dem exemplarisch gewählten Schnellarbeitsstahl 1.3247 dargestellt. Die monolagige a-C:Si-Deckschicht verzeichnet eine dichte Mikrostruktur mit einer glasähnlichen Bruchfläche. Diese charakteristische Bruchmorphologie wird meist bei den zerstäubten a-C:Si-Schichtsystemen beobachtet [TIL19b]. Die monolagige a-C:W-Dünnschicht weist hingegen eine dichte Mikrostruktur mit einem leicht ausgeprägten kolumnaren Schichtaufbau auf, während die a-C:Ag-Decklage durch eine dichte Morphologie wie a-C gekennzeichnet ist. In vorherigen Studien wurden ebenfalls ähnliche Schichtmorphologien für a-C:W mit höheren W-Anteilen [TIL22c] und a-C:Ag mit variierenden Ag-Konzentrationen [TIL20a] festgestellt. Weiterhin zeigen die REM-Aufnahmen im BSE-Modus verschiedene Materialkontraste für die monolagigen a-C:X-Funktionsschichten aufgrund der Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung. Die Helligkeit nimmt hierbei in der Reihenfolge a-C, a-C:Si, a-C:Ag und a-C:W mit ansteigender Ordnungszahl der Elemente in den Dünnschichten zu.

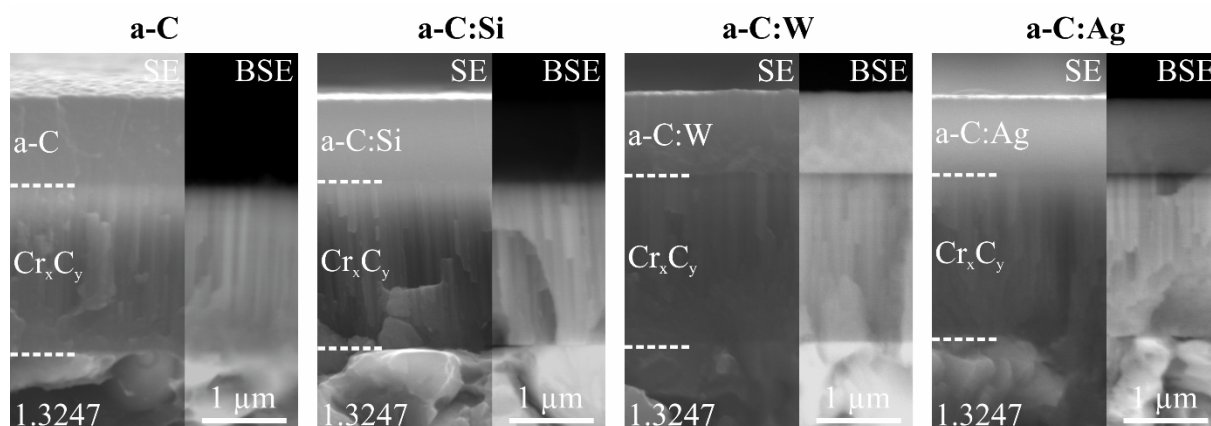


Abbildung 9-1: REM-Aufnahmen der Morphologie der monolagigen a-C- und a-C:X-Funktionsschichten mit Cr_xC_y -Zwischenschicht auf dem Schnellarbeitsstahl 1.3247

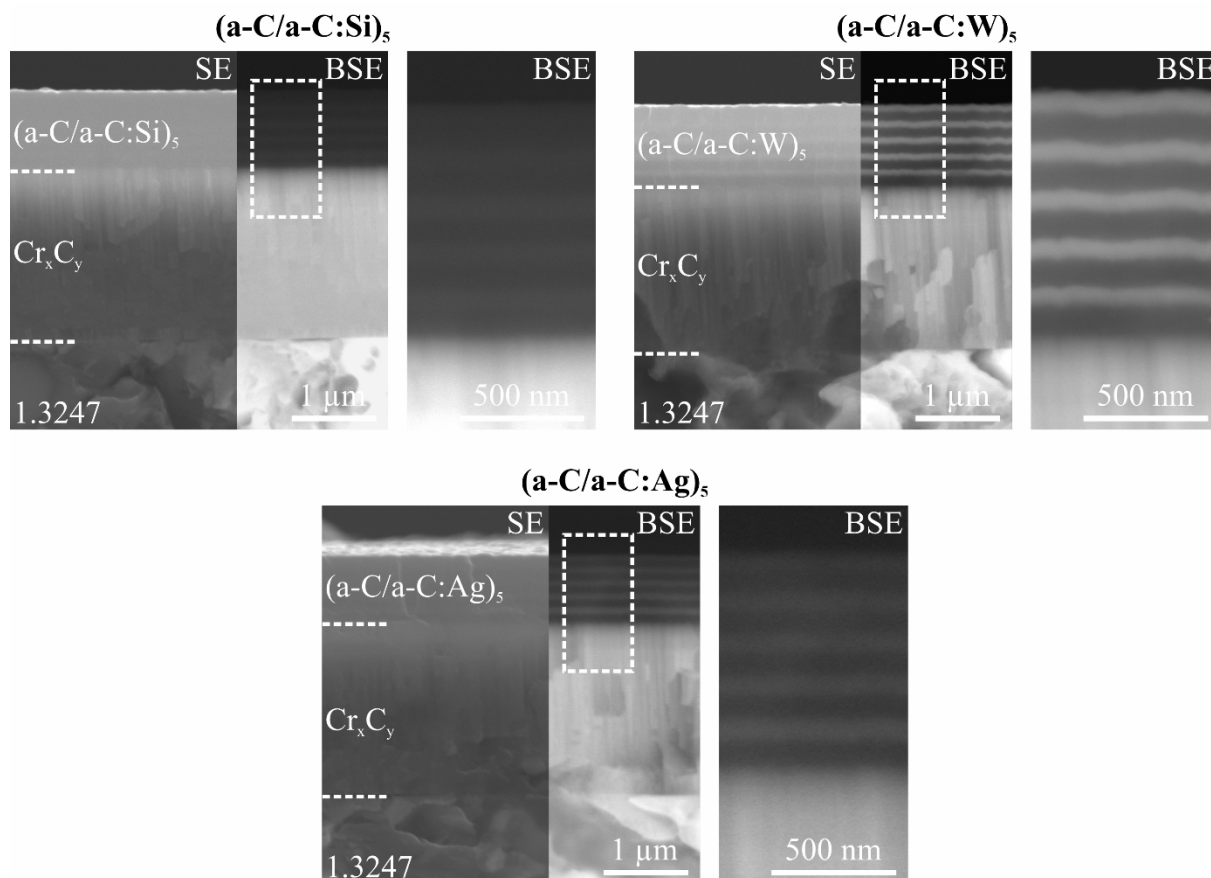


Abbildung 9-2: REM-Aufnahmen der Morphologie der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten mit Cr_xC_y -Zwischenschicht auf dem Schnellarbeitsstahl 1.3247

Der multilagige Schichtaufbau der a-C/a-C:X-Schichtsysteme ist auf den REM-Aufnahmen im BSE-Modus erkennbar. Wie bei den monolagigen a-C:X-Deckschichten, nimmt die Helligkeit der a-C:X-Einzellagen mit höherer Ordnungszahl des Modifikationselements zu. Der alternierende Wechsel der a-C- und a-C:X-Einzellagen mit einer Periodizität von 5 ist insbesondere bei

(a-C/a-C:W)₅ deutlich zu sehen. Neben (a-C/a-C:Si)₅ und (a-C/a-C:Ag)₅ weist ebenfalls die multilagige (a-C/a-C:W)₅-Funktionsschicht eine dichte Schichtmorphologie auf. Der alternierende a-C/a-C:X-Schichtaufbau verhindert das kolumnare Schichtwachstum der a-C:W-Dünnschicht.

9.1.3 Kristalline Phasenzusammensetzung der a-C/a-C:X-Funktionsschichten

Die kristallinen Phasenanteile der monolagigen a-C:X- und multilagigen a-C/a-C:X-Deckschichten wurden mittels XRD analysiert. Abbildung 9-3 zeigt die Diffraktogramme der Schichtsysteme auf dem exemplarisch gewählten Warmarbeitsstahl 1.2343. Wie bereits in den vorherigen XRD-Untersuchungen beobachtet, verzeichnen alle Diffraktogramme Bragg-Reflexe bei 45,2°, 65,8° und 83,4°, die der α -Fe-Phase (Raumgruppe $Im\bar{3}m$) vom Stahlsubstrat zuzuordnen sind. Weiterhin weist der Bragg-Reflex bei 45,2° eine leichte Schulterbildung zu niedrigen Beugungswinkeln auf. In diesem Winkelbereich liegen die Glanzwinkel der kristallinen Phasen der chemisch gradierten Cr_xC_y-Zwischenschicht (vergleiche Kapitel 7.1.3). Für eine übersichtliche Darstellung der Diffraktogramme sind lediglich die Winkelpositionen von CrC und Cr₃C₂ für die monolagige a-C-Funktionsschicht in Abbildung 9-3 eingezeichnet.

Das Diffraktogramm der a-C-Dünnschicht hat infolge des amorphen C-Netzwerks keine weiteren Bragg-Reflexe. Bei den a-C:Si- und (a-C/a-C:Si)₅-Deckschichten sind ebenfalls keine weiteren Glanzwinkel vorhanden. Dies weist auf eine vollständig amorphe Schichtstruktur oder eine Nanokompositstruktur mit röntgenamorphen Kristalliten hin. In der Fachliteratur wird die Ausbildung von SiC-Nanokristalliten jedoch erst bei höheren Si-Anteilen oberhalb von 35 At.-% festgestellt [SHI99, KUL04], sodass davon ausgegangen werden kann, dass a-C:Si ausschließlich aus einem amorphen Netzwerk aus C- und Si-Atomen besteht. Im Gegensatz dazu zeigen die Diffraktogramme von a-C:W und a-C:Ag weitere Bragg-Reflexe. Bei niedrigen Beugungswinkeln verzeichnet die monolagige a-C:W-Deckschicht einen breiten Beugungsreflex mit einer sehr geringen Intensität, der infolgedessen nicht eindeutig einer Phase zugeordnet werden kann. Für die chemisch gradierte W_xC_y-Zwischenschicht wurden in Kapitel 7.1.3 die polymorphen Modifikationen der WC_{1-x}- und W₂C-Phasen in diesem Winkelbereich identifiziert, sodass davon auszugehen ist, dass diese kristallinen Phasenanteile ebenfalls in a-C:W vorkommen. In diesem Zusammenhang kann sogar eine Koexistenz dieser Phasen vorliegen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Forschungsarbeiten von Abad *et al.* und Wicher *et al.*, die in XRD-Untersuchungen gleichfalls die kristallinen Phasen WC_{1-x} und W₂C für W-

haltige a-C(:H)-Dünnschichten bestimmten [ABA09, WIC19]. Der breite Winkelbereich sowie die Überlagerung mit dem Bragg-Reflex der α -Fe-Phase verhindert eine präzise Berechnung der Kristallitgröße. Allerdings lässt die starke Aufweitung des Bragg-Reflexes auf eine Kristallitgröße von wenigen nm schließen. Zudem deutet die niedrige Intensität des Beugungsreflexes auf einen geringen Anteil der kristallinen Phasen in a-C:W hin, der auf den niedrigen W-Anteil zurückzuführen ist.

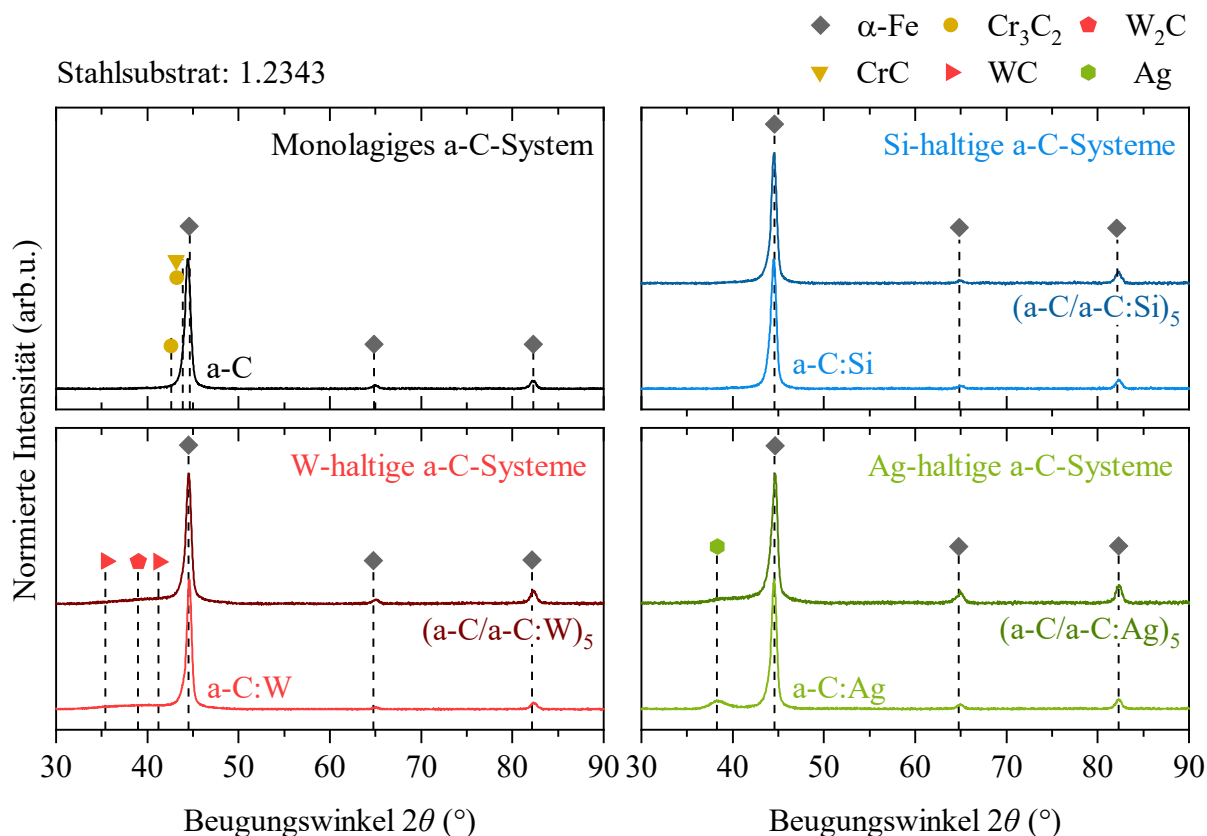


Abbildung 9-3: Diffraktogramme der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343

Für a-C:Ag ist ein weiterer Bragg-Reflex bei $38,1^\circ$ sichtbar, der der (111)-Ebene der kubisch flächenzentrierten α -Ag-Phase (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) entspricht. Der Gitterabstand ist mit $a = 4,06 \text{ \AA}$ kleiner als der Wert $a = 4,08 \text{ \AA}$ aus der Fachliteratur [PEA64], sodass eine Verzerrung des Ag-Kristallgitters infolge von Druckeigenstress vorliegt. Die zugehörige Kristallitgröße wurde mit der Scherrer-Gleichung berechnet und beträgt etwa $(2,5 \pm 0,1) \text{ nm}$. Dieser Wert steht im Einklang mit einer vorherigen Studie von Tillmann *et al.* zu a-C:Ag-Dünnschichten, in der eine Zunahme der Kristallitgröße von 1,8 auf 4,2 nm mit ansteigendem Ag-Gehalt von 2,9 auf 11,7 At.-% ermittelt wurde [TIL20a].

Bei den alternierenden (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtsystemen nimmt die Intensität der Beugungswinkel von WC_{1-x} und W₂C bzw. α-Ag deutlich ab. Aufgrund des alternierenden a-C/a-C:W- und a-C/a-C:Ag-Schichtaufbaus tragen lediglich die kristallinen Phasen der a-C:W- bzw. a-C:Ag-Einzellagen zur Röntgenbeugung bei. Da die multilagigen a-C/a-C:X-Deckschichten über die Gesamtschichtdicke einen niedrigeren Anteil der Modifikationselemente aufweisen als die monolagigen a-C:X-Funktionsschichten, nimmt folglich auch die Intensität der kristallinen Phasen ab.

9.1.4 Strukturaufbau des a-C-Netzwerks der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten

Der Strukturaufbau des amorphen Netzwerks der monolagigen a-C- und a-C:X- sowie der multilagigen a-C/a-C:X-Deckschichten wurde mit der Raman-Spektroskopie untersucht. Die Raman-Spektren der Schichtsysteme sind exemplarisch auf dem Schnellarbeitsstahl 1.3247 in Abbildung 9-4 dargestellt. Die Raman-Spektren der a-C(:X)- und a-C/a-C:X-Deckschichten weisen die charakteristischen D- und G-Linien auf, die für die nicht-modifizierte a-C-Dünnschicht bei etwa 1410 und 1570 cm⁻¹ liegen (siehe Tabelle 9-2). Des Weiteren sind auch die L₁- und L₂-Banden sowie die Raman-Streuung zweiter Ordnung vorhanden, die üblicherweise für a-C-basierte Dünnschichten mit dominierendem sp²-Anteil beobachtet werden. Es ist ersichtlich, dass sich die verwendeten Modifikationselemente auf die Positionen und Intensitäten der D- und G-Banden auswirken. Die Änderungen werden im Wesentlichen von der Elementmodifikation von a-C verursacht. Die Positionen und Halbwertsbreiten der D- und G-Linien sowie ihr I(D)/I(G)-Verhältnis sind in Tabelle 9-2 aufgeführt.

Durch die Si-Hinzugabe verschiebt sich die G-Linie zu niedrigen Frequenzen und verzeichnet zudem eine Verbreiterung, während sich die Halbwertsbreite der D-Bande verjüngt. Weiterhin zeigt a-C:Si ein niedrigeres I(D)/I(G)-Verhältnis von 0,91 als a-C mit 1,61. Dies deutet auf eine verminderte Bildung von sp²-koordinierten C-Atomen in aromatischen Ringen und damit indirekt auf eine Erhöhung des sp³-Anteils hin [FER00]. Der höhere sp³-Gehalt beruht auf der Bildung von sp³-hybridisierten Si-C-Bindungen, die die sp³-Koordination von benachbarten C-Atomen stabilisieren [JUN03]. Die Verjüngung der Halbwertsbreite der D-Linie weist auf eine homogenere Verteilung der Bindungslängen und -winkel der aromatischen Ringe der sp²-Cluster hin. Diese Beobachtung stimmt mit vorherigen Studien überein, die eine Verringerung des Verzerrungsgrads des amorphen Netzwerks durch die Bildung von sp³-konfigurierten Si-C-

Bindungen identifizierten [LI13, ZHA18]. Die leichte Verbreiterung der G-Bande kann hingegen auf eine höhere Anzahl an Gitterdefekten (z.B. atomare Leerstellen und topologische Defekte) [FER01] und eine inhomogene chemische Umgebung der sp^2 -Cluster infolge der Existenz der Si-C-Bindungen im amorphen Netzwerk zurückgeführt werden [SCH96].

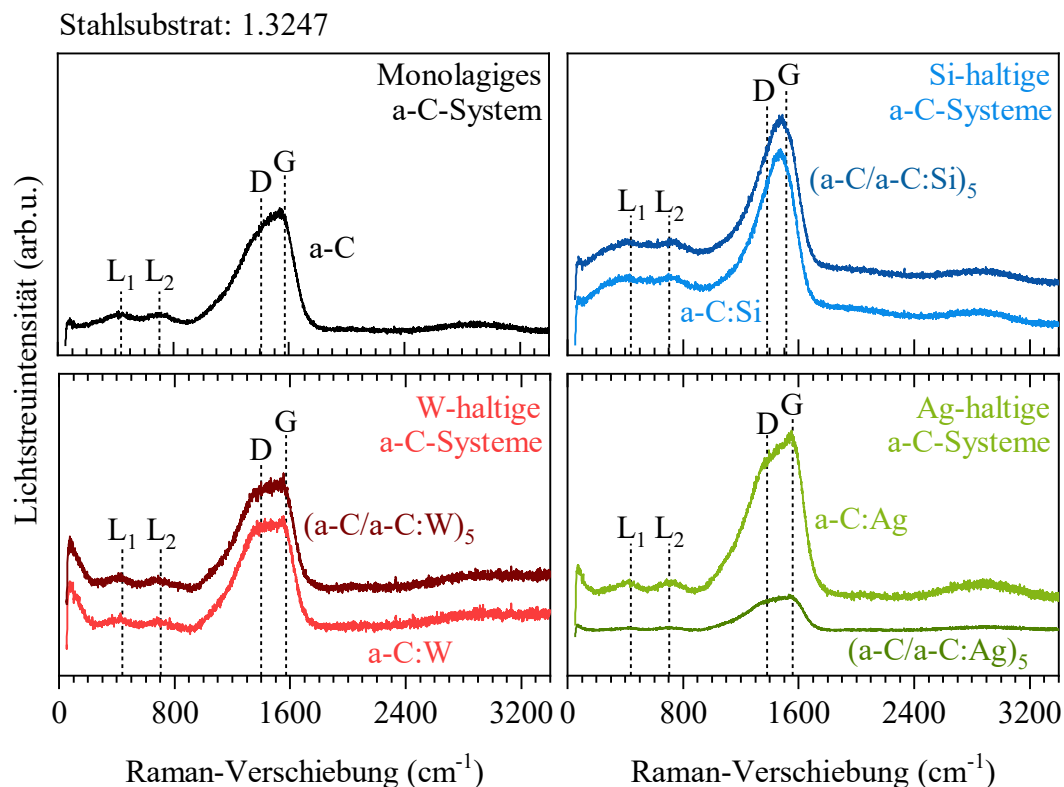


Abbildung 9-4: Raman-Spektren der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten auf dem Schnellarbeitsstahl 1.3247 (Teilergebnisse wurden aus [TIL21d] entnommen)

Bei der a-C:W-Dünnschicht wird dagegen eine Verengung der Halbwertsbreite der G-Linie festgestellt, die aus einer homogenen Verteilung der C-Atome mit wenigen Defekten sowie reduzierten Nachbaratomen in sp^3 -Koordination resultiert. Vorherige Forschungsarbeiten stellten für W-haltige a-C-Schichtsysteme fest, dass die Einlagerung von W-Atomen in a-C mit einer Abnahme des sp^3 -Gehalts an C-Bindungen einhergeht [CHE11, WIC19]. Diese Beobachtungen stimmen mit dem hohen $I(D)/I(G)$ -Verhältnis überein, das auf eine erhöhte Anzahl und Clusterbildung von aromatischen sp^2 -Ringen innerhalb des a-C-Netzwerks hindeutet. Die eingelagerten W-Atome wirken sich nicht auf die Bindungslängen und -winkel der sp^2 -koordinierten Strukturen aus, da die Position der G-Bande von a-C:W vergleichbar zu der von a-C ist.

Tabelle 9-2: Position und Halbwertsbreite der D- und G-Linien sowie das Intensitätsverhältnis I(D)/I(G) der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten auf dem Schnellarbeitsstahl 1.3242 (Teilergebnisse wurden aus [TIL21d] entnommen)

Schichtsystem	Position(D)	FWHM(D)	Position(G)	FWHM(G)	I(D)/I(G)
a-C	1409 ± 3	330 ± 6	1572 ± 1	167 ± 3	1,61
a-C:Si	1376 ± 12	269 ± 13	1509 ± 1	191 ± 4	0,91
(a-C/a-C:Si) ₅	1389 ± 13	281 ± 15	1525 ± 1	190 ± 5	1,10
a-C:W	1398 ± 32	334 ± 4	1571 ± 1	138 ± 3	2,05
(a-C/a-C:W) ₅	1400 ± 3	334 ± 6	1570 ± 1	142 ± 3	2,03
a-C:Ag	1386 ± 2	373 ± 5	1563 ± 1	158 ± 3	1,49
(a-C/a-C:Ag) ₅	1379 ± 6	380 ± 12	1558 ± 1	166 ± 6	1,55

Die monolagige a-C:Ag-Deckschicht zeigt eine leicht schmalere G-Bande als die nicht-modifizierte a-C-Dünnschicht, die aus einem höheren Ordnungsgrad der sp²-gebundenen C-Paare resultieren kann. In einer Studie der Arbeitsgruppen um Tillmann und Debus wurde für a-C:Ag ebenfalls eine Verjüngung der Halbwertsbreite der G-Linie mit zunehmendem Ag-Anteil identifiziert und auf die Ausbildung von graphitähnlichen Strukturen zurückgeführt [TIL20a]. Ein ähnliches Verhalten der G-Bande wurde zudem von Garcia-Zarco *et al.* für H-freien a-C:Ag [GAR09] und von Wu *et al.* für H-haltigen a-C:H:Ag [WU13] festgestellt. Diese Art der metallinduzierten Graphitisierung tritt infolge der katalytischen Wirkung von Ag ein, das mit einer offenen Elektronenposition im 4d-Orbital die Bildung eines geordneten sp²-Netzwerks begünstigt [ÖYA79, ESC09]. Die Verbreitung der D-Linie weist hingegen auf eine Verzerrung der Bindungslängen und -winkel der aromatischen Ringe der sp²-Cluster hin. Ein Vergleich des I(D)/I(G)-Verhältnisses mit a-C entfällt aufgrund des nichtlinearen Einflusses der Hintergrundintensität bei a-C:Ag.

Die multilagigen (a-C/a-C:Si)₅- und (a-C/a-C:W)₅-Funktionsschichten zeigen vergleichbare Positionen und Halbwertsbreiten der D- und G-Linien sowie I(D)/I(G)-Verhältnisse wie a-C:Si und a-C:W. Dies deutet darauf hin, dass zumindest die Schichtoberfläche (mehrere zehn Nanometer entsprechend der Eindringtiefe des Laserlichts von 532 nm, siehe Kapitel 5.1) der letzten a-C:Si- und a-C:W-Einzellagen im (a-C/a-C:Si)₅- bzw. (a-C/a-C:W)₅-Schichtaufbau einen a-C-

Netzwerk mit ähnlichen Struktureigenschaften wie die monolagigen a-C:Si- und a-C:W-Deckschichten aufweisen. Die abwechselnde Beschichtung von a-C:Si- und a-C:W-Einzellagen mit a-C wirkt sich folglich nicht auf die Struktur der a-C:Si- bzw. a-C:W-Decklage der (a-C/a-C:Si)₅- und (a-C/a-C:W)₅-Schichtstruktur aus.

Das Raman-Spektrum der multilagigen (a-C/a-C:Ag)₅-Funktionsschicht unterscheidet sich hingegen von der a-C:Ag. Die Halbwertsbreite der G-Linie ist höher und deutet somit auf eine höhere Unordnung der sp²-koordinierten C-Paare hin. Bei den Ag-haltigen Schichtsystemen beeinflusst der alternierende a-C/a-C:X-Schichtaufbau demnach die strukturellen Eigenschaften des a-C-Netzwerks. Laut Manninen *et al.* tritt bei a-C:Ag-Dünnschichten eine Oberflächenseigerung der Ag-Nanopartikel durch die gesamte Dünnschicht ein [MAN15]. In diesem Zusammenhang stellten sie weiterhin fest, dass eine a-C-Decklage auf der a-C:Ag-Dünnschicht als Barriere wirkt und die Diffusion von Ag an die Oberfläche hemmt. Daher wird angenommen, dass die dichten a-C-Einzellagen in der a-C/a-C:Ag-Schichtstruktur die Oberflächenseigerung der Ag-Nanopartikel der darunter liegenden a-C:Ag-Einzellagen während des Schichtwachstums verhindert. Als Folge ergeben sich unterschiedliche Ag-Konzentrationen im oberflächennahen Bereich für das (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtsystem und folglich andere Struktureigenschaften als bei der monolagigen a-C:Ag-Deckschicht.

Des Weiteren wurde die Struktur der monolagigen a-C:X- und multilagigen a-C/a-C:X-Schichtsysteme mittels SXES analysiert. Die zugehörigen SXES-Spektren der zweiten Ordnung der K-Emissionsbande von C sind in Abbildung 9-5 dargestellt. Da die Volumentiefe bei einer Beschleunigungsspannung von $U = 5 \text{ keV}$ etwa $t \approx 0,6 \text{ }\mu\text{m}$ beträgt, stellt die SXES bei den multilagigen a-C/a-C:X-Schichtstrukturen eine integrale Analyse über mehrere a-C- und a-C:X-Einzellagen dar. Mit Ausnahme von a-C:Si und (a-C/a-C:Si)₅ zeigen die SXES-Spektren der restlichen Dünnschichten neben der Spitze ebenfalls eine hochenergetische Schulter. Diese spektralen Merkmale sind charakteristisch für a-C, da das Maximum bei etwa 138,3 eV aus σ -Bindungen und die Schulterformation bei etwa 140,3 eV aus π -Bindungen stammen [MUR01]. Die σ -Bindungen werden von sp²- und sp³-koordinierten C-Atomen im a-C-Netzwerk gebildet. Die Emissionsenergie des σ -Bindungszustands von sp² in Graphit ist hierbei niedriger als die von sp³ in Diamant [TER10]. Für a-C-Dünnschichten wurde in früheren Arbeiten nachgewiesen, dass die Emissionsenergie von σ -Bindungen zwischen denen von Graphit und Diamant liegt [KUR91, MUR01, TER19]. Bei elementmodifizierten a-C:X-Schichtsystemen mit karbidbildenden Elementen, wie es etwa bei a-C:W und a-C:Si der Fall ist, kann die Emission ebenfalls aus Banden von karbidischen Bindungen resultieren. Demnach ergibt sich das SXES-Spektrum

von a-C:W und a-C:Si nicht nur von Emissionsbanden von sp^2 - und sp^3 -koordinierten Bindungen, sondern auch von karbidischen Bindungen. Im Vergleich zu a-C verschiebt sich die Emissionsenergie der σ -Bindungen bei a-C:Si tendenziell zu einem höheren Niveau. Dies könnte mit der Bildung der sp^3 -koordinierten Si-C-Bindungen zusammenhängen, die sich durch eine kleinere Wellenlänge für die Emission der K-Schale von C auszeichnen und folglich eine höhere Emissionsenergie besitzen [FIS66]. Bei a-C:W und a-C:Ag ist die Emissionsenergie des σ -Bandes hingegen nahe der von a-C.

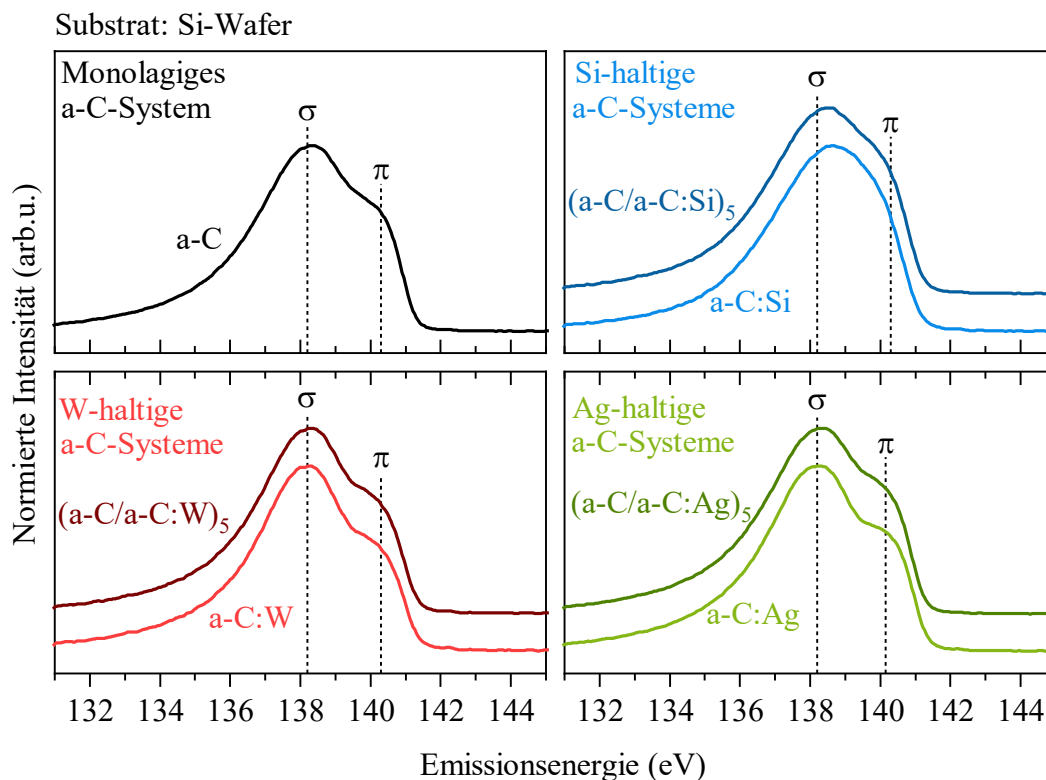


Abbildung 9-5: SXES-Spektren der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten (Teilergebnisse wurden aus [TIL21d] entnommen)

Die SXES-Spektren der a-C/a-C:X-Schichtsysteme sind eine Summe der Spektren der a-C- und a-C:X-Monolagen. Die Emission der K-Schale von C des a-C/a-C:X-Schichtaufbaus stammt hierbei von den alternierenden a-C- und a-C:X-Lagen. Dies ist insbesondere bei $(a-C/a-C:Si)_5$ deutlich erkennbar, da die Emissionsenergie des σ -Orbitals zwischen denen von a-C und a-C:Si liegt.

9.1.5 Topographie der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten

Die Topographie der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten wurde in REM-Untersuchungen analysiert. Abbildung 9-6 zeigt die REM-Aufnahmen der Schichtsysteme auf dem Schnellarbeitsstahl 1.3247. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Elementmodifikation der a-C-Dünnschicht die Schichtoberfläche beeinflusst. Die nicht-modifizierte a-C-Deckschicht verzeichnet eine clusterartige Kontur auf der Oberfläche, die ebenfalls bei der $\text{Me}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtentwicklung mit der Cr_xC_y -Zwischenschicht in Kapitel 7.1.5 beobachtet wurde. Durch die Si-Hinzugabe bildet sich eine dichte und glatte Topographie aus, die charakteristisch für zerstäubte a-C:Si-Dünnschichten ist [TIL19b]. Die monolagige a-C:W-Deckschicht zeichnet sich hingegen durch eine körnige Oberflächenstruktur aus. Dies ist auf die Bildung der Nanokompositstruktur mit karbidischen Nanokristalliten zurückzuführen, die ein blumenkohlähnliches Schichtwachstum bedingt und somit eine grobe Topographie erzeugt. Die a-C:Ag-Dünnschicht besitzt eine ähnliche Oberflächenstruktur wie a-C:W, jedoch sind zusätzlich mehrere Partikel mit einer Größe von wenigen Nanometern auf der Schichtoberfläche erkennbar. Diese Nanopartikel stellen die ausgeschiedenen Ag-Nanokristallite dar, die üblicherweise bei a-C:Ag mit hohen Ag-Anteilen beobachtet werden [BAB11, WU13, MAN15].

Der multilagige a-C/a-C:X-Schichtaufbau wirkt sich auf die Topographie der letzten a-C:X-Einzellage aus. Die (a-C/a-C:Si)₅-Dünnschicht weist eine gröbere Oberflächenstruktur als a-C:Si auf, während (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅ im Vergleich zu den monolagigen a-C:W- und a-C:Ag-Deckschichten eine dichtere Oberflächenmorphologie haben. Die topographischen Merkmale der a-C/a-C:X-Schichtstrukturen deuten auf eine intermediäre Struktur hin, die sich aus den jeweiligen a-C:X- und a-C-Einzellagen ergibt. Des Weiteren ist ein geringerer Anteil an dispergierten Ag-Nanokristalliten auf der Schichtoberfläche von (a-C/a-C/Ag)₅ als bei a-C:Ag zu erkennen. Die REM-Analyse der Schichttopographie bestätigt die Annahme der Raman-spektroskopischen Untersuchungen, dass der alternierende (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtaufbau die Oberflächenseigerung der Ag-Nanokristallite infolge der dichten a-C-Einzellagen hemmt und sich somit weniger Ag-Nanokristallite auf der Oberfläche ausscheiden.

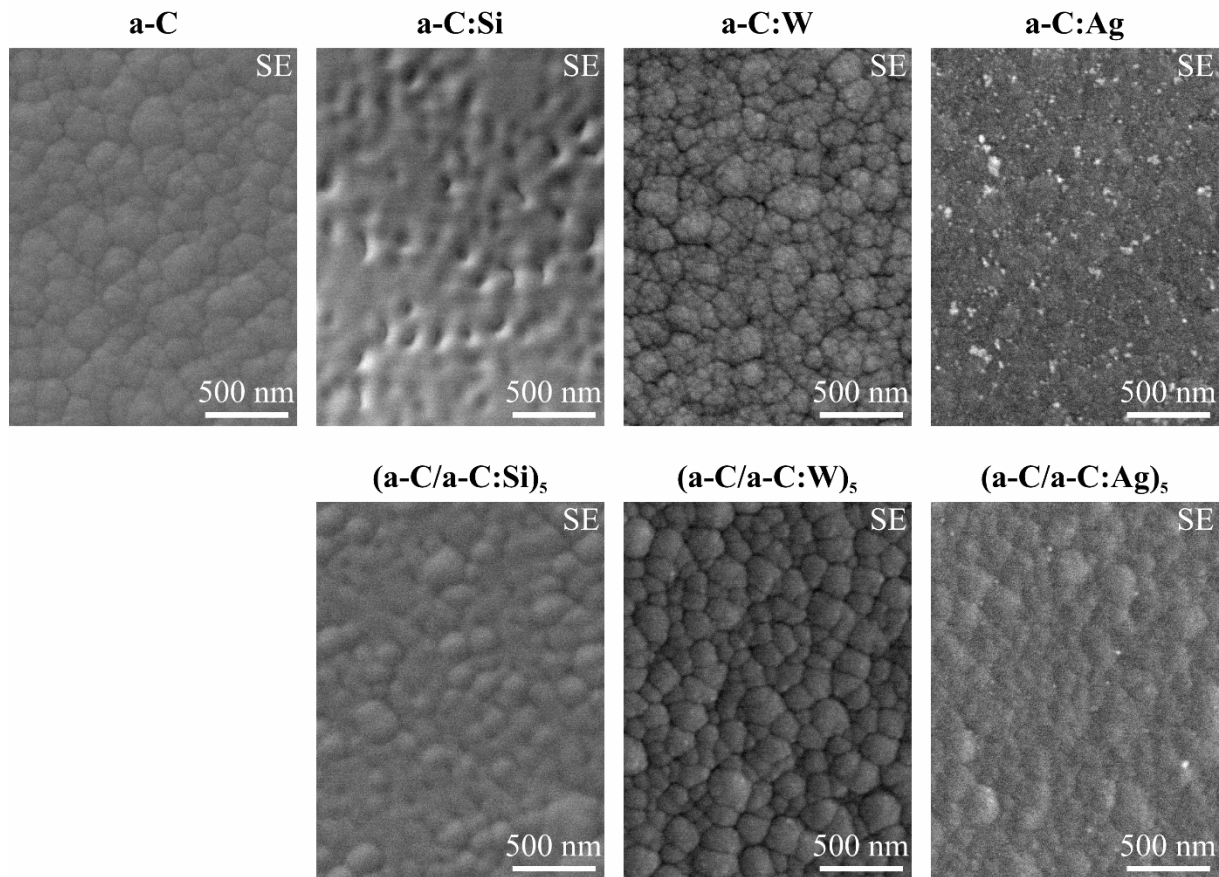


Abbildung 9-6: REM-Aufnahmen der Topographie der monolagigen a-C(X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten mit Cr_xC_y -Zwischenschicht auf dem Schnellarbeitsstahl 1.3247

Des Weiteren wurde die Rauheit der monolagigen a-C(X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten beispielhaft auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 mittels konfokaler Weißlichtmikroskopie bestimmt. Der arithmetische Mittenrauwert Ra und der quadratische Mittenrauwert Rq der Schichtsysteme sind in Abbildung 9-7 dargestellt. Die Änderung der Schichttopographie durch die Hinzugabe der Elementmodifikationen wirkt sich ebenfalls auf die Schichtrauheit aus. Im Vergleich zu a-C zeichnet sich a-C:Si mit $Ra = (9,2 \pm 0,6)$ nm und $Rq = (17,2 \pm 1,0)$ nm durch eine niedrigere Rauheit aus. Für a-C:Si-Dünnschichten auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 wurde in einer vorherigen Studie der Arbeitsgruppe um Tillmann gezeigt, dass die Rauheitswerte mit ansteigendem Si-Gehalt von bis zu 32 At.-% stetig abnehmen [TIL19b]. Die reduzierte Rauheit ist im Wesentlichen auf die Bildung der glasähnlichen Schichtmorphologie durch die Si-Hinzugabe zurückzuführen. Die a-C:W- und a-C:Ag-Schichtsysteme sind hingegen durch eine höhere Schichtrauheit als a-C gekennzeichnet. Die Rauheitswerte liegen hierbei mit $Ra = (12,4 \pm 1,7)$ nm und $Rq = (23,4 \pm 1,7)$ nm für a-C:W und mit $Ra = (13,1 \pm 0,9)$ nm und

$Rq = (23,5 \pm 1,2)$ nm für a-C:Ag auf einem vergleichbaren Niveau. Die erhöhte Rauheit resultiert aus der größeren Schichttopographie infolge der Bildung von Nanokristalliten innerhalb der Dünnschichten. Die Rauheitszunahme bei a-C:Ag stimmt mit früheren Ergebnissen überein, in denen ebenfalls höhere Rauheitswerte durch die Ag-Modifikation ermittelt wurden [TIL20a].

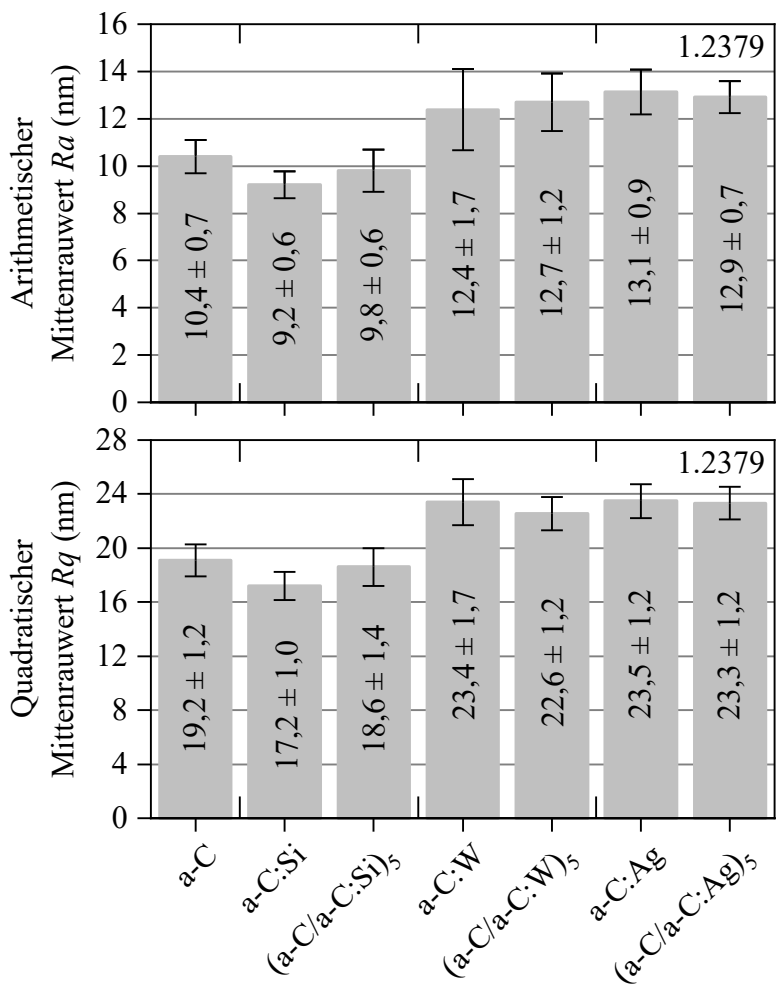


Abbildung 9-7: Arithmetischer Mittenrauwert Ra und quadratischer Mittenrauwert Rq der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten

Bei den multilagigen a-C/a-C:X-Schichtstrukturen zeigt (a-C/a-C:Si)₅ Rauheitswerte von $Ra = (9,8 \pm 0,6)$ nm und $Rq = (18,6 \pm 1,4)$ nm und weist somit tendenziell eine höhere Rauheit als a-C:Si auf. Diese ergibt sich aus dem alternierenden Schichtaufbau mit a-C-Zwischenlagen, die eine gröbere Oberflächenstruktur zur Folge haben. Die (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtsysteme zeichnen sich dagegen durch vergleichbare Schichtrauheiten wie die entsprechenden a-C:W- und a-C:Ag-Dünnschichten aus. Demnach wirken sich die rauen a-C:W- und a-C:Ag-Einzellagen ebenfalls auf die Rauheit der (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtstrukturen aus.

9.2 Mechanische Eigenschaften der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten

9.2.1 Eigenspannungen der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschicht

Die Eigenspannungen der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Deckschichten wurden anhand der Krümmung der beschichteten Si-Wafer ermittelt und sind in Abbildung 9-8 dargestellt. Diese Schichtsysteme besitzen die gleiche Cr_xC_y -Zwischenschicht und Gesamtschichtdicke von etwa $t_f \approx 3 \mu\text{m}$, sodass die unterschiedlichen Eigenspannungszustände des kompletten Schichtaufbaus auf die Funktionsschicht zurückzuführen sind. Die a-C-Dünnschicht verzeichnet mit $\sigma_r = (0,92 \pm 0,05)$ GPa die höchsten Druckeigenspannungen unter den monolagigen Funktionsschichten. Dieser Wert stimmt mit den zuvor ermittelten Eigenspannungen von $\sigma_r = (0,97 \pm 0,12)$ GPa für die $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtstruktur aus dem Untersuchungsstrang zu den Me_xC_y -Zwischenschichten überein (siehe Kapitel 7.2.1). Das vorhandene a-C-Schichtsystem wurde ebenfalls mit der Cr_xC_y -Zwischenschicht abgeschieden, jedoch erfolgte neben dem Ar^+ -Ionenätzen eine zusätzliche HiPIMS-Vorbehandlung des Substratwerkstoffs. Die Plasmavorbehandlung wirkt sich somit nicht auf den makroskopischen Eigenspannungszustand der a-C-basierten Dünnschichten aus, da sich die Eigenspannungswerte beider $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Dünnschichten kaum voneinander unterscheiden.

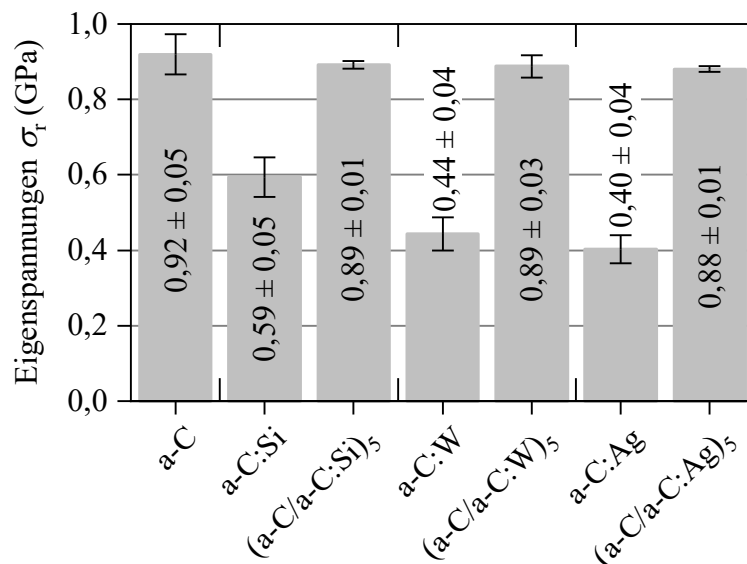


Abbildung 9-8: Eigenspannungen der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten (Ergebnisse wurden aus [TIL21f] und [TIL21d] entnommen)

Bei den monolagigen a-C:X-Deckschichten ergeben sich durch die Elementmodifikation mit Si, W und Ag niedrigere Eigenspannungen von $\sigma_r = (0,59 \pm 0,05)$ GPa für a-C:Si,

$\sigma_r = (0,44 \pm 0,04)$ GPa für a-C:W und $\sigma_r = (0,40 \pm 0,04)$ GPa für a-C:Ag. Diese Resultate sind konsistent mit bisherigen Forschungsarbeiten, die ebenfalls eine Eigenspannungsreduzierung durch die Hinzugabe von Si [BAN03b, LI13], W [MON99, WAN06] und Ag [CHO07, WU13] in a-C festgestellt haben. Der Abbau von Druckeigenspannungen durch die Modifikation mit Si ist auf die Bildung von stabilisierenden Si-C-Bindungen im a-C-Netzwerk und die damit einhergehende Entzerrung des Netzwerkgitters zurückzuführen [ONG07]. Bei den monolagigen a-C:W- und a-C:Ag-Funktionsschichten resultieren die reduzierten Eigenspannungen aus der Bildung von sp^2 -geordneten Strukturen mit einer homogenen Anordnung der C-Atome und verminderter Defektdichte. Weiterhin dienen die metallischen Nanokristallite im Nanokompositaufbau als Pufferstellen und absorbieren die Druckeigenspannungen der a-C-Matrix, sodass insgesamt die makroskopischen Eigenspannungen des Schichtsystems, wie etwa bei a-C:Ag, verringert werden [WU13, PAU17]. In diesem Zusammenhang wurde in den röntgenographischen Untersuchungen eine Verzerrung des Ag-Kristallgitters ermittelt, die durch Druckeigenspannungen in den Ag-Nanokristalliten entsteht.

Im Vergleich zu den a-C:X-Monolagen verzeichnen die alternierenden a-C/a-C:X-Schichtsysteme höhere Druckeigenspannungen. Die drei (a-C/a-C:Si)₅-, (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Multilagenschichten weisen hierbei Eigenspannungswerte von etwa $\sigma_r \approx 0,9$ GPa auf, die auf einem gleichen Niveau wie bei der a-C-Deckschicht liegen. Für a-C:Si bzw. a-C:W und (a-C/a-C:Si)₅ bzw. (a-C/a-C:W)₅ wurden jedoch ähnliche Verzerrungsgrade für das a-C-Netzwerk festgestellt, sodass vergleichbare intrinsische Eigenspannungen für die a-C:X-Decklagen im a-C/a-C:X-Schichtaufbau und ihren entsprechenden a-C:X-Monolagen anzunehmen sind. Im multilagigen a-C/a-C:X-Schichtaufbau wirken sich somit die a-C-Einzelagen auf den makroskopischen Eigenspannungszustand der Schichtstruktur aus und bedingen insgesamt höhere Druckeigenspannungen.

9.2.2 Härte und E-Modul der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschicht

Die Härte und der E-Modul der monolagigen a-C:X- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten wurden mittels Nanoindentierung bestimmt. Die mechanischen Kennwerte der Dünnschichten auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 sind in Abbildung 9-9 dargestellt. Die nicht-modifizierte a-C-Deckschicht weist eine Härte von $H = (21,8 \pm 1,3)$ GPa und einen E-Modul von $E = (219 \pm 8)$ GPa auf. Von den elementmodifizierten a-C:X-Schichtsystemen zeigt a-C:Si mit einer Härte von $H = (20,4 \pm 1,1)$ GPa und einem E-Modul von $E = (231 \pm 8)$ GPa vergleichbare

Kennwerte wie a-C. Die mechanischen Eigenschaften der a-C:Si-Dünnschichten werden maßgeblich vom Strukturaufbau bestimmt, sodass je nach Si-Anteil und Bindungszusammensetzung ähnliche Härten und E-Moduln wie bei a-C erreicht werden [KUL04, ONG07, EVA16]. Im Gegensatz dazu bewirkt die Zugabe von W oder Ag zu a-C eine Abnahme der Härte und des E-Moduls. Die a-C:W-Dünnschicht verzeichnet eine Härte von $H = (15,8 \pm 1,1)$ GPa und einen E-Modul von $E = (209 \pm 11)$ GPa, während a-C:Ag mit $H = (14,2 \pm 1,0)$ GPa und $E = (186 \pm 8)$ GPa ebenfalls über niedrigere Kennwerte als a-C verfügt. Die niedrigen Härten und E-Moduln der monolagigen a-C:W- und a-C:Ag-Funktionsschichten sind auf die strukturellen Änderungen infolge der Elementmodifikation zurückzuführen. Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen ergeben eine größere Anzahl von sp^2 -koordinierten C-Atomen für a-C:W und a-C:Ag im Vergleich zu a-C. Des Weiteren wurde für die a-C:Ag-Dünnschicht eine graphitähnliche Struktur identifiziert. Diese strukturellen Merkmale bedingen reduzierte Härten und E-Moduln.

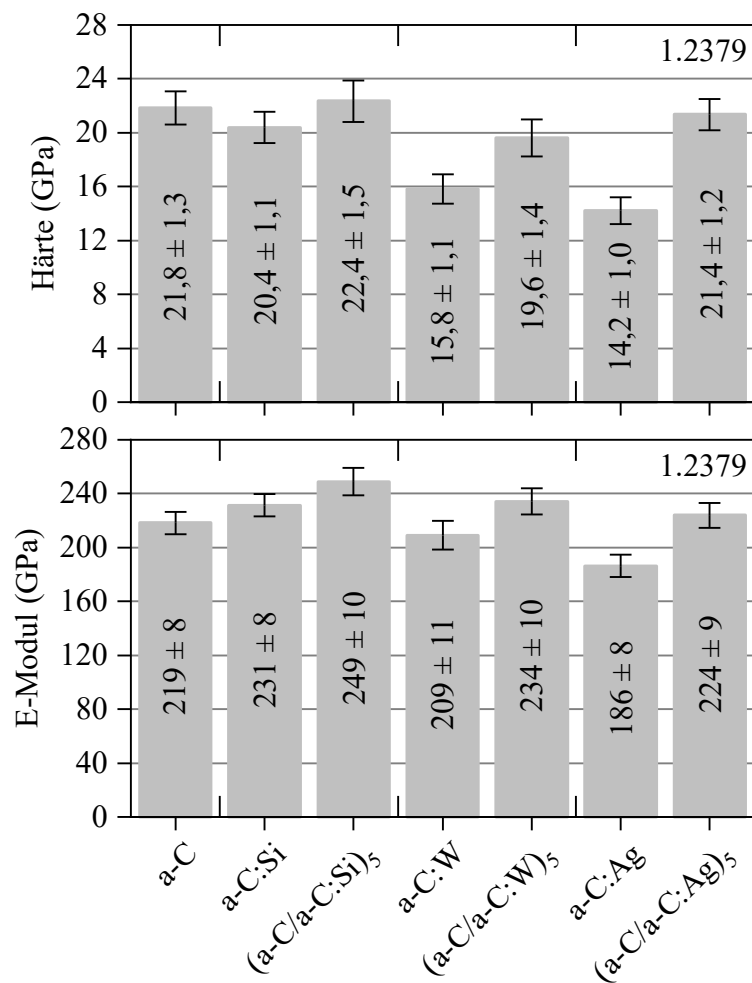


Abbildung 9-9: Härte und E-Modul der monolagigen a-C:(X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Im Vergleich zu den monolagigen a-C:X-Schichtsystemen weisen die multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten höhere Härten und E-Moduln auf. Die (a-C/a-C:Si)₅-Dünnschicht erzielt die höchste Härte von $H = (22,4 \pm 1,5)$ GPa und den höchsten E-Modul von $E = (249 \pm 10)$ GPa. Die multilagigen (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Deckschichten haben mit $H = (19,6 \pm 1,4)$ GPa und $H = (21,4 \pm 1,2)$ GPa eine vergleichbare Härte wie die monolagige a-C-Dünnschicht. Der E-Modul ist mit $E = (234 \pm 10)$ GPa für (a-C/a-C:W)₅ und $E = (224 \pm 9)$ GPa für (a-C/a-C:Ag)₅ ebenfalls auf einem ähnlichen Niveau wie bei a-C. Für elementmodifizierte a-C:X-Schichtsysteme hat der alternierende a-C/a-C:X-Schichtaufbau mit a-C-Einzellagen eine Zunahme der Härte und des E-Moduls zur Folge. Da in den Raman-spektroskopischen Analysen übereinstimmende Eigenschaften im strukturellen Aufbau des a-C-Netzwerks für die letzte a-C:X-Einzellage der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschicht und der monolagigen a-C:X-Dünnschicht festgestellt wurden, beruhen die höheren mechanischen Kennwerte somit nicht auf Strukturänderungen infolge des alternierenden a-C/a-C:X-Schichtaufbaus. Als entscheidender Mechanismus für den Anstieg der Härte und des E-Moduls wird daher die Schichtarchitektur identifiziert. Die Grenzflächen zwischen den a-C- und a-C:X-Einzellagen erhöhen sowohl den Widerstand gegen plastische Verformung als auch die Steifigkeit der Schichtstruktur und ergeben infolgedessen höhere Härten und E-Moduln.

Abbildung 9-10 zeigt die Härten der monolagigen a-C(:X)- sowie der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 und dem Schnellarbeitsstahl 1.3247. Die Dünnschichten weisen vergleichbare Härtewerte wie die Schichtsysteme auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 auf. Ein ähnliches Verhalten ist ebenfalls beim E-Modul der a-C:X- und a-C/a-C:X-Decklagen auf den unterschiedlichen Stählen vorhanden (hier nicht gezeigt). Im Wesentlichen ist dies durch ein identisches Schichtwachstum der a-C:X- und a-C/a-C:X-Schichtstrukturen auf den Werkzeugstählen begründet. Diese Beobachtung stimmt mit den vorherigen Ergebnissen in Kapitel 7.2.2 für die Me_xC_y/a-C-Schichtstrukturen auf den Stählen 1.2343, 1.2379 und 1.3343 sowie Kapitel 8.2.1 für die Cr_xC_y/a-C(:H)-Schichtsysteme auf den plasmavorbehandelten Werkzeugstählen überein.

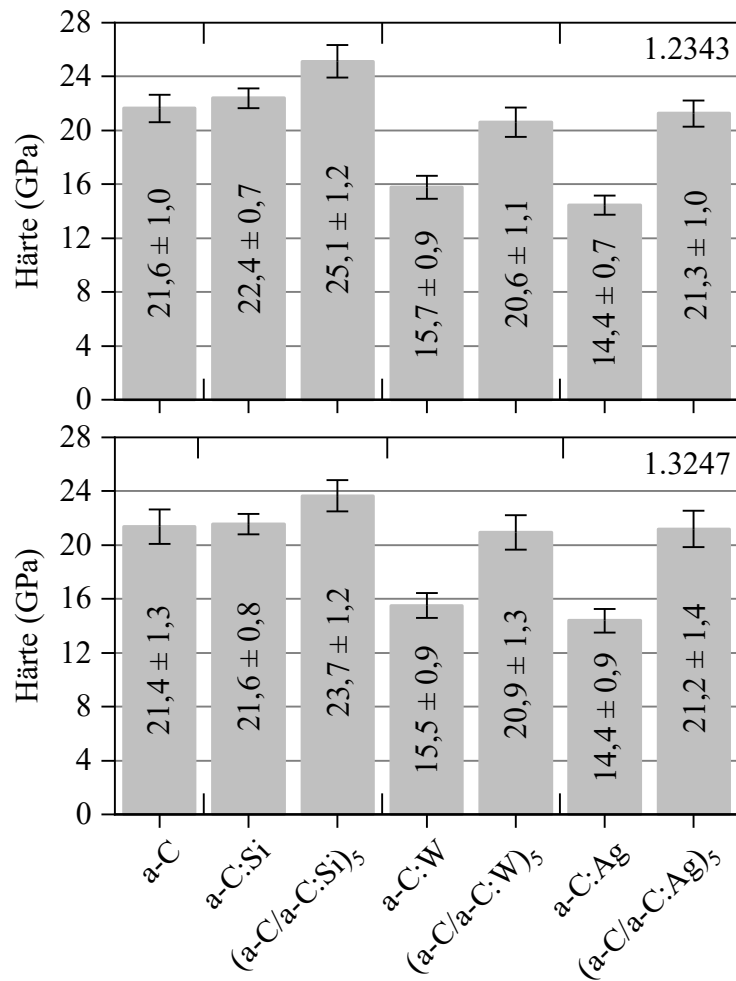


Abbildung 9-10: Härte der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 und Schnellarbeitsstahl 1.3247 (Teilergebnisse wurden aus [TIL21f] und [TIL21d] entnommen)

9.2.3 Schichthftung der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten

Die Haftung der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Decklagen mit der chemisch gradierten Cr_xC_y -Zwischenschicht wurde beispielhaft auf den Stahlsubstraten 1.2343, 1.2379 und 1.3247 untersucht. Die Bewertung der Schichthftung erfolgte erneut mittels Rockwell-Eindringprüfung und Ritztest.

Rockwell-Eindringprüfung zur Bewertung der Haftung der a-C/a-C:X-Schichtsysteme

In Abbildung 9-11 sind REM-Aufnahmen der erzeugten Rockwell-Eindrücke exemplarisch für die Si- und Ag-haltigen Schichtsystemen auf den Stählen 1.2343 und 1.3247 dargestellt. Die

ermittelten Haftfestigkeitsklassen der a-C(:X)- und a-C/a-C:X-Schichtstrukturen auf den drei Stahlsorten sind in Tabelle 9-3 aufgeführt.

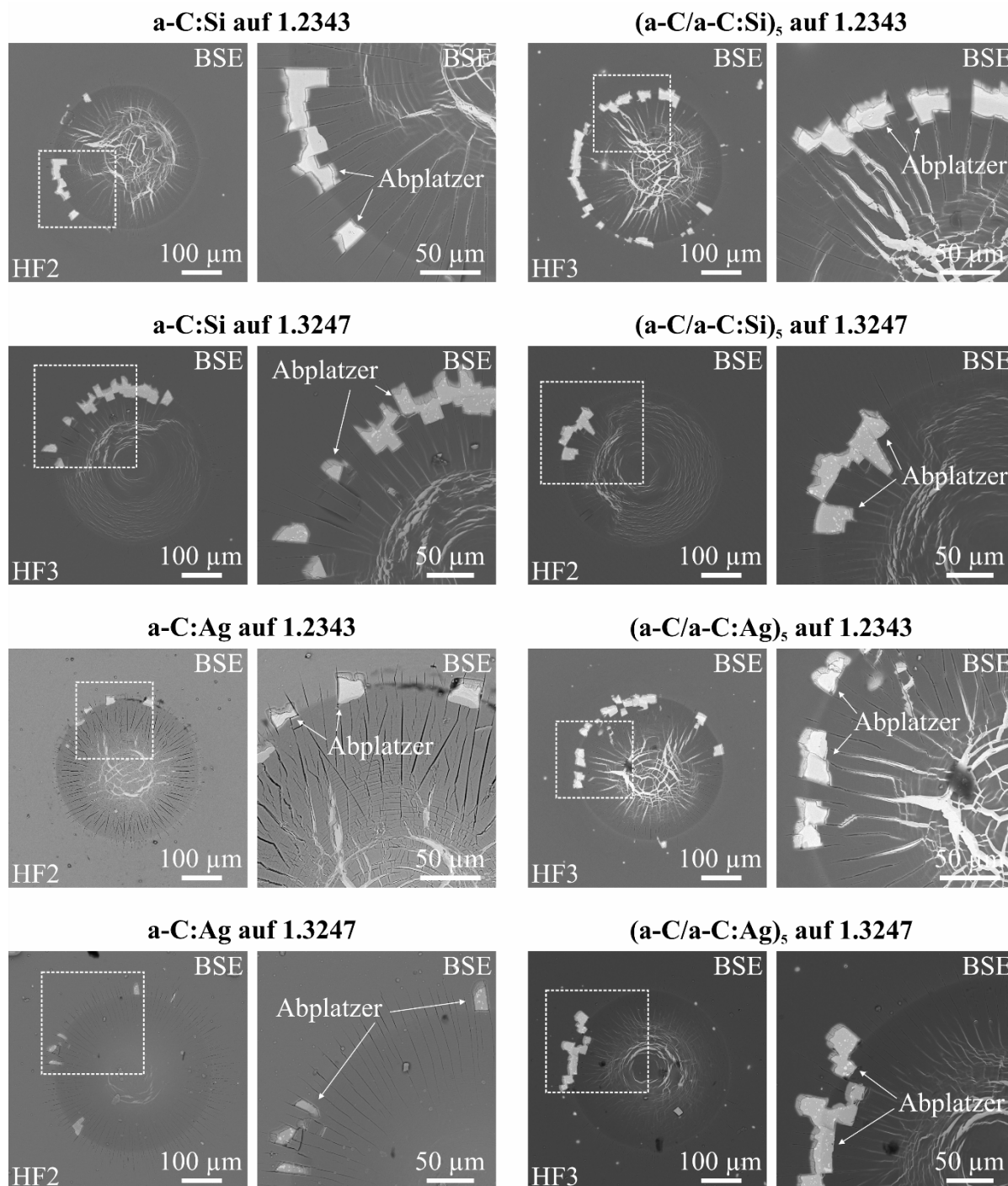


Abbildung 9-11: REM-Aufnahmen der Rockwell-Eindrücke der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten mit X = Si und Ag auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 und Schnellarbeitsstahl 1.3247

Alle Schichtsysteme sind auf den drei Stählen durch Schichtausbrüche in der Grenzfläche zwischen Substrat und Zwischenschicht gekennzeichnet. Allerdings unterscheidet sich der Grad der adhäsiven Schichtschädigung je nach Schichtsystem und Substratmaterial. Die a-C(:X)-Dünnschichten weisen auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 ein geringes Ausmaß an Schichtabplatzungen auf. Demnach werden die monolagigen a-C- und a-C:X-Funktionsschichten auf diesem Stahlsubstrat mit der Haftfestigkeitsklasse HF2 bewertet. Auf den Stählen 1.2379 und 1.3247 erzielt die a-C-Dünnschicht die Haftfestigkeitsklasse HF3 infolge mehrerer adhäsiver Schichtausbrüche (siehe hierzu die REM-Aufnahmen der Rockwell-Eindrücke der Cr_xC_y/a-C-Schichtstruktur auf den HiPIMS-vorbehandelten Stählen in Abbildung 8-7). Mit Ausnahme von a-C:Si zeigen a-C:W und a-C:Ag auf den Stählen 1.2379 und 1.3247 eine reduzierte Anzahl an Schichtabplatzungen, sodass beide Schichtsysteme in die Haftfestigkeitsklasse HF2 eingeteilt werden. Die a-C:Si-Dünnschicht verzeichnet auf diesen Stählen eine ähnliche Schichtschädigung wie a-C und erhält dementsprechend die Haftfestigkeitsklasse HF3.

Tabelle 9-3: Haftfestigkeitsklassen der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343, Kaltarbeitsstahl 1.2373 und Schnellarbeitsstahl 1.3247

Schichtsystem	Haftfestigkeitsklasse		
	1.2343	1.2379	1.3247
a-C	HF2	HF3	HF3
a-C:Si	HF2	HF3	HF3
(a-C/a-C:Si) ₅	HF3	HF3	HF3
a-C:W	HF2	HF2	HF2
(a-C/a-C:W) ₅	HF2	HF2	HF2
a-C:Ag	HF2	HF2	HF2
(a-C/a-C:Ag) ₅	HF3	HF3	HF3

Im Vergleich zu a-C:Si und a-C:Ag sind die (a-C/a-C:Si)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtstrukturen auf dem Stahl 1.2343 mit einem höheren Ausmaß an Schichtausbrüchen gekennzeichnet und werden daher mit der Haftfestigkeitsklasse HF3 bewertet. Auf den Stählen 1.2379 und 1.3247 zeigt die (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtstruktur ebenfalls eine schlechtere Haftung als a-C:Ag

und erhält die Haftfestigkeitsklasse HF3, während (a-C/a-C:Si)₅ eine ähnliche Haftung wie a-C:Si hat. Einzig die (a-C/a-C:W)₅-Schichtstruktur erzielt auf den drei Stählen 1.2343, 1.2379 und 1.3247 die gleiche Haftfestigkeitsklasse HF2 wie die zugehörige a-C:W-Decklage.

Ritztest zur Bewertung der Haftung der a-C/a-C:X-Schichtsysteme

Die erzeugten Ritzspuren auf den a-C(:X)- und a-C/a-C:X-beschichteten Werkzeugstählen wurden in REM-Untersuchungen für die Bestimmung der kritischen Normalkräfte L_{c1} , L_{c2} und L_{c3} analysiert. Abbildung 9-12 und Abbildung 9-13 zeigen REM-Übersichtsaufnahmen der Ritzspuren und REM-Nahaufnahmen der Versagensarten beispielhaft für a-C:W und (a-C/a-C:W)₅ sowie für a-C:Ag und (a-C/a-C:Ag)₅ auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379. Die ermittelten L_{c1} , L_{c2} - und L_{c3} -Werte sind in Abbildung 9-14 für die Schichtsysteme auf den Stählen 1.2343, 1.2379 und 1.3247 dargestellt.

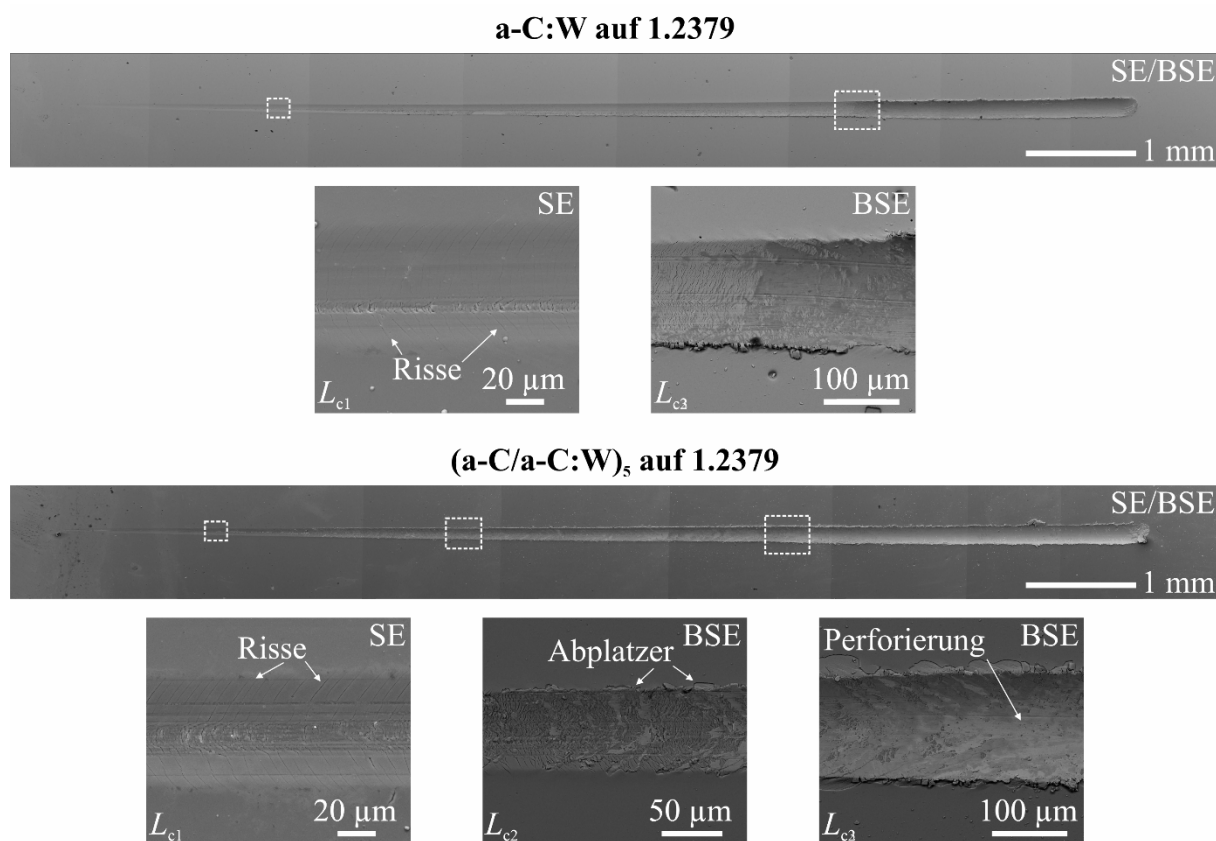


Abbildung 9-12: REM-Aufnahmen der Ritzspuren der monolagigen a-C:W- und multilagigen a-C/a-C:W-Funktionsschichten auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Die Rissbildung durch die kritische Normalkraft L_{c1} entsteht unabhängig von den a-C:X- und a-C/a-C:X-Schichtsystemen im Bereich zwischen 4 und 5 N auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343,

zwischen 12 und 14 N auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 und zwischen 17 und 19 N auf dem Schnellarbeitsstahl. Die Resultate bestätigen erneut, dass diese Versagensart im Wesentlichen von der Grundhärte des Werkzeugstahls bestimmt wird. In Kapitel 7.2.3 wurde bei den Me_xC_y -Zwischenschichten und $\text{Me}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ -Schichtstrukturen außerdem festgestellt, dass sich die Schichtdicke ebenfalls auf die Rissentstehung auswirkt. Für die a-C:X- und a-C/a-C:X-Schichtstrukturen bedingen die vergleichbaren Schichtdicken somit ähnliche L_{c1} -Werte auf den jeweiligen Stählen.

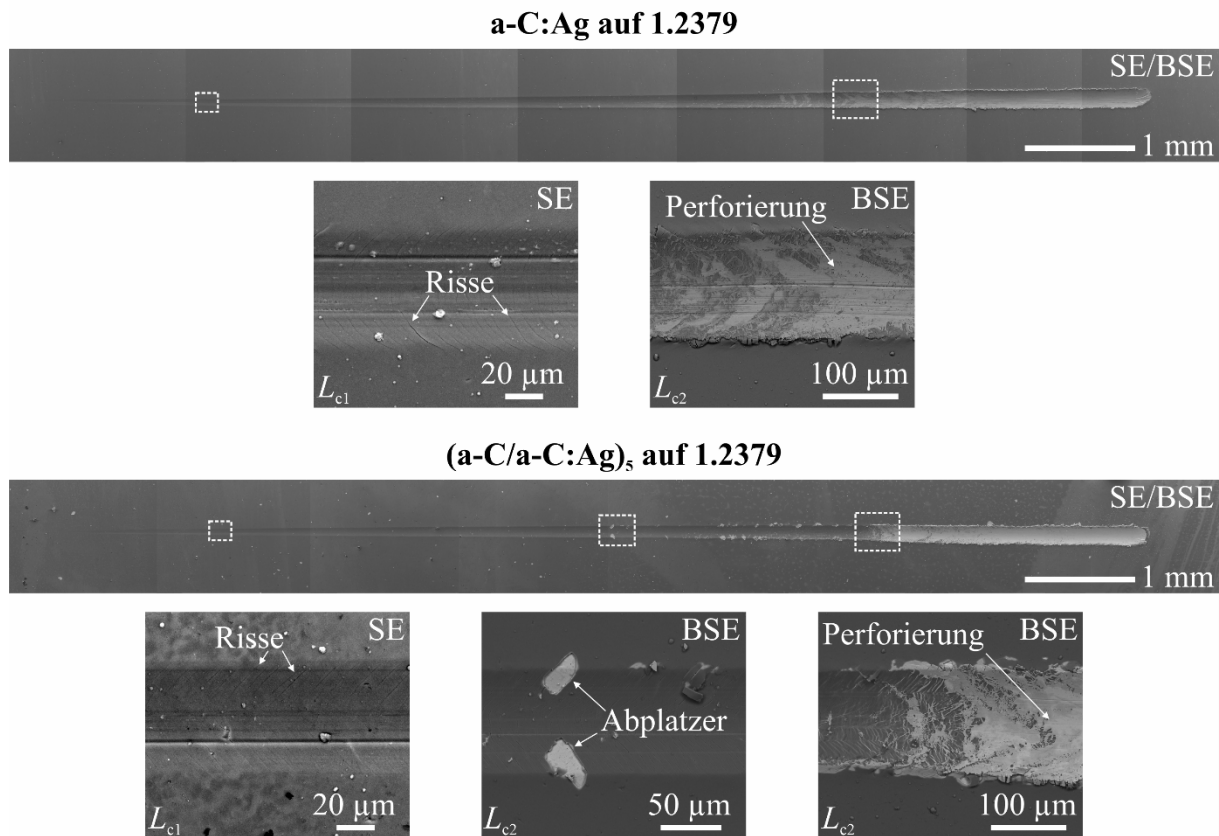


Abbildung 9-13: REM-Aufnahmen der Ritzspuren der monolagigen a-C:Ag- und multilagigen a-C/a-C:Ag-Funktionsschichten auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Bei den elementmodifizierten a-C:X-Schichtsystemen zeichnet sich lediglich a-C:Si durch adhäsive Schichtausbrüche entlang der Ritzspur aus. Die a-C:Si-Dünnschicht ist durch kritische Normalkräfte von $L_{c2} = (21 \pm 3)$ N auf 1.2343, $L_{c2} = (32 \pm 3)$ N auf 1.2379 und $L_{c2} = (42 \pm 3)$ N auf 1.3247 gekennzeichnet. Die L_{c2} -Werte von a-C:Si liegen somit unterhalb der L_{c2} -Werte von a-C. Im Gegensatz dazu zeigen die a-C:W- und a-C:Ag-Dünnschichten keine Schichtabplatzungen am Rand der Ritzspur. Die erzielten Ergebnisse sind konsistent mit der Rockwell-Eindringprüfung, in der ebenfalls eine verbesserte Haftung durch die Hinzugabe von W und Ag in a-C festgestellt wurde.

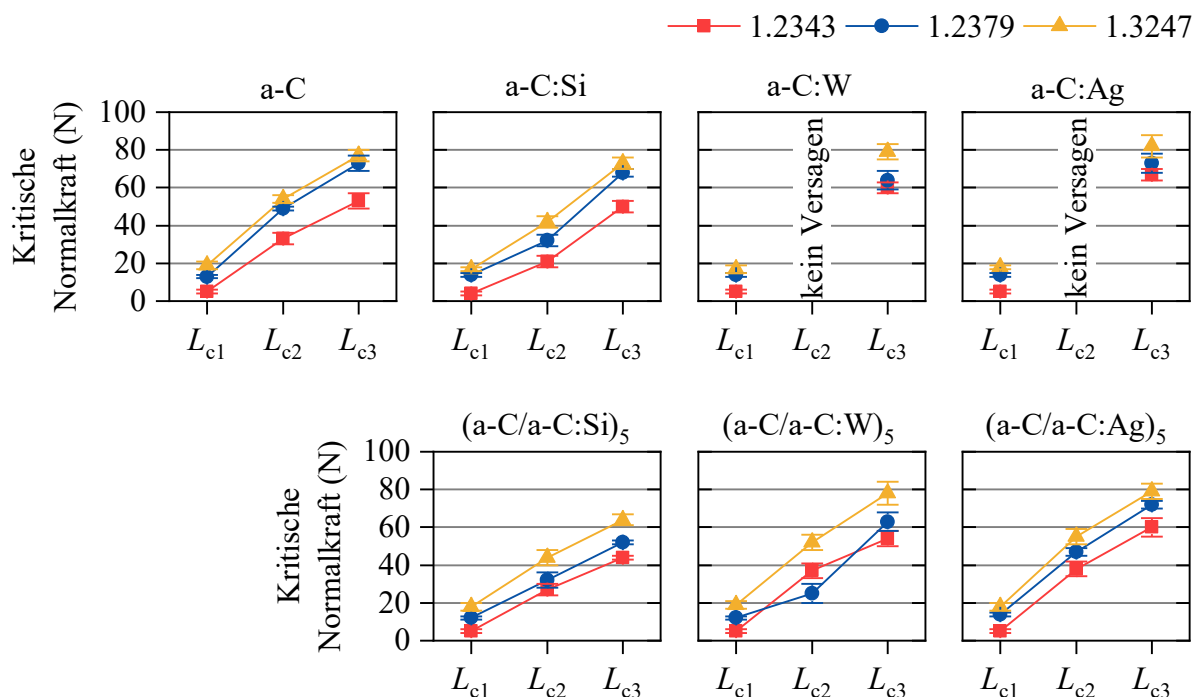


Abbildung 9-14: Kritische Normalkräfte L_{c2} und L_{c3} der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343, Kaltarbeitsstahl 1.2373 und Schnellarbeitsstahl 1.3247

Die adhäsiven Schichtausbrüche treten dagegen bei allen alternierenden a-C/a-C:X-Schichtstrukturen ein. Im Vergleich zu a-C:Si erzielt die (a-C/a-C:Si)₅-Schichtstruktur einen höheren L_{c2} -Wert von (27 ± 3) N auf 1.2343, während die kritischen Normalkräfte von $L_{c2} = (32 \pm 4)$ N auf 1.2379 und $L_{c2} = (44 \pm 4)$ N auf 1.3247 vergleichbar zu den L_{c2} -Werten von a-C:Si sind. Eine ähnliche Tendenz wurde ebenfalls bei der Rockwell-Eindringprüfung für a-C:Si und (a-C/a-C:Si)₅ beobachtet. Mit Ausnahme von (a-C/a-C:W)₅ auf 1.2379 erreichen die W- und Ag-haltigen a-C/a-C:X-Schichtsysteme höhere kritische Normalkräfte L_{c2} als a-C. Die (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtsysteme zeigen hierbei vergleichbare L_{c2} -Werte von (37 ± 4) N bzw. (38 ± 4) N auf 1.2343 und (52 ± 4) N bzw. (55 ± 4) N auf 1.3247. Allerdings ist das Ausmaß der Schichtabplatzungen bei (a-C/a-C:W)₅ deutlich geringer als bei (a-C/a-C:Ag)₅. Für die Schichtsysteme auf Stählen mit erhöhter Grundhärte ergeben sich außerdem höhere kritische Normalkräfte L_{c2} . Dies korreliert mit den vorherigen Resultaten zu den Me_xC_y/a-C-Schichtsystemen in Kapitel 7.2.3 sowie den Cr_xC_y/a-C(:H)-Schichtstrukturen in Kapitel 8.2.2 und lässt sich im Wesentlichen auf die mechanische Stützwirkung gegen die plastische Deformierung infolge der hohen Grundhärte des Substrats zurückführen.

Die adhäsive Schichtablösung bei der kritischen Normalkraft L_{c3} wird vom Werkzeugstahl bestimmt, sodass die a-C:X- und a-C/a-C:X-Schichtsysteme auf einem Substrat mit hoher Grundhärte höhere L_{c3} -Werte erreichen. Die a-C:Si-Dünnschicht zeigt hierbei mit $L_{c3} = (50 \pm 3)$ N auf 1.2343, $L_{c3} = (68 \pm 2)$ N auf 1.2379 und $L_{c3} = (73 \pm 3)$ N auf 1.3247 Werte auf einem vergleichbaren Niveau wie a-C. Im Vergleich zu a-C werden durch die Elementmodifikation mit W und Ag auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 höhere L_{c3} -Werte von $L_{c3} = (60 \pm 3)$ N für a-C:W und $L_{c3} = (60 \pm 3)$ N für a-C:Ag erzielt. Mit Ausnahme von a-C:W mit $L_{c3} = (64 \pm 5)$ N auf 1.2379 weisen beide Schichtsysteme auf den härteren Stählen ähnliche L_{c3} -Werte wie a-C auf.

Bei den alternierenden a-C/a-C:X-Schichtstrukturen ergeben sich für (a-C/a-C:Si)₅ kritische Normalkräfte von $L_{c3} = (44 \pm 1)$ N auf 1.2343, $L_{c3} = (52 \pm 1)$ N auf 1.2379 und $L_{c3} = (64 \pm 3)$ N auf 1.3247, die somit unterhalb der L_{c3} -Werte von a-C:Si liegen. Für die (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtstrukturen werden auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 mit $L_{c3} = (54 \pm 5)$ N und $L_{c3} = (60 \pm 5)$ N ebenfalls niedrigere Werte als bei den zugehörigen a-C:W- und a-C:Ag-Dünnschichten festgestellt. Auf den Stählen 1.2379 und 1.3247 erzielen die W- und Ag-haltigen Multilagenschichtsysteme dagegen ähnliche kritische Normalkräfte L_{c3} wie a-C:W und a-C:Ag. Demnach wirkt sich die Deckschicht im Cr_xC_y/a-C(:X)- bzw. Cr_xC_y/(a-C/a-C:X)₅-Schichtaufbau auf die Haftung der Schichtstruktur aus, auch wenn die Schichtschädigung im Grenzbereich zwischen Substrat und Zwischenschicht entsteht. Ein ähnliches Verhalten wurde ebenfalls bei der Rockwell-Eindringprüfung festgestellt.

Einfluss der Elementmodifikation und des alternierenden Schichtaufbaus auf die Schichthaftung der a-C/a-C:X-Schichtsysteme

Die Elementmodifikation von a-C mit W und Ag verbessert die Haftung der monolagigen a-C:X-Schichtsysteme auf den Werkzeugstählen. Demnach haben die a-C:W- und a-C:Ag-Decklagen im Cr_xC_y/a-C:X-Aufbau eine Auswirkung auf die adhäsive Schichtschädigung im Substrat/Zwischenschicht-Grenzbereich. Die höhere Schichtzähigkeit von a-C:W [VOE00] und a-C:Ag [CON17] steigert die Haftung der kompletten Schichtstruktur. Des Weiteren haben beide Schichtsysteme niedrige Eigenspannungen, die ebenfalls eine verbesserte Schichtadhäsion begünstigen. Die Ergebnisse des Ritztests zeigen hingegen eine reduzierte Haftung für a-C:Si, die möglicherweise aus einem spröden Werkstoffverhalten infolge der Si-Modifikation resultiert.

Durch den multilagige a-C/a-C:X-Schichtaufbau nimmt die Schichtadhäsion der Ag- und W-haltigen Schichtsysteme ab. Bei (a-C/a-C:W)₅ und (a-C/a-C:Ag)₅ wird die verringerte Haftung auf eine reduzierte Duktilität infolge des alternierenden Schichtaufbaus mit den a-C-Einzellagen zurückgeführt. Im Vergleich zu (a-C/a-C:Ag)₅ weist (a-C/a-C:W)₅ ein geringeres Ausmaß an Schichtabplatzungen auf. Daher wird angenommen, dass die a-C:W-Einzellagen durch eine höhere Duktilität als a-C:Ag gekennzeichnet sind und folglich zu einer höheren plastischen Verformungsfähigkeit des Multilagenaufbaus führen. Die (a-C/a-C:Si)₅-Schichtstruktur zeigt hingegen eine vergleichbare Haftung wie a-C:Si.

9.2.4 Dynamische Druckfestigkeit der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten

In zyklischen Kugeldruckversuchen wurde die dynamische Druckfestigkeit der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten mit der Cr_xC_y-Zwischenschicht auf den Werkzeugstählen untersucht. Abbildung 9-15 und Abbildung 9-16 zeigen REM-Aufnahmen der erzeugten Eindrücke beispielhaft für a-C:Si und (a-C/a-C:Si)₅ bzw. a-C:Ag und (a-C/a-C:Ag)₅ auf den Werkzeugstählen 1.2343, 1.2379 und 1.3247.

Die Festigkeit der Substrat/Schichtsysteme gegen zyklisch-mechanische Beanspruchung wird hauptsächlich vom Stahlsubstrat bestimmt. Die a-C(:X)- und (a-C/a-C:X)₅-Schichtstrukturen weisen keine adhäsiven oder kohäsiven Schädigungen auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 auf. Bei vereinzelt Schichtsystemen sind lediglich radiale Risse in den Dünnschichten um den plastisch verformten Bereich entstanden, die jedoch zu keiner Delamination vom Substrat führen. Auf den Stählen 1.2379 und 1.3247 lassen sich hingegen bei einigen Schichtsystemen adhäsive Schichtschädigungen im Grenzbereich zwischen Substrat und Zwischenschicht feststellen. Das Ausmaß der Schichtdelamination ist auf dem Schnellarbeitsstahl 1.3247 tendenziell höher als beim Kaltarbeitsstahl 1.2379. Allerdings tritt bei einzelnen Dünnschichten auf diesen Stählen kein Schichtversagen ein. Des Weiteren verzeichnen die Schichtsysteme auf 1.2379 neben radialen Rissen auch ein zirkulares Rissbild um den Eindruck. Im Gegensatz dazu wurden bei den Dünnschichten auf 1.3247 ausschließlich zirkulare Risse ausgebildet. Das Rissmuster in den Dünnschichten ist hierbei identisch zu denen der unbeschichteten Werkzeugstähle nach den zyklischen Kugeldruckversuchen, wie in Kapitel 6.2.3 gezeigt. Demnach entstehen die Risse im Substrat und schreiten in der Dünnschicht fort.

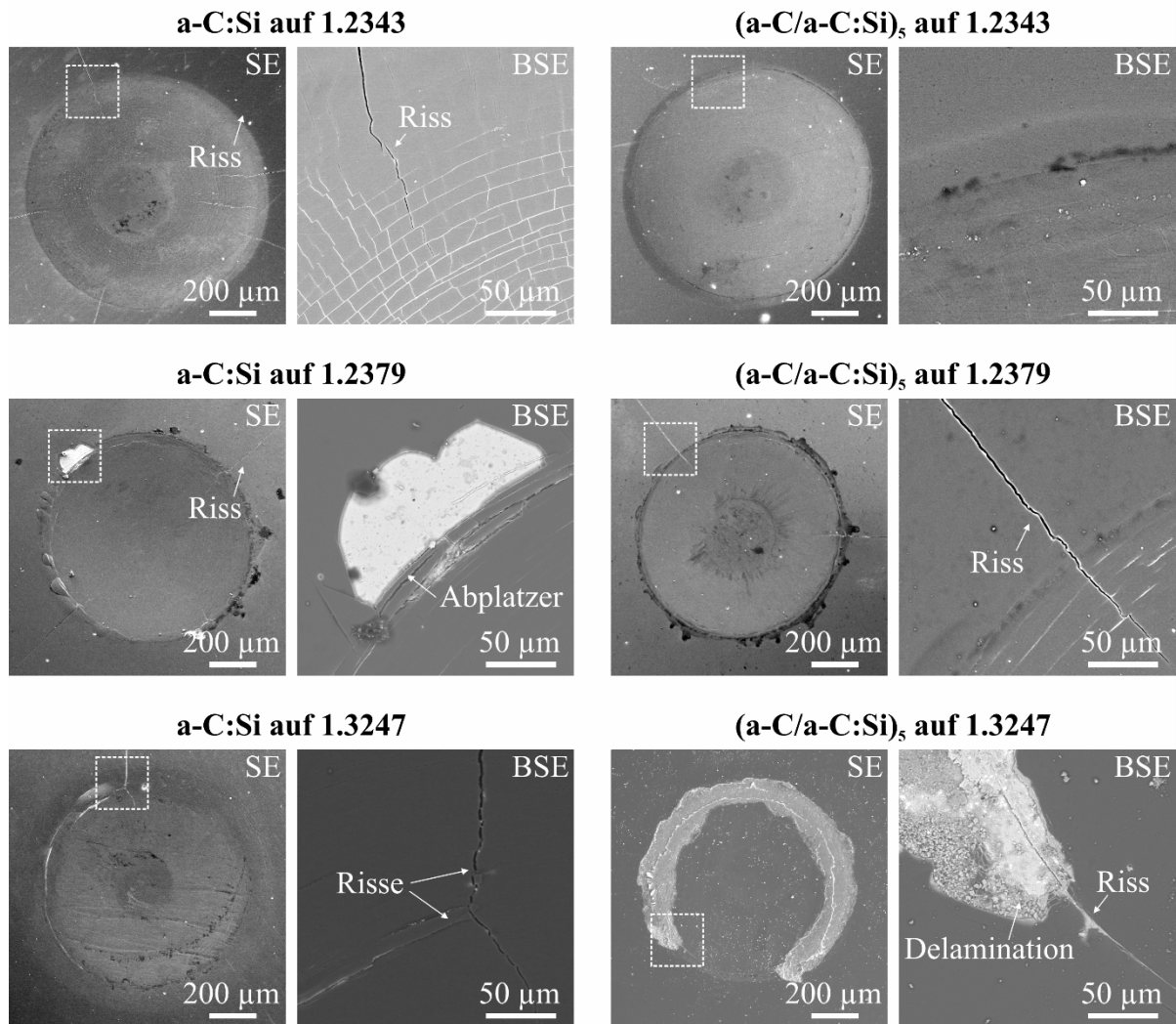


Abbildung 9-15: REM-Aufnahmen der Eindrücke nach zyklischen Kugeldruckversuchen auf den monolagigen a-C:Si- und multilagigen a-C/a-C:Si-Funktionsschichten auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343, Kaltarbeitsstahl 1.2373 und Schnellarbeitsstahl 1.3247

In diesem Zusammenhang zeigten Gsellmann *et al.* für eine lichtbogenverdampfte TiN-Dünnschicht auf dem Schnellarbeitsstahl HS6-5-2-5 (Werkstoff-Nr. 1.3243), dass bei einer zyklisch-stoßenden Belastung ein Grenzflächenriss zwischen dem M_6C -Karbid und der martensitischen Matrix entsteht und sich zur Grenzfläche zwischen dem Stahl und der TiN-Dünnschicht ausbreitet [GSE20]. Der Rissfortschritt im Substrat hat schließlich die Delamination der Dünnschicht vom Substrat zur Folge [LAM13]. Es wird angenommen, dass insbesondere die Bildung der zirkularen Risse im Substrat/Schichtverbund adhäsive Schichtschädigungen begünstigen, da die Schichtausbrüche entlang des Rissfortschritts eintreten.

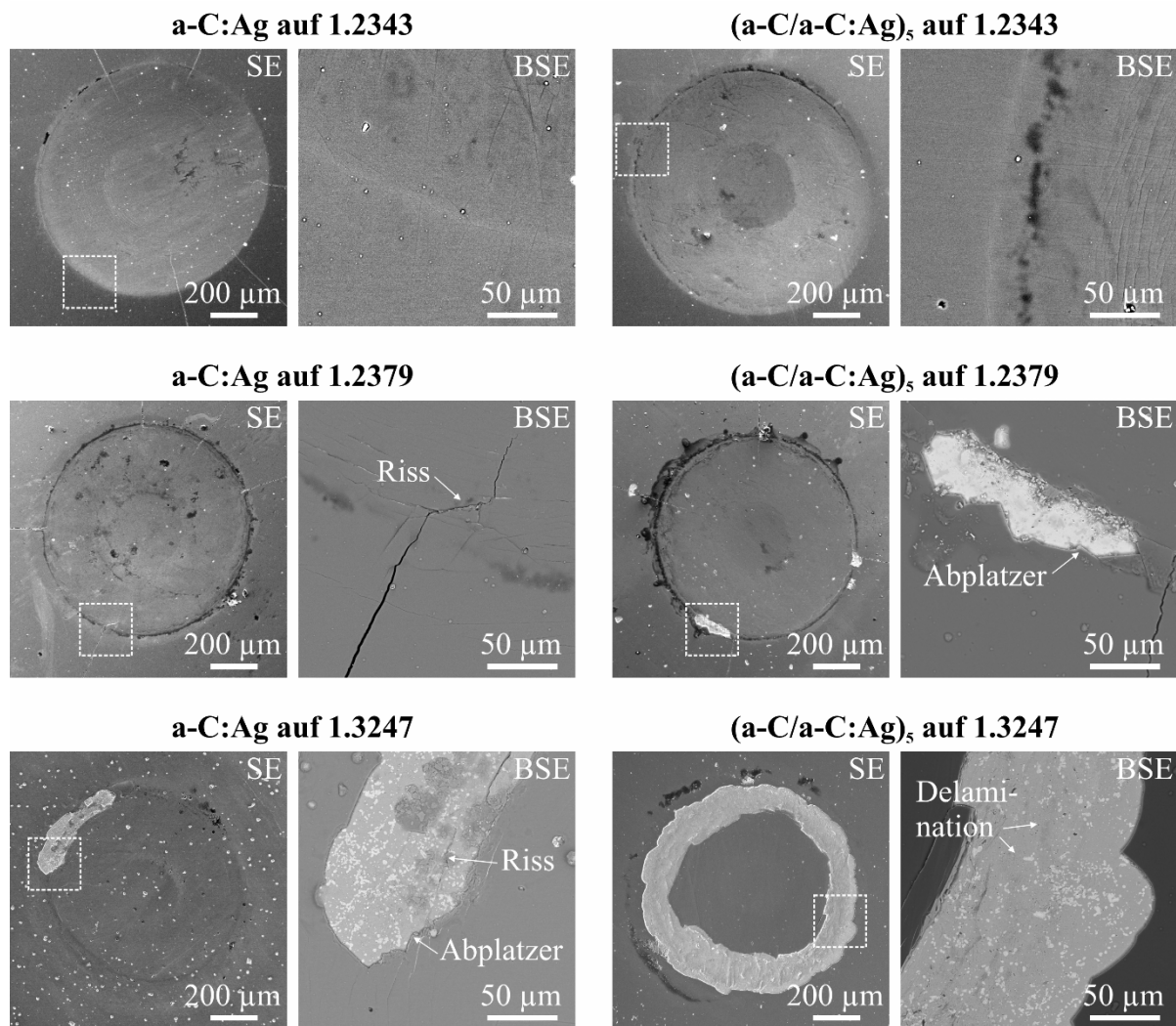


Abbildung 9-16: REM-Aufnahmen der Eindrücke nach zyklischen Kugeldruckversuchen auf den monolagigen a-C:Ag- und multilagigen a-C/a-C:Ag-Funktionsschichten auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343, Kaltarbeitsstahl 1.2373 und Schnellarbeitsstahl 1.3247

Das Ausmaß der Schichtablösung wird nicht direkt von der Haftung der Schicht auf den Stählen bestimmt, sondern hauptsächlich von der Rissausbreitung in der Grenzfläche. Die Untersuchungen an den unbeschichteten Werkzeugstählen veranschaulichen, dass die Karbide im martensitischen Gefüge maßgeblich für die Rissentstehung verantwortlich sind. Aus diesem Grund ergibt sich für die Schichtsysteme auf den Stählen 1.2379 und 1.3247 ein unterschiedlicher Grad an Schichtdelaminationen. Die hohe dynamische Festigkeit der Substrat/Schichtsysteme mit dem Warmarbeitsstahl 1.2343 resultiert dagegen aus den fehlenden Karbiden im Gefüge und der hohen Zähigkeit des Stahls. Folglich wird die Festigkeit des Substrat/Schichtverbunds mit der a-C/a-C:X-Schichtgestaltung bei einer zyklisch-mechanischen Beanspruchung hauptsächlich von der Mikrostruktur des Stahls (insbesondere der Karbidbestandteile) beherrscht.

9.3 Tribologische Eigenschaften der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschicht

Die tribologischen Eigenschaften der monolagigen a-C(:X)- und alternierenden a-C/a-C:X-Deckschichten wurden in Tribometer-Untersuchungen gegen 100Cr6-Kugeln unter Trockenreibung analysiert. Dabei wurde der Einfluss des multilagigen Schichtaufbaus auf das Reib- und Verschleißverhalten untersucht.

9.3.1 Reibverhalten der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten

Die gemittelten Reibkoeffizienten der a-C(:X)- und a-C/a-C:X-Schichtsysteme auf den Werkzeugstählen 1.2343, 1.2379 und 1.3347 gegen den 100Cr6-Reibpartner sind in Abbildung 9-17 dargestellt. Nachfolgend wird das Reibverhalten der Schichtsysteme exemplarisch auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 näher betrachtet. Die nicht-modifizierte a-C-Funktionsschicht verzeichnet einen Reibkoeffizienten von $\mu = 0,21 \pm 0,02$. Es ist ersichtlich, dass sich die Elementmodifikation von a-C mit Si, W und Ag auf das Reibverhalten der monolagigen a-C(:X)-Deckschicht auswirkt. Die a-C:Si-Dünnschicht zeigt mit $\mu = 0,09 \pm 0,03$ den niedrigsten Reibkoeffizienten von allen Schichtsystemen. In früheren Studien wurde die Reibreduktion bei a-C:Si der Bildung von reibmindernden SiO_x -Triboprodukten in der Umgebungsatmosphäre zugesprochen [KIM99, CHO07]. Im Gegensatz dazu erhöht die W-Hinzugabe die Reibung, sodass sich ein Reibkoeffizient von $\mu = 0,37 \pm 0,03$ für a-C:W ergibt. In der Regel wird die erhöhte Reibung den karbidischen Nanokristalliten im Reibkontakt zugeschrieben, die den reibreduzierenden Effekt des graphitähnlichen Transferfilms hemmen [SÁN09]. Die a-C:Ag-Funktionsschicht weist mit $\mu = 0,29 \pm 0,02$ ebenfalls eine höhere Reibung als a-C auf. Die Zunahme der Reibung durch die Ag-Modifikation beruht auch hier auf die Präsenz der Ag-Nanokristallite im tribologischen Kontakt [MAN13]. Im Vergleich zu a-C:W resultiert der niedrigere Reibkoeffizient von a-C:Ag aus dem duktileren Materialverhalten der Ag-Nanokristallite.

Der multilagige Schichtaufbau wirkt sich auf das Reibverhalten der a-C-basierten Funktionsschichten aus. Die (a-C/a-C:Si)₅-Dünnschicht verzeichnet einen geringfügig höheren Reibkoeffizienten von $\mu = 0,14 \pm 0,01$ als a-C:Si. Die (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtsysteme weisen mit $\mu = 0,29 \pm 0,03$ und $\mu = 0,21 \pm 0,01$ hingegen niedrigere Reibkoeffizienten als die entsprechenden a-C:W- und a-C:Ag-Dünnschichten auf. Für die a-C/a-C:X-Schichtsysteme ergeben sich somit Reibkoeffizienten, die zwischen den Werten von a-C und a-C:X liegen. Der multilagige a-C/a-C:X-Schichtaufbau reduziert somit die Reibung von W- und Ag-haltigen Schichtsystemen.

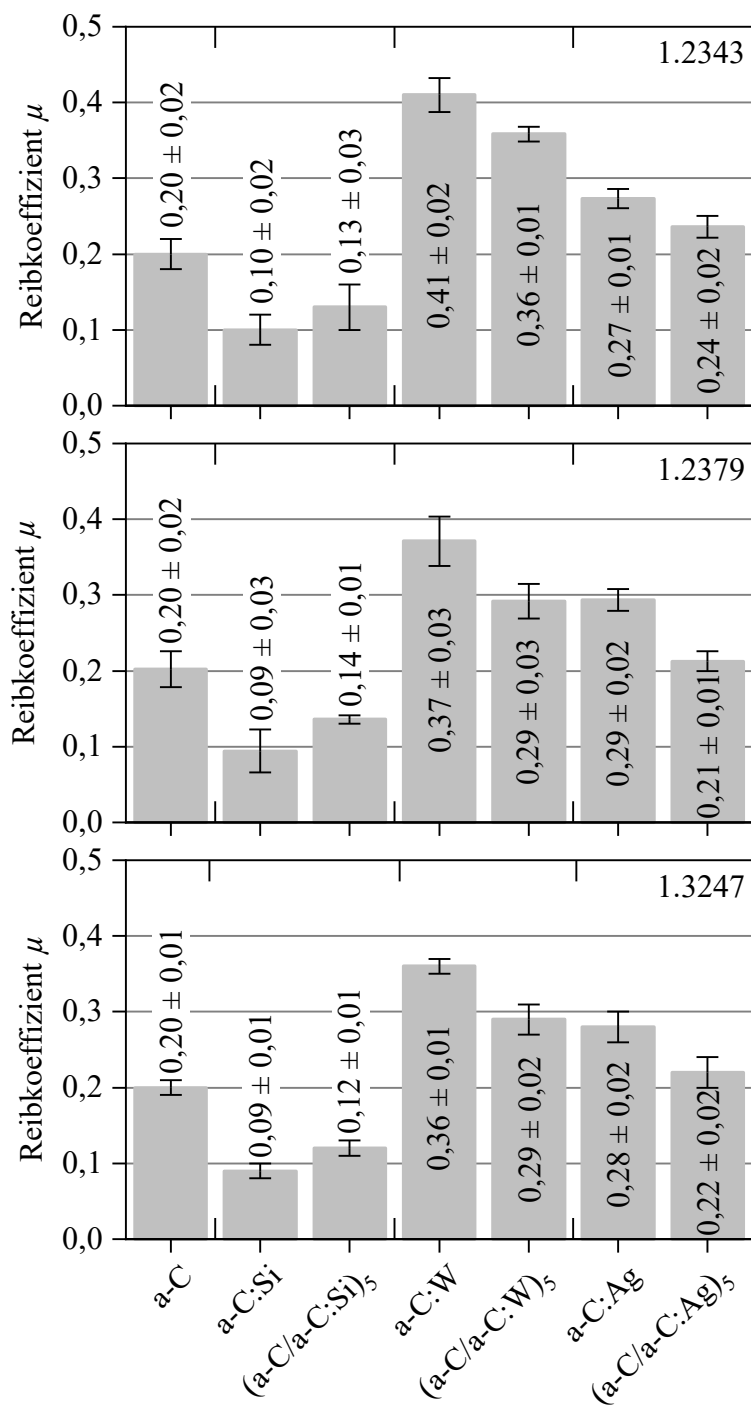


Abbildung 9-17: Reibkoeffizient der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379, dem Warmarbeitsstahl 1.2343 und dem Schnellarbeitsstahl 1.3247 gegen 100Cr6-Gegenpartner (Teilergebnisse wurden aus [TIL21f] und [TIL21d] entnommen)

Die meisten a-C(:X)- und a-C/a-C:X-Schichtstrukturen zeigen auf dem Warmarbeitsstahl 1.2343 und dem Schnellarbeitsstahl 1.3247 eine vergleichbare Reibung wie auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379. Lediglich die a-C:W- und (a-C/a-C:X)₅-Schichtsysteme auf dem Stahl 1.2343

weisen mit $\mu = 0,41 \pm 0,02$ und $\mu = 0,36 \pm 0,01$ leicht erhöhte Reibkoeffizienten im Vergleich zu den entsprechenden Dünnschichten auf den anderen Stahlsubstraten auf. Demnach wird das Reibverhalten der Substrat/Schichtsysteme hauptsächlich von den Schichtsystemen bestimmt, während die Grundhärte und das Rauheitsprofil der Stahlsubstrate eine untergeordnete Rolle einnimmt. Im Nachfolgenden wird das Verschleißverhalten analysiert, um anhand der eingetretenen Verschleißmechanismen das Reibverhalten der a-C:X- und a-C/a-C:X-Schichtsysteme ableiten zu können.

9.3.2 Verschleißverhalten der multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschicht

Das Verschleißvolumen der monolagigen a-C:X- und multilagigen a-C/a-C:X-Schichtsysteme auf den Werkzeugstählen 1.2343, 1.2379 und 1.3247 wurde mittels Konfokalmikroskopie quantifiziert. Abbildung 9-18 zeigt exemplarische 3D-Profilometerbilder der Verschleißspuren der Schichtsysteme auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379. Die ermittelten Verschleißraten für a-C:X und a-C/a-C:X auf den Stahlsubstraten sind in Abbildung 9-19 aufgeführt. Die a-C:X- und a-C/a-C:X-Schichtstrukturen zeichnen sich durch ähnliche Verschleißkoeffizienten auf den unterschiedlichen Stahlsubstraten aus. Des Weiteren wurde der Verschleiß auf den Dünnschichten in REM-Untersuchungen zur Bestimmung der eingetretenen Verschleißmechanismen analysiert. Die REM-Aufnahmen der Verschleißspuren gegen den 100Cr6-Gegenpartner sind in Abbildung 9-20 dargestellt.

Im Vergleich zu den elementmodifizierten Schichtsystemen erzielt die a-C-Dünnschicht die niedrigsten Verschleißraten von $k_V = (0,5 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ auf 1.2343, $k_V = (0,6 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ auf 1.2379 und $k_V = (0,5 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ auf 1.3247. Die Verschleißspuren zeigen eine maximale Verschleißtiefe von 20 nm. Bei der a-C-Dünnschicht ist auf der REM-Nahaufnahme der Tribospur eine Glättung der Rauheitsspitzen erkennbar. Demnach war die a-C-Funktionsschicht hauptsächlich einem deformativen Verschleiß infolge der Gleitbewegung der Kugel ausgesetzt. Weiterhin ist vereinzelt eine Zuschmierung der Zwischenräume der Clusterstrukturen erkennbar, die aus einer Materialaufschmierung des 100Cr6-Gegenpartners resultieren kann. Eine präzise Quantifikation mit EDX war aufgrund des geringen Anteils nicht möglich, jedoch können diese Materialansammlungen im Reibkontakt von verschlissenen Partikeln der Stahlkugel stammen. Die hohe Verschleißbeständigkeit von a-C resultiert aus der Transferfilmbildung zwischen den Reibpartnern, die neben der niedrigen Reibung ebenfalls einen geringen Verschleiß bewirkt [FON08].

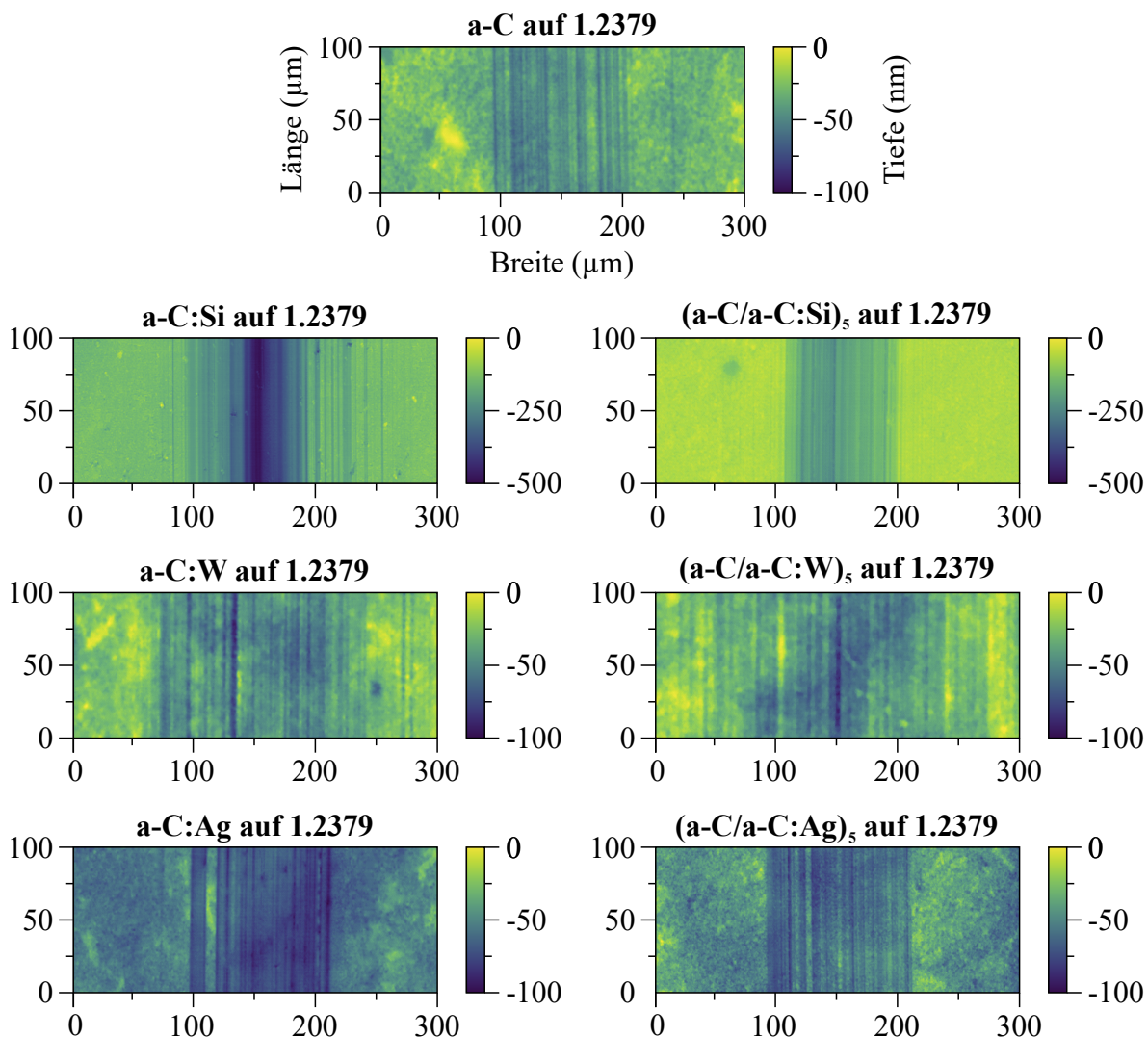


Abbildung 9-18: Konfokale 3D-Profilometerbilder der Verschleißspuren der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Die monolagige a-C:Si-Deckschicht weist hingegen den höchsten Verschleiß mit Verschleißraten k_V im Bereich von $7,0 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ (auf dem Stahl 1.2343) bis $8,5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ (auf dem Stahl 1.2379) auf. Das konfokale 3D-Profilometerbild der Verschleißspur der a-C:Si-Dünnschicht auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 veranschaulicht den hohen abrasiven Verschleiß mit einer Tiefe von bis zu 300 nm. Dies steht im Einklang mit früheren Arbeiten zum tribologischen Verhalten von Si-haltigen a-C-Schichtsystemen, in denen eine reduzierte Verschleißbeständigkeit mit zunehmendem Si-Gehalt festgestellt wurde [HOF13, TIL19b].

Durch den alternierenden a-C/a-C:X-Schichtaufbau wird der Verschleiß des Si-haltigen Schichtsystems verringert, sodass sich niedrige Verschleißraten von $k_V = (3,1 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ auf 1.2343, $k_V = (4,6 \pm 0,7) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ auf 1.2379 und

$k_V = (3,3 \pm 0,7) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ auf 1.3247 ergeben. Die Verschleißspur der (a-C/a-C:Si)₅-Schichtstruktur auf 1.2379 zeigt eine Verschleißtiefe von bis zu 150 nm. Demnach wurde die oberste a-C:Si-Einzellage vollständig abgetragen, wodurch die darunterliegende a-C-Einzellage offengelegt wurde. Durch die Freilegung der verschleißbeständigen a-C-Zwischenlage wird der Verschleißfortschritt unterbunden. Der abrasive Verschleiß von a-C:Si und (a-C/a-C:Si)₅ ist auf den REM-Aufnahmen im BSE-Modus feststellbar, da der hellere Materialkontrast entlang der Tribospur von der Cr_xC_y-Zwischenschicht und/oder dem Substrat infolge der tiefen Verschleißspuren verursacht wird.

Im Vergleich zu a-C:Si weisen die monolagigen a-C:W- und a-C:Ag-Dünnschichten ein verbessertes Verschleißverhalten auf. Für a-C:W und a-C:Ag wurden auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379 niedrigere Verschleißraten von $k_V = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ und $k_V = (1,5 \pm 0,4) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ermittelt. Die Verschleißspuren sind durch Verschleißtiefen von bis zu 40 nm gekennzeichnet. Vergleichbare Verschleißraten wurden ebenfalls auf den Stahlsubstraten 1.2343 und 1.3343 erzielt. Die alternierenden (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtstrukturen zeigen trotz der unterschiedlichen Reibkoeffizienten ein ähnliches Verschleißverhalten wie die monolagigen a-C:W- und a-C:Ag-Deckschichten. Die Verschleißraten von (a-C/a-C:W)₅ und (a-C/a-C:Ag)₅ auf dem Stahlsubstrat 1.2379 liegen etwa mit $k_V = (1,1 \pm 0,4) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ bzw. $k_V = (1,3 \pm 0,3) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ nahezu auf einem gleichen Niveau wie die Werte der Monolagen. Zudem beträgt die maximale Verschleißtiefe ebenfalls 40 nm. Demnach trat der Verschleiß ausschließlich in der obersten a-C:X-Lage des a-C/a-C:X-Schichtaufbaus auf.

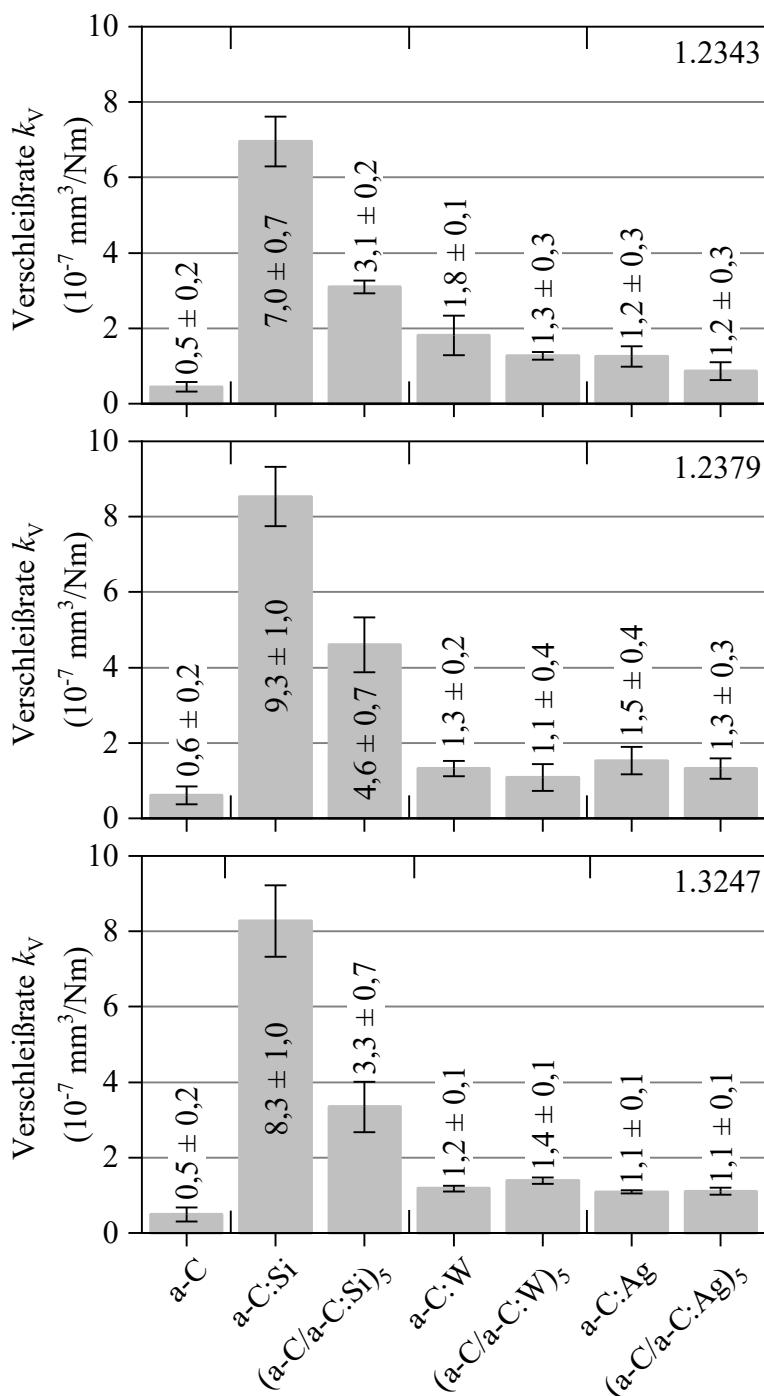


Abbildung 9-19: Verschleißrate der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379, dem Warmarbeitsstahl 1.2343 und dem Schnellarbeitsstahl 1.3247 gegen 100Cr6-Gegenpartner (Teilergebnisse wurden aus [TIL21f] und [TIL21d] entnommen)

Die REM-Nahaufnahmen der Verschleißspuren von a-C:W und (a-C/a-C:W)₅ zeigen ähnlich wie bei a-C, dass die Rauheitsspitzen durch die Gleitbewegung der 100Cr6-Kugel geglättet wurden. Daher haben die W-haltigen Schichtsysteme ebenfalls einen deformativen Verschleiß

erfahren. Des Weiteren sind auf den Übersichtsaufnahmen Furchen entlang der Tribospur erkennbar, die auf harte Verschleißpartikel mit einem abrasiven Effekt im Reibkontakt hindeuten. Solche Hartstoffpartikel könnten etwa die karbidischen Nanokristallite innerhalb a-C:W sein.

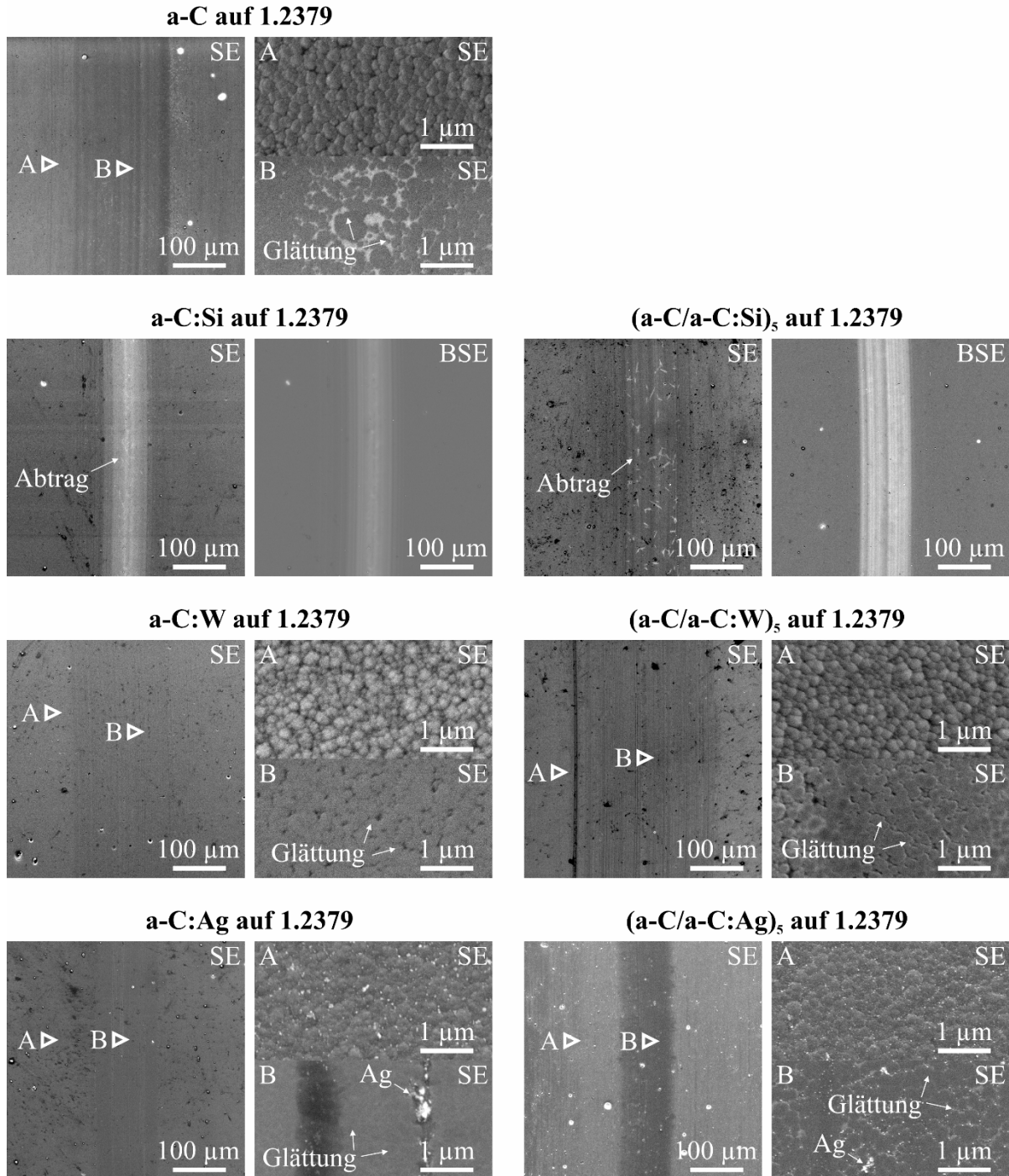


Abbildung 9-20: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der monolagigen a-C(:X)- und multilagigen a-C/a-C:X-Funktionsschichten auf dem Kaltarbeitsstahl 1.2379

Die a-C:Ag- und (a-C/a-C:Ag)₅-Dünnschichten verzeichnen ebenfalls eine Glättung der Schichtoberfläche im tribologisch beanspruchten Bereich. Zusätzlich sind auf den REM-Nahaufnahmen Partikel von unterschiedlicher Größe in der Tribospur sichtbar. Nach Manninen *et al.* agglomerieren die Ag-Nanokristallite bei Gleitvorgängen zu großen Partikeln und beeinflussen dadurch das Reibverhalten der a-C(:H):Ag-Schichtsysteme [MAN13]. Im Vergleich zu a-C:Ag zeigt (a-C/a-C:Ag)₅ einen kleineren Anteil an Ag-Partikelagglomerationen in der Verschleißspur. Dies lässt sich auf die geringere Menge der Ag-Partikel auf der Schichtoberfläche des multilagigen a-C/a-C:X-Schichtaufbaus zurückführen.

Die Resultate zeigen, dass sich der multilagige a-C/a-C:X-Schichtaufbau auf die tribologischen Eigenschaften auswirkt. Im Vergleich zu a-C:Si wird die höhere Verschleißbeständigkeit von (a-C/a-C:Si)₅ auf die härtere a-C-Einzellage im Schichtaufbau zurückgeführt. Die niedrigere Reibung lässt sich von einer Transferfilmbildung der a-C:Si-Decklage im Reibkontakt ableiten. Bei den (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtstrukturen tritt der Verschleiß ausschließlich in der obersten a-C:X-Decklage ein und die erzielten Verschleißraten ähneln denen von a-C:W und a-C:Ag. Allerdings erreichen die multilagigen Schichtsysteme niedrigere Reibkoeffizienten, sodass der reibmindernde Effekt dem Schichtaufbau zugeordnet wird. Die höhere Härte von (a-C/a-C:W)₅ und (a-C/a-C:Ag)₅ verringert die Verformung des Schichtsystems, sodass der deformative Reibanteil reduziert wird und sich demnach eine niedrige Reibung ergibt. Ähnlich wie beim Reibverhalten, wird auch der Verschleiß des Substrat/Schichtsystems primär von den Schichtsystemen beeinflusst, während die Grundhärte und das Rauheitsprofil der Substratmaterialien keine signifikante Auswirkung haben.

9.4 Fazit zum multilagigen a-C/a-C:X-Schichtaufbau

Der multilagige a-C/a-C:X-Schichtaufbau der Funktionsschicht ist ein effektiver Ansatz zur Modifizierung des tribo-mechanischen Eigenschaftsprofils von a-C-basierten Dünnschichtsystemen auf Werkzeugstählen. Die verwendeten Modifikationselemente unterscheiden sich in ihrer chemischen Affinität zu C, sodass sich charakteristische Struktureigenschaften für die elementmodifizierten a-C:X-Systeme ergeben.

Die alternierenden (a-C/a-C:Si)₅- und (a-C/a-C:W)₅-Schichtsysteme haben keine Auswirkung auf die Struktur der oberen a-C:Si- bzw. a-C:W-Decklage. Folglich führt der multilagigen Schichtaufbau zu einem vergleichbaren Netzwerk wie bei den monolagigen a-C:Si- und a-C:W-

Funktionsschichten. Demgegenüber beeinflusst der Aufbau aus abwechselnden a-C- und a-C:Ag-Einzellagen die strukturellen Eigenschaften der a-C:Ag-Deckschicht und bedingt im Vergleich zur a-C:Ag-Monolage eine höhere Unordnung der sp²-gebundenen C-Atome im Netzwerk. Die Ag-induzierte Graphitisierung des a-C-Netzwerks wird von den a-C-Einzellagen unterdrückt, indem diese als Diffusionsbarriere für die Oberflächenseigerung der Ag-Nanopartikel wirken. Dies hat eine reduzierte Anzahl an ausgeschiedenen Ag-Nanopartikeln auf der (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtoberfläche zur Folge. Bei der (a-C/a-C:Si)₅-Schichtstruktur verursacht die clusterartige Struktur der a-C-Einzellagen eine höhere Rauheit im Vergleich zu a-C:Si. Die (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtstrukturen zeigen hingegen ähnliche Rauheitswerte wie die monolagigen a-C:W- und a-C:Ag-Dünnschichten, da die a-C:W- bzw. a-C:Ag-Einzellagen im Multilagenaufbau infolge des Nanokompositaufbaus eine erhöhte Rauheit bedingt.

Im Vergleich zu a-C weisen die elementmodifizierte a-C:X-Schichtsysteme niedrige Druckeigenstressungen im Bereich von $\sigma_r \approx 0,6$ GPa (a-C:Si) bis $\sigma_r \approx 0,4$ GPa (a-C:Ag) auf. Für alle a-C/a-C:X-Schichtsysteme ergeben sich mit $\sigma_r \approx 0,6$ GPa Eigenstressungen auf einem ähnlichen Niveau der a-C-Dünnschicht. Demnach bestimmen die a-C-Einzellagen im a-C/a-C:X-Schichtaufbau den Eigenstresszustand und verursachen die hohen Druckeigenstressungen. Der multilagige a-C/a-C:X-Schichtaufbau wirkt sich ebenfalls auf die mechanischen Kennwerte aus. Die a-C/a-C:X-Schichtstrukturen erzielen höhere Härten und E-Moduln als die entsprechenden a-C:X-Dünnschichten mit den gleichen Modifikationselementen. Im Vergleich zu a-C:X wird die Härte um 10–12 % auf bis zu 25 GPa für (a-C/a-C:Si)₅, um 24–32 % auf bis zu 21 GPa für (a-C/a-C:W)₅ und um 47–50 % auf bis zu 21 GPa für (a-C/a-C:Ag)₅ gesteigert. Der höchste Härteanstieg erreicht somit das Ag-haltige Multilagenschichtsystem, das als monolagige Funktionsschicht über die niedrigste Härte von etwa 14 GPa verfügt. Da mit Ausnahme von (a-C/a-C:Ag)₅ die strukturellen Eigenschaften der a-C:X-Lagen durch den a-C/a-C:X-Schichtaufbau unverändert bleiben, ist die Härtezunahme hauptsächlich auf die a-C/a-C:X-Schichtgestaltung zurückzuführen. Im a-C/a-C:X-Schichtsystem erhöhen die Grenzflächen zwischen den a-C- und a-C:X-Einzellagen nicht nur den Widerstand gegen plastische Verformung, sondern auch die Steifigkeit der Schichtstruktur. Des Weiteren zeigen die a-C(:X)- und a-C/a-C:X-Dünnschichten auf den Werkzeugstählen vergleichbare Härten und E-Moduln, die aus einem identischen a-C(:X)- bzw. a-C/a-C:X-Schichtwachstum auf den unterschiedlichen Stahlsubstraten resultieren.

Durch die Hinzugabe von W und Ag wird die Schichthaftung von a-C verbessert, sodass der Widerstand gegen adhäsive Schichtausbrüche infolge des duktilen Werkstoffverhaltens maßgeblich gesteigert wird. Insbesondere die Untersuchungen mit dem Ritztest belegen die erhöhte Haftung für a-C:W und a-C:Ag infolge der nicht eingetretenen Abplatzungen entlang der Ritzspur. Im Vergleich zu a-C:X weisen die a-C/a-C:X-Schichtsysteme jedoch eine verminderte Haftung mit einer höheren Anfälligkeit für Schichtausbrüche auf, sodass (a-C/a-C:W)₅ und (a-C/a-C:Ag)₅ trotz der duktilen a-C:W- und a-C:Ag-Einzellagen diese Schädigungsart erfährt. Die geringere Haftung ergibt sich aus den höheren Eigenspannungen und insbesondere für (a-C/a-C:W)₅ und (a-C/a-C:Ag)₅ aus der verringerten Duktilität durch die a-C-Einzellagen im a-C/a-C:X-Schichtaufbau. Darüber hinaus wirkt sich die Grundhärte des Werkzeugstahls ebenfalls auf die Schichthaftung der a-C(:X)- und a-C/a-C:X-Schichtsysteme aus. Die erzielten Resultate des Ritztests zeigen einen höheren Widerstand gegen Schichtausbrüche und -ablösung vom Substrat bei einer höheren Substrathärte.

Die dynamische Festigkeit der Substrat/Schichtverbunde wird hauptsächlich von der Zähigkeit des Werkzeugstahls bestimmt, während die Schichthaftung eine untergeordnete Rolle einnimmt. Die Rissinitiierung erfolgt durch Karbidbrüche im Stahlgefüge, sodass die Risse sich in den Dünnschichten fortsetzen. Durch die Risse in der Grenzfläche zwischen Substrat und Zwischenschicht entstehen Schichtabplatzungen um den plastisch verformten Bereich. Eine erhöhte Zähigkeit des Stahls, wie es bei 1.2343 der Fall ist, ermöglicht hingegen eine hohe Festigkeit gegen zyklisch-mechanische Belastungen ohne adhäsive Schichtschädigung.

Der alternierende a-C/a-C:X-Schichtaufbau wirkt sich ebenfalls auf die tribologischen Eigenschaften aus. Das Reib- und Verschleißverhalten der Substrat/Schichtsysteme gegen 100Cr6 wird hauptsächlich von den Dünnschichten bestimmt, während das Substrat eine untergeordnete Rolle einnimmt. Im Vergleich zu a-C:Si zeigt die (a-C/a-C:Si)₅-Schichtstruktur eine geringfügig höhere Reibung bei verbessertem Verschleißverhalten. Das Reibverhalten resultiert aus dem Transferfilm der a-C:Si-Decklage, während die härtere a-C-Einzellage die erhöhte Verschleißbeständigkeit bedingt. Die (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtstrukturen erzielen dagegen eine niedrigere Reibung als a-C:W und a-C:Ag. Die Verschleißraten der W- und Ag-haltigen Schichtsysteme sind vergleichbar. Demnach ist die reduzierte Reibung bei den multilagigen Schichtsystemen auf die höhere Härte und folglich auf die verringerte Verformung der Reibpartner zurückzuführen. Der a-C/a-C:X-Schichtaufbau ermöglicht somit die tribologischen Eigenschaften der a-C:X-Schichtsysteme mit denen der a-C-Dünnschicht zu kombinieren, sodass sowohl der hohe Verschleiß bei a-C:Si als auch die hohe Reibung bei a-C:W und

a-C:Ag reduziert werden. Die multilagige Schichtgestaltung aus alternierenden a-C- und a-C:X-Einzellagen ist daher ein vielversprechender Ansatz zur Anpassung des Reib- und Verschleißverhaltens von a-C-basierten Dünnschichten.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Die a-C(:H)-Dünnschichten besitzen ein einzigartiges Eigenschaftsprofil aus hoher Härte, niedriger Reibung sowie hoher Verschleißbeständigkeit und sind infolgedessen vielversprechende Hartstoffschichten zur Verbesserung des Reib- und Verschleißverhaltens von tribologisch beanspruchten Werkzeugen. Jedoch weisen die a-C(:H)-Schichtsysteme generell eine niedrige Adhäsion auf metallischen Substraten auf, sodass die große Herausforderung bei der Werkzeugbeschichtung in der Schichthaftung auf dem Werkzeugstahl liegt. Eine hohe Haftfestigkeit ist sowohl für eine langlebige Einsatzzeit der a-C(:H)-beschichteten Werkzeuge als auch für eine volle Leistungsfähigkeit zur Steigerung der Prozessqualität und -produktivität zwingend erforderlich.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein prozesseitiges Konzept zur Substrat/Schichtgestaltung entwickelt, um der hohen Anforderung an die Schichthaftung von a-C(:H) auf Werkzeugstählen gerecht zu werden. Der aussichtsreiche Ansatz setzt sich aus einer aufeinander abgestimmten PVD-basierten Prozesskette, bestehend aus HiPIMS-Vorbehandlung und Synthese von komplexen Schichtstrukturen, zur Herstellung des Substrat/Schichtsystems zusammen. Dabei dient die Elementmodifikation von a-C nicht nur der Verbesserung der Haftung, sondern auch der gezielten Beeinflussung des Reib- und Verschleißverhaltens.

Der erste Untersuchungsschwerpunkt umfasst die Erarbeitung eines grundlegenden Verständnisses der Substratkonstitution der vergüteten Werkzeugstähle, um deren Einfluss auf das Eigenschaftsprofil und die Haftung der a-C-basierten Dünnschichten zu analysieren. Als Substrat dienen die Kaltarbeitsstähle 1.2080, 1.2083 und 1.2379, der Warmarbeitsstahl 1.2343 sowie die Schnellarbeitsstähle 1.3247, 1.3292, 1.3343 und 1.3395, die sich in ihrer Mikrostruktur und ihren mechanischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Den Karbiden im Gefüge wird eine bedeutende Rolle im Substrat/Schichtsystem zugeschrieben, da die Karbidtypen und -anteile nicht nur die Grundhärte des Stahls bestimmen, sondern auch die Oberflächenintegrität und dynamische Festigkeit gegen zyklisch-mechanische Druckbeanspruchung beeinflussen.

Neben dem Stahlgefüge resultiert auch die hohe Härte der Werkzeugstähle aus den vorhandenen Karbidtypen und deren Verteilung im Gefüge. Demnach begünstigt der hohe Karbidanteil an M_6C und MC die sehr hohe Härte von bis zu 69 HRC für die Schnellarbeitsstähle 1.3247 und 1.3292. Weiterhin beeinflussen die Karbide bei der metallographischen Präparation die Oberflächenrauheit der Werkzeugstähle. Das martensitische Grundgefüge wird hierbei stärker

abgetragen als die harten Karbide, sodass sich hohe Rauheitswerte für die Stähle mit großen Karbidkörnern ergeben, wie etwa beim Schnellarbeitsstahl 1.3247 mit $Ra \approx 19$ nm und $Rq \approx 24$ nm. Für die Beschichtung der a-C-basierten Schichtsysteme wirkt sich der Oberflächenzustand der Substrate unmittelbar auf die Schichtrauheit aus, indem die Dünnschichten ebenfalls erhöhte Rauheitswerte auf den rauen Substraten aufweisen. Darüber hinaus sind die polierten Werkzeugstähle durch Druckeigenspannungen in der oberflächennahen Randzone gekennzeichnet. Im Vergleich zu den Warm- und Kaltarbeitsstählen zeigen die Schnellarbeitsstähle höhere Druckeigenspannungen von bis zu $\sigma_r \approx -500$ MPa, die auf eine starke Verformung des Grundgefüges durch harte Karbide bei der metallographischen Präparation zurückgeführt werden.

Für die Schichthaftung der a-C-basierten Dünnschichten erweist sich die Härte als entscheidende Einflussgröße des Grundwerkstoffs, während das aus der mechanischen Bearbeitung generierte Rauheitsprofil und der Eigenspannungszustand eine untergeordnete Rolle einnehmen. Eine hohe Grundhärte verbessert die mechanische Stützwirkung des Substrats für die Dünnschicht, sodass bei mechanischer Beanspruchung des Substrat/Schichtsystems der Widerstand gegen adhäsive Schichtabplatzungen und -ablösungen gesteigert wird.

Bei einer zyklisch-mechanischen Beanspruchung der Substrat/Schichtsysteme begünstigen die Karbide im Stahlgefüge eine Rissinitiierung infolge von Karbidbrüchen. Die Risse weiten sich zunächst in der Grenzfläche zwischen Substrat und Dünnschicht aus und setzen sich anschließend in der Dünnschicht fort. Zirkuläre Risse um den plastisch verformten Bereich begünstigen adhäsive Schichtablösungen. Das Ausmaß der Schichtschädigung wird hauptsächlich von der Rissausbreitung in der Grenzfläche und nachrangig von der Schichthaftung bestimmt. Eine hohe Zähigkeit des Werkzeugstahls, wie etwa bei 1.2343, sorgt für eine hohe dynamische Festigkeit des Substrat/Schichtverbunds, wodurch adhäsive Schichtschädigungen vermieden werden.

Ein wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen war die Entwicklung der chemisch gradierten Me_xC_y -Zwischenschicht mit unterschiedlichen Me-Komponenten für den $Me_xC_y/a-C$ -Schichtaufbau. Hierbei wird ein maßgeblicher Einfluss der verwendeten Me-Elemente auf die Eigenschaften und Haftung der Me_xC_y -Dünnschichten festgestellt. In XRD-Analysen wurde mit Ausnahme von Si_xC_y die Ausbildung von karbidischen Nanokristalliten der jeweiligen Karbidtypen der Me-Elemente ermittelt. In Kombination mit der Raman-Spektroskopie, die die a-C-Phase

im oberflächennahen Bereich der Me_xC_y -Dünnschicht identifizierte, kann eine Nanokompositstruktur für Ti_xC_y , Cr_xC_y , Zr_xC_y , Mo_xC_y und W_xC_y geschlussfolgert werden. Weiterhin wird aus dem chemischen Übergang der Me_xC_y -Dünnschicht eine abnehmende Kristallitgröße mit ansteigendem C-Gehalt bei simultaner Abnahme der Me-Komponente abgeleitet. Der Nanokompositaufbau verursacht eine grobe Schichttopographie. Bei Ti_xC_y und Zr_xC_y ergeben die größeren Nanokristallite entsprechend erhöhte Rauheitswerte. Demgegenüber weist Si_xC_y eine vollständige amorphe Struktur mit einer glasähnlichen Schichtmorphologie auf, die niedrige Schichtrauheiten bedingt. Die Raman-spektroskopischen Analysen zeigten vergleichbare strukturelle Merkmale für das a-C-Netzwerk von Ti_xC_y , Cr_xC_y , Zr_xC_y , Mo_xC_y und W_xC_y . Demnach werden die unterschiedlichen Härten und E-Moduln der Me_xC_y -Zwischenschichtsysteme im Wesentlichen auf die karbidischen Phasenanteile zurückgeführt.

Die gewählte Me_xC_y -Zwischenlage im Me_xC_y /a-C-Schichtaufbau hat keinen Einfluss auf die Struktur und die mechanischen Eigenschaften der a-C-Decklage. Weiterhin zeigen die Me_xC_y -Zwischenschichten und Me_xC_y /a-C-Schichtstrukturen auf verschiedenen Werkzeugstählen vergleichbare mechanische Kennwerte, die auf ein identisches Schichtwachstum unabhängig von der Substratkonstitution rückschließen lassen. Die Schichthaftung des Me_xC_y /a-C-Schichtsystems wird hingegen signifikant von der Me_xC_y -Dünnschicht und dem Stahlsubstrat beeinflusst. Der Eigenspannungszustand von Me_xC_y erweist sich als entscheidender Faktor für die Haftfestigkeit der Me_xC_y -Dünnschicht auf dem Werkzeugstahl, die sich wiederum auf die Haftung des kompletten Me_xC_y /a-C-Schichtaufbaus auswirkt. Die spannungsarmen Me_xC_y -Zwischenschichten verbessern die Schichthaftung der Me_xC_y /a-C-Schichtstruktur, indem die Anfälligkeit für Schichtabplatzungen und Schichtablösung vom Substrat deutlich reduziert wird. Des Weiteren kommt dem chemischen Haftmechanismus eine bedeutende Rolle für die Haftfestigkeit zu, da die Schichtschädigung hauptsächlich in der Grenzfläche zwischen Substrat und Zwischenschicht eintritt. Eine hohe Grundhärte des Werkzeugstahls bedingt allerdings einen höheren Widerstand gegen die Schichtperforierung bei einer plastischen Deformation. Die sehr niedrigen Eigenspannungen von Cr_xC_y sowie die hohe chemische Affinität von Cr zu Fe und C begünstigen hierbei die höchste Haftfestigkeit im Vergleich zu den restlichen Me_xC_y -Schichtsystemen.

Mit den erzielten Erkenntnissen konnte somit ein verbessertes Verständnis der elementaren Mechanismen zur Haftsteigerung der a-C(:H)-Deckschichten mit chemisch gradierten Me_xC_y -Zwischenschichten geschaffen werden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse diente die Cr_xC_y -

Dünnschicht als Zwischenschicht für die weiterführenden Untersuchungen zum Substrat/Schichtsystem.

Im nächsten Teilschritt der Substrat/Schichtgestaltung wurde das Potential der HiPIMS-Vorbehandlung der Werkzeugstähle zur Haftsteigerung der $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}(\text{:H})$ -Schichtstrukturen aufgezeigt. Die Plasmavorbehandlung mit HiPIMS-erzeugten Cr^+ -Ionen verbessert die chemische Bindung der Cr_xC_y -Zwischenschicht auf dem Stahlsubstrat, mit der sich eine reduzierte Anfälligkeit für adhäsive Schichtabplatzungen bei plastischer Deformation des Substrat/Schichtverbunds ergibt. Im Wesentlichen lässt sich das auf die Bildung einer dichten, nanolagenigen Cr-Dünnschicht in der Substrat/Zwischenschicht-Grenzfläche zurückzuführen, die den chemischen Haftmechanismus der Cr_xC_y -Zwischenschicht auf den Werkzeugstählen fördert. Bei der Rockwell-Eindringprüfung erzielen infolgedessen die $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ - und $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}$ -Schichtstrukturen auf den HiPIMS-vorbehandelten Werkzeugstählen eine um eine Ordnung bessere Haftfestigkeitsklasse als auf den Ar^+ -geätzten Stahlsubstraten. Beim Ritztest begünstigen neben der HiPIMS-Vorbehandlung erhöhte Substrathärten einen höheren Widerstand gegen adhäsive Schichtabplatzungen, sodass sich höhere kritische Normalkräfte L_{c2} ergeben. Die bei der kritischen Normalkraft L_{c3} verursachte Schichtperforierung wird ausschließlich von der Grundhärte des Stahlsubstrats bestimmt.

Die $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C}$ - und $\text{Cr}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}$ -Schichtsysteme weisen auf den unterschiedlichen plasmavorbehandelten Werkzeugstählen identische Struktureigenschaften des a-C-Netzwerks sowie vergleichbare Härten und E-Moduln auf. Folglich sind die a-C(:H)-Dünnschichten auf den HiPIMS-vorbehandelten Werkzeugstählen durch ein ähnliches Schichtwachstum wie auf den Ar^+ -geätzten Stählen gekennzeichnet. Begründen lässt sich dies durch die passend gewählten HiPIMS-Parameter zur Erzeugung von Cr^+ -Ionen mit moderaten kinetischen Energien, um eine Oberflächenschädigung der Substrate durch den Ionenbeschuss mit kritischen Energieniveaus zu unterbinden.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen wurde somit ein grundlegendes Verständnis des Einflusses der HiPIMS-Vorbehandlung in wechselseitiger Beziehung zum Werkzeugstahl auf die Eigenschaften und Haftung der a-C(:H)-Dünnschichten erarbeitet. Für die Substrat/Schichtgestaltung erwies sich die HiPIMS-Vorbehandlung der Werkzeugstähle als effektiver Ansatz zur Haftsteigerung und wurde daher für die abschließende Schichtentwicklung angewandt.

In den abschließenden Untersuchungen wurde der Einfluss des a-C/a-C:X-Multilagenaufbaus mit elementmodifizierten a-C:X-Einzellagen (mit X = Si, W und Ag) auf die Struktur und tribo-

mechanischen Eigenschaften sowie auf die Haftung und die dynamische Druckfestigkeit analysiert. Durch die Hinzugabe von W und Ag in a-C bilden sich Nanokomposite aus, die sich aus einer a-C-Matrix mit eingebetteten Nanokristalliten der karbidischen Phasen von W oder reinem Ag zusammensetzen. Die a-C:Si-Dünnschicht zeichnet sich hingegen durch eine amorphe Struktur mit eingelagerten Si-Atomen im a-C-Netzwerk aus. Im Vergleich zu a-C:Ag führt der alternierende a-C/a-C:X-Schichtaufbau zu strukturellen Veränderungen der a-C:Ag-Decklage in der (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtstruktur, während (a-C/a-C:Si)₅ und (a-C/a-C:W)₅ einen vergleichbaren a-C-Netzwerkaufbau wie die entsprechenden a-C:Si- und a-C:W-Dünnschichten aufweisen. Beim (a-C/a-C:Ag)₅-Multilagenaufbau wirken die a-C-Einzellagen als Diffusionsbarriere für die oberflächengerichtete Ausscheidung der Ag-Nanopartikel, sodass die Ag-induzierte Graphitisierung des a-C-Netzwerks in der obersten a-C:Ag-Decklage unterbunden wird. Die a-C:Si-Dünnschicht hat infolge der glasähnlichen Schichtmorphologie eine niedrigere Schichtrauheit als a-C. Für (a-C/a-C:Si)₅ bedingt die clusterartige Struktur der a-C-Einzellagen dagegen eine höhere Rauheit. Die a-C:W- und a-C:Ag-Dünnschichten besitzen aufgrund des Nanokompositaufbaus eine erhöhte Rauheit, die ebenfalls für (a-C/a-C:W)₅ und (a-C/a-C:Ag)₅ beibehalten bleibt.

Für die a-C:X-Dünnschichten ergeben sich durch die Hinzugabe von Si, W und Ag reduzierte Eigenspannungen. Bei den a-C/a-C:X-Schichtsystemen wirken sich die a-C-Einzellagen auf den Eigenspannungszustand aus, wodurch diese ähnlich hohe Eigenspannungen wie a-C aufweisen. Der alternierende a-C/a-C:X-Schichtaufbau erhöht ebenfalls die Härte und den E-Modul aufgrund der Grenzflächen zwischen den a-C- und a-C:X-Einzellagen, die den Widerstand gegen plastische Verformung sowie die Steifigkeit steigern. Dadurch werden maximale Härten von $H = 25$ GPa für (a-C/a-C:Si)₅, $H = 21$ GPa für (a-C/a-C:W)₅ und $H = 21$ GPa für (a-C/a-C:Ag)₅ erzielt. Die a-C(:X)- und a-C/a-C:X-Schichtstrukturen zeigen auf den unterschiedlichen Werkzeugstählen vergleichbare mechanische Kennwerte, sodass daraus ein identisches Schichtwachstum der elementmodifizierten Schichtsysteme auf den Stahlsubstraten abgeleitet wird.

Die a-C:W- und a-C:Ag-Dünnschichten besitzen infolge des duktileren Werkstoffverhaltens eine bessere Haftung auf den Werkzeugstählen als a-C. Beim Ritztest verfügen a-C:W und a-C:Ag über einen hohen Widerstand gegen adhäsive Schichtabplatzungen. Allerdings vermindert der a-C/a-C:X-Schichtaufbau die Haftung bei den W- und Ag-haltigen Schichtsystemen, weil die a-C-Einzellagen die Duktilität des Schichtverbunds reduzieren und Eigenspannungen

erhöhen. Im Gegensatz dazu zeigen die Si-haltigen Schichtstrukturen eine höhere Anfälligkeit für Abplatzungen, die aus einem spröderen Werkstoffverhalten resultieren.

Der multilagige a-C/a-C:X-Schichtaufbau kombiniert die vorteilhaften tribologischen Eigenschaften der elementmodifizierten a-C:X-Schichtsysteme mit denen von a-C. Die (a-C/a-C:Si)₅-Schichtstruktur erzielt einen geringfügig höheren Reibkoeffizienten bei verbessertem Verschleißverhalten als a-C:Si. Die geringe Reibung wird hierbei von der a-C:Si-Deckschicht im a-C/a-C:X-Schichtaufbau ermöglicht, während die untere a-C-Einzellschicht den abrasiven Verschleißfortschritt hemmt. Die (a-C/a-C:W)₅- und (a-C/a-C:Ag)₅-Schichtstrukturen zeigen wiederum niedrigere Reibkoeffizienten bei vergleichbar geringem Verschleiß wie die entsprechenden a-C:W- und a-C:Ag-Dünnschichten. Die W- und Ag-haltigen Dünnschichten erfahren einen deformativen Verschleiß der Rauheitsspitzen, sodass die Reibreduzierung bei (a-C/a-C:W)₅ und (a-C/a-C:Ag)₅ hauptsächlich aus der verringerten Verformung der Reibpartner infolge der höheren Schichthärte resultiert. Die a-C(:X)- und a-C/a-C:X-Schichtstrukturen weisen auf den unterschiedlichen Werkzeugstählen ein ähnliches Reib- und Verschleißverhalten auf. Schlussfolgernd ist die Funktionsschicht entscheidend für die tribo-mechanischen Eigenschaften des Substrat/Schichtsystems.

Durch die Untersuchungen wurde ein grundlegendes Verständnis der wechselseitigen Wirkung zwischen dem Multilagenaufbau und den verwendeten Elementmodifikationen und ihr Einfluss auf die tribo-mechanischen Eigenschaften und Haftung erarbeitet. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Synthese der a-C/a-C:X-Schichtstrukturen einen effektiven Ansatz zur Anpassung des Reib- und Verschleißverhaltens darstellt.

Die erzielten Ergebnisse verifizieren erfolgreich die in dieser Dissertation aufgestellte Forschungshypothese, dass eine maßgeschneiderte Substrat/Schichtgestaltung mit elementmodifizierten a-C:X-Dünnschichten nicht nur die Schichthaftung, sondern auch die tribologischen Eigenschaften verbessert. Durch die Synthese der chemisch gradierten Cr_xC_y-Zwischenschicht und einer HiPIMS-Plasmavorbehandlung der Werkzeugstähle wird eine hohe Haftung für die a-C-basierten Schichtsysteme erreicht, während sich der alternierende Multilagenaufbau positiv auf die tribologischen Eigenschaften der elementmodifizierten a-C:X-Schichtsysteme auswirkt. Dabei wurde ein umfassendes und differenziertes Verständnis zur Substrat/Schichtgestaltung in wechselseitiger Beziehung zu den Werkzeugstählen geschaffen.

Die gewonnenen Erkenntnisse zur Substrat/Schichtgestaltung von a-C-basierten Dünnschichten eignen sich als Ausgangsbasis für weiterführende Forschungsvorhaben. Als wegweisender

Ansatz für die Bearbeitung von hochfesten Werkstoffen werden multi-funktionale a-C-basierte Schichtsysteme angesehen, die neben einer Verbesserung des tribo-mechanischen Verhaltens unter hohen mechanischen Belastungen auch die physikochemischen Eigenschaften der Werkzeugoberfläche modifizieren. Im Bereich der Blechmassivumformung wurde in einer ersten Machbarkeitsstudie der elektroplastische Effekt durch Applikation einer dielektrischen a-C:H-Dünnschicht für die lokale Isolierung des Werkzeugs genutzt [WER21]. Dadurch können gezielt sehr hohe Stromdichten im Umformbereich eingeleitet werden und folglich eine Kraftreduzierung beim Umformen des Tiefziehstahls DC04 (Werkstoff-Nr. 1.0338) um 55 % realisiert werden. Durch Elementmodifikation von a-C(:H) mit Seltenen Erden können zudem die physikochemischen Eigenschaften dieser Elemente, wie etwa die Photolumineszenz oder der magnetoresistive Effekt, für die Systemüberwachung der Funktionsfähigkeit von hochbeanspruchten Werkzeugen genutzt werden. In ersten Untersuchungen wurden bereits grundlegende Erkenntnisse zum Einfluss der Hinzugabe von Erbium und Gadolinium auf die strukturellen und mechanischen Eigenschaften von a-C erarbeitet [TIL22e].

Im Werkzeugbau gewinnt darüber hinaus die Additive Fertigung zunehmend an Bedeutung, indem die Gestaltungsmöglichkeiten von komplexen Geometrien neue Synergien und Vorteile für die Fertigungsverfahren schaffen. Ein innovativer Ansatz für weiterführende Forschungsthemen ergibt sich somit aus der Beschichtung von additiv gefertigten Werkzeugstählen mit tribologischen Dünnschichten. Das Potential der Beschichtung von additiv verarbeiteten Metallen mit a-C-Dünnschichten zur Steigerung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften wurde bereits an mittels selektivem Laserschmelzen hergestellten Werkstoffen aus 36NiCrMo16 (Werkstoff-Nr. 1.6773) [TIL20d] und Ti6Al7Nb [TIL22d, HEI23] sowie an mittels Binder Jetting gefertigten Substraten aus X2CrNiMo17-12-2 (Werkstoff-Nr. 1.4404) [TIL21b] und X5CrNiCuNb16-4 (Werkstoff-Nr. 1.4542) [TIL22b] nachgewiesen. Die PVD-Beschichtung von additiv gefertigten Werkzeugstählen stellt hingegen ein bisher kaum erforschtes Forschungsfeld dar. Die in dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse zur Wechselwirkung zwischen der Substratkonstitution und der Schichtgestaltung können hierbei in das Legierungskonzept der Werkzeugstähle und der Druckstrategie des additiven Fertigungsablaufs zur Einstellung der karbidhaltigen Mikrostruktur einfließen, um Substrat/Schichtgestaltungen mit erhöhter Schichthaftung und dynamischer Festigkeit herzustellen.

Weiterhin eröffnet der Einsatz von künstlicher Intelligenz einzigartige Möglichkeiten in der Forschung und Entwicklung im Bereich der PVD-Dünnschichttechnologie. Maschinelles Ler-

nen kann sowohl in der Schichtentwicklung zur Steigerung der Leistungsfähigkeit der Dünnschichten als auch in Fertigungsverfahren zur Erhöhung der Einsatzzeit von beschichteten Werkzeugen eingesetzt werden, indem große Datenmengen (*Big Data*) erfasst und analysiert werden. Sogenannte Greybox-Modellierungen kombinieren hierbei die deterministischen Modelle mit der datengetriebenen künstlichen Intelligenz. Der datengestützte Ansatz eignet sich insbesondere für die Entwicklung von komplexen Schichtsystemen, wie beispielsweise den a-C(:H):Si:O-Dünnschichten, die sich aus überlagerten amorphen a-C(:H)- und Silikatnetzwerken zusammensetzen. In Kombination mit spektroskopischen Analysen zur Datenerfassung der temperaturabhängigen Struktureigenschaften [THO23] unterstützt das Maschinelle Lernen anwendungsgerechte chemische Kompositionen und daraus resultierende Bindungszusammensetzungen für thermisch beständige a-C(:H):Si:O-Dünnschichten zu bestimmen. In der Fertigungstechnologie können Greybox-Modelle das instationäre Systemverhalten von beschichteten Werkzeugen abbilden und Prognosen zum Standzeitende liefern. Des Weiteren können Zusammenhänge zwischen der Schichtschädigung und dem tribologischen Beanspruchungskollektiv identifiziert werden. Dies ermöglicht die Entwicklung von expliziten Strategien zur Substrat/Schichtgestaltung der Werkzeuge mit a-C-basierten Dünnschichten für bestimmte Fertigungsverfahren.

Literaturverzeichnis

- [ABA09] Abad, M. D.; Sánchez-López, J. C.; Cusnir, N.; Sanjines, R.: *WC/a-C nanocomposite thin films: Optical and electrical properties*, Journal of Applied Physics, 105, 2009, 33510.
- [ABA18] Abadias, G.; Chason, E.; Keckes, J.; Sebastiani, M.; Thompson, G. B.; Barthel, E.; Doll, G. L.; Murray, C. E.; Stoessel, C. H.; Martinu, L.: *Review Article: Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 36, 2018, 20801.
- [ABB05] Abbas, G. A.; Papakonstantinou, P.; McLaughlin, J. A.; Weijers-Dall, T. D. M.; Elliman, R. G.; Filik, J.: *Hydrogen softening and optical transparency in Si-incorporated hydrogenated amorphous carbon films*, Journal of Applied Physics, 98, 2005, 103505.
- [AIJ12] Aijaz, A.; Sarakinos, K.; Lundin, D.; Brenning, N.; Helmersson, U.: *A strategy for increased carbon ionization in magnetron sputtering discharges*, Diamond and Related Materials, 23, 2012, S. 1–4.
- [AIJ16] Aijaz, A.; Loring, S.; Lundin, D.; Kubart, T.; Jensen, J.; Sarakinos, K.; Helmersson, U.: *Synthesis of hydrogenated diamondlike carbon thin films using neon–acetylene based high power impulse magnetron sputtering discharges*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 34, 2016, 61504.
- [AIJ17] Aijaz, A.; Kubart, T.: *Ion induced stress relaxation in dense sputter-deposited DLC thin films*, Applied Physics Letters, 111, 2017, 51902.
- [ANG86] Angus, J. C.: *Empirical categorization and naming of “diamond-like” carbon films*, Thin Solid Films, 142, 1986, S. 145–151.
- [ARA77] Arakawa, E. T.; Williams, M. W.; Inagaki, T.: *Optical properties of arc-evaporated carbon films between 0.6 and 3.8 eV*, Journal of Applied Physics, 48, 1977, S. 3176–3177.
- [ARS20] Arshad, M. S.; Kovač, J.; Cruz, S.; Kalin, M.: *Physicochemical and tribological characterizations of WDLC coatings and ionic-liquid lubricant additives: Potential candidates for low friction under boundary-lubrication conditions*, Tribology International, 151, 2020, 106482.
- [AUF05] Aufderheide, B. E.: *Sputtered Thin Film Coatings*. In: Tracton, A. A.: *Coatings Technology Handbook*, CRC Press, 2005, S. 243–254.

- [BAB11] Baba, K.; Hatada, R.; Flege, S.; Ensinger, W.: *Preparation and Properties of Ag-Containing Diamond-Like Carbon Films by Magnetron Plasma Source Ion Implantation*, Advances in Materials Science and Engineering, 2011, 2011, S. 1–5.
- [BAC05] Bach, F.-W.: *Moderne Beschichtungsverfahren*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [BAG13] Bagcivan, N.; Bobzin, K.; Theiß, S.: *(Cr_{1-x}Al_x)N: A comparison of direct current, middle frequency pulsed and high power pulsed magnetron sputtering for injection molding components*, Thin Solid Films, 528, 2013, S. 180–186.
- [BAK15] Bakoglidis, K. D.; Schmidt, S.; Garbrecht, M.; Ivanov, I. G.; Jensen, J.; Greczynski, G.; Hultman, L.: *Low-temperature growth of low friction wear-resistant amorphous carbon nitride thin films by mid-frequency, high power impulse, and direct current magnetron sputtering*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 33, 2015, 05E112.
- [BAK16] Bakoglidis, K. D.; Schmidt, S.; Greczynski, G.; Hultman, L.: *Improved adhesion of carbon nitride coatings on steel substrates using metal HiPIMS pretreatments*, Surface and Coatings Technology, 302, 2016, S. 454–462.
- [BAN03a] Ban, M.; Hasegawa, T.; Fujii, S.; Fujioka, J.: *Stress and structural properties of diamond-like carbon films deposited by electron beam excited plasma CVD*, Diamond and Related Materials, 12, 2003, S. 47–56.
- [BAN03b] Ban, M.; Hasegawa, T.: *Internal stress reduction by incorporation of silicon in diamond-like carbon films*, Surface and Coatings Technology, 162, 2003, S. 1–5.
- [BAP18] Baptista, A.; Silva, F.; Porteiro, J.; Míguez, J.; Pinto, G.: *Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands*, Coatings, 8, 2018, 402.
- [BAR10] Bartz, W. J.: *Einführung in die Tribologie und Schmierungstechnik*, Expert-Verlag, Renningen, 2010.
- [BAR12] Barlow, L. D.; Du Toit, M.: *Effect of Austenitizing Heat Treatment on the Microstructure and Hardness of Martensitic Stainless Steel AISI 420*, Journal of Materials Engineering and Performance, 21, 2012, S. 1327–1336.
- [BAR17] Barros Bouchet, M. I. de; Martin, J. M.; Avila, J.; Kano, M.; Yoshida, K.; Tsuruda, T.; Bai, S.; Higuchi, Y.; Ozawa, N.; Kubo, M.; Asensio, M. C.: *Diamond-like carbon coating under oleic acid lubrication: Evidence for graphene oxide formation in superlow friction*, Scientific reports, 7, 2017, 46394.
- [BAU03] Bauer, C.: *Superharte unterschiedlich gradierte PVD-Kohlenstoffschichten mit und ohne Zusätze von Titan und Silizium*, Dissertation, Karlsruhe, 2003.

- [BAU17] Bauch, J.; Rosenkranz, R.: *Physikalische Werkstoffdiagnostik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [BEC06] Bec, S.; Tonck, A.; Fontaine, J.: *Nanoindentation and nanofriction on DLC films*, Philosophical Magazine, 86, 2006, S. 5465–5476.
- [BEC85] Becker, H.-J.; Brandis, H.; Gumpel, P.; Haberling, E.: *Stand und Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der Werkzeugstähle*, Thyssen Edelstahl Technische Berichte, 1985, 2, S. 83–98.
- [BER08a] Berns, H.; Theisen, W.: *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [BER08b] Berns, H.: *Grundlagen der Eisenwerkstoffe*. In: Berns, H.; Theisen, W.: *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2008, S. 3–124.
- [BER96] Berns, H.; Ehrhardt, R.: *Carbon or nitrogen alloyed quenched and tempered stainless steels - a comparative study*, Steel Research, 67, 1996, S. 343–349.
- [BEW04] Bewilogua, K.; Wittorf, R.; Thomsen, H.; Weber, M.: *DLC based coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, 447-448, 2004, S. 142–147.
- [BEW11] Bewilogua, K.; Bialuch, I.; Ruske, H.; Weigel, K.: *Preparation of a-C:H/a-C:H:Si:O and a-C:H/a-C:H:Si multilayer coatings by PACVD*, Surface and Coatings Technology, 206, 2011, S. 623–629.
- [BEW14] Bewilogua, K.; Hofmann, D.: *History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications*, Surface and Coatings Technology, 242, 2014, S. 214–225.
- [BIN16] Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; Schmidt, P.; Willner, H.; Rayner-Canham, G.: *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Springer Spektrum, Berlin, 2016.
- [BIS23] Biswas, W. K.; John, M.: *Engineering for sustainable development, Theory and practice*, Wiley, Hoboken, 2023.
- [BLE18] Bleck, W.; Ratte, E.: *Stähle für den Werkzeugbau, Unverzichtbare Werkstoffe für agrarische und industrielle Gesellschaften*. In: Bleck, W.; Moeller, E.: *Handbuch Stahl, Auswahl, Verarbeitung, Anwendung*, Hanser, München, 2018, S. 777–796.
- [BOB11] Bobzin, K.; Bagcivan, N.; Theiss, S.; Yilmaz, K.: *Hydrogen content variation for enhancing the lubricated tribological performance of DLC coatings with ester*, Surface and Coatings Technology, 205, 2011, 89-93.
- [BOB12] Bobzin, K.; Bagcivan, N.; Theiß, S.; Weiß, R.; Depner, U.; Troßmann, T.; Ellermeier, J.; Oechsner, M.: *Influence of the layer architecture of DLC coatings on their*

- wear and corrosion resistance*, International Journal of Materials Research, 103, 2012, S. 774–782.
- [BOB13] Bobzin, K.: *Oberflächentechnik für den Maschinenbau*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [BOB16] Bobzin, K.; Brögelmann, T.; Kalscheuer, C.; Engels, M.: *Synthesis of a-C coatings by HPPMS using Ar, Ne and He as process gases*, Surface and Coatings Technology, 308, 2016, S. 80–89.
- [BOB20] Bobzin, K.; Brögelmann, T.; Kalscheuer, C.; Thiex, M.: *Formation mechanisms of zinc, molybdenum, sulfur and phosphorus containing reaction layers on a diamond-like carbon (DLC) coating*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 51, 2020, S. 1009–1030.
- [BOC15] Bociaga, D.; Komorowski, P.; Batory, D.; Szymanski, W.; Olejnik, A.; Jastrzebski, K.; Jakubowski, W.: *Silver-doped nanocomposite carbon coatings (Ag-DLC) for biomedical applications – Physicochemical and biological evaluation*, Applied Surface Science, 355, 2015, S. 388–397.
- [BOH05] Bohlmark, J.; Alami, J.; Christou, C.; Ehiasarian, A. P.; Helmersson, U.: *Ionization of sputtered metals in high power pulsed magnetron sputtering*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 23, 2005, S. 18–22.
- [BRA01a] Bradley, J.; Bäcker, H.; Kelly, P.; Arnell, R.: *Time-resolved Langmuir probe measurements at the substrate position in a pulsed mid-frequency DC magnetron plasma*, Surface and Coatings Technology, 135, 2001, S. 221–228.
- [BRA01b] Bradley, J. W.; Thompson, S.; Gonzalvo, Y. A.: *Measurement of the plasma potential in a magnetron discharge and the prediction of the electron drift speeds*, Plasma Sources Science and Technology, 10, 2001, S. 490–501.
- [BRA13] Bragg, W. H.; Bragg, W. L.: *The reflection of X-rays by crystals*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 88, 1913, S. 428–438.
- [BRA80] Brandis, H.; Haberling, E.; Weigard, H. H.: *Aspects of Carbides in High Speed Steels*. In: Wells, M.; Lherbie, L. W.: *Processing and Properties of High Speed Tool Steels*, The Metallurgical Society of AIME, New York, 1980, S. 1–18.
- [BRE24] Brentano, J.: *Focussing method of crystal powder analysis by X-rays*, Proceedings of the Physical Society of London, 37, 1924, S. 184–193.

- [BRO12] Broitman, E.; Hultman, L.: *Adhesion improvement of carbon-based coatings through a high ionization deposition technique*, Journal of Physics: Conference Series, 370, 2012, 12009.
- [BRÖ17] Brögelmann, T.: *Reibungsreduzierung durch gradierte diamantähnliche Kohlenstoffschichten a-C:H:Zr und a-C:H:Ti in EHD-Kontakten des Automobylantriebsstrangs*, Dissertation, Aachen, 2017.
- [BRO78] Broszeit, E.; Gabriel, H. M.: *Beschichten nach den PVD-Verfahren*, Zeitschrift für Werkstofftechnik, 1978, S. 289–297.
- [BRO91] Brookes, C. A.; Brookes, E. J.: *Diamond in perspective: a review of mechanical properties of natural diamond*, Diamond and Related Materials, 1, 1991, S. 13–17.
- [BUC19] Buchinger, J.; Koutná, N.; Chen, Z.; Zhang, Z.; Mayrhofer, P. H.; Holec, D.; Bartosik, M.: *Toughness enhancement in TiN/WN superlattice thin films*, Acta Materialia, 172, 2019, S. 18–29.
- [BÜC59] Bückle, H.: *Progress in Micro-Indentation Hardness Testing*, Metallurgical Reviews, 4, 1959, S. 49–100.
- [BUL97] Bull, S. J.: *Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test*, Tribology International, 30, 1997, S. 491–498.
- [CAL02] Caliskanoglu, D.: *Einfluss der Legierungslage auf das Anwendungspotential temperaturwechselbeanspruchter Warmarbeitsstähle*, Dissertation, Leoben, 2002.
- [CAR06] Carey, J. D.; Silva, S. R. P.: *Effects of Nanoscale Clustering in Amorphous Carbon*. In: Messina, G.; Santangelo, S.: *Carbon, The Future Material for Advanced Technology Applications*, Springer-Verlag GmbH, Berlin Heidelberg, 2006, S. 137–152.
- [CAR16] Cardoso, M.; Sangalli, J.; Koga-Ito, C. Y.; Ferreira, L. L.; da Silva Sobrinho, A. S.; Nogueira, L.: *Abutment Coating With Diamond-Like Carbon Films to Reduce Implant-Abutment Bacterial Leakage*, Journal of periodontology, 87, 2016, S. 168–174.
- [CAS08] Casari, C. S.; Li Bassi, A.; Baserga, A.; Ravagnan, L.; Piseri, P.; Lenardi, C.; Tomasini, M.; Milani, A.; Fazzi, D.; Bottani, C. E.; Milani, P.: *Low-frequency modes in the Raman spectrum of sp–sp² nanostructured carbon*, Physical Review B, 77, 2008, 195444.
- [CEM15a] Cemin, F.; Bim, L. T.; Menezes, C. M.; Da Maia Costa, M.; Baumvol, I.; Alvarez, F.; Figueroa, C. A.: *The influence of different silicon adhesion interlayers on the tribological behavior of DLC thin films deposited on steel by EC-PECVD*, Surface and Coatings Technology, 283, 2015, S. 115–121.

- [CEM15b] Cemin, F.; Bim, L. T.; Leidens, L. M.; Morales, M.; Baumvol, I. J. R.; Alvarez, F.; Figueroa, C. A.: *Identification of the Chemical Bonding Prompting Adhesion of a-C:H Thin Films on Ferrous Alloy Intermediated by a SiC_x:H Buffer Layer*, ACS applied materials & interfaces, 7, 2015, S. 15909–15917.
- [CHE05] Chen, C.-C.; Hong, F. C.-N.: *Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel*, Applied Surface Science, 243, 2005, S. 296–303.
- [CHE11] Chen, X.; Peng, Z.; Fu, Z.; Wu, S.; Yue, W.; Wang, C.: *Microstructural, mechanical and tribological properties of tungsten-gradually doped diamond-like carbon films with functionally graded interlayers*, Surface and Coatings Technology, 205, 2011, S. 3631–3638.
- [CHE17] Chen, X.; Zhang, C.; Kato, T.; Yang, X.; Wu, S.; Wang, R.; Nosaka, M.; Luo, J.: *Evolution of tribo-induced interfacial nanostructures governing superlubricity in a-C:H and a-C:H:Si films*, Nature Communications, 8, 2017, 129.
- [CHO07] Choi, H. W.; Choi, J.-H.; Lee, K.-R.; Ahn, J.-P.; Oh, K. H.: *Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system*, Thin Solid Films, 516, 2007, S. 248–251.
- [CHO08] Chouquet, C.; Ducros, C.; Barrat, S.; Billard, A.; Sanchette, F.: *Mechanical properties of a-C:H/Si-containing a-C:H multilayered coatings grown by LF-PECVD*, Surface and Coatings Technology, 203, 2008, S. 745–749.
- [CHR00] Christou, C.; Barber, Z. H.: *Ionization of sputtered material in a planar magnetron discharge*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 18, 2000, S. 2897–2907.
- [CHU06] Chudoba, T.: *Measurement of Hardness and Young's Modulus by Nanoindentation*. In: Cavaleiro, A.; Hosson, J. T. M. de: *Nanostructured coatings*, Springer, New York, NY, 2006, S. 216–260.
- [CHU95] Chu, X.; Barnett, S. A.: *Model of superlattice yield stress and hardness enhancements*, Thin Solid Films, 77, 1995, S. 4403–4411.
- [CON17] Constantinou, M.; Pervolaraki, M.; Nikolaou, P.; Prouskas, C.; Patsalas, P.; Kelires, P.; Giapintzakis, J.; Constantinides, G.: *Microstructure and nanomechanical properties of pulsed excimer laser deposited DLC:Ag films: Enhanced nanotribological response*, Surface and Coatings Technology, 309, 2017, S. 320–330.
- [COO04] Cooke, K. E.; Hamsphire, J.; Southall, W.; Teer, D. G.: *The industrial application of pulsed DC bias power supplies in closed field unbalanced magnetron sputter ion plating*, Surface and Coatings Technology, 177-178, 2004, S. 789–794.

- [COR05] Corbella, C.; Oncins, G.; Gómez, M. A.; Polo, M. C.; Pascual, E.; García-Céspedes, J.; Andújar, J. L.; Bertran, E.: *Structure of diamond-like carbon films containing transition metals deposited by reactive magnetron sputtering*, *Diamond and Related Materials*, 14, 2005, S. 1103–1107.
- [COR07] Corbella, C.; Bertran, E.; Polo, M. C.; Pascual, E.; Andújar, J. L.: *Structural effects of nanocomposite films of amorphous carbon and metal deposited by pulsed-DC reactive magnetron sputtering*, *Diamond and Related Materials*, 16, 2007, S. 1828–1834.
- [CUI14] Cui, L.; Lu, Z.; Wang, L.: *Probing the low-friction mechanism of diamond-like carbon by varying of sliding velocity and vacuum pressure*, *Carbon*, 66, 2014, S. 259–266.
- [CZI15] Czichos, H.; Santher, E.: *Tribologische Beanspruchung*. In: Czichos, H.; Habig, K.-H.: *Tribologie-Handbuch, Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015, S. 29–92.
- [CZY03] Czyżniewski, A.: *Deposition and some properties of nanocrystalline WC and nanocomposite WC/a-C:H coatings*, *Thin Solid Films*, 433, 2003, S. 180–185.
- [CZY04] Czyżniewski, A.; Precht, W.: *Deposition and some properties of nanocrystalline, nanocomposite and amorphous carbon-based coatings for tribological applications*, *Journal of Materials Processing Technology*, 157-158, 2004, S. 274–283.
- [DAI12] Dai, W.; Ke, P.; Moon, M.-W.; Lee, K.-R.; Wang, A.: *Investigation of the microstructure, mechanical properties and tribological behaviors of Ti-containing diamond-like carbon films fabricated by a hybrid ion beam method*, *Thin Solid Films*, 520, 2012, S. 6057–6063.
- [DAN19] Daněk, M.: *Design of wear resistant coatings for high temperature industrial applications*, Dissertation, Prag, 2019.
- [DEC16] Decho, H.; Mehner, A.; Zoch, H.-W.; Stock, H.-R.: *Optimization of chromium nitride (CrN_x) interlayers for hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) film systems with respect to the corrosion protection properties by high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS)*, *Surface and Coatings Technology*, 293, 2016, S. 35–41.
- [DEK03] DeKoven, B. M.; Ward, P. R.; Weiss, R. E.; Christie, D. J.; Scholl, R. A.; Sproul, W. D.; Tomasel, F.; Anders, A.: *Carbon Thin Film Deposition Using High Power Pulsed Magnetron Sputtering*, 46th Annual Technical Conference Proceedings, 2003, S. 158–165.

- [DEP10] Depla, D.; Mahieu, S.; Greene, J.: *Sputter Deposition Processes*. In: Martin, P. M.: *Handbook of deposition technologies for films and coatings, Science, applications and technology*, William Andrew; Elsevier Science, Norwich, N.Y., Oxford, 2010, S. 253–296.
- [DIN10] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN ISO 4287:2010-07, Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2010.
- [DIN15a] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN ISO 14577-1:2015-11, Metallische Werkstoffe - Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter - Teil 1: Prüfverfahren*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2015.
- [DIN15b] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN ISO 6508-2:2015-06, Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Rockwell - Teil 2: Überprüfung und Kalibrierung der Prüfmaschinen und Eindringkörper*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2015.
- [DIN15c] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN ISO 683-17:2015-02, Für eine Wärmebehandlung bestimmte Stähle, legierte Stähle und Automatenstähle - Teil 17: Wälzlagerstähle*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2015.
- [DIN16] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN ISO 20502:2016-11, Hochleistungskeramik - Bestimmung der Haftung von keramischen Schichten mit dem Ritztest*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2016.
- [DIN17] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN ISO 14577-4:2017-04, Metallische Werkstoffe - Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter - Teil 4: Prüfverfahren für metallische und nichtmetallische Schichten*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2017.
- [DIN18a] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN ISO 4957:2018-11, Werkzeugstähle*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2018.
- [DIN18b] Deutsches Institut für Normung: *DIN 4856:2018-02, Kohlenstoffschichten und andere Hartstoffschichten - Rockwell-Eindringprüfung zur Bewertung der Haftung*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2018.
- [DIN22] Deutsches Institut für Normung: *DIN ISO 14707:2022-08, Chemische Oberflächenanalyse - Optische Glimmentladungs-Emissionsspektrometrie (GD-OES) - Einführung in die Anwendung*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2022.

- [DIN98] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN ISO 4288:1998-04, Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1998.
- [DOE10] Doege, E.; Behrens, B.-A.: *Handbuch Umformtechnik, Grundlagen, Technologien, Maschinen*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [DOM19] Domínguez-Meister, S.; Rojas, T. C.; Frías, J. E.; Sánchez-López, J. C.: *Silver effect on the tribological and antibacterial properties of a-C:Ag coatings*, Tribology International, 140, 2019, 105837.
- [DON97] Donnet, C.; Grill, A.: *Friction control of diamond-like carbon coatings*, Surface and Coatings Technology, 94-95, 1997, S. 456–462.
- [DÖR04] Dörrenberg Edelstahl GmbH: *Werkstoffdatenblatt X210Cr12 (1.2080)*. http://www.doerrenberg.com.sg/fileadmin/template/doerrenberg/stahl/1.2080_deu.pdf, 11.05.2022.
- [DÖR16] Dörrenberg Edelstahl GmbH: *Werkstoffdatenblatt HS6-5-2C (1.3343)*. https://www.doerrenberg.de/wp-content/uploads/2020/02/1.3343_de_01.pdf, 12.05.2022.
- [DÖR17a] Dörrenberg Edelstahl GmbH: *Werkstoffdatenblatt X40Cr14 (1.2083)*. https://www.doerrenberg.de/wp-content/uploads/2020/02/1.2083_de_01.pdf, 11.05.2022.
- [DÖR17b] Dörrenberg Edelstahl GmbH: *Werkstoffdatenblatt X153CrMoV12 (1.2379)*. https://www.doerrenberg.de/wp-content/uploads/2020/02/1.2379_de_01.pdf, 11.05.2022.
- [DRÁ16] Drábik, M.; Ballo, V.; Truchlý, M.; Frkáň, J.; Roch, T.; Kvetková, L.; Satrapinskyy, L.; Kúš, P.: *Influence of plasma pretreatment on the performance of industrial tungsten carbide coatings deposited at low temperature on 100Cr6 bearing steel substrates*, Surface and Coatings Technology, 293, 2016, S. 2–9.
- [DRÁ18] Drábik, M.; Truchlý, M.; Ballo, V.; Roch, T.; Kvetková, L.; Kúš, P.: *Influence of substrate material and its plasma pretreatment on adhesion and properties of WC/a-C:H nanocomposite coatings deposited at low temperature*, Surface and Coatings Technology, 333, 2018, S. 138–147.
- [ECK07] Eckstein: *Sputtering Yields*. In: Behrisch, R.; Eckstein, W.: *Sputtering by Particle Bombardment*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007, S. 33–187.

- [EHI07] Ehiasarian, A. P.; Wen, J. G.; Petrov, I.: *Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion*, Journal of Applied Physics, 101, 2007, 54301.
- [EIG96] Eigenmann, B.; Macherauch, E.: *Röntgenographische Untersuchung von Spannungszuständen in Werkstoffen Teil III*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 27, 1996, S. 426–437.
- [ELI21] Eliasson, H.; Rudolph, M.; Brenning, N.; Hajihoseini, H.; Zanáška, M.; Adriaans, M. J.; Raadu, M. A.; Minea, T. M.; Gudmundsson, J. T.; Lundin, D.: *Modeling of high power impulse magnetron sputtering discharges with graphite target*, Plasma Sources Science and Technology, 30, 2021, 115017.
- [ERD04] Erdemir, A.: *Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films*, Tribology International, 37, 2004, S. 1005–1012.
- [ERD06] Erdemir, A.; Donnet, C.: *Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects*, Surface and Coatings Technology, 39, 2006, 311-327.
- [ERD15] Erdemir, A.; Holmberg, K.: *Energy Consumption Due to Friction in Motored Vehicles and Low-Friction Coatings to Reduce It*. In: Cha, S. C.; Erdemir, A.: *Coating Technology for Vehicle Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2015, S. 1–23.
- [ERD94] Erdemir, A.; Nichols, F. A.; Pan, X. Z.; Wei, R.; Wilbur, P.: *Friction and wear performance of ion-beam-deposited diamond-like carbon films on steel substrates*, Diamond and Related Materials, 3, 1994, S. 119–125.
- [ERD96] Erdemir, A.; Bindal, C.; Fenske, G. R.; Zuiker, C.; Wilbur, P.: *Characterization of transfer layers forming on surfaces sliding against diamond-like carbon*, Surface and Coatings Technology, 86-87, 1996, S. 692–697.
- [ESC09] Esconjauregui, S.; Whelan, C. M.; Maex, K.: *The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies*, Carbon, 47, 2009, S. 659–669.
- [EST04] Esteve, J.; Romero, J.; Gómez, M.; Lousa, A.: *Cathodic chromium carbide coatings for molding die applications*, Surface and Coatings Technology, 188-189, 2004, S. 506–510.
- [EVA16] Evaristo, M.; Azevedo, R.; Palacio, C.; Cavaleiro, A.: *Influence of the silicon and oxygen content on the properties of non-hydrogenated amorphous carbon coatings*, Diamond and Related Materials, 70, 2016, S. 201–210.

- [EVA20] Evaristo, M.; Fernandes, F.; Cavaleiro, A.: *Room and High Temperature Tribological Behaviour of W-DLC Coatings Produced by DCMS and Hybrid DCMS-HiP-IMS Configuration*, *Coatings*, 10, 2020, 319.
- [FAB01] Faber, J.; Höttsch, G.; Metzner, C.: *Sputter etching of steel substrates using DC and MF pulsed magnetron discharges*, *Vacuum*, 64, 2001, S. 55–63.
- [FAL93] Fallon; Veerasamy; Davis; Robertson; Amaratunga; Milne; Koskinen: *Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy*, *Physical review. B, Condensed matter*, 48, 1993, S. 4777–4782.
- [FEN01] Feng, B.; Cao, D. M.; Meng, W. J.; Xu, J.; Tittsworth, R. C.; Rehn, L. E.; Baldo, P. M.; Doll, G. L.: *Characterization of microstructure and mechanical behavior of sputter deposited Ti-containing amorphous carbon coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 148, 2001, S. 153–162.
- [FER00] Ferrari, A. C.; Robertson, J.: *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, *Physical review. B, Condensed matter*, 61, 2000, S. 14095–14107.
- [FER01] Ferrari, A. C.; Robertson, J.: *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*, *Physical review. B, Condensed matter*, 64, 2001, 75414.
- [FER08] Ferrari, A. C.: *Non-destructive Characterisation of Carbon Films*. In: Donnet, C.; Erdemir, A.: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, Springer US, Boston, MA, 2008, S. 25–82.
- [FER99] Ferrari, A. C.; Robertson, J.; Beghi, M. G.; Bottani, C. E.; Ferulano, R.; Pastorelli, R.: *Elastic constants of tetrahedral amorphous carbon films by surface Brillouin scattering*, *Applied Physics Letters*, 75, 1999, S. 1893–1895.
- [FIS05] Fisher, L. W.: *Selection of Engineering Materials and Adhesives*. Mechanical Engineering, CRC Press, Baton Rouge, 2005.
- [FIS66] Fischer, D. W.; Baun, W. L.: *The Effect of Chemical Combination on Some Soft X-ray K and L Emission Spectra*. In: Mallett, G. R.; Fay, M. J.; Mueller, W. M.: *Advances in X-Ray Analysis, Volume 9 Proceedings of the Fourteenth Annual Conference on Applications of X-Ray Analysis*, Springer US, Boston, MA, 1966, S. 329–343.
- [FON08] Fontaine, J.; Donnet, C.; Erdemir, A.: *Fundamentals of the Tribology of DLC Coatings*. In: Donnet, C.; Erdemir, A.: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, Springer US, Boston, MA, 2008, S. 139–154.

- [FU13] Fu, Z. Q.; Wang, C. B.; Yue, W.; Peng, Z. J.; Lin, S. S.; Dai, M. J.: *Influence of Vacuum Cathodic Arc Etching on Structure and Properties of W-Doped DLC Films*, Advanced Materials Research, 787, 2013, S. 296–300.
- [FUß08] Fuß, H. G.; Frank, M.: *Industrial Production of DLC Coatings*. In: Donnet, C.; Erdemir, A.: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, Springer US, Boston, MA, 2008, S. 457–468.
- [GAR09] Garcia-Zarco, O.; Rodil, S. E.; Camacho-López, M. A.: *Deposition of amorphous carbon–silver composites*, Thin Solid Films, 518, 2009, S. 1493–1497.
- [GAR94] Gardos, M. N.: *Tribology and Wear Behavior of Diamond*. In: Spear, K. E.; Dismukes, J. P.: *Synthetic diamond, Emerging CVD science and technology*, Wiley, New York, 1994, S. 419–506.
- [GAS05] Gassner, G.; Mayrhofer, P. H.; Mitterer, C.; Kiefer, J.: *Structure–property relations in Cr–C/a-C:H coatings deposited by reactive magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology, 200, 2005, S. 1147–1150.
- [GAY12] Gayathri, S.; Kumar, N.; Krishnan, R.; Ravindran, T. R.; Dash, S.; Tyagi, A. K.; Raj, B.; Sridharan, M.: *Tribological properties of pulsed laser deposited DLC/TM (TM=Cr, Ag, Ti and Ni) multilayers*, Tribology International, 53, 2012, S. 87–97.
- [GAY15] Gayathri, S.; Kumar, N.; Krishnan, R.; Ravindran, T. R.; Dash, S.; Tyagi, A. K.; Sridharan, M.: *Influence of Cr content on the micro-structural and tribological properties of PLD grown nanocomposite DLC-Cr thin films*, Materials Chemistry and Physics, 167, 2015, S. 194–200.
- [GFT02] Gesellschaft für Tribologie: *Arbeitsblatt 7 - Tribologie: Definitionen, Begriffe, Prüfung*, 2002.
- [GIL09] Gilman, J. J.: *Chemistry and physics of mechanical hardness*. Wiley series on processing of engineering materials, Wiley, Hoboken, NJ, 2009.
- [GIO98] Gioti, M.; Logothetidis, S.: *The effect of substrate bias in amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and monitored by in-situ spectroscopic ellipsometry*, Diamond and Related Materials, 7, 1998, S. 444–448.
- [GON92] Gongqi, S.; Peidao, D.; Shouze, Z.: *Effect of vanadium on cast carbide in high speed steels*, Materials Science and Technology, 8, 1992, S. 449–454.
- [GOR16] Gorzelanny, C.; Kmeth, R.; Obermeier, A.; Bauer, A. T.; Halter, N.; Kümpel, K.; Schneider, M. F.; Wixforth, A.; Gollwitzer, H.; Burgkart, R.; Stritzker, B.; Schneider, S. W.: *Silver nanoparticle-enriched diamond-like carbon implant modification*

- as a mammalian cell compatible surface with antimicrobial properties*, Scientific reports, 6, 2016, 22849.
- [GRE19] Greczynski, G.; Petrov, I.; Greene, J. E.; Hultman, L.: *Paradigm shift in thin-film growth by magnetron sputtering: From gas-ion to metal-ion irradiation of the growing film*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 37, 2019, 60801.
- [GRI93] Grill, A.; Patel, V.: *Stresses in diamond-like carbon films*, Diamond and Related Materials, 2, 1993, S. 1519–1524.
- [GRO12] Groche, P.; Filzek, J.: *Grundlagen der Umformtechnik, Tribologie*. In: Hoffmann, H.; Neugebauer, R.; Spur, G.: *Handbuch Umformen*, Hanser, München, 2012, S. 77–91.
- [GRO15] Groche, P.: *Tribologie von Werkzeugen*. In: Czichos, H.; Habig, K.-H.: *Tribologie-Handbuch*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2015, S. 583–604.
- [GSC64] Gschneidner, K. A.: *Physical Properties and Interrelationships of Metallic and Semimetallic Elements*, 16, 1964, S. 275–426.
- [GSE20] Gsellmann, M.; Klünsner, T.; Mitterer, C.; Marsoner, S.; Skordaris, G.; Bouzakis, K.; Leitner, H.; Ressel, G.: *Near-interface cracking in a TiN coated high speed steel due to combined shear and compression under cyclic impact loading*, Surface and Coatings Technology, 394, 2020, 125854.
- [GUD02] Gudmundsson, J. T.; Alami, J.; Helmersson, U.: *Spatial and temporal behavior of the plasma parameters in a pulsed magnetron discharge*, Surface and Coatings Technology, 161, 2002, S. 249–256.
- [GUD20a] Gudmundsson, J. T.: *Physics and technology of magnetron sputtering discharges*, Plasma Sources Science and Technology, 29, 2020, 113001.
- [GUD20b] Gudmundsson, J. T.; Lundin, D.: *Introduction to magnetron sputtering*. In: Lundin, D.; Minea, T.; Gudmundsson, J. T.: *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, Elsevier, 2020, S. 1–48.
- [HÄD06] Hädener, A.; Kaufmann, H.: *Grundlagen der organischen Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, 2006.
- [HAH16] Hahn, R.; Bartosik, M.; Soler, R.; Kirchlechner, C.; Dehm, G.; Mayrhofer, P. H.: *Superlattice effect for enhanced fracture toughness of hard coatings*, Scripta Materialia, 124, 2016, S. 67–70.
- [HAH20] Hahn, R.; Koutná, N.; Wójcik, T.; Davydok, A.; Kolozsvári, S.; Krywka, C.; Holec, D.; Bartosik, M.; Mayrhofer, P. H.: *Mechanistic study of superlattice-enabled high*

- toughness and hardness in MoN/TaN coatings*, Communications Materials, 1, 2020, 1032.
- [HAL67] Hall, J. J.: *Electronic Effects in the Elastic Constants of n -Type Silicon*, Physical Review, 161, 1967, S. 756–761.
- [HAR15] Harrasser, N.; Jüssen, S.; Banke, I. J.; Kmeth, R.; Eisenhart-Rothe, R. von; Stritzker, B.; Gollwitzer, H.; Burgkart, R.: *Antibacterial efficacy of titanium-containing alloy with silver-nanoparticles enriched diamond-like carbon coatings*, AMB Express, 5, 2015, 77.
- [HAS17] HASCO Hasenclever GmbH + Co KG: *Werkstoffdatenblatt X37CrMoV5-1 (1.2343)*. https://media.hasco.com/marketing/Produkt/WDB/DE/1.2343_WDB_DE.pdf, 11.05.2022.
- [HAU04] Hauert, R.: *An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications*, Tribology International, 37, 2004, S. 991–1003.
- [HEI23] Hein, M.; Lopes Dias, N. F.; Kokalj, D.; Stangier, D.; Hoyer, K.-P.; Tillmann, W.; Schaper, M.: *On the influence of physical vapor deposited thin coatings on the low-cycle fatigue behavior of additively processed Ti-6Al-7Nb alloy*, International Journal of Fatigue, 166, 2023, 107235.
- [HEL06] Helmersson, U.; Lattemann, M.; Bohlmark, J.; Ehiasarian, A. P.; Gudmundsson, J. T.: *Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications*, Thin Solid Films, 513, 2006, S. 1–24.
- [HEL19] Hellgren, N.; Thörnberg, J.; Zhirkov, I.; Sortica, M. A.; Petrov, I.; Greene, J. E.; Hultman, L.; Rosen, J.: *High-power impulse magnetron sputter deposition of TiBx thin films: Effects of pressure and growth temperature*, Vacuum, 169, 2019, 108884.
- [HET14] Hetzner, H.: *Systematische Entwicklung amorpher Kohlenstoffschichten unter Berücksichtigung der Anforderungen der Blechmassivumformung*, Dissertation, Erlangen, 2014.
- [HIL18] Hilbert, J.; Mangolini, F.; McClimon, J. B.; Lukes, J. R.; Carpick, R. W.: *Si doping enhances the thermal stability of diamond-like carbon through reductions in carbon-carbon bond length disorder*, Carbon, 131, 2018, S. 72–78.
- [HIR12] Hirsch, A.: *Werkzeugmaschinen, Grundlagen, Auslegung, Ausführungsbeispiele*. Studium, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2012.

- [HOF12] Hoffmann, F.: *Beitrag zur Charakterisierung des tribologischen Verhaltens von diamantähnlichen Kohlenstoffschichten für die Holzbearbeitung*, Dissertation, Dortmund, 2012.
- [HOF13] Hofmann, D.; Kunkel, S.; Bewilogua, K.; Wittorf, R.: *From DLC to Si-DLC based layer systems with optimized properties for tribological applications*, Surface and Coatings Technology, 215, 2013, S. 357–363.
- [HOF96] Hofmann, D.; Kunkel, S.; Schüssler, H.; Teschner, G.; Gruen, R.: *Etching and sputter-ion plating using pulsed d.c.*, Surface and Coatings Technology, 81, 1996, S. 146–150.
- [HOL00] Holmberg, K.; Matthews, A.: *Tribological Properties of Metallic and Ceramic Coatings*. In: Bhushan, B.: *Modern Tribology Handbook*, CRC Press, 2000, S. 827–870.
- [HOL09] Holmberg, K.; Matthews, A.: *Coatings Tribology, Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Tribology and interface engineering series, 56, Elsevier professional, 2009.
- [HOL95] Holleck, H.; Schier, V.: *Multilayer PVD coatings for wear protection*, Surface and Coatings Technology, 76-77, 1995, S. 328–336.
- [HOP00] Hopwood, J. A.: *Plasma Physics*. In: Hopwood, J. A.: *Ionized Physical Vapor Deposition*, Elsevier, 2000, S. 181–207.
- [HOV00] Hovsepian, P.; Lewis, D. B.; Münz, W.-D.: *Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings*, Surface and Coatings Technology, 133-134, 2000, S. 166–175.
- [HUA00] Huang, Q.; Yoon, S.; Rusli; Yang, H.; Ahn, J.; Zhang, Q.: *Molybdenum-containing carbon films deposited using the screen grid technique in an electron cyclotron resonance chemical vapor deposition system*, Diamond and Related Materials, 9, 2000, S. 534–538.
- [HUA18] Huang, L.; Yuan, J.; Li, C.; Hong, D.: *Microstructure, tribological and cutting performance of Ti-DLC/ α -C:H multilayer film on cemented carbide*, Surface and Coatings Technology, 353, 2018, S. 163–170.
- [HÜB00] Hübinger, F.: *Elektronische Struktur im Volumen und an der Oberfläche von Lanthanidmaterialen*, Dissertation, Berlin, 2000.
- [HUB20] Hubička, Z.; Gudmundsson, J. T.; Larsson, P.; Lundin, D.: *Hardware and power management for high power impulse magnetron sputtering*. In: Lundin, D.; Minea,

- T.; Gudmundsson, J. T.: *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, Elsevier, 2020, S. 49–80.
- [HUS20] Husak, Y.; Holubnycha, V.; Korniienko, V.; Myronov, P.; Savchenko, A.; Yusupova, A.; Ivchenko, V. D.: *Morphological Changes in Gram-Negative Microorganisms Treated with Silver and Copper Nanoparticles*. In: Pogrebniak, A. D.; Pogorielov, M.; Viter, R.: *Nanomaterials in Biomedical Application and Biosensors (NAP-2019)*, Springer Singapore, Singapore, 2020, S. 51–57.
- [IIJ18] Iijima, Y.; Harigai, T.; Isono, R.; Degai, S.; Tanimoto, T.; Suda, Y.; Takikawa, H.; Yasui, H.; Kaneko, S.; Kunitsugu, S.; Kamiya, M.; Taki, M.: *Preparation of multi-layer film consisting of hydrogen-free DLC and nitrogen-containing DLC for conductive hard coating*, AIP Conference Proceedings, 2018, 20024.
- [INO79] Inoue, A.; Arakawa, S.; Masumoto, T.: *Effect of Alloying Elements on Defect Structure and Hardness of $M_{23}C_6$ Type Carbides*, Transactions of the Japan Institute of Metals, 20, 1979, S. 585–592.
- [ISF11] Isfahany, A. N.; Saghafian, H.; Borhani, G.: *The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI 420 martensitic stainless steel*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 2011, S. 3931–3936.
- [ISH18] Ishii, S.; Terauchi, M.; Sato, Y.; Tamura, N.; Aono, M.; Abe, H.: *Soft X-ray emission spectroscopy study of characteristic bonding states and its distribution of amorphous carbon-nitride ($a\text{-CN}_x$) films*, Microscopy, 2018, S. 244–249.
- [JAC07] Jacob, W.; Roth, J.: *Chemical Sputtering*. In: Behrisch, R.; Eckstein, W.: *Sputtering by Particle Bombardment*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007, S. 329–399.
- [JAC91] Jack, D. H.: *Refractory Carbides*. In: Brook, R. J.; Cahn, R. W.; Bever, M. B.: *Concise encyclopedia of advanced ceramic materials*, Pergamon Press, Oxford, New York, Cambridge, Massachusetts, USA, 1991, S. 391–394.
- [JAC93] Jacob, W.; Möller, W.: *On the structure of thin hydrocarbon films*, Applied Physics Letters, 63, 1993, S. 1771–1773.
- [JAC98] Jacob, W.: *Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films*, Thin Solid Films, 326, 1998, S. 1–42.
- [JAN09] Janssen, G.; Abdalla, M. M.; van Keulen, F.; Pujada, B. R.; van Venrooy, B.: *Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers*, Thin Solid Films, 517, 2009, S. 1858–1867.

- [JAN13] Jansson, U.; Lewin, E.: *Sputter deposition of transition-metal carbide films — A critical review from a chemical perspective*, Thin Solid Films, 536, 2013, S. 1–24.
- [JAN14] Jantschner, O.; Field, S. K.; Music, D.; Terziyska, V. L.; Schneider, J. M.; Munnik, F.; Zorn, K.; Mitterer, C.: *Sputtered Si-containing low-friction carbon coatings for elevated temperatures*, Tribology International, 77, 2014, S. 15–23.
- [JEA18] Jean, M. D.; Lian, G. F.; Chen, B. S.: *Tribological Behaviors of DLC Films and their Applications in Micro-Deep Drawability*, Acta Physica Polonica A, 2018, S. 429–433.
- [JIA00] Jiang, J.; Arnell, R.: *The effect of substrate surface roughness on the wear of DLC coatings*, Wear, 239, 2000, S. 1–9.
- [JIA17] Jiang, M.; Zheng, J. W.; Xiao, H. Y.; Liu, Z. J.; Zu, X. T.: *A comparative study of the mechanical and thermal properties of defective ZrC, TiC and SiC*, Scientific reports, 7, 2017, 9344.
- [JON11] Jones, B. J.; Anguilano, L.; Ojeda, J. J.: *Argon plasma treatment techniques on steel and effects on diamond-like carbon structure and delamination*, Diamond and Related Materials, 20, 2011, S. 1030–1035.
- [JUN03] Jung, H.: *Determination of local bonding configuration and structural modification in amorphous carbon with silicon incorporation*, Diamond and Related Materials, 12, 2003, S. 1373–1377.
- [KAB21] Kabir, M. S.; Zhou, Z.; Xie, Z.; Munroe, P.: *Designing multilayer diamond like carbon coatings for improved mechanical properties*, Journal of Materials Science & Technology, 65, 2021, S. 108–117.
- [KAJ16] Kajita, S.; Righi, M. C.: *A fundamental mechanism for carbon-film lubricity identified by means of ab initio molecular dynamics*, Carbon, 103, 2016, S. 193–199.
- [KAL08] Kalin, M.; Velkavrh, I.; Vižintin, J.; Ožbolt, L.: *Review of boundary lubrication mechanisms of DLC coatings used in mechanical applications*, Meccanica, 43, 2008, S. 623–637.
- [KAN14] Kano, M.; Martin, J. M.; Yoshida, K.; Barros Bouchet, M. I. de: *Super-low friction of ta-C coating in presence of oleic acid*, Friction, 2, 2014, S. 156–163.
- [KAT08] Kato, N.; Mori, H.; Takahashi, N.: *Spectroscopic ellipsometry of silicon-containing diamond-like carbon (DLC-Si) films*, physica status solidi (c), 5, 2008, S. 1117–1120.
- [KEL00] Kelires, P. C.: *Intrinsic stress and local rigidity in tetrahedral amorphous carbon*, Physical review. B, Condensed matter, 62, 2000, S. 15686–15694.

- [KEL01] Kelly, P. J.; Hall, R.; O'Brien, J.; Bradley, J. W.; Roche, G.; Arnell, R. D.: *Substrate effects during mid-frequency pulsed DC biasing*, Surface and Coatings Technology, 142-144, 2001, S. 635–641.
- [KEL09] Kelly, P. J.; Bradley, J. W.: *Pulsed magnetron sputtering – process overview and applications*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2009, S. 1101–1107.
- [KER19] Keraudy, J.; Viloan, R. P. B.; Raadu, M. A.; Brenning, N.; Lundin, D.; Helmersson, U.: *Bipolar HiPIMS for tailoring ion energies in thin film deposition*, Surface and Coatings Technology, 359, 2019, S. 433–437.
- [KEU02] Keudell, A. von; Meier, M.; Hopf, C.: *Growth mechanism of amorphous hydrogenated carbon*, Diamond and Related Materials, 11, 2002, S. 969–975.
- [KIM21a] Kim, J.-I.; Kim, J.; Kim, D. H.; Jang, Y.-J.; Umehara, N.: *Improved wear imbalance with multilayered nanocomposite nanocrystalline Cu and tetrahedral amorphous carbon coating*, Ceramics International, 47, 2021, S. 25664–25673.
- [KIM21b] Kim, J.-I.; Jang, Y.-J.; Kim, J.; Kim, J.: *Effects of silicon doping on low-friction and high-hardness diamond-like carbon coating via filtered cathodic vacuum arc deposition*, Scientific reports, 11, 2021, 3529.
- [KIM99] Kim, M.-G.; Lee, K.-R.; Eun, K. Y.: *Tribological behavior of silicon-incorporated diamond-like carbon films*, Surface and Coatings Technology, 112, 1999, S. 204–209.
- [KLO06] Klocke, F.; König, W.: *Fertigungsverfahren 4*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [KNO92] Knotek, O.; Bosserhoff, B.; Schrey, A.; Leyendecker, T.; Lemmer, O.; Esser, S.: *A new technique for testing the impact load of thin films: the coating impact test*, Surface and Coatings Technology, 54-55, 1992, S. 102–107.
- [KOL18] Koller, C. M.; Marihart, H.; Bolvardi, H.; Koložsvári, S.; Mayrhofer, P. H.: *Structure, phase evolution, and mechanical properties of DC, pulsed DC, and high power impulse magnetron sputtered Ta–N films*, Surface and Coatings Technology, 347, 2018, S. 304–312.
- [KON12] Konicek, A. R.; Grierson, D. S.; Sumant, A. V.; Friedmann, T. A.; Sullivan, J. P.; Gilbert, P. U. P. A.; Sawyer, W. G.; Carpick, R. W.: *Influence of surface passivation on the friction and wear behavior of ultrananocrystalline diamond and tetrahedral amorphous carbon thin films*, Physical Review B, 85, 2012, 269.

- [KOS95] Koskinen, J.; Ronkainen, H.; Hirvonen, J.-P.; Lappalainen, R.; Pischow, K. A.: *Characterization of the mechanical properties of carbon metal multilayered films*, Diamond and Related Materials, 4, 1995, S. 843–847.
- [KRA19] Kramida, A.; Ralchenko, Y.; Reader, J.: *NIST Standard Reference Database 78*, 2019, National Institute of Standards and Technology, 2019.
- [KRÜ07] Krüger, A.: *Neue Kohlenstoffmaterialien, Eine Einführung*, B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, 2007.
- [KUL04] Kulikovskiy, V.; Vorlíček, V.; Boháč, P.; Kurdyumov, A.; Jastrabík, L.: *Mechanical properties of hydrogen-free a-C:Si films*, Diamond and Related Materials, 13, 2004, S. 1350–1355.
- [KUR13] Kurlov, A. S.; Gusev, A. I.: *Tungsten Carbides*, 184, Springer International Publishing, Cham, 2013.
- [KUR91] Kurmaev, E. Z.; Shamin, S. N.: *X-ray emission spectra of diamond films*, Surface and Coatings Technology, 47, 1991, S. 628–630.
- [KUW19] Kuwahara, T.; Romero, P. A.; Makowski, S.; Weihnacht, V.; Moras, G.; Moseler, M.: *Mechano-chemical decomposition of organic friction modifiers with multiple reactive centres induces superlubricity of ta-C*, Nature Communications, 10, 2019, 151.
- [LAM13] Lamri, S.; Langlade, C.; Kermouche, G.: *Damage phenomena of thin hard coatings submitted to repeated impacts: Influence of the substrate and film properties*, Materials Science and Engineering: A, 560, 2013, S. 296–305.
- [LAN78] Langford, J. I.; Wilson, A. J. C.: *Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size*, Journal of Applied Crystallography, 11, 1978, S. 102–113.
- [LAU06] Laukkanen, A.; Holmberg, K.; Koskinen, J.; Ronkainen, H.; Wallin, K.; Varjus, S.: *Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface, Part III: Fracture toughness calculation and influence of residual stresses*, Surface and Coatings Technology, 200, 2006, S. 3824–3844.
- [LEE00] Lee, K.-R.; Yong Eun, K.; Kim, I.; Kim, J.: *Design of W buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels*, Thin Solid Films, 377-378, 2000, S. 261–268.
- [LEM08] Lemoine, P.; Quinn, J. P.; Maguire, P. D.; McLaughlin, J. A.: *Mechanical Characterisation and Properties of DLC Films*. In: Donnet, C.; Erdemir, A.: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, Springer US, Boston, MA, 2008, S. 83–101.

- [LI07] Li, J.; Beres, W.: *Scratch Test for Coating/Substrate Systems – A Literature Review*, Canadian Metallurgical Quarterly, 46, 2007, S. 155–173.
- [LI11a] Li, Y.; Gao, Y.; Xiao, B.; Min, T.; Yang, Y.; Ma, S.; Yi, D.: *The electronic, mechanical properties and theoretical hardness of chromium carbides by first-principles calculations*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 2011, S. 5242–5249.
- [LI11b] Li, F.; Zhang, S.; Kong, J.; Zhang, Y.; Zhang, W.: *Multilayer DLC coatings via alternating bias during magnetron sputtering*, Thin Solid Films, 519, 2011, S. 4910–4916.
- [LI13] Li, X.-W.; Joe, M.-W.; Wang, A.-Y.; Lee, K.-R.: *Stress reduction of diamond-like carbon by Si incorporation: A molecular dynamics study*, Surface and Coatings Technology, 228, 2013, 190-193.
- [LI18] Li, Z.-L.; Chen, Y.-Y.; Wang, C.-J.; Lee, J.-W.: *Comparison of chromium carbide thin films grown by different power supply systems*, Surface and Coatings Technology, 353, 2018, S. 329–338.
- [LI19] Li, X.; Wang, A.; Lee, K.-R.: *Insights on low-friction mechanism of amorphous carbon films from reactive molecular dynamics study*, Tribology International, 131, 2019, S. 567–578.
- [LI20] Li, X.; Wang, A.; Lee, K.-R.: *Fundamental understanding on low-friction mechanisms at amorphous carbon interface from reactive molecular dynamics simulation*, Carbon, 170, 2020, S. 621–629.
- [LI21a] Li, Y.; Enomoto, J.; Hirata, Y.; Akasaka, H.; Ohtake, N.: *Synthesis of Multilayered DLC Films with Wear Resistance and Antiseizure Properties*, Materials, 14, 2021, 2300.
- [LI21b] Li, Z.; Zhang, H.; He, W.; Ma, C.; Xiangfan, N.; Zhang, G.; Li, Y.: *Prominent wear resistance of a superlattice composite multilayered WC-enhanced a-C film under boundary lubrication conditions in aviation lubricant*, Ceramics International, 47, 2021, S. 5730–5738.
- [LIC95] Lichtenegger, G.: *Entstehung und Stabilität des M₂C - Eutektikums in Schnellarbeitsstählen*, Dissertation, Leoben, 1995.
- [LIE12] Liewald, M.; Wagner, S.: *Tiefziehen, Werkzeuge für die Blechumformung*. In: Hoffmann, H.; Neugebauer, R.; Spur, G.: *Handbuch Umformen*, Hanser, München, 2012, S. 501–518.

- [LIF90] Lifshitz; Kasi; Rabalais; Eckstein: *Subplantation model for film growth from hyperthermal species*, Physical review. B, Condensed matter, 41, 1990, S. 10468–10480.
- [LIN17] Lin, Y.; Zia, A. W.; Zhou, Z.; Shum, P. W.; Li, K. Y.: *Development of diamond-like carbon (DLC) coatings with alternate soft and hard multilayer architecture for enhancing wear performance at high contact stress*, Surface and Coatings Technology, 320, 2017, S. 7–12.
- [LIN91] Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G.: *The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*, Academic Press, San Diego, 1991.
- [LIU13] Liu, Y.; Jiang, Y.; Feng, J.; Zhou, R.: *Elasticity, electronic properties and hardness of MoC investigated by first principles calculations*, Physica B: Condensed Matter, 419, 2013, S. 45–50.
- [LIU20] Liu, D.; Yang, T.; Ma, H.; Liang, Y.: *The microstructure, bio-tribological properties, and biocompatibility of titanium surfaces with graded zirconium incorporation in amorphous carbon bioceramic composite films*, Surface and Coatings Technology, 385, 2020, 125391.
- [LIU96a] Liu, Y.; Erdemir, A.; Meletis, E. I.: *An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings*, Surface and Coatings Technology, 86-87, 1996, S. 564–568.
- [LIU96b] Liu, Y.; Erdemir, A.; Meletis, E. I.: *A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films*, Surface and Coatings Technology, 82, 1996, S. 48–56.
- [LIU97] Liu, Y.; Meletis, E. I.: *Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear*, Journal of Materials Science, 32, 1997, S. 3491–3495.
- [LOF20] Lofaj, F.; Kabátová, M.; Dobrovodský, J.; Cempura, G.: *Hydrogenation and hybridization in hard W-C:H coatings prepared by hybrid PVD-PECVD method with methane and acetylene*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 88, 2020, 105211.
- [LOG99] Logothetidis, S.; Gioti, M.; Patsalas, P.; Charitidis, C.: *Insights on the deposition mechanism of sputtered amorphous carbon films*, Carbon, 37, 1999, S. 765–769.
- [LOP16] Lopes Dias, N. F.: *Untersuchung des Benetzungsverhaltens und der tribologischen Eigenschaften PVD-beschichteter bionischer Strukturen für die Blechmassivumformung*, Masterarbeit, Dortmund, 2016.

- [LUN12] Lundin, D.; Sarakinos, K.: *An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering*, Journal of Materials Research, 27, 2012, S. 780–792.
- [MA09] Ma, T.-B.; Hu, Y.-Z.; Wang, H.: *Molecular dynamics simulation of shear-induced graphitization of amorphous carbon films*, Carbon, 47, 2009, S. 1953–1957.
- [MA11] Ma, T.-B.; Hu, Y.-Z.; Xu, L.; Wang, L.-F.; Wang, H.: *Shear-induced lamellar ordering and interfacial sliding in amorphous carbon films: A superlow friction regime*, Chemical Physics Letters, 514, 2011, S. 325–329.
- [MA14] Ma, T.-B.; Wang, L.-F.; Hu, Y.-Z.; Li, X.; Wang, H.: *A shear localization mechanism for lubricity of amorphous carbon materials*, Scientific reports, 4, 2014, 3662.
- [MAC00] Macák, K.; Kouznetsov, V.; Schneider, J.; Helmersson, U.; Petrov, I.: *Ionized sputter deposition using an extremely high plasma density pulsed magnetron discharge*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 18, 2000, S. 1533–1537.
- [MAK16] Makowka, M.; Pawlak, W.; Konarski, P.; Wendler, B.: *Hydrogen content influence on tribological properties of nc-WC/a-C:H coatings*, Diamond and Related Materials, 67, 2016, S. 16–25.
- [MAN13] Manninen, N. K.; Ribeiro, F.; Escudeiro, A.; Polcar, T.; Carvalho, S.; Cavaleiro, A.: *Influence of Ag content on mechanical and tribological behavior of DLC coatings*, Surface and Coatings Technology, 232, 2013, S. 440–446.
- [MAN14] Manis-Levy, H.; Livneh, T.; Zukerman, I.; Mintz, M. H.; Raveh, A.: *Effect of Radio-Frequency and Low-Frequency Bias Voltage on the Formation of Amorphous Carbon Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, Plasma Science and Technology, 16, 2014, S. 954–959.
- [MAN15] Manninen, N. K.; Galindo, R. E.; Carvalho, S.; Cavaleiro, A.: *Silver surface segregation in Ag-DLC nanocomposite coatings*, Surface and Coatings Technology, 267, 2015, S. 90–97.
- [MAR10] Martin, J. M.: *Surface Preparation for Film and Coating Deposition Processes*. In: Martin, P. M.: *Handbook of deposition technologies for films and coatings, Science, applications and technology*, William Andrew; Elsevier Science, Norwich, N.Y., Oxford, 2010, S. 93–134.
- [MAS15] Massa, W.: *Kristallstrukturbestimmung*. Studienbücher Chemie, Springer Spektrum, Wiesbaden, 2015.

- [MAT07] Mathioudakis, C.; Kopidakis, G.; Patsalas, P.; Kelires, P. C.: *Disorder and optical properties of amorphous carbon*, Diamond and Related Materials, 16, 2007, S. 1788–1792.
- [MAT08] Matta, C.; Joly-Pottuz, L.; Barros Bouchet, M. I. de; Martin, J. M.; Kano, M.; Zhang, Q.; Goddard, W. A.: *Superlubricity and tribochemistry of polyhydric alcohols*, Physical Review B, 78, 2008, 85436.
- [MAT10] Mattox, D. M.: *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, William Andrew, Amsterdam, 2010.
- [MCC19] McClimon, J. B.; Lang, A. C.; Milne, Z.; Garabedian, N.; Moore, A. C.; Hilbert, J.; Mangolini, F.; Lukes, J. R.; Burriss, D. L.; Taheri, M. L.; Fontaine, J.; Carpick, R. W.: *Investigation of the Mechanics, Composition, and Functional Behavior of Thick Tribofilms Formed from Silicon- and Oxygen-Containing Hydrogenated Amorphous Carbon*, Tribology Letters, 67, 2019, 190.
- [MCE99] McEnaney, B.: *Structure and Bonding in Carbon Materials*. In: Burchell, T. D.: *Carbon materials for advanced technologies*, Pergamon, Amsterdam, 1999, S. 1–33.
- [MCK91] McKenzie; Muller; Pailthorpe: *Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon*, Physical review letters, 67, 1991, S. 773–776.
- [MEL95] Meletis, E. I.; Erdemir, A.; Fenske, G. R.: *Tribological characteristics of DLC films and duplex plasma nitriding/DLC coating treatments*, Surface and Coatings Technology, 73, 1995, S. 39–45.
- [MEN11] Meng, L.; Cloud, A. N.; Jung, S.; Ruzic, D. N.: *Study of plasma dynamics in a modulated pulsed power magnetron discharge using a time-resolved Langmuir probe*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 29, 2011, 11024.
- [MER17] Merlen, A.; Buijnsters, J.; Pardanaud, C.: *A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons*, Coatings, 7, 2017, 153.
- [MEŠ13] Meškiniš, Š.; Vasiliauskas, A.; Šlapikas, K.; Niaura, G.; Juškėnas, R.; Andrulevičius, M.; Tamulevičius, S.: *Structure of the silver containing diamond like carbon films: Study by multiwavelength Raman spectroscopy and XRD*, Diamond and Related Materials, 40, 2013, S. 32–37.
- [MIS20] Mishra, S. K.: *Toughening of nanocomposite hard coatings*, Reviews on Advances Materials Science, 59, 2020, S. 553–585.

- [MÖL02] Möller, U. J.; Nassar, J.: *Schmierstoffe im Betrieb*. ExxonMobil, Springer, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [MÖL93] Möller, W.: *Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas*, Applied Physics A Solids and Surfaces, 56, 1993, S. 527–546.
- [MON99] Monteiro, O. R.; Delplancke-Ogletree, M.-P.; Brown, I. G.: *Tungsten-containing amorphous carbon films deposited by pulsed vacuum arc*, Thin Solid Films, 342, 1999, S. 100–107.
- [MOR03] Morshed, M. M.; McNamara, B. P.; Cameron, D. C.; Hashmi, M.: *Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L stainless steel*, Surface and Coatings Technology, 163-164, 2003, S. 541–545.
- [MOU09] Moura e Silva, C. W.; Branco, J. R.; Cavaleiro, A.: *How can H content influence the tribological behaviour of W-containing DLC coatings*, Solid State Sciences, 11, 2009, S. 1778–1782.
- [MÜN97] Münz, W.-D.; Smith, I. J.; Lewis, D. B.; Creasey, S.: *Droplet formation on steel substrates during cathodic steered arc metal ion etching*, Vacuum, 48, 1997, S. 473–481.
- [MUR01] Muramatsu, Y.; Hirono, S.; Umemura, S.; Ueno, Y.; Hayashi, T.; Grush, M. M.; Gullikson, E. M.; Perera, R. C.: *Soft X-ray emission and absorption spectra in the C K region of sputtered amorphous carbon films*, Carbon, 39, 2001, S. 1403–1407.
- [NAK13] Nakano, T.; Hirukawa, N.; Saeki, S.; Baba, S.: *Effects of target voltage during pulse-off period in pulsed magnetron sputtering on afterglow plasma and deposited film structure*, Vacuum, 87, 2013, S. 109–113.
- [NEL03] Nelis, T.; Payling, R.: *Glow discharge optical emission spectroscopy, A practical guide*. RSC analytical spectroscopy monographs, 7, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003.
- [NEU97] Neuville, S.; Matthews, A.: *Hard Carbon Coatings: The Way Forward*, MRS Bulletin, 22, 1997, S. 22–26.
- [NOY87] Noyan, I. C.; Cohen, J. B.: *Residual stress, Measurement by diffraction and interpretation*. Materials research and engineering, Springer, New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo, 1987.
- [OGU92] Oguri, K.; Arai, T.: *Two different low friction mechanisms of diamond-like carbon with silicon coatings formed by plasma-assisted chemical vapor deposition*, Journal of Materials Research, 7, 1992, S. 1313–1316.

- [OLI92] Oliver, W. C.; Pharr, G. M.: *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal of Materials Research, 7, 1992, S. 1564–1583.
- [ONG07] Ong, S.-E.; Zhang, S.; Du, H.; Sun, D.: *Relationship between bonding structure and mechanical properties of amorphous carbon containing silicon*, Diamond and Related Materials, 16, 2007, S. 1628–1635.
- [ORR21] Orrit-Prat, J.; Bonet, R.; Rupérez, E.; Punset, M.; Ortiz-Hernández, M.; Guillem-Martí, J.; Lousa, A.; Cano, D.; Díaz, C.; García Fuentes, G.; Caro, J.: *Bactericidal silver-doped DLC coatings obtained by pulsed filtered cathodic arc co-deposition*, Surface and Coatings Technology, 411, 2021, 126977.
- [ŌYA79] Ōya, A.; Ōtani, S.: *Catalytic graphitization of carbons by various metals*, Carbon, 17, 1979, S. 131–137.
- [PAL04] Palmero, A.; van Hattum, E. D.; Arnoldbik, W. M.; Vredenberg, A. M.; Habraken, F. H. P. M.: *Characterization of the plasma in a radio-frequency magnetron sputtering system*, Journal of Applied Physics, 95, 2004, S. 7611–7618.
- [PAN20] Panjan, P.; Drnovšek, A.; Gselman, P.; Čekada, M.; Panjan, M.: *Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques*, Coatings, 10, 2020, 447.
- [PAN21] Panjan, P.; Drnovšek, A.; Mahne, N.; Čekada, M.; Panjan, M.: *Surface Topography of PVD Hard Coatings*, Coatings, 11, 2021, 1387.
- [PAR63] Parthé, E.; Sadogopan, V.: *The structure of dimolybdenum carbide by neutron diffraction technique*, Acta Crystallographica, 16, 1963, S. 202–205.
- [PAU08] Pauleau, Y.: *Residual Stresses in DLC Films and Adhesion to Various Substrates*. In: Donnet, C.; Erdemir, A.: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, Springer US, Boston, MA, 2008, S. 102–136.
- [PAU17] Paul, R.: *Uniformly dispersed nanocrystalline silver reduces the residual stress within diamond-like carbon hard coatings*, Nano-Structures & Nano-Objects, 10, 2017, S. 69–79.
- [PEA64] Pearson, W. B.: *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*. International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [PEL10] Pelletier, M. J.; Pelletier, C. C.: *Spectroscopic Theory for Chemical Imaging*. In: Šašić, S.; Ozaki, Y.: *Raman, infrared, and near-infrared chemical imaging*, Wiley, Hoboken, NJ, 2010, S. 1–20.

- [PÉR19] Pérez-Arantegui, J.: *Microscopy: Electron Microscopy*. In: Worsfold, P.: *Encyclopedia of Analytical Science*, Elsevier, San Diego, 2019, S. 19–29.
- [PET94] Petrov, I.; Myers, A.; Greene, J. E.; Abelson, J. R.: *Mass and energy resolved detection of ions and neutral sputtered species incident at the substrate during reactive magnetron sputtering of Ti in mixed Ar+N₂ mixtures*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 12, 1994, S. 2846–2854.
- [PIE93] Pierson, H. O.: *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes, Properties, processing and applications*, Noyes Publ, Park Ridge, NJ, 1993.
- [PIP99] Pippel, E.; Woltersdorf, J.; Pöckl, G.; Lichtenegger, G.: *Microstructure and Nanochemistry of Carbide Precipitates in High-Speed Steel S 6-5-2-5*, *Materials Characterization*, 43, 1999, S. 41–55.
- [PÍS17] Písařík, P.; Jelínek, M.; Remsa, J.; Mikšovský, J.; Zemek, J.; Jurek, K.; Kubinová, Š.; Lukeš, J.; Šepitka, J.: *Antibacterial, mechanical and surface properties of Ag-DLC films prepared by dual PLD for medical applications*, *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*, 77, 2017, S. 955–962.
- [POD04] Podgornik, B.; Hogmark, S.; Sandberg, O.: *Influence of surface roughness and coating type on the galling properties of coated forming tool steel*, *Surface and Coatings Technology*, 184, 2004, S. 338–348.
- [POD05] Podgornik, B.; Hren, D.; Vižintin, J.: *Low-friction behaviour of boundary-lubricated diamond-like carbon coatings containing tungsten*, *Thin Solid Films*, 476, 2005, S. 92–100.
- [POD08] Podgornik, B.: *Tribological Behavior of DLC Films in Various Lubrication Regimes*. In: Donnet, C.; Erdemir, A.: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, Springer US, Boston, MA, 2008, S. 410–456.
- [POD11] Podgornik, B.; Zajec, B.; Bay, N.; Vižintin, J.: *Application of hard coatings for blanking and piercing tools*, 270, 2011, S. 850–856.
- [PUJ07] Pujada, B. R.; Tichelaar, F. D.; Janssen, G. C. A. M.: *Stress in tungsten carbide-diamond like carbon multilayer coatings*, *Applied Physics Letters*, 90, 2007, 21913.
- [QIN18] Qing, Y.; Cheng, L.; Li, R.; Liu, G.; Zhang, Y.; Tang, X.; Wang, J.; Liu, H.; Qin, Y.: *Potential antibacterial mechanism of silver nanoparticles and the optimization of orthopedic implants by advanced modification technologies*, *International journal of nanomedicine*, 13, 2018, S. 3311–3327.

- [RAC99] Racine, B.; Benlahsen, M.; Zellama, K.; Zarrabian, M.; Villain, J. P.; Turban, G.; Grosman, A.: *Hydrogen stability in diamond-like carbon films during wear tests*, Applied Physics Letters, 75, 1999, S. 3479–3481.
- [REC21] Reck, M.; Rohrmoser, A.; Jobst, A.; Pilz, F.; Merklein, M.: *Forming of Complex Functional Elements on Sheet Metal*. In: Merklein, M.; Tekkaya, A. E.; Behrens, B.-A.: *Sheet Bulk Metal Forming*, Springer International Publishing, Cham, 2021, S. 30–52.
- [RIS12] Risse, A.: *Fertigungsverfahren der Mechatronik, Feinwerk- und Präzisionsgerätektechnik*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2012.
- [ROB02] Robertson, J.: *Diamond-like amorphous carbon*, Materials Science and Engineering: R: Reports, 37, 2002, S. 129–281.
- [ROB03] Robertson, J.: *Hydrogen in a-C*. In: Silva, S. R. P.: *Properties of amorphous carbon*, INSPEC, London, 2003, S. 13–20.
- [ROB08] Robertson, J.: *Classification of Diamond-like Carbons*. In: Donnet, C.; Erdemir, A.: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, Springer US, Boston, MA, 2008, S. 13–24.
- [ROB86] Robertson, J.: *Amorphous Carbon*, Advances in Physics, 35, 1986, S. 317–374.
- [ROB87] Robertson, J.; O'Reilly, E. P.: *Electronic and atomic structure of amorphous carbon*, Physical review. B, Condensed matter, 35, 1987, S. 2946–2957.
- [ROB92a] Robertson, J.: *Mechanical properties and structure of diamond-like carbon*, Diamond and Related Materials, 1, 1992, S. 397–406.
- [ROB92b] Robertson, J.: *π -bonded clusters in amorphous carbon materials*, Philosophical Magazine B, 66, 1992, S. 199–209.
- [ROB93] Robertson, J.: *Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamond-like carbon*, Diamond and Related Materials, 2, 1993, S. 984–989.
- [ROB94] Robertson, J.: *The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C: H*, Diamond and Related Materials, 3, 1994, S. 361–368.
- [RON08] Ronkainen, H.; Holmberg, K.: *Environmental and Thermal Effects on the Tribological Performance of DLC Coatings*. In: Donnet, C.; Erdemir, A.: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, Springer US, Boston, MA, 2008, S. 155–200.
- [RON94] Ronkainen, H.; Koskinen, J.; Likonen, J.; Varjus, S.; Vihersalo, J.: *Characterization of wear surfaces in dry sliding of steel and alumina on hydrogenated and hydrogen-free carbon films*, Diamond and Related Materials, 3, 1994, S. 1329–1336.

- [ROS94] Rossi, F.; André, B.; van Veen, A.; Mijnaerends, P. E.; Schut, H.; Delplancke, M. P.; Gissler, W.; Haupt, J.; Lucazeau, G.; Abello, L.: *Effect of ion beam assistance on the microstructure of nonhydrogenated amorphous carbon*, Journal of Applied Physics, 75, 1994, S. 3121–3129.
- [RUB07] Rubio-Roy, M.; Corbella, C.; Garcia-Céspedes, J.; Polo, M. C.; Pascual, E.; Andújar, J. L.; Bertran, E.: *Diamond like carbon films deposited from graphite target by asymmetric bipolar pulsed-DC magnetron sputtering*, Diamond and Related Materials, 16, 2007, S. 1286–1290.
- [RUS00] Rusli; Yoon, S. F.; Huang, Q. F.; Yang, H.; Yu, M. B.; Ahn, J.; Zhang, Q.; Teo, E. J.; Osipowicz, T.; Watt, F.: *Investigation of molybdenum-carbon films (Mo-C:H) deposited using an electron cyclotron resonance chemical vapor deposition system*, Journal of Applied Physics, 88, 2000, S. 3699–3704.
- [SÁN01] Sánchez-López, J. C.; Donnet, C.; Loubet, J. L.; Belin, M.; Grill, A.; Patel, V.; Jahnes, C.: *Tribological and mechanical properties of diamond-like carbon prepared by high-density plasma*, Diamond and Related Materials, 10, 2001, S. 1063–1069.
- [SÁN03] Sánchez-López, J.; Erdemir, A.; Donnet, C.; Rojas, T.: *Friction-induced structural transformations of diamondlike carbon coatings under various atmospheres*, Surface and Coatings Technology, 163-164, 2003, S. 444–450.
- [SÁN08] Sánchez-López, J.; Fernández, A.: *Doping and Alloying Effects on DLC Coatings*. In: Donnet, C.; Erdemir, A.: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, Springer US, Boston, MA, 2008, S. 311–338.
- [SÁN09] Sánchez-López, J. C.; Martínez-Martínez, D.; Abad, M. D.; Fernández, A.: *Metal carbide/amorphous C-based nanocomposite coatings for tribological applications*, Surface and Coatings Technology, 204, 2009, S. 947–954.
- [SAN18] Santiago, J. A.; Fernández-Martínez, I.; Wennberg, A.; Molina-Aldareguia, J. M.; Castillo-Rodríguez, M.; Rojas, T. C.; Sánchez-López, J. C.; González, M. U.; García-Martín, J. M.; Li, H.; Bellido-González, V.; Monclús, M. A.; González-Arrabal, R.: *Adhesion enhancement of DLC hard coatings by HiPIMS metal ion etching pretreatment*, Surface and Coatings Technology, 349, 2018, S. 787–796.
- [SAN19] Santiago, J. A.; Fernández-Martínez, I.; Kozák, T.; Capek, J.; Wennberg, A.; Molina-Aldareguia, J. M.; Bellido-González, V.; González-Arrabal, R.; Monclús, M. A.: *The influence of positive pulses on HiPIMS deposition of hard DLC coatings*, Surface and Coatings Technology, 358, 2019, S. 43–49.

- [SAR10a] Sarakinos, K.; Alami, J.; Konstantinidis, S.: *High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art*, Surface and Coatings Technology, 204, 2010, S. 1661–1684.
- [SAR10b] Sarkar, J.: *Sputtering materials for VLSI and thin film devices*, Elsevier, Amsterdam, 2010.
- [SAR12] Sarakinos, K.; Braun, A.; Zilkens, C.; Mráz, S.; Schneider, J. M.; Zoubos, H.; Patsalas, P.: *Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films*, Surface and Coatings Technology, 206, 2012, S. 2706–2710.
- [SAR20] Sarakinos, K.; Martinu, L.: *Synthesis of thin films and coatings by high power impulse magnetron sputtering*. In: Lundin, D.; Minea, T.; Gudmundsson, J. T.: *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, Elsevier, 2020, S. 333–374.
- [SCH00a] Schönjahn, C.; Donohue, L. A.; Lewis, D. B.; Münz, W.-D.; Twesten, R. D.; Petrov, I.: *Enhanced adhesion through local epitaxy of transition-metal nitride coatings on ferritic steel promoted by metal ion etching in a combined cathodic arc/unbalanced magnetron deposition system*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 18, 2000, S. 1718–1723.
- [SCH00b] Schönjahn, C.; Lewis, D. B.; Petrov, I.: *Shortlisted substrate ion etching in combined steered cathodic arc–ubm deposition system: effects on interface architecture, adhesion, and tool performance*, Surface Engineering, 16, 2000, S. 176–180.
- [SCH01] Schönjahn, C.; Ehasarian, A. P.; Lewis, D. B.; New, R.; Münz, W.-D.; Twesten, R. D.; Petrov, I.: *Optimization of in situ substrate surface treatment in a cathodic arc plasma: A study by TEM and plasma diagnostics*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 19, 2001, S. 1415–1420.
- [SCH11] Schwarz, F. P.; Hauser-Gerspach, I.; Waltimo, T.; Stritzker, B.: *Antibacterial properties of silver containing diamond like carbon coatings produced by ion induced polymer densification*, Surface and Coatings Technology, 205, 2011, S. 4850–4854.
- [SCH12] Scherrer, P.: *Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*, 1912, S. 387–409.
- [SCH14] Schleinkofer, U.; Czettl, C.; Michotte, C.: *Coating Applications for Cutting Tools*. In: Sarin, V. K.; Nebel, C. E.; Mari, D.; LLanes, L.: *Comprehensive hard materials, Volume 1: Hardmetals*, Elsevier, Amsterdam, Waltham, Heidelberg, 2014, S. 453–470.

- [SCH16] Schultrich, B.: *Dünnschichttechnologie*, Vakuum in Forschung und Praxis, 28, 2016, S. 14–61.
- [SCH17] Schmuecker, S. M.; Clouser, D.; Kraus, T. J.; Leonard, B. M.: *Synthesis of metastable chromium carbide nanomaterials and their electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction*, Dalton transactions (Cambridge, England 2003), 46, 2017, S. 13524–13530.
- [SCH18a] Schaack, S.; Ranieri, U.; Depondt, P.; Gaal, R.; Kuhs, W. F.; Falenty, A.; Gillet, P.; Finocchi, F.; Bove, L. E.: *Orientational Ordering, Locking-in, and Distortion of CH₄ Molecules in Methane Hydrate III under High Pressure*, The Journal of Physical Chemistry C, 122, 2018, S. 11159–11166.
- [SCH18b] Schultrich, B.: *Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films I, Basics, Structure and Preparation*. Springer Series in Materials Science, 263, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018.
- [SCH18c] Schwich, H.; Engineer, S.; Prahl, U.: *Herstellung und Lieferformen von Stahl*. In: Bleck, W.; Moeller, E.: *Handbuch Stahl, Auswahl, Verarbeitung, Anwendung*, Hanser, München, 2018, S. 77–102.
- [SCH96] Schwan, J.; Ulrich, S.; Batori, V.; Ehrhardt, H.; Silva, S. R. P.: *Raman spectroscopy on amorphous carbon films*, Journal of Applied Physics, 80, 1996, S. 440–447.
- [SCH98] Schatt, W.: *Konstruktionswerkstoffe des Maschinen- und Anlagenbaues, Metalle, Polymere, Keramiken* ; 131 Tabellen, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1998.
- [SER09] Serna, M. M.; Rossi, J. L.: *MC complex carbide in AISI M2 high-speed steel*, Materials Letters, 63, 2009, S. 691–693.
- [SES12] Seshan, K.: *Handbook of Thin Film Deposition*, Elsevier, 2012.
- [SHI99] Shi, J. R.; Shi, X.; Sun, Z.; Liu, E.; Yang, H. S.; Cheah, L. K.; Jin, X. Z.: *Structural properties of amorphous silicon-carbon films deposited by the filtered cathodic vacuum arc technique*, Journal of Physics: Condensed Matter, 11, 1999, S. 5111–5118.
- [SHU07] Shuman, D. J.; Costa, A. L.; Andrade, M. S.: *Calculating the elastic modulus from nanoindentation and microindentation reload curves*, Materials Characterization, 58, 2007, S. 380–389.
- [SIL03] Silva, S. R. P.: *Microstructure of a-C*. In: Silva, S. R. P.: *Properties of amorphous carbon*, INSPEC, London, 2003, S. 3–12.

- [SIM12] Simon, A. H.: *Sputter Processing*. In: Seshan, K.: *Handbook of Thin Film Deposition*, Elsevier, 2012, S. 55–88.
- [SMI94] Smith, D. L.; Alimonda, A. S.: *Coupling of radio-frequency bias power to substrates without direct contact, for application to film deposition with substrate transport*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 12, 1994, S. 3239–3241.
- [SOL16] Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; Snyder, S. A.: *Organic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, 2016.
- [SPR14] Sprute, T.; Tillmann, W.; Grisales, D.; Selvadurai, U.; Fischer, G.: *Influence of substrate pre-treatments on residual stresses and tribo-mechanical properties of TiAlN-based PVD coatings*, Surface and Coatings Technology, 260, 2014, S. 369–379.
- [STA22] Stangier, D.: *Maßgeschneiderte tribologische Werkzeugaktivflächen für die Belchmassivumformung*, Dissertation, Dortmund, 2022.
- [STO09] Stoney, G. G.: *The tension of metallic films deposited by electrolysis*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 82, 1909, S. 172–175.
- [STO55] Stout, V. L.; Gibbons, M. D.: *Gettering of Gas by Titanium*, Journal of Applied Physics, 26, 1955, S. 1488–1492.
- [STO67] Storms, E. K.: *The refractory carbides*. Refractory materials, Academic Press, New York, 1967.
- [STU09] Stueber, M.; Holleck, H.; Leiste, H.; Seemann, K.; Ulrich, S.; Ziebert, C.: *Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films*, Journal of Alloys and Compounds, 483, 2009, S. 321–333.
- [STÜ97] Stüber, M.: *Magnetron-gesputterte superharte, amorphe Kohlenstoffschichten mit gradiertem Schichtaufbau*, Dissertation, Karlsruhe, 1997.
- [TAM18] Tamulevičius, S.; Meškiniš, Š.; Tamulevičius, T.; Rubahn, H.-G.: *Diamond like carbon nanocomposites with embedded metallic nanoparticles*, Reports on Progress in Physics, 81, 2018, 24501.
- [TAN93] Tang; Weber; Baer; Müller; Hänni; Hintermann: *Influence of hydrogen on the structure of amorphous carbon*, Physical review. B, Condensed matter, 48, 1993, S. 10124–10128.

- [TER10] Terauchi, M.; Koike, M.; Fukushima, K.; Kimura, A.: *Development of wavelength-dispersive soft X-ray emission spectrometers for transmission electron microscopes--an introduction of valence electron spectroscopy for transmission electron microscopy*, Journal of electron microscopy, 59, 2010, S. 251–261.
- [TER19] Terauchi, M.; Sato, Y.: *Chemical State Mapping of Amorphous Carbon Films by Soft X-ray Emission Spectroscopy*, Microscopy and Microanalysis, 25, 2019, S. 1754–1755.
- [TER21] Terauchi, M.; Takahashi, H.; Takakura, M.; Murano, T.; Koshiya, S.: *Handbook of Soft X-ray Emission Spectra*, JEOL Ltd., 2021.
- [THE01] Theye, M.-L.; Paret, V.; Sadki, A.: *Relations between the deposition conditions, the microstructure and the defects in PECVD hydrogenated amorphous carbon films; influence on the electronic density of states*, Diamond and Related Materials, 10, 2001, S. 182–190.
- [THE08] Theisen, W.: *Werkzeuge für die Werkstoffverarbeitung*. In: Berns, H.; Theisen, W.: *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2008, S. 273–308.
- [THÖ20] Thörnberg, J.; Palisaitis, J.; Hellgren, N.; Klimashin, F. F.; Ghafoor, N.; Zhirkov, I.; Azina, C.; Battaglia, J.-L.; Kusiak, A.; Sortica, M. A.; Greene, J. E.; Hultman, L.; Petrov, I.; Persson, P. O.; Rosen, J.: *Microstructure and materials properties of understoichiometric TiBx thin films grown by HiPIMS*, Surface and Coatings Technology, 404, 2020, 126537.
- [THO23] Thomann, C. A.; Wittrock, A.; Wittig, A.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.; Tillmann, W.; Debus, J.: *Tuning of solid-to-solid structural transitions in amorphous carbon films by optical pumping and chemical modification*, APL Materials, 11, 2023, 31106.
- [THY22a] ThyssenKrupp Materials Austria: *Werkstoffdatenblatt HS2-9-1-8 (1.3247)*. https://d2zo35mdb530wx.cloudfront.net/_legacy/UCPthyssenkruppBAMXAustria/assets.files/download/werkzeugstahl_schnellarbeitsstahl_datensblatt_tk_3247_de.pdf, 12.05.2022.
- [THY22b] ThyssenKrupp Materials Austria: *Werkstoffdatenblatt HS6-5-3 (1.3344)*. https://d2zo35mdb530wx.cloudfront.net/_legacy/UCPthyssenkruppBAMXAustria/assets.files/download/werkzeugstahl_schnellarbeitsstahl_datensblatttk_3344_de.pdf, 13.05.2022.

- [TIL07] Tillmann, W.; Vogli, E.; Hoffmann, F.: *Low-friction diamond-like carbon (DLC)-layers for humid environment*, Thin Solid Films, 516, 2007, S. 262–266.
- [TIL09] Tillmann, W.; Vogli, E.; Hoffmann, F.: *Wear-resistant and low-friction diamond-like-carbon (DLC)-layers for industrial tribological applications under humid conditions*, Surface and Coatings Technology, 204, 2009, S. 1040–1045.
- [TIL11] Tillmann, W.; Hoffmann, F.; Momeni, S.; Heller, R.: *Hydrogen quantification of magnetron sputtered hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) coatings produced at various bias voltages and their tribological behavior under different humidity levels*, Surface and Coatings Technology, 206, 2011, S. 1705–1710.
- [TIL16] Tillmann, W.; Stangier, D.; Denkena, B.; Grove, T.; Lucas, H.: *Influence of PVD-coating technology and pretreatments on residual stresses for sheet-bulk metal forming tools*, Production Engineering, 10, 2016, S. 17–24.
- [TIL18] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.: *Tribo-mechanical properties of CrC/a-C thin films sequentially deposited by HiPIMS and mfMS*, Surface and Coatings Technology, 335, 2018, S. 173–180.
- [TIL19a] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.: *Influence of plasma nitriding pretreatments on the tribo-mechanical properties of DLC coatings sputtered on AISI H11*, Surface and Coatings Technology, 357, 2019, S. 1027–1036.
- [TIL19b] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.: *Investigation of the tribo-mechanical properties of sputtered a-C:Si films using design of experiments*, Diamond and Related Materials, 91, 2019, S. 127–137.
- [TIL19c] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.; Bayer, M.; Moldenhauer, H.; Debus, J.; Schmitz, M.; Berges, U.; Westphal, C.: *Interaction effects of cathode power, bias voltage, and mid-frequency on the structural and mechanical properties of sputtered amorphous carbon films*, Applied Surface Science, 487, 2019, S. 857–867.
- [TIL19d] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.; Maus-Friedrichs, W.; Gustus, R.; Thomann, C. A.; Moldenhauer, H.; Debus, J.: *Improved adhesion of a-C and a-C:H films with a CrC interlayer on 16MnCr5 by HiPIMS-pretreatment*, Surface and Coatings Technology, 375, 2019, S. 877–887.
- [TIL19e] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.; Tolan, M.; Paulus, M.: *Structure and mechanical properties of hafnium nitride films deposited by direct current, mid-frequency, and high-power impulse magnetron sputtering*, Thin Solid Films, 669, 2019, S. 65–71.

- [TIL20a] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.; Nienhaus, A.; Thomann, C. A.; Wittrock, A.; Moldenhauer, H.; Debus, J.: *Effect of the bias voltage on the structural and tribo-mechanical properties of Ag-containing amorphous carbon films*, Diamond and Related Materials, 105, 2020, 107803.
- [TIL20b] Tillmann, W.; Ullitzka, H.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.; Thomann, C. A.; Moldenhauer, H.; Debus, J.: *Effects of acetylene flow rate and bias voltage on the structural and tribo-mechanical properties of sputtered a-C:H films*, Thin Solid Films, 693, 2020, 137691.
- [TIL20c] Tillmann, W.; Grisales, D.; Marin Tovar, C.; Contreras, E.; Apel, D.; Nienhaus, A.; Stangier, D.; Lopes Dias, N. F.: *Tribological behaviour of low carbon-containing TiAlCN coatings deposited by hybrid (DCMS/HiPIMS) technique*, Tribology International, 151, 2020, 106528.
- [TIL20d] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.; Hagen, L.; Schaper, M.; Hengsbach, F.; Hoyer, K.-P.: *Tribo-mechanical properties and adhesion behavior of DLC coatings sputtered onto 36NiCrMo16 produced by selective laser melting*, Surface and Coatings Technology, 394, 2020, 125748.
- [TIL21a] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Franke, C.; Kokalj, D.; Stangier, D.; Thomann, C. A.; Debus, J.: *Mechanical properties and adhesion behavior of amorphous carbon films with bias voltage controlled Ti_xCy interlayers on Ti6Al4V*, Diamond and Related Materials, 115, 2021, 108361.
- [TIL21b] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.; Schaak, C.; Höges, S.: *Coatability of diamond-like carbon on 316L stainless steel printed by binder jetting*, Additive Manufacturing, 44, 2021, 102064.
- [TIL21c] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Franke, C.; Kokalj, D.; Stangier, D.; Filor, V.; Mateus-Vargas, R. H.; Oltmanns, H.; Kietzmann, M.; Meißner, J.; Hein, M.; Pramanik, S.; Hoyer, K.-P.; Schaper, M.; Nienhaus, A.; Thomann, C. A.; Debus, J.: *Tribo-mechanical properties and biocompatibility of Ag-containing amorphous carbon films deposited onto Ti6Al4V*, Surface and Coatings Technology, 421, 2021, 127384.
- [TIL21d] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.; Matveev, S.; Thomann, C. A.; Debus, J.: *Structure and tribo-mechanical properties of Si- and W-containing amorphous carbon based multilayers*, Applied Surface Science Advances, 5, 2021, 100105.

- [TIL21e] Tillmann, W.; Stangier, D.: *Application of Nanostructured Bionic Thin Layers to Enhance the Wear and Friction Behavior of Tools for Sheet-Bulk Metal Forming*. In: Merklein, M.; Tekkaya, A. E.; Behrens, B.-A.: *Sheet Bulk Metal Forming*, Springer International Publishing, Cham, 2021, S. 216–238.
- [TIL21f] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.; Matveev, S.; Thomann, C. A.; Debus, J.: *Design of Cu- and Ag-containing amorphous carbon multilayers with improved tribo-mechanical properties*, Materials Letters, 284, 2021, 128905.
- [TIL22a] Tillmann, W.; Stangier, D.; Meijer, A.; Krebs, E.; Ott, A.; Platt, T.; Lopes Dias, N. F.; Hagen, L.; Biermann, D.: *Adapting the Surface Integrity of High-Speed Steel Tools for Sheet-Bulk Metal Forming*, Journal of Manufacturing and Materials Processing, 6, 2022, S. 37.
- [TIL22b] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.; Schaak, C.; Höges, S.: *Heat treatment of binder jet printed 17–4 PH stainless steel for subsequent deposition of tribo-functional diamond-like carbon coatings*, Materials & Design, 213, 2022, 110304.
- [TIL22c] Tillmann, W.; Wittig, A.; Dias, N. F. L.; Stangier, D.; Thomann, C. A.; Moldenhauer, H.; Debus, J.: *Silicon- and tungsten-containing hydrogen-free and hydrogenated amorphous carbon films for friction-reducing applications*, Diamond and Related Materials, 123, 2022, 108866.
- [TIL22d] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Kokalj, D.; Stangier, D.; Hein, M.; Hoyer, K.-P.; Schaper, M.; Gödecke, D.; Oltmanns, H.; Meißner, J.: *Tribo-functional PVD thin films deposited onto additively manufactured Ti6Al7Nb for biomedical applications*, Materials Letters, 321, 2022, 132384.
- [TIL22e] Tillmann, W.; Lopes Dias, N. F.; Stangier, D.; Berndt, J.; Klemme, S.; Kesper, L.; Berges, U.; Westphal, C.; Thomann, C. A.; Debus, J.: *Rare-earth modified amorphous carbon films: Effects of erbium and gadolinium on the structural evolution and mechanical properties*, Diamond and Related Materials, 123, 2022, 108898.
- [TIP15] Tipler, P. A.; Mosca, G.: *Die kinetische Gastheorie*. In: Tipler, P. A.; Mosca, G.; Wagner, J.: *Physik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015, S. 545–565.
- [TIR19] Tiron, V.; Ursu, E.-L.; Cristea, D.; Munteanu, D.; Bulai, G.; Ceban, A.; Velicu, I.-L.: *Overcoming the insulating materials limitation in HiPIMS: Ion-assisted deposition of DLC coatings using bipolar HiPIMS*, Applied Surface Science, 494, 2019, S. 871–879.

- [TÖN95] Tönshoff, H. K.: *Werkzeugmaschinen, Grundlagen*. Springer eBook Collection Computer Science and Engineering, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [TOW92] Townsend; Lenosky; Muller; Nichols; Elser: *Negatively curved graphitic sheet model of amorphous carbon*, Physical review letters, 69, 1992, S. 921–924.
- [VDI92] Verein Deutscher Ingenieure: *VDI 3198 - Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformen, CVD- und PVD-Verfahren*, Düsseldorf, 1992.
- [VET12] Vetter, J.; Ackerman, C.; Meunier, F.; Jarry, O.; Schumacher, D.; Erkens, G.: *High performance hard carbon coatings (diamond-like coatings)*, Vakuum in Forschung und Praxis, 24, 2012, S. 18–23.
- [VET14] Vetter, J.: *60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications*, Surface and Coatings Technology, 257, 2014, S. 213–240.
- [VET93] Vetter, J.; Burgmer, W.; Perry, A. J.: *Arc-enhanced glow discharge in vacuum arc machines*, Surface and Coatings Technology, 59, 1993, S. 152–155.
- [VET95] Vetter, J.; Wallendorf, T.: *Plasma diagnostics of arc-enhanced glow discharge*, Surface and Coatings Technology, 76-77, 1995, S. 322–327.
- [VIT14] Vitu, T.; Escudeiro, A.; Polcar, T.; Cavaleiro, A.: *Sliding properties of Zr-DLC coatings: The effect of tribolayer formation*, Surface and Coatings Technology, 258, 2014, S. 734–745.
- [VLČ04] Vlček, J.; Pajdarová, A. D.; Musil, J.: *Pulsed dc Magnetron Discharges and their Utilization in Plasma Surface Engineering*, Contributions to Plasma Physics, 44, 2004, S. 426–436.
- [VOE00] Voevodin, A.; Zabinski, J.: *Supertough wear-resistant coatings with 'chameleon' surface adaptation*, Thin Solid Films, 370, 2000, S. 223–231.
- [VOE96a] Voevodin, A. A.; Schneider, J. M.; Rebholz, C.; Matthews, A.: *Multilayer composite ceramicmetal-DLC coatings for sliding wear applications*, Tribology International, 29, 1996, S. 559–570.
- [VOE96b] Voevodin, A. A.; Phelps, A. W.; Zabinski, J. S.; Donley, M. S.: *Friction induced phase transformation of pulsed laser deposited diamond-like carbon*, Diamond and Related Materials, 5, 1996, S. 1264–1269.
- [VOE97] Voevodin, A. A.; Walck, S. D.; Zabinski, J. S.: *Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact loads*, Wear, 203-204, 1997, S. 516–527.

- [VOE98] Voevodin, A. A.; Zabinski, J. S.: *Superhard, functionally gradient, nanolayered and nanocomposite diamond-like carbon coatings for wear protection*, Diamond and Related Materials, 7, 1998, S. 463–467.
- [VOE99] Voevodin, A. A.; O'Neill, J. P.; Prasad, S. V.; Zabinski, J. S.: *Nanocrystalline WC and WC/a-C composite coatings produced from intersected plasma fluxes at low deposition temperatures*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 17, 1999, S. 986–992.
- [VÖL06] Völklein, F.; Zetterer, T.: *Praxiswissen Mikrosystemtechnik*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2006.
- [WAL10] Walton, S. G.; Greene, J. E.: *Plasmas in Deposition Processes*. In: Martin, P. M.: *Handbook of deposition technologies for films and coatings, Science, applications and technology*, William Andrew; Elsevier Science, Norwich, N.Y., Oxford, 2010, S. 32–92.
- [WAN06] Wang, A.-Y.; Lee, K.-R.; Ahn, J.-P.; Han, J. H.: *Structure and mechanical properties of W incorporated diamond-like carbon films prepared by a hybrid ion beam deposition technique*, Carbon, 44, 2006, S. 1826–1832.
- [WAN07] Wang, P.; Wang, X.; Xu, T.; Liu, W.; Zhang, J.: *Comparing internal stress in diamond-like carbon films with different structure*, Thin Solid Films, 515, 2007, S. 6899–6903.
- [WAN16] Wang, W.; Pelenovich, V. O.; Yousaf, M. I.; Yan, S.; Bin, H.; Wang, Z.; Tolstogou-zov, A. B.; Kumar, P.; Yang, B.; Fu, D. J.: *Microstructure, mechanical and tribological properties of WC/a-C:H coatings deposited by cathodic arc ion-plating*, Vacuum, 132, 2016, S. 31–39.
- [WAN21] Wang, H.; Wang, L.; Wang, X.: *Structure characterization and antibacterial properties of Ag-DLC films fabricated by dual-targets HiPIMS*, Surface and Coatings Technology, 410, 2021, 126967.
- [WAN22] Wang, L.; Liu, Y.; Chen, H.; Wang, M.: *Modification Methods of Diamond like Carbon Coating and the Performance in Machining Applications: A Review*, Coatings, 12, 2022, 224.
- [WAS12a] Wasa, K.: *Sputtering Phenomena*. In: Wasa, K.; Kanno, I.; Kotera, H.: *Handbook of Sputtering Technology*, Elsevier, 2012, S. 41–75.
- [WAS12b] Wasa, K.: *Sputtering Systems*. In: Wasa, K.; Kanno, I.; Kotera, H.: *Handbook of Sputtering Technology*, Elsevier, 2012, S. 77–139.

- [WEB06] Weber, M.; Bewilogua, K.; Thomsen, H.; Wittorf, R.: *Influence of different interlayers and bias voltage on the properties of a-C:H and a-C:H:Me coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology, 201, 2006, S. 1576–1582.
- [WEI07] Wei, C.; Yen, J.-Y.: *Effect of film thickness and interlayer on the adhesion strength of diamond like carbon films on different substrates*, Diamond and Related Materials, 16, 2007, S. 1325–1330.
- [WEI08] Wei, C.; Chen, C.-H.: *The effect of thermal and plastic mismatch on stress distribution in diamond like carbon film under different interlayer/substrate system*, Diamond and Related Materials, 17, 2008, S. 1534–1540.
- [WEI09] Wei, C.; Wang, Y.-S.; Tai, F.-C.: *The role of metal interlayer on thermal stress, film structure, wettability and hydrogen content for diamond like carbon films on different substrate*, Diamond and Related Materials, 18, 2009, S. 407–412.
- [WEI93] Wei, R.; Wilbur, P. J.; Liston, M.-J.; Lux, G.: *Rolling-contact-fatigue wear characteristics of diamond-like hydrocarbon coatings on steels*, Wear, 162-164, 1993, S. 558–568.
- [WEI94] Weiler, M.; Sattel, S.; Jung, K.; Ehrhardt, H.; Veerasamy, V. S.; Robertson, J.: *Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source*, Applied Physics Letters, 64, 1994, S. 2797–2799.
- [WEI95] Weiss, H.: *Adhesion of advanced overlay coatings: mechanisms and quantitative assessment*, Surface and Coatings Technology, 71, 1995, S. 201–207.
- [WER21] Wernicke, S.; Hahn, M.; Detzel, A.; Tillmann, W.; Stangier, D.; Lopes Dias, N. F.; Tekkaya, A. E.: *Force reduction by electrical assistance in incremental sheet-bulk metal forming of gears*, Journal of Materials Processing Technology, 296, 2021, 117194.
- [WES10] Westkämper, E.; Warnecke, H.-J.: *Einführung in die Fertigungstechnik*, Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, 2010.
- [WIC19] Wicher, B.; Chodun, R.; Kwiatkowski, R.; Trzcinski, M.; Nowakowska–Langier, K.; Lachowski, A.; Minikayev, R.; Rudnicki, J.; Naparty, M. K.; Zdunek, K.: *Plasmochemical investigations of DLC/WCx nanocomposite coatings synthesized by gas injection magnetron sputtering technique*, Diamond and Related Materials, 96, 2019, S. 1–10.

- [WON14] Won, Y. J.; Ki, H.: *Effect of film gradient profile on adhesion strength, residual stress and effective hardness of functionally graded diamond-like carbon films*, Applied Surface Science, 311, 2014, S. 775–779.
- [WU13] Wu, Y.; Chen, J.; Li, H.; Ji, L.; Ye, Y.; Zhou, H.: *Preparation and properties of Ag/DLC nanocomposite films fabricated by unbalanced magnetron sputtering*, Applied Surface Science, 284, 2013, S. 165–170.
- [XU15] Xu, Z.; Sun, H.; Leng, Y. X.; Li, X.; Yang, W.; Huang, N.: *Effect of modulation periods on the microstructure and mechanical properties of DLC/TiC multilayer films deposited by filtered cathodic vacuum arc method*, Applied Surface Science, 328, 2015, S. 319–324.
- [XU97] Xu, S.; Flynn, D.; Tay, B. K.; Praver, S.; Nugent, K. W.; Silva, S. R. P.; Lifshitz, Y.; Milne, W. I.: *Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high sp^3 fraction deposited using a filtered cathodic arc*, Philosophical Magazine B, 76, 1997, S. 351–361.
- [YAM14] Yamamoto, K.; Inthidech, S.; Sasaguri, N.; Matsubara, Y.: *Influence of Mo and W on High Temperature Hardness of M_7C_3 Carbide in High Chromium White Cast Iron*, MATERIALS TRANSACTIONS, 55, 2014, S. 684–689.
- [YAN02] Yang, S. H.; Kong, H.; Lee, K.-R.; Park, S.; Kim, D. E.: *Effect of environment on the tribological behavior of Si-incorporated diamond-like carbon films*, Wear, 252, 2002, S. 70–79.
- [YAN10] Yang, J.; Gao, F.: *Hardness calculations of 5d transition metal monocarbides with tungsten carbide structure*, physica status solidi (b), 247, 2010, S. 2161–2167.
- [YET10] Yetim, A. F.; Celik, A.; Alsaran, A.: *Improving tribological properties of Ti6Al4V alloy with duplex surface treatment*, Surface and Coatings Technology, 205, 2010, S. 320–324.
- [YU09] Yu, X.; Hua, M.; Wang, C.: *Influence of Ag content and nanograin size on microstructure, mechanical and sliding tribological behaviors of Ag-DLC films*, Journal of nanoscience and nanotechnology, 9, 2009, S. 6366–6371.
- [YU13] Yu, X.; Qin, Y.; Wang, C. B.; Yang, Y. Q.; Ma, X. C.: *Effects of nanocrystalline silver incorporation on sliding tribological properties of Ag-containing diamond-like carbon films in multi-ion beam assisted deposition*, Vacuum, 89, 2013, S. 82–85.

- [YU21] Yu, W.; Huang, W.; Wang, J.; Su, Y.; Long, Q.; Wang, L.; Zhu, L.: *High-temperature tribological performance of the Si-gradually doped diamond-like carbon film*, Vacuum, 191, 2021, 110387.
- [YVO68] Yvon, K.; Nowotny, H.; Benesovsky, F.: *Zur Kristallstruktur von W₂C*, Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 99, 1968, S. 726–729.
- [ZAI20] Zaid, H.; Aleman, A.; Tanaka, K.; Li, C.; Berger, P.; Back, T.; Fankhauser, J.; Goorsky, M. S.; Kodambaka, S.: *Influence of ultra-low ethylene partial pressure on microstructural and compositional evolution of sputter-deposited Zr-C thin films*, Surface and Coatings Technology, 398, 2020, 126053.
- [ZAP16] Zapp Precision Metals: *Werkstoffdatenblatt HS6-7-6-10 (1.3292)*. https://www.zapp.com/fileadmin/_documents/Datenblaetter/Werkstoffe/Werkzeugstahl/Deutsch/ASP/ASP_2060_DE.pdf, 13.05.2022.
- [ZAW16] Zawischa, M.; Makowski, S.; Schwarzer, N.; Weihnacht, V.: *Scratch resistance of superhard carbon coatings – A new approach to failure and adhesion evaluation*, Surface and Coatings Technology, 308, 2016, S. 341–348.
- [ZHA05] Zhang, W.; Tanaka, A.; Xu, B. S.; Koga, Y.: *Study on the diamond-like carbon multilayer films for tribological application*, Diamond and Related Materials, 14, 2005, S. 1361–1367.
- [ZHA09] Zhao, F.; Li, H. X.; Ji, L.; Mo, Y. F.; Quan, W. L.; Zhou, H. D.; Chen, J. M.: *Structural, mechanical and tribological characterizations of a-C:H:Si films prepared by a hybrid PECVD and sputtering technique*, Journal of Physics D: Applied Physics, 42, 2009, 165407.
- [ZHA18] Zhang, T. F.; Wan, Z. X.; Ding, J. C.; Zhang, S.; Wang, Q. M.; Kim, K. H.: *Microstructure and high-temperature tribological properties of Si-doped hydrogenated diamond-like carbon films*, Applied Surface Science, 435, 2018, S. 963–973.
- [ZHA99] Zhang, S.; Xie, H.: *Improving the adhesion of amorphous carbon coatings on cemented carbide through plasma cleaning*, Surface and Coatings Technology, 113, 1999, S. 120–125.
- [ZOC15] Zoch, H.-W.: *Sputtern*. In: Zoch, H.-W.; Spur, G.: *Handbuch Wärmebehandeln und Beschichten*, Carl Hanser Fachbuchverlag, s.l., 2015, S. 48–57.
- [ZUM85] Zum Gahr, K. H.: *Tribologie: Reibung - Verschleiss - Schmierung*, Die Naturwissenschaften, 72, 1985, S. 260–267.

Publikationsliste

ORCID 0000-0002-0541-4697

Scopus Author ID 57193540548

E-Mail: filipe.dias@tu-dortmund.de

40. **Lopes Dias, N.F.**; Meijer, A.; Jäckel, C.P.; Frisch, A.; Biermann, D.; Tillmann, W.: *Arc-enhanced glow discharge ion etching of WC-Co cemented carbide for improved PVD thin film adhesion and asymmetric cutting edge preparation of micro milling tools*. **Surface and Coatings Technology**, 491 (2024), 131166.
39. **Lopes Dias, N.F.**; Meijer, A.; Biermann, D.; Tillmann, W.: *Structure and mechanical properties of TiAlTaN thin films deposited by dcMS, HiPIMS, and hybrid dcMS/HiPIMS*, **Surface and Coatings Technology**, 487 (2024), 130987.
38. Meijer, A.; **Lopes Dias, N.F.**; Tillmann, W.; Biermann, D.: *Preparation of asymmetrical cutting edge geometries on micro end mills using pressurized wet abrasive jet machining for hard micromachining of AISI M3:2*, **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology**, 51 (2024), 252-262.
37. Tillmann, W.; Meijer, A.; Platt, T.; Biermann, D.; Stangier, D.; **Lopes Dias, N.F.**: *Cutting performance of TiAlN-based thin films in micromilling high-speed steel AISI M3:2*, **Manufacturing Letters**, 40 (2024), 6-10.
36. Jäckel, C.P.; Meijer, A.; Stangier, D.; **Lopes Dias, N.F.**; Tillmann, W.; Biermann, D.: *Cutting edge preparation of micro end mills by PVD-etching technology*, **Production Engineering**, 18 (2024), 459-473.
35. Tillmann, W.; Urbanczyk, J.; Thewes, A.; Bräuer, G.; **Lopes Dias, N.F.**: *Effect of the TiSiN interlayer properties on the adhesion and mechanical properties of multilayered TiSiCN thin films*, **Surface and Coatings Technology**, 478 (2024), 130467.
34. Tillmann, W.; Ontrup, F.; Schneider, E.; Paulus, M.; Sternemann, C.; **Lopes Dias, N.F.**: *Comparative investigation of the structure and mechanical properties of AlCrN and AlCrVYN thin films deposited by dcMS, HiPIMS, and hybrid dcMS/HiPIMS*, **Hybrid Advances**, 5 (2024), 100120.
33. Schneck, F.; Kruse, P.O.; Hesse-Hornich, D.; **Lopes Dias, N.F.**; Tillmann, W.; Jerusalem, R.; Maricanov, M.; Katzenberg, F.; Tiller, J.C.; Handge, U.A.: *Combination of a*

- Viscoelastic and a Tribological Analysis of a Low-Density Polyethylene with a High Degree of Cross-linking*, **Macromolecular Chemistry and Physics**, 225 (2024), 2400042
32. Breidenstein, B.; Denkena, B.; Wolters, P.; Keitel, M.; Tillmann, W.; Stangier, D.; **Lopes Dias, N.F.**: *A novel development of sustainable cutting inserts based on PVD-coated natural rocks*, **Materials Today Sustainability**, 24 (2023), 100507.
31. Thomann, C.A.; Wittrock, A.; Wittig, A.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Tillmann, W.; Debus, J.: *Tuning of solid-to-solid structural transitions in amorphous carbon films by optical pumping and chemical modification*, **APL Materials**, 11 (2023), 031106.
30. Hein, M.; **Lopes Dias, N.F.**; Kokalj, D.; Stangier, D.; Hoyer, K.P.; Tillmann, W.; Schaper, M.: *On the influence of physical vapor deposited thin coatings on the low-cycle fatigue behavior of additively processed Ti-6Al-7Nb alloy*, **International Journal of Fatigue**, 166 (2023), 107235.
29. Hein, M.; **Lopes Dias, N.F.**; Pramanik, S.; Stangier, D.; Hoyer, K.P.; Tillmann, W.; Schaper, M.: *Heat Treatments of Metastable β Titanium Alloy Ti-24Nb-4Zr-8Sn Processed by Laser Powder Bed Fusion*. **Materials**, 15 (2022), 3774.
28. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Kokalj, D.; Stangier, D.; Hein, M.; Hoyer, K.P.; Schaper, M.; Gödecke, D.; Oltmanns, H.; Meißner, J.: *Tribo-functional PVD thin films deposited onto additively manufactured Ti6Al7Nb for biomedical applications*. **Materials Letters**, 321 (2022), 132384.
27. Tillmann, W.; Stangier, D.; Meijer, A.; Krebs, E.; Ott, A.; Platt, T.; **Lopes Dias, N.F.**; Hagen, L.; Biermann, D.: *Adapting the Surface Integrity of High-Speed Steel Tools for Sheet-Bulk Metal Forming*. **Journal of Manufacturing and Materials Processing**, 6 (2022), 37.
26. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Berndt, J.; Klemme, S.; Kesper, L.; Berges, U.; Westphal, C.; Thomann, C.A.; Debus, J.: *Rare-earth modified amorphous carbon films: Effects of erbium and gadolinium on the structural evolution and mechanical properties*. **Diamond and Related Materials**, 123 (2022), 108898.
25. Tillmann, W.; Wittig, A.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Thomann, C.A.; Moldenhauer, H.; Debus, J.: *Silicon- and tungsten-containing hydrogen-free and hydrogenated amorphous carbon films for friction-reducing applications*. **Diamond and Related Materials**, 123 (2022), 108866.
24. Hein, M.; Kokalj, D.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Oltmanns, H.; Pramanik, S.; Kietzmann, M.; Hoyer, K.P.; Meißner, J.; Tillmann, W.; Schaper, M.: *Low Cycle Fatigue Performance of Additively Processed and Heat-Treated Ti-6Al-7Nb Alloy for Biomedical Applications*. **Metals**, 12 (2022), 122.

23. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Schaak, C.; Höges, S.: *Heat treatment of binder jet printed 17–4 PH stainless steel for subsequent deposition of tribo-functional diamond-like carbon coatings*. **Materials & Design**, 213 (2022), 110304.
22. Tillmann, W.; Hagen, L.; Stangier, D.; **Lopes Dias, N.F.**; Görtz, J.; Kensy, M.D.: *Lapping and polishing of additively manufactured 316L substrates and their effects on the microstructural evolution and adhesion of PVD CrAlN coatings*. **Surface and Coatings Technology**, 428 (2021), 127905.
21. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Franke, C.; Kokalj, D.; Stangier, D.; Filor, V.; Mateus-Vargas, R.H.; Oltmanns, H.; Kietzmann, M.; Meißner, J.; Hein, M.; Pramanik, S.; Hoyer, K.P.; Schaper, M.; Nienhaus, A.; Thomann, C.A.; Debus, J.: *Tribo-mechanical properties and biocompatibility of Ag-containing amorphous carbon films deposited onto Ti6Al4V*. **Surface and Coatings Technology**, 421 (2021), 127384.
20. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Matveev, S.; Thomann, C.A.; Debus, J.: *Structure and tribo-mechanical properties of Si- and W-containing amorphous carbon based multilayers*. **Applied Surface Science Advances**, 5 (2021), 100105.
19. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Schaak, C.; Höges, S.: *Coatability of diamond-like carbon on 316L stainless steel printed by binder jetting*. **Additive Manufacturing**, 44 (2021), 102064.
18. Wernicke, S.; Hahn, M.; Detzel, A.; Tillmann, W.; Stangier, D.; **Lopes Dias, N.F.**; Tekkaya, A.E.: *Force reduction by electrical assistance in incremental sheet-bulk metal forming of gears*. **Journal of Materials Processing Technology**, 296 (2021), 117194.
17. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Franke, C.; Kokalj, D.; Stangier, D.; Matveev, S.; Thomann, C.A.; Debus, J.: *Mechanical properties and adhesion behavior of amorphous carbon films with bias voltage controlled Ti_xC_y interlayers on Ti6Al4V*. **Diamond and Related Materials**, 115 (2021), 108361.
16. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Matveev, S.; Thomann, C.A.; Debus, J.: *Design of Cu- and Ag-containing amorphous carbon multilayers with improved tribo-mechanical properties*. **Materials Letters**, 284 (2021), 128905.
15. Tillmann, W.; Grisales, D.; Tovar, C.M.; Contreras, E.; Apel, D.; Nienhaus, A.; Stangier, D.; **Lopes Dias, N.F.**: *Tribological behaviour of low carbon-containing $TiAlCN$ coatings deposited by hybrid (DCMS/HiPIMS) technique*. **Tribology International**, 151 (2020), 106528.
14. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Hagen, L.; Schaper, M.; Hengsbach, F.; Hoyer, K.P.: *Tribo-mechanical properties and adhesion behavior of DLC coatings*

- sputtered onto 36NiCrMo16 produced by selective laser melting. **Surface and Coatings Technology**, 394 (2020), 125748.
13. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Nienhaus, A.; Thomann, C.A.; Wittrock, A.; Moldenhauer, H.; Debus, J.: *Effect of the bias voltage on the structural and tribo-mechanical properties of Ag-containing amorphous carbon films*. **Diamond and Related Materials**, 105 (2020), 107803.
 12. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Thomann, C.A.; Moldenhauer, H.; Debus, J.: *Effects of acetylene flow rate and bias voltage on the structural and tribo-mechanical properties of sputtered a-C:H films*. **Thin Solid Films**, 693 (2020), 137691.
 11. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Gelinksi, N.; Stanko, M.; Stommel, M.; Krebs, E.; Biermann, D.: *Reduction of Ejection Forces in Injection Molding by Applying Mechanically Post-Treated CrN and CrAlN PVD Films*. **Journal of Manufacturing and Materials Processing**, 3 (2019), 88.
 10. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Gelinksi, N.: *Tribological Performance of PVD Film Systems Against Plastic Counterparts for Adhesion-Reducing Application in Injection Molds*. **Coatings**, 9 (2019), 588.
 9. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Maus-Friedrichs, W.; Gustus, R.; Thomann, C.A.; Moldenhauer, H.; Debus, J.: *Improved adhesion of a-C and a-C:H films with a CrC interlayer on 16MnCr5 by HiPIMS-pretreatment*. **Surface and Coatings Technology**, 375 (2019), 877-887.
 8. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Bayer, M.; Moldenhauer, H.; Debus, J.; Schmitz, M.; Berges, U.; Westphal, C.: *Interaction effects of cathode power, bias voltage, and mid-frequency on the structural and mechanical properties of sputtered amorphous carbon films*. **Applied Surface Science**, 487 (2019), 857-867.
 7. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.: *Investigation of the tribo-mechanical properties of sputtered a-C:Si films using design of experiments*. **Diamond and Related Materials**, 91 (2019), 127-137.
 6. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.: *Influence of plasma nitriding pretreatments on the tribo-mechanical properties of DLC coatings sputtered on AISI H11*. **Surface and Coatings Technology**, 357 (2019), 1027-1036.
 5. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.; Tolan, M.; Paulus, M.: *Structure and mechanical properties of hafnium nitride films deposited by direct current, mid-frequency, and high-power impulse magnetron sputtering*. **Thin Solid Films**, 669 (2019), 65-71.

4. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.: *Effect of Hf on the microstructure, mechanical properties, and oxidation behavior of sputtered CrAlN films*. **Vacuum**, 154 (2018), 208-213.
3. Tillmann, W.; **Lopes Dias, N.F.**; Stangier, D.: *Tribo-mechanical properties of CrC/a-C thin films sequentially deposited by HiPIMS and mfMS*. **Surface and Coatings Technology**, 335 (2018), 173-180.
2. Tillmann, W.; Stangier, D.; **Lopes Dias, N.F.**; Biermann, D.; Krebs, E.: *Adjustment of friction by duplex-treated, bionic structures for Sheet-Bulk Metal Forming*. **Tribology International**, 111 (2017), 9-17.
1. Tillmann, W.; Stangier, D.; **Lopes Dias, N.F.**: *Influence of PVD-duplex-treated, Bionic Surface Structures on the Wetting Behavior for Sheet-Bulk Metal Forming Tools*. **Journal of Bionic Engineering**, 14 (2017), 520-531.

Stand: 05.08.2024

Zusammenfassung

Amorphe Kohlenstoffschichten zeichnen sich durch eine hohe Härte, niedrige Reibung und hohe Verschleißbeständigkeit aus und sind daher effektive Schichtsysteme zur Verbesserung des Reib- und Verschleißverhaltens von tribologisch beanspruchten Werkzeugen. Diese kohlenstoffbasierten Dünnschichten weisen allerdings eine niedrige Haftung auf metallischen Substraten auf. Da adhäsive Schichtschädigungen zu einem frühzeitigen Werkzeugausfall führen, ist eine hohe Haftfestigkeit der amorphen Kohlenstoffschichten auf dem Werkzeugstahl entscheidend für die tribologische Leistungsfähigkeit und eine langlebige Einsatzzeit des beschichteten Werkzeugs.

Dieser Herausforderung wird mit der Entwicklung einer Substrat-/Schichtgestaltung zur Steigerung der Schichthaftung auf den Werkzeugstählen und der Anpassung der tribo-mechanischen Eigenschaften begegnet. Die Prozesskette, bestehend aus der Plasmavorbehandlung der Werkzeugstähle und der nachfolgenden Synthese einer chemisch gradierten Zwischenschicht sowie einer multilagigen Funktionsschicht aus amorphem Kohlenstoff, wird systematisch in Abhängigkeit des verwendeten Werkzeugstahls untersucht. Dabei werden verschiedene Verfahrensvarianten der Magnetron-Kathodenzerstäubung für die Substratvorbehandlung und Schichtsynthese genutzt.