Einfluss der Oxidation auf AlCrVY(O)N-Dünnschichten und Kupferpulver zur additiven Fertigung

Eric Schneider

16. Juli 2026

Erstgutachter: Prof. Dr. M. Tolan
Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Tillmann
Abgabedatum: 16. Juli 2026

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit untersucht Oxidationsprozesse in vanadiumhaltigen AlCrVY(O)N-Dünnschichten sowie in Kupferpulvern für das laserbasierte Pulverbettverfahren. Mithilfe von Röntgendiffraktometrie, Röntgenabsorptionsspektroskopie im Nahkantenbereich, Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Rasterkraftmikroskopie wurden die Phasenzusammensetzung, die Oxidationszustände und die Oberflächenstrukturen der Proben analysiert.

Für die Dünnschichten konnte gezeigt werden, dass das Abscheideverfahren, der Sauerstoffgehalt und die Kathodenleistung sowohl die Textur der Schichten als auch die temperaturinduzierte Oxidation des Vanadiums maßgeblich beeinflussen. Insbesondere durch die Variation des Sauerstoffgehalts und der Leistung der Vanadiumkathode lässt sich der erreichbare Oxidationszustand des Vanadiums gezielt einstellen.

Für die Kupferpulver wurde gezeigt, dass der Oxidationszustand einen deutlichen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie und die Phasenentwicklung besitzt. *In-situ*-Röntgendiffraktionsuntersuchungen ergaben darüber hinaus, dass Oxidations- und Reduktionsprozesse wesentlich von der Temperatur, der Gasatmosphäre und wiederholten thermischen Belastungen beeinflusst werden.

Insgesamt trägt diese Arbeit zu einem vertieften Verständnis der Oxidationsmechanismen in vanadiumhaltigen Dünnschichten und Kupferpulvern bei. Die Ergebnisse verdeutlichen, wie Prozessparameter die Bildung oxidischer Phasen und deren Entwicklung unter thermischer Belastung bestimmen. Damit schaffen sie eine Grundlage für die weitere Entwicklung und Optimierung oxidationsbasierter Materialkonzepte.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **6**

2. Probensysteme und Herstellungsverfahren **8**
2.1. AlCrVY(O)N-Dünnschichten 8
2.1.1. Motivation und Stand der Technik 8
2.1.2. Beschichtungsverfahren 10
2.2. Metallpulver für das Laser Pulverbettschmelzen 12
2.2.1. Laserbasiertes Pulverbett-Schmelzverfahren 12
2.2.2. Motivation und Stand der Technik 13

3. Theorie **17**
3.1. Röntgendiffraktion an kristallinen Proben 17
3.1.1. Kristallstrukturen 17
3.1.2. Röntgenstrahlung und Röntgenbeugung 19
3.1.3. Ursachen von Verschiebung, Verbreiterung und Intensitätsänderung der Beugungsreflexe 21
3.2. Röntgenabsorptionsspektroskopie 25
3.2.1. Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie 26
3.2.2. XANES von Vanadium und Vanadiumoxiden 28
3.3. Isotherme Phasenumwandlung nach Avrami 30

4. Experimenteller Aufbau **33**
4.1. Die Messstationen BL9 und BL10 an der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA 33
4.2. Messmethoden für die AlCrVY(O)N-Dünnschichtsysteme 35
4.2.1. Röntgendiffraktion 36
4.2.2. Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie 36
4.3. Messaufbauten für die Kupferpulver 37
4.3.1. Röntgendiffraktion 37
4.3.2. Rasterkraftmikroskopie 38
4.3.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie 39
4.4. Datenauswertung 40

5. AlCrVYN- und AlCrVYON-Dünnschichten **41**
5.1. Einfluss des Abscheideverfahrens 41
5.2. Einfluss des Sauerstoffgehalts 54
5.3. Einfluss der Kathodenleistung 61
5.4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen 66

6. Kupferpulver im PBF-LB/M-Verfahren 68
6.1. Einfluss des Oxidationszustands auf die Prozessierbarkeit von Cu-Pulvern 68
6.1.1. Charakterisierung der Oxidationszustände 69
6.1.2. Zusammenhang zwischen Oxidationszustand und Prozessverhalten 82
6.2. Sauerstoffaufnahme und Pulveralterung während der Wiederverwendung 83
6.2.1. Charakterisierung der wiederverwendeten Pulver 85
6.2.2. Bewertung des Pulverzustands im Kontext der Prozessführung . 92
6.3. Phasenverhalten unter Prozessbedingungen 94
6.4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen 111

7. Zusammenfassung und Ausblick 116

A. Anhang 118
A.1. Zusätzliche AFM-Aufnahmen der untersuchten Kupferpulver 118
A.2. Messreihen der Redoxzyklen 127

1. Einleitung

Die gezielte Beeinflussung von Materialeigenschaften über Mikrostruktur, Phasenzusammensetzung und Oberflächenzustand stellt eine zentrale Herausforderung der modernen Materialwissenschaften dar. Insbesondere unter thermischer und mechanischer Belastung bestimmen diese Faktoren maßgeblich das funktionale Verhalten von Werkstoffen. In vielen technischen Anwendungen wird daher nicht nur das Volumenmaterial, sondern gezielt auch die Oberfläche oder Grenzfläche als funktionales Element genutzt.

Ein wichtiger Ansatz zur Realisierung solcher funktionaler Oberflächen sind Mehrkomponenten-Dünnschichten. Insbesondere nitridische Hartstoffbeschichtungen auf Basis von AlCrN zeichnen sich durch eine hohe Härte, thermische Stabilität und Oxidationsbeständigkeit aus und werden bereits in zahlreichen Hochtemperaturanwendungen eingesetzt [1, 2]. Durch die gezielte Erweiterung dieser Systeme um zusätzliche Elemente lassen sich die Eigenschaften weiter anpassen. So kann beispielsweise die Zugabe von Yttrium die thermische Stabilität erhöhen [3], während Vanadium durch die Bildung oxidischer Phasen bei erhöhten Temperaturen eine Reduktion des Reibungskoeffizienten ermöglicht [4, 5]. Die Kombination dieser Effekte eröffnet das Potenzial für selbstschmierende Beschichtungssysteme, deren Funktionalität auf temperaturinduzierten Oxidationsprozessen beruht.

Ein zweiter Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf metallischen Pulversystemen im Kontext der additiven Fertigung. Das laserbasierte Pulverbett-Schmelzverfahren (PBF-LB/M) ermöglicht die Herstellung komplexer metallischer Bauteile und hat sich in den letzten Jahren in zahlreichen industriellen Anwendungen etabliert [6]. Die Verarbeitung von Kupfer stellt hierbei eine besondere Herausforderung dar, da dessen hohe Reflektivität und Wärmeleitfähigkeit zu einer ineffizienten Energieeinkopplung führt [7, 8]. Dies erschwert das Aufschmelzen der Pulverpartikel und kann zu porösen Bauteilstrukturen führen.

Ein vielversprechender Ansatz zur Verbesserung der Prozessierbarkeit besteht in der gezielten Modifikation der Pulveroberfläche durch Oxidation. Oxidische Phasen verändern sowohl die optischen Eigenschaften als auch die Oberflächenmorphologie der Partikel und können dadurch die Energieabsorption im Prozess erhöhen [9, 10]. Gleichzeitig unterliegen die Pulver während der Verarbeitung und Wiederverwendung einer fortlaufenden Veränderung ihres Oxidationszustands. Diese Prozesse führen zu einer zeitabhängigen Entwicklung des Pulverzustands, die sich unmittelbar auf die Prozessstabilität auswirkt.

Beide betrachteten Materialsysteme verbindet somit die zentrale Rolle von Oxidationsprozessen an Oberflächen für die Ausbildung funktionaler Eigenschaften. Während im Fall der Dünnschichten die gezielte Bildung oxidischer Phasen zur Reduktion von Reibung genutzt wird, beeinflusst bei Kupferpulvern der Oxidationszustand maßgeblich die Energieeinkopplung und damit die Verarbeitbarkeit im additiven Fertigungsprozess.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diese oxidationsgetriebenen Mechanismen systematisch zu untersuchen. Hierzu gliedert sie sich in mehrere thematisch aufeinander auf-

bauende Kapitel. Nach der Einleitung werden in Kapitel 2 die untersuchten Probensysteme vorgestellt. Dabei werden sowohl die verwendeten AlCrVY(O)N-Dünnschichten als auch die eingesetzten Kupferpulver sowie deren Herstellung und Vorbehandlung beschrieben. Kapitel 3 behandelt die theoretischen Grundlagen der Arbeit. Hierzu zählen insbesondere die physikalischen Grundlagen von Oxidations- und Reduktionsprozessen, das Phasenwachstum in metallischen und keramischen Systemen sowie die für die Charakterisierung eingesetzten Methoden der Röntgendiffraktometrie, Rasterkraftmikroskopie und Photoelektronenspektroskopie. Zusätzlich werden die Grundlagen der additiven Fertigung mittels PBF-LB/M sowie der Magnetronsputterverfahren zur Herstellung der Dünnschichten erläutert. Der experimentelle Aufbau und die verwendeten Messmethoden werden in Kapitel 4 beschrieben. Neben den eingesetzten Diffraktometern und Synchrotronstrahlungsmessplätzen werden hierbei auch die verwendeten Heiz- und Prozessbedingungen sowie die Auswerteverfahren vorgestellt.

Kapitel 5 widmet sich der strukturellen und temperaturabhängigen Untersuchung der AlCrVY(O)N-Dünnschichten mittels Röntgendiffraktion (XRD) und Röntgen-Nahkantenabsorptionsspektroskopie (XANES). Im Fokus stehen dabei der Einfluss des Abscheideverfahrens, die Phasenbildung sowie Oxidationsprozesse bei erhöhten Temperaturen. Während die XRD-Messungen insbesondere zur Untersuchung der kristallinen Phasen und ihrer temperaturabhängigen Entwicklung eingesetzt werden, ermöglicht die XANES-Analyse Aussagen über die Veränderung der Oxidationszustände von V.

In Kapitel 6 werden oxidierte Kupferpulver mittels XRD, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) charakterisiert. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Analyse der Phasenzusammensetzung, des Oxidationszustands und der Oberflächenmorphologie sowie deren Veränderung durch Wiederverwendung und thermische Behandlung. Darüber hinaus werden Oxidations- und Reduktionsprozesse mittels *in situ*-Röntgendiffraktometrie untersucht und hinsichtlich ihrer zeitabhängigen Phasenentwicklung sowie der zugrunde liegenden Umwandlungsprozesse diskutiert.

2. Probensysteme und Herstellungsverfahren

In dieser Arbeit werden im Wesentlichen zwei Probensysteme untersucht. Das erste ist ein Dünnschichtsystem, bestehend aus Aluminium (Al), Chrom (Cr), Vanadium (V), Yttrium (Y) sowie Sauerstoff (O) und Stickstoff (N). Für die unterschiedlichen Variationen dieses Dünnschichtsystems wurden neben verschiedenen Beschichtungsparametern auch unterschiedliche Beschichtungsverfahren eingesetzt, die auf den folgenden Seiten näher erläutert werden.

Das zweite Probensystem besteht aus Kupfer (Cu) und dessen Oxiden Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) und Kupfer(II)-oxid (CuO). Untersucht werden sowohl die Partikel des Pulvers, die potenziell aus einem Kupferkern mit Oxidhülle bestehen, als auch die mittels PBF-LB/M hergestellten Proben.

Die folgenden Abschnitte enthalten nähere Informationen zu den verwendeten Herstellungsverfahren sowie zum Stand der Technik.

2.1. AlCrVY(O)N-Dünnschichten

2.1.1. Motivation und Stand der Technik

In der maschinellen Fertigung werden Trockenbearbeitung und Minimalmengenschmierung als vielversprechende Alternativen zur konventionellen Nassbearbeitung diskutiert. Die zugrunde liegenden wirtschaftlichen, ökologischen und technologischen Beweggründe wurden von Weinert et al. [11] umfassend analysiert. Aus ökonomischer Sicht kann der Anteil der Schmiermittelkosten bis zu 17 % der Gesamtbauteilkosten betragen und durch Trockenbearbeitung oder Minimalmengenschmierung deutlich reduziert werden. Auch hinsichtlich der Arbeitsbedingungen und des Umweltschutzes bietet ein solcher Ansatz Vorteile.

Dennoch besteht weiterhin erheblicher Forschungsbedarf, da Kühlschmierstoffe im Schneidprozess mehrere Funktionen erfüllen, die alternativ abgedeckt werden müssen. Neben der Reduktion von Reibung und dem Abtransport von Wärme tragen sie auch zur Reinigung der Werkzeuge sowie zum Abtransport der Späne bei.

Der Übergang von der Nass- zur Trockenbearbeitung führt zu einer Erhöhung der Prozesstemperaturen. Abhängig von den Randbedingungen können beim Drehen unter Minimalmengenschmierung Temperaturen zwischen 300 °C und 1000 °C auftreten [12]. Typische Werkzeugbeschichtungen für diese Temperaturbereiche sind CrAlN-basierte Systeme. In der Literatur werden Mehrkomponenten-Nitride wie CrAlN üblicherweise so benannt, dass die Reihenfolge der Metalle deren ungefähre relative Anteile widerspiegelt, während das Nichtmetall (z. B. N) als Suffix angegeben wird. Die Variation der Elementanteile sowie die gezielte Ergänzung weiterer Komponenten beeinflussen die Eigenschaften der Beschichtung maßgeblich [2, 13].

So sind AlCrN-Dünnschichten für ihre hohe Verschleiß- und Oxidationsbeständigkeit sowie hohe Härten von typischerweise etwa 20 GPa bis 40 GPa bekannt [1]. Eine

Erhöhung des Aluminiumanteils gegenüber Chrom führt zu einer verbesserten Oxidationsbeständigkeit von AlCrN [14]. Allerdings darf das Al/Cr-Verhältnis einen kritischen Wert nicht überschreiten, da andernfalls eine hcp-(AlN)-reiche Phase entsteht. Dieser Phasenübergang geht mit einer Abnahme der Härte sowie einer Verschlechterung der Hochtemperatureigenschaften einher [1, 15–17]. Üblicherweise wächst die Schicht als NaCl-artiger CrN-Mischkristall (siehe Abb. 2.1), bei dem ein Teil der Cr-Atome durch Al substituiert ist. Zur weiteren Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit und thermischen Stabilität kann der Mischkristall durch Y dotiert werden, wodurch Diffusionsprozesse gehemmt und die Ausbildung einer schützenden Al-basierten Oxidschicht begünstigt wird [3].

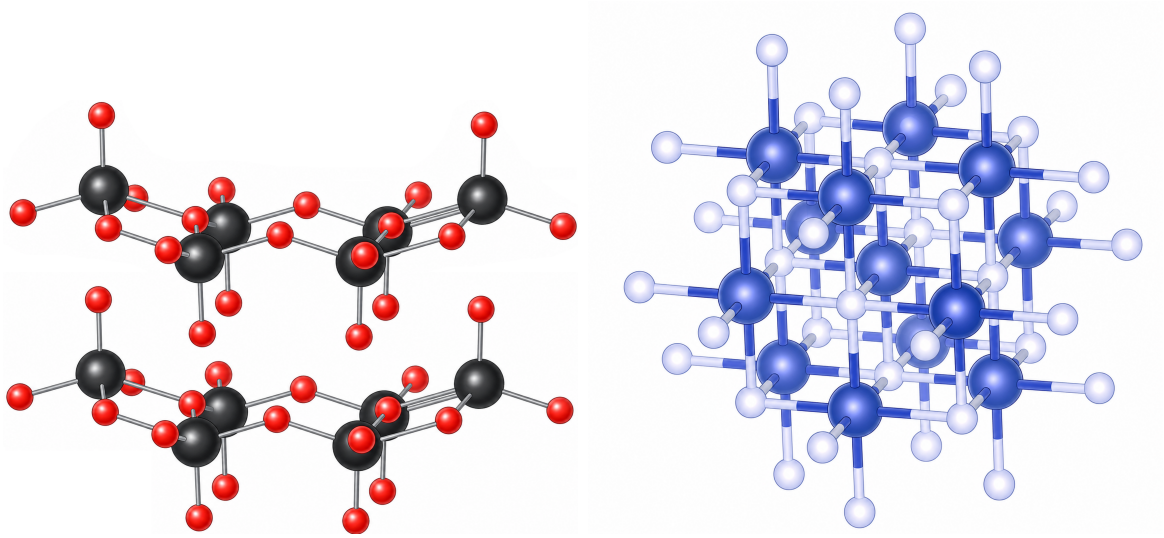

Abbildung 2.1.: links: Schematische Darstellung zweier V_2O_5-Schichten. Die Vanadiumatome sind als schwarze Kugeln, die Sauerstoffatome als rote Kugeln dargestellt. Die schichtartige Kristallstruktur weist zwischen den einzelnen Lagen nur schwache Bindungen auf. Dadurch können die Ebenen unter mechanischer Belastung leicht gegeneinander verschoben werden, was für die reibungsmindernde Wirkung von V_2O_5 verantwortlich gemacht wird. rechts: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von CrN. Die Chromatome sind dunkelblau und die Stickstoffatome weiß dargestellt. (Abbildung erstellt mit VESTA [18] und optimiert mit KI [19])

Während AlCrN- und AlCrYN-Schichten primär auf eine hohe Härte und Oxidationsbeständigkeit ausgelegt sind, verfolgen vanadiumhaltige Schichtsysteme einen erweiterten Ansatz. Hierbei verändert sich die Oberflächenzusammensetzung während des Einsatzes infolge temperaturinduzierter Oxidationsprozesse, wodurch sich die tribologischen Eigenschaften der Beschichtung an die Umgebungsbedingungen anpassen können. Solche Systeme werden daher häufig als selbstadaptive Hartstoffschichten bezeichnet [5]. Die zugrunde liegende Idee besteht darin, dass sich während der thermischen Belastung vanadiumhaltige Oxidphasen bilden, denen in der Literatur reibungsmindernde Eigenschaften zugeschrieben werden [4]. Die Art, Menge und Stabilität dieser Oxidphasen werden maßgeblich durch die Schichtzusammensetzung und die Oxidationsbedingungen bestimmt.

Unter den verschiedenen Vanadiumoxiden wird insbesondere V_2O_5 eine reibungsmin-

dernde Wirkung zugeschrieben [5]. Gleichzeitig stellt es das Vanadiumoxid mit dem höchsten O/V-Verhältnis dar. V_2O_5 kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur (Raumgruppe *Pmmn*) und besteht aus verzerrten VO_5-Pyramiden mit quadratischer Grundfläche, wie in Abb. 2.1 dargestellt. Durch die Verknüpfung dieser Pyramiden entstehen Schichten parallel zur (001)-Ebene, die nur schwach miteinander verbunden sind. Die geringe Bindungsstärke zwischen den einzelnen Schichten ermöglicht ein leichtes kristallographisches Scheren. Nach Reeswinkel et al. [20] ist die Bindungsstärke zwischen benachbarten Schichtebenen ähnlich gering wie bei Graphit. Dadurch können die Schichten leicht gegeneinander verschoben werden, was die Eignung von V_2O_5 als Festschmierstoff erklärt.

Die Bildung tribologisch wirksamer Vanadiumoxide hängt jedoch nicht nur vom Vanadiumgehalt selbst, sondern auch von der Verfügbarkeit von Sauerstoff ab. Mit steigendem Vanadiumanteil sinkt zwar der Reibungskoeffizient bei hohen Temperaturen, gleichzeitig nimmt jedoch die Oxidationsbeständigkeit der Schichten ab [21, 22]. Darüber hinaus wird bei der Oxidation vanadiumhaltiger Schichten eine Auswärtsdiffusion von Vanadium beobachtet, die zur Bildung vanadiumreicher Oxidschichten an der Oberfläche und einer vanadiumverarmten Zone im Schichtinneren führt [22].

Vor diesem Hintergrund stellt die gezielte Einbringung von Sauerstoff während der Abscheidung einen vielversprechenden Ansatz dar. Sauerstoffhaltige AlCrON-Schichten zeigen bereits bei geringen Sauerstoffgehalten die Ausbildung von Oxynitrid-Mischkristallen, während höhere Sauerstoffkonzentrationen zu zusätzlichen Mischkristallen und amorphen Phasen führen können [1, 23, 24]. Gleichzeitig wurde berichtet, dass Sauerstoff die Bildung von Punktdefekten und eine Kornfeinung begünstigt [1, 23, 24]. Zudem kann die thermische Stabilität erhöht werden, da eingebaute Sauerstoffatome die Ausbildung der hcp-AlN-Phase hemmen [25]. Die gezielte Kombination von Vanadium, Yttrium und Sauerstoff eröffnet somit die Möglichkeit, die Oxidations- und Hochtemperatureigenschaften vanadiumhaltiger Hartstoffschichten gezielt zu beeinflussen. Während für AlCrN-, AlCrYN- und AlCrVYN-Systeme bereits Untersuchungen vorliegen, sind die Wechselwirkungen zwischen Vanadium, Yttrium und Sauerstoff sowie deren Einfluss auf die Ausbildung vanadiumhaltiger Oxidphasen bislang nur unzureichend verstanden. Insbesondere ist bislang nicht geklärt, wie Sauerstoffgehalt, Vanadiumverteilung und Vanadiumkonzentration die Bildung hochoxidierter Vanadiumspezies unter thermischer Belastung beeinflussen.

Zur Untersuchung dieser Fragestellungen werden üblicherweise wenige Mikrometer dicke PVD-Hartstoffschichten eingesetzt. Durch die Kombination einer oxidationsbeständigen AlCrYN-Matrix mit Vanadium und Sauerstoff ergibt sich das Potenzial für ein Beschichtungssystem, das sowohl eine hohe thermische Stabilität als auch die Ausbildung tribologisch wirksamer Vanadiumoxide ermöglichen kann. Die Herstellung solcher Schichten erfolgt überwiegend mittels magnetronunterstützter Sputterverfahren, deren grundlegende Funktionsweise im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

2.1.2. Beschichtungsverfahren

Sputtern gehört zu den Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD). Für die vorliegende Arbeit sind insbesondere die Methoden der Gleichstrom-Magnetron-Kathodenzerstäubung (dcMS) und der Hochleistungsimpuls-Magnetron-Kathodenzer-

stäubung (HiPIMS) von Bedeutung. Die Beschreibung der grundlegenden Funktionsweise orientiert sich an den Ausführungen in [26]. In Abbildung 2.2 ist das grundlegende Beschichtungsverfahren schematisch dargestellt.

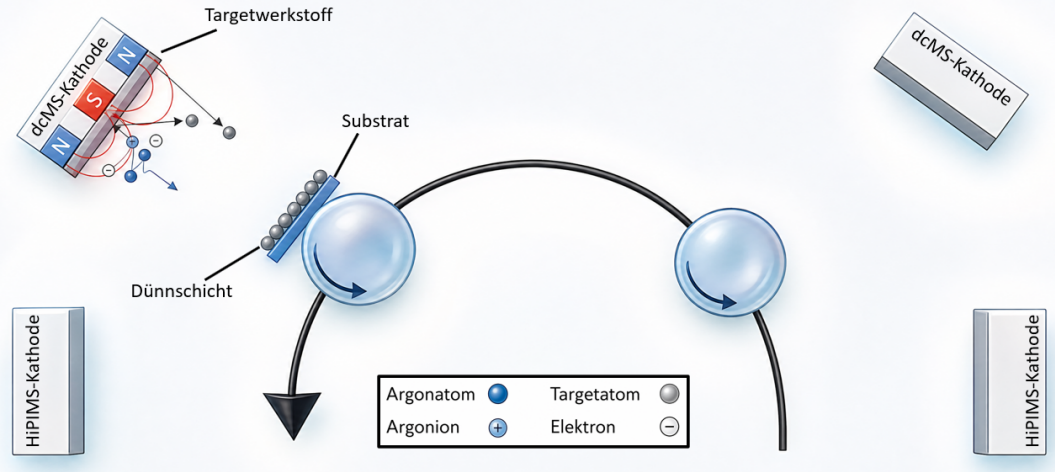

Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung des Beschichtungsprozesses. Die verwendete Beschichtungsanlage verfügt über 6 Kathoden wobei 4 im dcMS-Modus betrieben werden und 2 im HiPIMS-Modus. An der oberen Linken Kathode ist der Abscheideprozess für dcMS-Schematisch dargestellt. (Abbildung optimiert mit KI [19])

Der dcMS-Prozess findet in einer zunächst evakuierten Kammer statt, die während der Beschichtung mit einem definierten Prozessgas befüllt wird. Für die untersuchten Proben wurden Ar, N_2 und O_2 verwendet. In der Kammer befinden sich eine Kathode und eine Anode, zwischen denen eine Beschleunigungsspannung anliegt. Auf der Anode ist das Substrat positioniert, auf dem die Dünnschicht abgeschieden wird. Die Kathode ist mit einer Platte des abzuscheidenden Materials, dem sogenannten Target, bestückt. Durch die angelegte Spannung werden freie Elektronen in Richtung der Anode beschleunigt und stoßen dabei mit Atomen des Prozessgases (Ar) zusammen. Besitzt ein Elektron genügend Energie, wird das Gasatom ionisiert und das entstandene Ion in Richtung der Kathode beschleunigt. Beim Auftreffen auf das Target werden Atome herausgelöst, die in die Gasphase übergehen und sich anschließend auf dem Substrat als Dünnschicht abscheiden. Durch das Anlegen eines zusätzlichen Magnetfeldes, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, wird der eigentliche dcMS-Prozess realisiert. Die Elektronen werden durch die Lorentzkraft auf Spiralbahnen gezwungen, wodurch sich ihre Aufenthaltszeit im Plasma erhöht. Dies steigert die Wahrscheinlichkeit von Stoßprozessen mit Gasatomen und führt somit zu einer erhöhten Ionisations- und Abscheiderate.

Der wesentliche Unterschied des HiPIMS-Verfahrens besteht darin, dass anstelle einer kontinuierlichen Spannung kurze, periodische Spannungspulse eingesetzt werden. HiPIMS-Entladungen werden typischerweise mit gepulsten Kathodenspannungen im Bereich von etwa 500 V bis 2000 V betrieben [27], während konventionelles dcMS meist bei deutlich niedrigeren Kathodenspannungen von etwa 300 V bis 700 V arbeitet [28]. Die exakten Spannungen hängen jedoch stark von Targetmaterial, Arbeitsdruck, Magnetfeldkonfiguration und Pulsparametern ab. Die Pulsdauer liegt typischerweise bei etwa 100 µs bei einer Frequenz von 500 Hz. Vergleichende Untersuchungen, beispielsweise von Ghailane et al. [29], zeigen, dass beide Verfahren spezifische Vorteile aufweisen.

Während dcMS durch hohe Abscheideraten gekennzeichnet ist, ermöglicht HiPIMS die Abscheidung dichterer und mechanisch robusterer Schichten.

Eine Kombination beider Verfahren in einem dcMS/HiPIMS-Hybridprozess erlaubt es, diese Vorteile zu vereinen. Hierbei werden, wie in Abbildung 2.2 (rechts) dargestellt, einzelne Kathoden im dcMS-Modus betrieben, während andere im HiPIMS-Modus arbeiten.

2.2. Metallpulver für das Laser Pulverbettschmelzen

2.2.1. Laserbasiertes Pulverbett-Schmelzverfahren

Das PBF-LB/M ist ein additives Fertigungsverfahren zur Herstellung metallischer Bauteile, bei dem ein fokussierter Laserstrahl selektiv Pulverpartikel innerhalb eines Pulverbettes vollständig aufschmilzt. Historisch verbreitet ist auch die Bezeichnung selektives Laserschmelzen (SLM). Da es sich beim PBF-LB/M um ein etabliertes Verfahren handelt, orientieren sich die folgenden Ausführungen an [6].

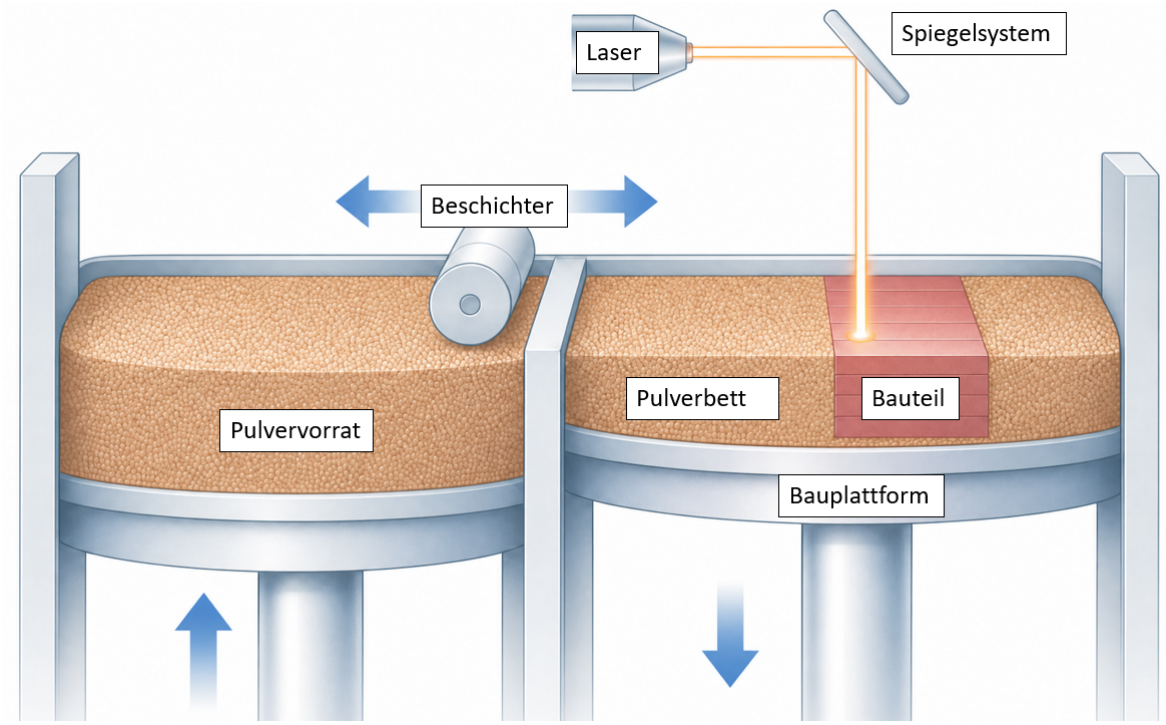

Abbildung 2.3.: Schematischer Aufbau einer PBF-LB/M-Anlage. Diese besteht üblicherweise aus einem Laser, meist einem Infrarotlaser, einem Spiegelsystem, das den Laserstrahl über das Pulverbett führt, einer beheizbaren Bauplattform sowie einem Pulverreservoir. Aus diesem wird das Pulver durch den Beschichter zwischen den Schmelzprozessen schichtweise in dünnen Lagen auf der Bauplattform verteilt. (Abbildung optimiert mit KI [19])

Der zentrale physikalische Mechanismus des Verfahrens ist die lokal begrenzte Energieeinbringung durch den Laser, die zur Ausbildung eines transienten Schmelzbades

führt. Nach dem Erstarren entsteht eine metallurgische Bindung zwischen den einzelnen Partikeln sowie zur zuvor erzeugten Schicht, wie in Abbildung 2.3 dargestellt.

Der Prozess beginnt mit dem Auftragen einer dünnen, homogenen Pulverschicht auf eine beheizbare Bauplattform. Das Pulver wird aus einem separaten Reservoir bereitgestellt und mithilfe eines Beschichters (z. B. Rakel oder Walze) auf die Bauplattform aufgebracht. Die Schichtdicke liegt typischerweise im Bereich von einigen zehn Mikrometern. Anschließend wird die Geometrie der jeweiligen Bauteilschicht aus digitalen 3D-Modellen abgeleitet und durch den Laserstrahl im Pulverbett selektiv belichtet. Die Laserleistung wird dabei so gewählt, dass das Metallpulver vollständig aufschmilzt und nicht lediglich gesintert wird, wodurch Bauteile mit hohen Dichten erzeugt werden können. Nach dem selektiven Aufschmelzen einer Schicht wird die Bauplattform um genau eine Schichtdicke abgesenkt, und es wird erneut Pulver aufgetragen. Dieser zyklische Ablauf aus Pulverauftrag, selektiver Belichtung und Absenken der Bauplattform wird wiederholt, bis das Bauteil vollständig aufgebaut ist.

Das unverschmolzene Pulver dient während des Prozesses als Stützmaterial und ermöglicht die Fertigung komplexer Geometrien, beispielsweise mit inneren Kanälen oder Überhängen. Der gesamte Bauprozess findet in einem geschlossenen System statt und erlaubt die Prozessführung unter definierten Atmosphären. Dadurch kann insbesondere eine Oxidation des Pulvers durch Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen weitgehend verhindert werden.

Neben dem PBF-LB/M-Verfahren existiert mit dem Pulverbettbasierten Elektronenstrahlschmelzen (PBF-EB/M, Powder Bed Fusion – Electron Beam/Metal) ein weiteres additives Fertigungsverfahren, bei dem anstelle eines Laserstrahls ein fokussierter Elektronenstrahl als Energiequelle verwendet wird. Aufgrund der notwendigen Vakuumatmosphäre unterscheiden sich die Prozessbedingungen insbesondere hinsichtlich der thermischen Randbedingungen und des Oxidationsverhaltens des Pulvers deutlich vom PBF-LB/M-Verfahren. Da sich die vorliegende Arbeit auf laserbasierte Prozesse konzentriert, wird das PBF-EB/M-Verfahren lediglich an den Stellen betrachtet, an denen ein direkter Vergleich für die Einordnung der Ergebnisse sinnvoll ist.

2.2.2. Motivation und Stand der Technik

Das PBF-LB/M hat sich in den letzten Jahren als additives Fertigungsverfahren im industriellen Maßstab etabliert. Es vereint die geometrische Freiheit additiver Fertigung mit den mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe. Entsprechend breit gefächert sind die Anwendungsfelder. In der Luft- und Raumfahrt werden beispielsweise Bauteile aus Inconel 718 gefertigt [30], während im medizinischen Bereich Implantate aus TiAl6V4 eingesetzt werden [31]. Darüber hinaus finden auch Werkzeugstähle Anwendung im PBF-LB/M-Prozess [32].

Gegenüber subtraktiven Fertigungsverfahren wie dem Fräsen bietet PBF-LB/M entscheidende Vorteile, insbesondere bei der Herstellung hochkomplexer innerer Strukturen. Dazu zählen unter anderem Waben- und Gitterstrukturen für den Leichtbau sowie an die Bauteilgeometrie angepasste, sogenannte konforme Kühlkanäle [33, 34].

Neben den bereits etablierten Werkstoffen stellt Kupfer ein besonders attraktives Material für die additive Fertigung mittels PBF-LB/M dar. Aufgrund seiner hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit eignet sich Kupfer insbesondere für An-

wendungen wie Spulen, Kühlkörper, Hohlraumresonatoren sowie Komponenten für die Luft- und Raumfahrt [35].

Diese vorteilhaften physikalischen Eigenschaften führen jedoch gleichzeitig zu erheblichen prozesstechnischen Herausforderungen. Kupfer weist eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit von etwa $400\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ sowie eine hohe Reflektivität von bis zu 97 % im infraroten Spektralbereich auf [7]. Dies ist insbesondere problematisch, da industrielle PBF-LB/M-Anlagen nahezu ausschließlich mit Infrarot-Faserlasern im Wellenlängenbereich um 1000 nm betrieben werden [8]. Infolge der hohen Reflektivität wird nur ein geringer Anteil der Laserenergie absorbiert, während die eingekoppelte Wärme aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit rasch abgeführt wird. Dies erschwert die Ausbildung stabiler Schmelzbäder und damit die Herstellung dichter Bauteile.

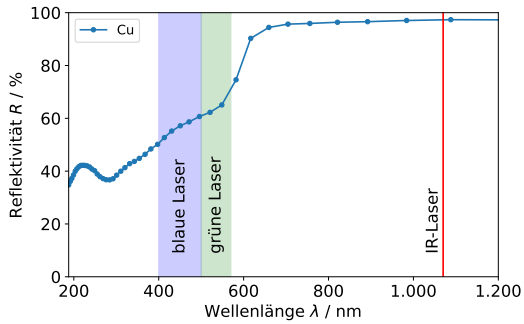

Abbildung 2.4.: Reflektivität von Kupfer in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach [36, 37]. Die rote Markierung kennzeichnet die Wellenlänge des in dieser Arbeit verwendeten Infrarotlasers (1070 nm). Die blau und grün markierten Bereiche entsprechen den typischen Wellenlängenbereichen kommerzieller blauer bzw. grüner Lasersysteme für die additive Fertigung [38, 39].

Für diese Probleme bestehen mehrere Lösungsansätze, dazu zählt der Einsatz höherer Laserleistungen oder Mehrfachbelichtungsstrategien [40], die Verwendung von Lasern mit alternativen Wellenlängen [7] sowie der Einsatz von Kupferlegierungen oder oberflächenmodifizierten Pulverpartikeln [41–43]. Der Einsatz kürzerer Wellenlängen zielt insbesondere auf eine verbesserte Energieeinkopplung in das stark reflektierende Kupfer ab (siehe Abb. 2.4). Punzel et al. zeigen für das kontinuierliche Laserstrahlschweißen von Kupfer, dass die Absorption bei einer Wellenlänge von 515 nm zu Beginn der Laser-Material-Wechselwirkung deutlich höher ist als im infraroten Spektralbereich. Dadurch kann bei vergleichbarer Einschweißtiefe eine geringere Laserleistung eingesetzt und ein stabilerer Übergang zwischen Wärmeleitungs- und Tiefschweißregime erreicht werden [7].

Diese Ergebnisse sind aufgrund der unterschiedlichen Prozessbedingungen nicht unmittelbar auf das PBF-LB/M übertragbar, verdeutlichen jedoch den grundlegenden Einfluss der Laserwellenlänge auf die Absorption und die Stabilität des Schmelzbades. Im PBF-LB/M ist eine verbesserte Absorption insbesondere während der initialen Wechselwirkung mit den Pulverpartikeln relevant, da eine gleichmäßigere Aufschmelzung und eine Verringerung lokaler Prozessinstabilitäten begünstigt werden können. Zusätzlich wird die effektive Energieeinkopplung im Pulverbett durch Mehrfachreflexionen zwischen den Partikeln, die Packungsdichte und die Partikelmorphologie beeinflusst.

Die Modifikation des Ausgangspulvers verfolgt dabei das Ziel, die Energieeinkopplung und die Verarbeitbarkeit im PBF-LB/M zu verbessern. Grundsätzlich kann zwischen einer Veränderung der Legierungszusammensetzung und einer Funktionalisierung der Partikeloberfläche unterschieden werden.

Durch die Zugabe von Legierungselementen kann die hohe Reflektivität und Wärmeleitfähigkeit von reinem Kupfer reduziert und damit das Aufschmelzen bei infraroter

Laserstrahlung erleichtert werden. Mao et al. demonstrierten die Verarbeitung einer Cu-4Sn-Legierung mit einem konventionellen Infrarot-Laser, wobei eine maximale relative Dichte von etwa 93,7 % erreicht wurde [41]. Scudino et al. erzielten für Cu-10Sn eine relative Dichte von 99,7 % [42]. Für Anwendungen, bei denen die hohe elektrische oder thermische Leitfähigkeit von Reinkupfer im Vordergrund steht, ist dieser Ansatz jedoch nur eingeschränkt geeignet, da Legierungselemente diese reduzieren können.

Eine alternative Strategie ist die oberflächliche Funktionalisierung der Pulverpartikel. Beschichtungen mit stärker absorbierenden Materialien oder eine gezielte Veränderung der Oberflächenrauheit können die Energieeinkopplung bei den im PBF-LB/M üblichen infraroten Wellenlängen verbessern [43]. So wurde für Sn-beschichtetes Kupferpulver eine Erhöhung der optischen Absorption von 19 % auf 51 % beobachtet. Da nur die Partikeloberfläche modifiziert wird, ist gegenüber einer Volumenlegierung ein geringerer Fremdstoffanteil erforderlich.

Die Beschichtung beeinflusst jedoch auch Fließfähigkeit, Packungsdichte und Pulverschichtqualität. Eine erhöhte Rauheit kann die Absorption verbessern, zugleich aber die Fließfähigkeit verschlechtern. Zudem können mechanische Beschichtungsverfahren wie das Kugelmahlen die sphärische Partikelform beeinträchtigen, während chemische Verfahren homogenere Schichten ermöglichen, jedoch meist aufwendiger sind. Pulverbeschichtungen müssen daher hinsichtlich Absorption, Beschichtungsqualität, Prozessierbarkeit und möglicher Veränderungen der Bauteileigenschaften gemeinsam bewertet werden [43].

Die dargestellten Lösungsansätze sind jeweils mit spezifischen Nachteilen verbunden. Der Einsatz höherer Laserleistungen oder mehrerer Laserquellen kann zu verstärkter Spritzerbildung, Verdampfungseffekten sowie zur Rückstreuung der Laserstrahlung in die Optik führen, was potenziell Schäden am System verursachen kann [44]. Die Nutzung alternativer Laserwellenlängen ist zudem aus industrieller Sicht nur eingeschränkt praktikabel, da bestehende PBF-LB/M-Anlagen überwiegend auf Infrarotlaser ausgelegt sind [8].

Die Verwendung von Kupferlegierungen oder vorlegierten Pulvern reduziert zwar die prozesstechnischen Herausforderungen, geht jedoch häufig mit einer signifikanten Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu reinem Kupfer einher [45]. Vor diesem Hintergrund wird in der vorliegenden Arbeit das Ziel verfolgt, reines Kupfer unter standardnahen PBF-LB/M-Prozessbedingungen zu verarbeiten, um die vorteilhaften Materialeigenschaften weitgehend zu erhalten.

Ein vielversprechender Ansatz besteht in der gezielten Oxidation des Kupferpulvers vor der Verarbeitung. Durch die Ausbildung von Kupferoxidphasen, welche sich hinsichtlich Sauerstoffgehalt und Kristllstruktur unterscheiden (siehe Abb. 2.5), kann die Absorption der Laserstrahlung auf Werte von bis zu 58 % gesteigert werden. Auf diese Weise lassen sich Bauteile mit relativen Dichten von bis zu 98,8 % herstellen, wobei elektrische Leitfähigkeiten von bis zu 89,5 % IACS im Vergleich zu geglühtem Reinkupfer erreicht werden [10, 46].

Die erhöhte Absorption oxidierter Kupferpulver kann teilweise mit den halbleitenden Eigenschaften der gebildeten Kupferoxide erklärt werden. Für CuO wurde eine indirekte Bandlücke von etwa 1,35 eV bestimmt [47]. Diese ist deutlich geringer als die direkte Bandlücke von Cu_2O, die typischerweise im Bereich von etwa 2,0 eV bis 2,2 eV liegt[48]. Dadurch können in CuO bereits Photonen geringerer Energie elektronische

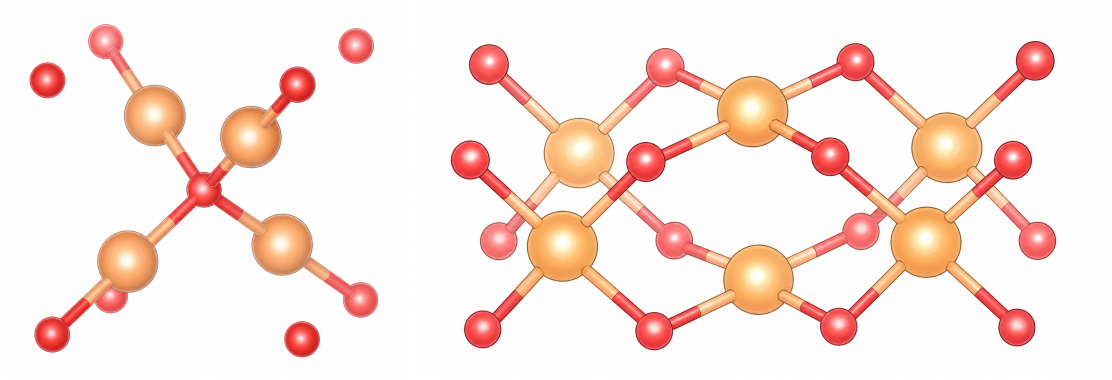

Abbildung 2.5.: links: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Cu_2O. Die Kupferatome sind als orange bzw. Kupferfarbene Kugeln dargestellt, während die Sauerstoffatome als rote Kugeln visualisiert wurden. rechts: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von CuO. Es gilt die Farbkodierung von Cu_2O. (Abbildung erstellt mit VESTA [18] und optimiert mit KI [19])

Übergänge anregen. Da die Photonenenergie eines im PBF-LB/M üblichen infraroten Lasers bei etwa 1064 nm mit rund 1,17 eV dennoch unterhalb der Bandlücke von CuO liegt, lässt sich die erhöhte Absorption jedoch nicht allein durch intrinsische Band-zu-Band-Übergänge erklären. Zusätzlich können eine veränderte Oberflächenrauheit der Partikel sowie Mehrfachreflexionen innerhalb des Pulverbetts, insbesondere zwischen benachbarten Partikeln, zur verbesserten Energieeinkopplung beitragen.

Die während der Pulveroxidation gebildete Cu_2O/CuO-Schicht bleibt nach dem PBF-LB/M nicht vollständig als zusammenhängende Oberflächenschicht erhalten. Der eingebrachte Sauerstoff verbleibt jedoch weitgehend im Bauteil und bildet fein verteilte Oxidphasen. In der Untersuchung von Jadhav et al. wirkten sich diese Phasen überwiegend positiv aus. Sie erhöhten Härte und Festigkeit, bei einer elektrische Leitfähigkeit von etwa 89 % IACS erreicht wurden [46]. Für den untersuchten Oxidationszustand wurde somit kein wesentlicher nachteiliger Einfluss auf Dichte oder Leitfähigkeit festgestellt. Eine Übertragung auf höhere oder inhomogene Oxidgehalte ist daraus jedoch nicht unmittelbar möglich.

Voraussetzung für eine reproduzierbare Prozessführung ist jedoch ein definierter und kontrollierter Oxidationszustand des Pulvers, da Abweichungen unmittelbar zu veränderten Prozessparametern führen. Daher ist das Ziel dieser Arbeit , Methoden zur gezielten Einstellung und Charakterisierung des Oxidationszustands von Kupferpulvern zu entwickeln. Dies umfasst sowohl Neupulver als auch wiederverwendetes Pulver, da die Wiederverwendung aus ökonomischen Gründen essenziell ist. Zu diesem Zweck wurden XRD-Messungen durchgeführt, während die Pulverproben kontrollierten Oxidations- und Reduktionsprozessen unterzogen wurden. Ergänzend erfolgten *ex situ* XRD-Untersuchungen voroxidierter Pulver sowie prozessierter Proben zur Phasenanalyse. Ausgewählte Proben wurden zusätzlich mittels AFM und XPS charakterisiert, um mögliche Zusammenhänge zwischen Phasenzusammensetzung, Oberflächenmorphologie und chemischem Oxidationszustand zu untersuchen.

3. Theorie

Zur Untersuchung der Dünnschichten und Kupferpulver wurden überwiegend röntgenbasierte Methoden eingesetzt. Dieses Kapitel stellt die physikalischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten röntgenbasierten Verfahren dar. Ziel ist es, den Zusammenhang zwischen der am Detektor gemessenen Intensitätsverteilung und den strukturellen Eigenschaften der untersuchten Materialien systematisch herzuleiten.

Die Darstellung orientiert sich weitgehend an etablierten Lehrbuchquellen, auf die in den entsprechenden Abschnitten verwiesen wird. Weiterführende und detailliertere Informationen sind der angegebenen Literatur zu entnehmen.

3.1. Röntgendiffraktion an kristallinen Proben

Die Röntgendiffraktion an kristallinen beruht auf der elastischen Streuung elektromagnetischer Wellen an den periodisch angeordneten Streuzentren eines Kristalls. Durch Interferenz der gestreuten Wellen entstehen charakteristische Intensitätsverteilungen, die direkt mit der räumlichen Struktur des Materials verknüpft sind. Voraussetzung für das Verständnis dieses Zusammenhangs ist eine geeignete Beschreibung der kristallinen Ordnung sowie der geometrischen Bedingungen, unter denen konstruktive Interferenz auftritt. Im Folgenden werden daher zunächst die grundlegenden Eigenschaften von Kristallstrukturen eingeführt, bevor darauf aufbauend die Beugungsbedingungen formuliert werden.

3.1.1. Kristallstrukturen

Die folgenden Ausführungen orientieren sich an [49]. Ein Kristall ist eine dreidimensionale periodische Anordnung von Atomen, Ionen oder Molekülen. In idealisierter Form besitzt er eine unendliche Ausdehnung, in realen Materialien wird die Periodizität jedoch durch Defekte sowie die endliche Größe des Kristalls begrenzt.

Eine ideale Kristallstruktur weist verschiedene Symmetrieeigenschaften auf. Eine fundamentale Eigenschaft ist die Translationssymmetrie, die die Beschreibung von Kristallstrukturen mittels eines periodischen Gitters erlaubt. Das zugrunde liegende Prinzip ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

Eine Kristallstruktur lässt sich als Kombination aus einem Bravais-Gitter und einer Basis auffassen. Das dreidimensionale Gitter wird durch drei linear unabhängige primitive Gittervektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ beschrieben, welche die Translationssymmetrien des Gitters festlegen. Das von diesen Vektoren aufgespannte Parallelepiped definiert eine primitive Einheitszelle.

Durch ganzzahlige Linearkombination der primitiven Gittervektoren lassen sich die Bravais-Gittervektoren als

$$\vec{R}_n = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 \qquad \text{mit} \qquad u, v, w \in \mathbb{Z} \tag{3.1}$$

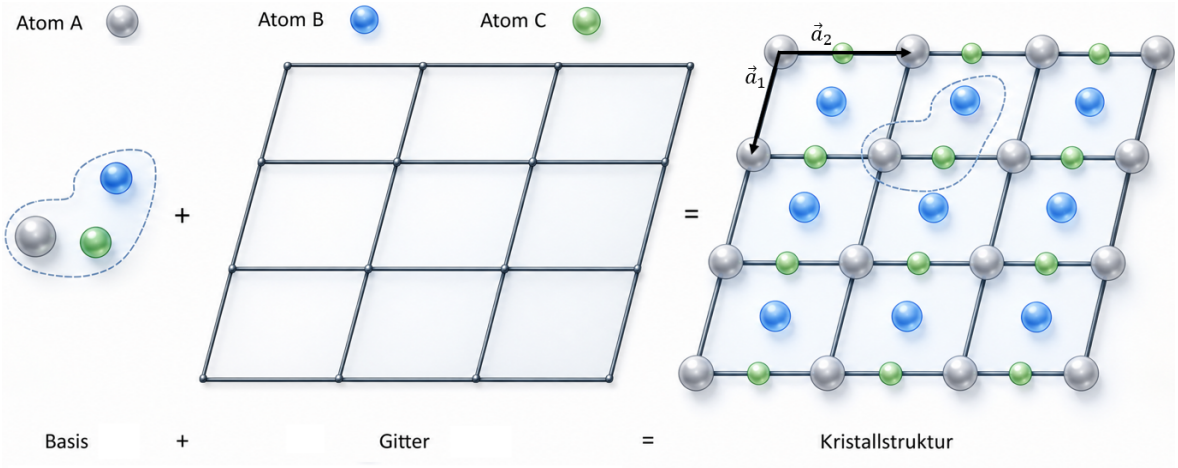

Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Kristallstruktur eines zweidimensionalen Beispielkristalls. Die Kristallstruktur ergibt sich aus der periodischen Wiederholung einer dreiatomigen Basis auf einem zweidimensionalen Gitter. (Abbildung ist inspiriert von [49], optimiert mit KI [19])

definieren, welche die Positionen aller Gitterpunkte beschreiben. In Kombination mit den Basisvektoren $\vec{r}_j$, die die Positionen der Atome innerhalb der Einheitszelle relativ zu einem Gitterpunkt festlegen, lassen sich damit die Positionen aller Atome im Kristall angeben.

Auf dieser Grundlage lassen sich verschiedene Kristallsysteme klassifizieren, beispielsweise kubische, monokline oder hexagonale Systeme. Eine Übersicht über die Definitionen der einzelnen Kristallsysteme findet sich in [49].

Ein zentrales Hilfskonstrukt zur Beschreibung der Wechselwirkung von Wellen mit periodischen Strukturen sind Netzebenen sowie deren Charakterisierung durch die Millerschen Indizes. Netzebenen sind, unendlich ausgedehnte Ebenen, die durch äquivalente Gitterpunkte verlaufen. Alle zu einer gegebenen Netzebene parallelen Ebenen bilden eine Netzebenenschar mit dem charakteristischen Netzebenenabstand d_{hkl}.

Die Millerschen Indizes (hkl) dienen zur eindeutigen Kennzeichnung einer Netzebenenschar. Sie werden aus den reziproken Schnittpunkten einer Netzebene mit den durch die Basisvektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ definierten Achsen bestimmt und auf die kleinsten ganzzahligen Werte normiert. Die Indizes h, k und l beschreiben somit die Orientierung der Netzebene relativ zu den Gitterachsen. In allen Kristallsystemen lässt sich der Netzebenenabstand direkt aus den Gitterparametern berechnen, wodurch eine direkte Verknüpfung zwischen gemessenen Beugungswinkeln und der Gitterkonstante möglich ist.

Die in dieser Arbeit untersuchten Probensysteme sind keine Einkristalle, sondern bestehen aus kristallinen Domänen gleicher Kristallstruktur, deren kristallographische Orientierung und Größe lokal variieren kann. Dabei bezeichnet ein Kristallit eine kohärent geordnete kristalline Domäne, während ein Korn einen mikrostrukturellen Bereich mit gleicher oder sehr ähnlicher Orientierung beschreibt. Ein Korn kann daher einem einzelnen Kristallit entsprechen oder aus mehreren leicht fehlorientierten Kristalliten bzw. Subdomänen bestehen, wie schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Abhängig vom Herstellungsverfahren können bevorzugte Orientierungen bezüglich einer Raum-

richtung auftreten, die als Textur bezeichnet werden.

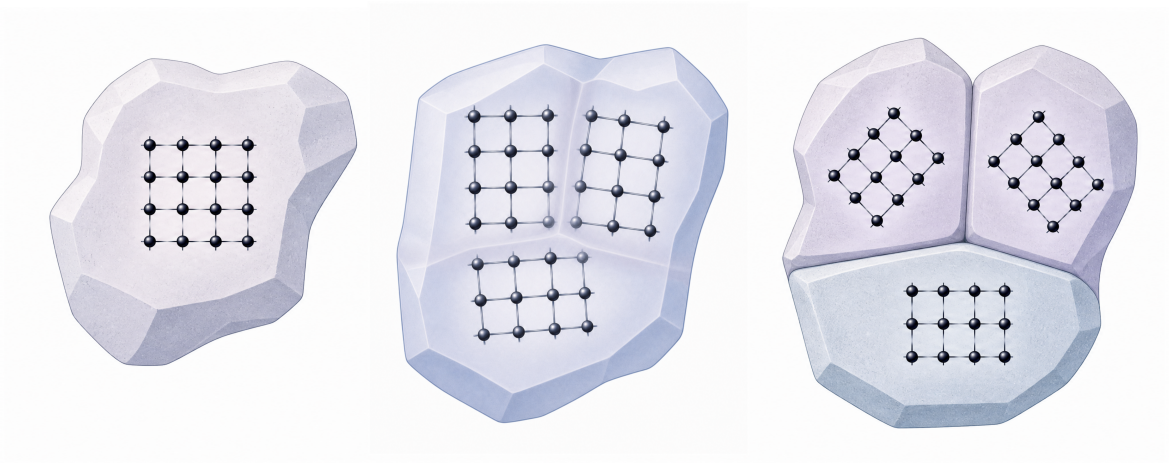

Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des Unterschieds zwischen Korn und Kristallit. links: Im idealen Fall besteht ein Korn aus einem einzigen kohärenten Kristallit. mitte: Ein Korn kann mehrere Kristallite bzw. Subkörner enthalten, wenn die Gitterkohärenz durch Defekte, Verspannungen oder Kleinwinkelgrenzen unterbrochen wird. Die mittlere kristallographische Orientierung bleibt dabei ähnlich, sodass der Bereich weiterhin als ein Korn betrachtet werden kann. rechts: Stark gegeneinander fehlorientierte kristalline Bereiche werden durch Korngrenzen getrennt und als verschiedene Körner beschrieben. (optimiert mit KI [19])

Die im Folgenden behandelte Streutheorie nutzt diese periodische Struktur, um die Bedingungen für konstruktive Interferenz und damit das Auftreten diskreter Beugungsreflexe herzuleiten.

3.1.2. Röntgenstrahlung und Röntgenbeugung

Die folgenden Ausführungen orientieren sich an [50]. Für die Beschreibung der Röntgenbeugung ist insbesondere die Wellennatur der Strahlung entscheidend. Die Wellenlängen λ dieser elektromagnetischen Wellen liegen in der Größenordnung eines Ångström ($1 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$). Die räumliche und zeitliche Abhängigkeit des elektrischen Feldes einer ebenen, monochromatischen Welle kann geschrieben werden als

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \hat{\epsilon} E_0 e^{\mathrm{i}(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}, \tag{3.2}$$

wobei $\vec{k}$ der Wellenvektor ist, welcher die Ausbreitungsrichtung der Welle angibt. Der Wellenvektor $\vec{k}$ spielt in der Streutheorie eine zentrale Rolle, da sich der Impulsübertrag direkt aus der Differenz von einfallendem und gestreutem Wellenvektor ergibt. Sein Betrag ist durch $|\vec{k}| = k = 2\pi/\lambda$ gegeben. Die Größe E_0 bezeichnet die Amplitude des elektrischen Feldes, während $\hat{\epsilon}$ ein Einheitsvektor ist, der die Polarisation des elektrischen Feldes festlegt. Die Intensität der Strahlung ist proportional zur Anzahl der Photonen, die pro Zeiteinheit eine gegebene Fläche durchqueren.

Das elektrische Feld der elektromagnetischen Welle wechselwirkt mit den Elektronen der Probe, wodurch diese zu Schwingungen angeregt werden und infolgedessen elektromagnetische Strahlung gleicher Frequenz beziehungsweise Wellenlänge emittieren.

Trifft Röntgenstrahlung auf einen Festkörper, so breiten sich die nach dem Streuprozess entstehenden elektromagnetischen Wellen als kugelförmige Teilwellen von den einzelnen Streuzentren aus. In Kristallen sind diese Streuzentren in regelmäßigen Abständen angeordnet, was zu wohldefinierten Phasenbeziehungen zwischen den gestreuten Wellen führt. Analog zum Doppelspalt tritt konstruktive Interferenz auf, wenn die Phasendifferenz ganzzahlige Vielfache von 2π beträgt.

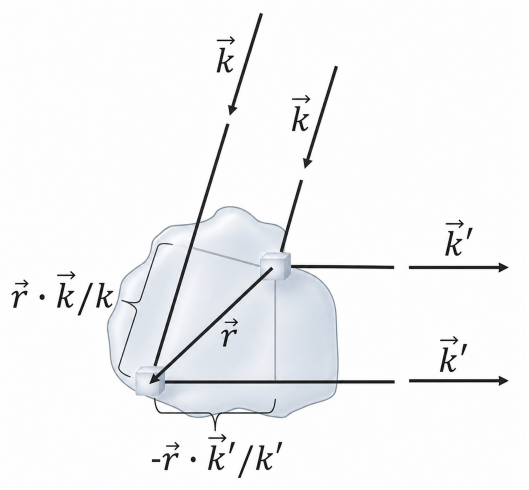

Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Beugung einer transversalen Welle an zwei Volumenelementen dV. (optimiert mit KI [19])

Beschreiben lässt sich die Streuung am Kristallgitter durch den einfallenden Wellenvektor $\vec{k}$ und den gestreuten Wellenvektor $\vec{k'}$. Da es sich hier um elastische Streuung handelt, gilt $|\vec{k}| = |\vec{k'}| = 2\pi/\lambda$. Durch den Wellenvektorübertrag, auch Streuvektor $\vec{q}$ genannt, werden die Wellenvektoren mit

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k'}, \tag{3.3}$$

in Verbindung gesetzt. Unter Berücksichtigung von Abbildung 3.3 lässt sich formulieren, dass die gestreute Welle eines weiteren Streuzentrums am Ort $\vec{r}$ einen Weglängenunterschied von

$$\Delta s(\vec{r}) = \vec{r} \cdot \left(\frac{\vec{k}}{k} - \frac{\vec{k'}}{k'} \right) \tag{3.4}$$

aufweist. Für konstruktive Interferenz muss Δs ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein. Damit folgt aus (3.4) die Bedingung

$$\vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k'}) = 2\pi m. \tag{3.5}$$

Diese Bedingung lässt sich allgemeiner formulieren, indem die Streuamplitude als Fouriertransformierte der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ des Kristalls aufgefasst wird. Der Formfaktor eines Atoms $f_a(\vec{q})$ lässt sich wie folgt bestimmen:

$$f_a(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}\, d^3r. \tag{3.6}$$

Damit ergibt sich für den Kristall:

$$F^{Kristall}(\vec{q}) = \sum_{\vec{R_n}+\vec{r_j}}^{\text{alle Atome}} f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R_n}+\vec{r_j})} \tag{3.7}$$

$$= \sum_j f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r_j}} \sum_n e^{i\vec{q}\cdot\vec{R_n}}. \tag{3.8}$$

Somit setzt sich die Streuamplitude eines Kristalls aus dem Strukturfaktor der Basis und des Gitters zusammen. Die Gittersumme führt nur dann zu konstruktiver Interferenz, wenn

$$\vec{q} = \vec{G} \tag{3.9}$$

mit

$$\vec{G} \cdot \vec{R_n} = 2\pi m \qquad \forall \vec{R_n} \tag{3.10}$$

gilt. Dies entspricht der Definition eines reziproken Gittervektors und ist äquivalent zu (3.5). Diese Beziehung wird als Laue-Bedingung bezeichnet.

Daraus folgt über die Beziehung

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G_{hkl}}|} \tag{3.11}$$

mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} die Verknüpfung zur Bragg-Bedingung. Durch Einsetzen von

$$|\vec{q}| = 2k \sin\theta, \tag{3.12}$$

und (3.11) in (3.9) ergibt sich die Bragg-Bedingung zu

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda. \tag{3.13}$$

Die im Experiment gemessene Größe ist jedoch nicht die Streuamplitude selbst, sondern die Intensität der gestreuten Strahlung, die proportional zum Quadrat der Amplitude ist:

$$I(\vec{q}) \propto |F(\vec{q})|^2. \tag{3.14}$$

3.1.3. Ursachen von Verschiebung, Verbreiterung und Intensitätsänderung der Beugungsreflexe

Gemessene Beugungsreflexe unterscheiden sich vom idealen δ-förmigen Reflex eines unendlichen, spannungsfreien Kristalls. Die aus der Bragg-Bedingung (3.13) resultierenden winkelabhängigen Intensitätsverteilungen werden als Diffraktogramm bezeichnet. Abseits des theoretischen Konzepts besitzen Kristalle keine unendliche Ausdehnung, weisen Fremdatome in ihrem Gitter auf oder unterliegen inneren Spannungen. Diese Gegebenheiten beeinflussen Form und Intensität der gemessenen Bragg-Reflexe ebenso wie die verwendeten Geometrien oder der eingesetzte Detektor. Abbildung 3.4 liefert einen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften, wie die Lage des Reflexes θ_0, die Halbwertsbreite β oder die Profilform. Ebenfalls von Bedeutung sind der Untergrund u und die Intensität I_0 der Beugungsreflexe. Die Zusammenfassung der für diese Arbeit wichtigsten Einflüsse auf Beugungsprofile erfolgt mithilfe von [49].

q- bzw. 2θ-Lage

Wie aus (3.13) erkennbar ist, hängt die Winkelposition der Beugungsreflexe von der Wellenlänge λ und den Netzebenenabständen d_{hkl} im Gitter ab. Die strukturrelevante Größe ist hierbei der Netzebenenabstand, der sich durch verschiedene Einflüsse im Kristall ändern kann. So führt eine Temperaturänderung der Probe zu einer Änderung der mittleren Atompositionen. Mit steigender Temperatur T dehnt sich das Gitter und

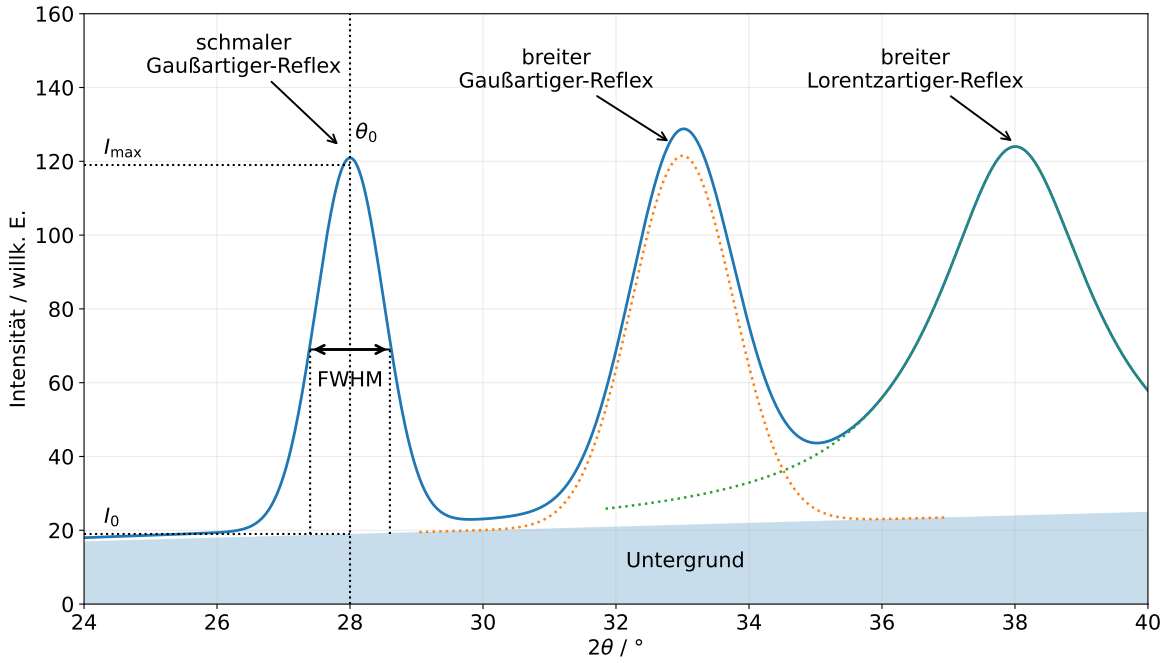

Abbildung 3.4.: Beispielhafte Darstellung mehrerer Beugungsreflexe mit den zentralen Parametern Untergrund u, Position des Maximums x_0, maximale Intensität I_{max}, Halbwertsbreite FWHM und Untergrundintensität I_0 an der Position x_0. Zusätzlich wird die Überlagerung mehrerer Reflexe und deren Einfluss auf die gemessene Intensität veranschaulicht. (inspiriert durch [49])

damit auch d_{hkl} aus, wodurch sich die Beugungsreflexe zu kleineren q-Werten verschieben. Für ein isotrop expandierendes Gitter lässt sich dies wie folgt zusammenfassen:

$$\frac{\Delta q}{q} = -\alpha(T)\Delta T. \tag{3.15}$$

Das materialspezifische Verhalten wird hierbei durch den Längenausdehnungskoeffizienten α beschrieben.

Das Kristallgitter kann auch makroskopischen Eigenspannungen erster Art unterliegen. Dies führt ebenfalls zu einer Änderung der Gitterabstände und damit zu einer Verschiebung der Reflexlagen. Da im Rahmen dieser Arbeit keine unabhängige Bestimmung der spannungsfreien Gitterkonstante erfolgt, werden solche Beiträge nicht separat ausgewertet. Weiterhin können Fehlbesetzungen im Gitter eine Verschiebung der Beugungsreflexe bewirken. Werden beispielsweise in einem CrN-fcc-Kristall einige der Cr-Atome durch Al-Atome ersetzt, spricht man von einem Mischkristall. Diese Mischkristalle weichen in ihren Gitterkonstanten vom ursprünglichen Kristall ab, was bei der Phasenidentifikation berücksichtigt werden muss.

Form von Beugungsreflexen

Es gibt zwei Gruppen von Effekten, die Einfluss auf Breite und Form von Beugungsreflexen haben. Zum einen sind dies geometrische beziehungsweise aufbauspezifische Effekte, zum anderen probenspezifische Effekte. Auf Erstere wird hier nicht im Detail

eingegangen. Wichtig ist, dass Bragg-Reflexe aufgrund von Einflüssen wie beispielsweise der Pixelgröße des Detektors oder der Strahlgröße breiter erscheinen können, als sie tatsächlich sind. Deshalb setzt sich die gemessene Halbwertsbreite aus zwei Komponenten zusammen:

$$\beta^2_{gemessen} = \beta^2_{Probe} + \beta^2_{Instrument}. \tag{3.16}$$

Für Lorentzprofile addieren sich die Breiten linear. Um die instrumentelle Auflösung zu bestimmen, werden spezielle Kalibrierproben vermessen. Der probenspezifische Beitrag zur gemessenen Profilbreite ist bei diesen Proben so gering, dass gilt $\beta_{gemessen} \approx \beta_{Instrument}$. Über diese Messung lässt sich mit einer nach β_{Probe} umgestellten Version von (3.16) der Beitrag der Probe zur Halbwertsbreite des Bragg-Reflexes bestimmen. Infolgedessen werden instrumentelle Beiträge in dieser Arbeit durch Kalibrierproben bestimmt.

Kristalline Materialien setzen sich meist, wie bereits in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, aus Kristalliten gleicher Struktur mit unterschiedlicher Orientierung zusammen und sind dementsprechend räumlich begrenzt. Dies führt zu einer Verbreiterung der Bragg-Reflexe und ermöglicht eine Abschätzung der Kristallitgröße D_{hkl} über die Scherrer-Gleichung

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{Probe} \cdot \cos\theta}. \tag{3.17}$$

K ist ein Faktor nahe 1 , der abhängig von der Kristallform leicht variiert. Weiterhin können mikroskopische Eigenspannungen zu Verzerrungen der Kristallite führen. Diese werden über eine lineare Regression nach Williamson und Hall bestimmt. Die zugrunde liegende Gleichung ergibt sich mit (3.17) zu

$$\beta_{Probe} \cos\theta = \frac{K\lambda}{D_{hkl}} + 4\epsilon \sin\theta. \tag{3.18}$$

Hierbei ist ϵ ein Maß für mikroskopische Gitterverzerrungen, die durch Eigenspannungen zweiter und dritter Art verursacht werden. Für diese Form der Williamson-Hall-Gleichung müssen die Halbwertsbreitenn der Bragg-Reflexe mit einer Lorentzfunktion bestimmt werden. IIn der Praxis werden Beugungsreflexe häufig mit einer Pseudo-Voigt-Funktion modelliert, die eine gewichtete Überlagerung von Gauß- und Lorentzanteil darstellt. Dadurch lassen sich sowohl instrumentell bedingte Reflexverbreiterungen, die näherungsweise gaußförmig sind, als auch materialbedingte Beiträge, beispielsweise infolge endlicher Kristallitgrößen oder Gitterdefekte, die häufig lorentzförmig beschrieben werden, gleichzeitig berücksichtigen. Deshalb können nur Näherungswerte für D_{hkl} und ϵ bestimmt werden.

Intensität

Die zwei wichtigsten Einflussgrößen auf die Intensität eine Bragg-Reflexes, die in dieser Arbeit von Bedeutung sind, beruhen auf der thermischen Bewegung der Atome und auf bevorzugten Kristallorientierungen. In einem realen Kristall sind die Atome nicht starr auf ihren Gitterplätzen fixiert, sondern führen zeitabhängige Auslenkungen $\vec{u_n}(t)$ um ihre Gleichgewichtslagen $\vec{R_n}$ aus. Die momentane Atomposition lautet daher

$$\vec{r_n}(t) = \vec{R_n} + \vec{u_n}(t), \qquad \langle \mathbf{u}_n \rangle = 0. \tag{3.19}$$

Zusammen mit der Streuamplitude eines Gitters, die aus (3.7) folgt, lässt sich die Intensität über das zeitliche Mittel von $|F|^2$ bestimmen. Durch die Annahme gaußverteilter Schwingungen folgt daraus

$$\left\langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{u}} \right\rangle = \exp\left(-\tfrac{1}{2}\langle(\vec{q}\cdot\vec{u})^2\rangle\right). \tag{3.20}$$

Dies führt mit

$$M(\vec{q}) = \frac{1}{2}\langle(\vec{q}\cdot\vec{u})^2\rangle, \tag{3.21}$$

zu:

$$I(\vec{q}) = I_0(\vec{q})e^{-2M(\vec{q})}. \tag{3.22}$$

Dies zeigt, dass der Debye-Waller-Faktor die Intensität von Reflexen mit steigendem q immer stärker reduziert. Er beeinflusst jedoch weder deren Lage noch deren intrinsische Breite.

Ein weiterer Einflussfaktor auf die gemessene Intensität ist die endliche Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in das Material. Aufgrund von Absorptionsprozessen nimmt die Intensität einer elektromagnetischen Welle beim Durchgang durch Materie exponentiell ab. Für eine homogene Probe gilt nach dem Beer–Lambert-Gesetz

$$I(z) = I_0 e^{-\mu z}, \tag{3.23}$$

wobei μ der lineare Absorptionskoeffizient und z die Eindringtiefe ist. In einer Beugungsgeometrie durchläuft sowohl der einfallende als auch der gestreute Strahl einen Weg durch die Probe. Für eine symmetrische Reflexionsgeometrie ergibt sich für die effektive Intensitätsdämpfung daher

$$I \propto \exp\left(-\frac{2\mu z}{\sin\theta}\right), \tag{3.24}$$

wobei θ der Bragg-Winkel ist. Die effektive Informationstiefe hängt somit sowohl vom Absorptionskoeffizienten als auch von der gewählten Geometrie ab. Zusätzlich treten an der Probenoberfläche Fresnel-Reflexionsverluste auf. Für Einfallswinkel deutlich oberhalb des kritischen Winkels fällt die Fresnel-Reflektivität näherungsweise mit $(\alpha_c/\alpha)^4$ ab und ist für die hier verwendete Geometrie gegenüber der absorptionsbedingten Dämpfung vernachlässigbar.

Bei Dünnschichten kann die Eindringtiefe in der Größenordnung der Schichtdicke liegen oder deutlich darüber hinausgehen, sodass das gemessene Signal sowohl von der Schicht als auch vom Substrat beeinflusst wird. Die energieabhängige Absorption bestimmt daher maßgeblich die Bulk- beziehungsweise Oberflächensensitivität der Messung.

Im Gegensatz zu texturierten Kristallen weisen ideale Pulverproben eine statistisch isotrope Orientierungsverteilung auf, sodass vollständige Debye-Scherrer-Ringe entstehen. Bei texturierten Proben ist die Beugungsintensität dagegen auf bestimmte Azimutbereiche konzentriert, wie in Abbildung 3.5 dargestellt. Für die Auswertung werden daher geeignete Masken verwendet, um die relevanten Ringsegmente gezielt auszuwählen. Auf diese Weise wird verhindert, dass Bereiche mit unterschiedlichem Beugungsbeitrag gemeinsam integriert und dadurch strukturelle Intensitätsunterschiede verwischt werden.

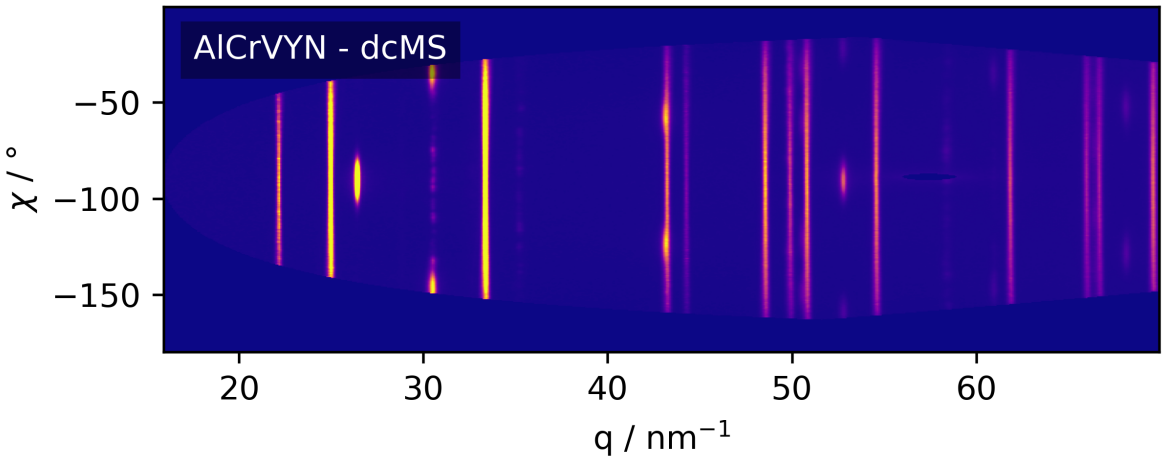

Abbildung 3.5.: In (q,χ)-Koordinaten transformiertes Diffraktogramm einer mittels dcMS abgeschiedenen AlCrVYN-Dünnschicht auf einem WC-Substrat, aufgenommen mit einem MAR345-Flächendetektor. Neben den kontinuierlichen Beugungsringen sind ausgeprägte Intensitätssegmente sichtbar, die auf eine bevorzugte kristallographische Orientierung (Textur) der Dünnschicht hindeuten.

3.2. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie kann zur Absorption von Photonen führen, wenn deren Energie ausreicht, ein kernnahes Elektron anzuregen. Dieser Prozess wird als photoelektrische Absorption bezeichnet und stellt den dominierenden Mechanismus für die Absorption harter Röntgenstrahlung in Materie dar [50].

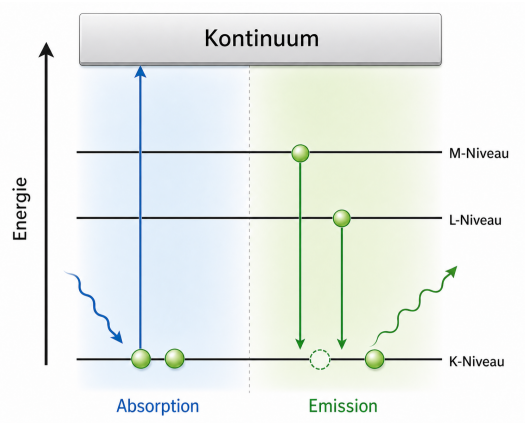

Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung dvon Absorptions- und Emissionsvorgängen. Ein Elektron der K-Schale wird durch Röntgenstrahlung angeregt. Die entstandene Lücke wird durch ein Elektron aus einem höheren Energieniveau geschlossen, wobei die Energiedifferenz in Form von Strahlung abgegeben wird. (optimiert mit KI [19])

Experimentell wird die Absorption meist in einer Transmissionsgeometrie bestimmt. Dabei wird die Intensität eines Röntgenstrahls vor der Probe I_0 und nach dem Durchgang durch die Probe I gemessen. Die Abschwächung der Intensität folgt dem Beer–Lambert-Gesetz, das bereits durch (3.23) beschrieben wurde. Der darin enthaltene lineare Absorptionskoeffizient μ steht über

$$\mu = \left(\frac{\rho_m N_A}{M}\right) \sigma_a \tag{3.25}$$

in direktem Zusammenhang mit dem atomaren Absorptionsquerschnitt σ_a, wobei ρ_m die Massendichte, N_A die Avogadro-Zahl und M die molare Masse des Materials darstellen [50].

Der Absorptionsquerschnitt hängt stark von der Photonenergie sowie von der Ordnungszahl Z des absorbierenden Elements ab.

Fernab der Absorptionskanten lässt sich der photoelektrische Absorptionsquerschnitt näherungsweise durch

$$\sigma_a \propto Z^4 E^{-3} \tag{3.26}$$

beschreiben, wodurch Materialien mit hoher Ordnungszahl deutlich stärker absorbieren als solche mit niedriger Ordnungszahl. Gleichzeitig nimmt die Absorption mit steigender Photonenergie ab, was die große Eindringtiefe hochenergetischer Röntgenstrahlung erklärt. Im Absorptionsspektrum treten charakteristische sprunghafte Anstiege der Absorption auf, sogenannte Absorptionskanten. Diese entstehen, sobald die Photonenergie groß genug ist, um ein Elektron aus einer bestimmten Atomschale zu entfernen.

Wird beispielsweise ein 1s-Elektron aus der innersten K-Schale angeregt, spricht man von der K-Kante. Oberhalb der Kante besitzt das Photoelektron eine kinetische Energie

$$E_k = h\nu - E_B, \tag{3.27}$$

wobei $h\nu$ die Photonenergie und E_B die Bindungsenergie des Elektrons ist. Wie Abbildung 3.6 zeigt, geht das Elektron in unbesetzte Zustände oder in das Kontinuum über. Die starke Energieabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts in der Nähe der Kante führt zu einer komplexen Struktur im Absorptionsspektrum. Diese Struktur reflektiert die elektronische unbesetzte Zustandsdichte sowie die lokale Umgebung des absorbierenden Atoms.

3.2.1. Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie

Der Bereich des Absorptionsspektrums innerhalb von etwa 50 eV oberhalb der Absorptionskante wird als XANES-Bereich (engl.: X-ray Absorption Near-Edge Structure) bezeichnet. In diesem Energiebereich besitzt das angeregte Photoelektron eine vergleichsweise geringe kinetische Energie. Die Lage und Intensität der Vorkante sowie die Form der Hauptkante werden sowohl durch die unbesetzten elektronischen Zustände als auch durch Streuprozesse des Photoelektrons beeinflusst.

In Kantennähe können insbesondere Mehrfachstreuprozesse einen wesentlichen Beitrag leisten. Dabei wird das Photoelektron mehrfach an benachbarten Atomen gestreut, wodurch der energieabhängige Absorptionsquerschnitt beeinflusst wird. Die XANES-Struktur reagiert daher empfindlich auf die lokale elektronische Struktur, die Symmetrie und die Koordinationsgeometrie des absorbierenden Atoms.

Die theoretische Beschreibung der Röntgenabsorption basiert auf der quantenmechanischen Übergangsrate zwischen einem initialen Zustand $|i\rangle$ und einem angeregten Endzustand $|f\rangle$. Im Rahmen der Einteilchennäherung kann diese mithilfe der Fermi'schen goldenen Regel beschrieben werden. Der energieabhängige Absorptionskoeffizient ist proportional zur Summe der Übergangsraten in alle zugänglichen Endzustände:

$$\mu(h\nu) \propto \sum_f \left|\langle f \left|\hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{r}\right| i\rangle\right|^2 \delta\left(E_f - E_i - h\nu\right). \tag{3.28}$$

Dabei bezeichnen E_i und E_f die Energien des Anfangs- beziehungsweise Endzustands, $h\nu$ die Energie des absorbierten Photons, $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ den Einheitsvektor in Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes und $\mathbf{r}$ den Ortsoperator des Elektrons. Die Deltafunktion stellt die Energieerhaltung sicher und liefert nur dann einen Beitrag, wenn

$$E_f - E_i = h\nu = E \tag{3.29}$$

erfüllt ist. Das Betragsquadrat des Matrixelements beschreibt die Übergangsstärke zwischen dem initialen Kernzustand und dem angeregten Endzustand [51, 52]. Dabei lauten die Auswahlregeln für Dipolübergänge

$$\Delta l = \pm 1, \tag{3.30}$$

wobei l die Bahndrehimpulsquantenzahl bezeichnet. Für die K-Kante bedeutet dies, dass Elektronen aus dem $1s$-Zustand bevorzugt in unbesetzte p-Zustände übergehen. Diese Übergänge dominieren die Hauptkante des Absorptionsspektrums.

Übergänge in $3d$-Zustände ($1s \rightarrow 3d$) sind in elektrischer Dipolnäherung verboten und können nur als schwache elektrische Quadrupolübergänge auftreten. In Molekülen und Festkörpern sind die unbesetzten Endzustände jedoch häufig aus Orbitalen des absorbierenden Atoms und seiner Bindungspartner zusammengesetzt. Durch die Überlappung der Metall-$3d$-Orbitale mit Metall-$4p$- und Ligandenorbitalen entstehen hybridisierte, teilweise delokalisierte Zustände. Besitzt ein solcher überwiegend $3d$-artiger Endzustand einen p-Anteil am absorbierenden Atom, wird ein elektrischer Dipolübergang aus dem $1s$-Zustand möglich. Die Vorkantenintensität hängt daher von der lokalen Symmetrie, der Metall-Ligand-Kovalenz und der orbitalen Überlappung mit den Nachbaratomen ab [53].

Da die Streuprozesse von der räumlichen Anordnung der Nachbaratome abhängen, enthält die XANES-Struktur Informationen über den Oxidationszustand des absorbierenden Atoms, die Koordinationsgeometrie sowie die lokale Symmetrie. XANES ermöglicht damit eine lokale und elementspezifische Untersuchung elektronischer und struktureller Eigenschaften.

An den XANES-Bereich schließt sich bei höheren Photonenenergien die EXAFS-Region (engl.: Extended X-ray Absorption Fine Structure) an. Die dort auftretenden Oszillationen entstehen durch die Interferenz der auslaufenden Photoelektronenwelle mit an benachbarten Atomen rückgestreuten Wellen. Aus der EXAFS-Struktur lassen sich insbesondere Abstände zu benachbarten Atomen, Koordinationszahlen und Informationen über die Art der Nachbaratome bestimmen. Abbildung 3.7 zeigt schematisch die Einteilung eines typischen Röntgenabsorptionsspektrums in XANES- und EXAFS-Bereich.

XANES-Spektren können sowohl in Transmissions- als auch in Fluoreszenzdetektion aufgenommen werden. In Transmission wird der energieabhängige Absorptionskoeffizient aus der einfallenden Intensität I_0 und der transmittierten Intensität I über (3.23) bestimmt zu

$$\mu(E) \propto \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right). \tag{3.31}$$

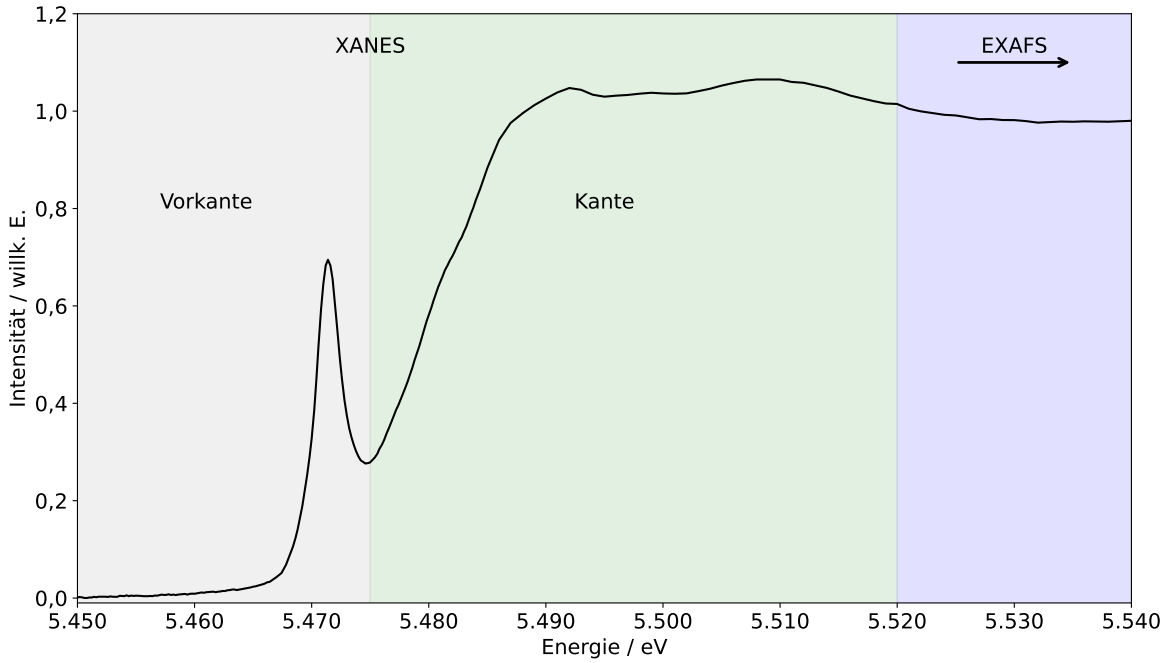

Abbildung 3.7.: Schematische Einteilung eines Röntgenabsorptionsspektrums in den XANES-Bereich bestehend aus Vorkante und Kante, sowie den EXAFS-Bereich. Die XANES-Region enthält in diesem Fall Informationen über die lokale elektronische Struktur von Vanadium.

In der vorliegenden Arbeit wird die Absorption über die Intensität I_f der emittierten Röntgenfluoreszenz erfasst (siehe Abb. 3.6). Für hinreichend dünne oder verdünnte Proben ist die normierte Fluoreszenzintensität näherungsweise proportional zum Absorptionskoeffizienten

$$\mu(E) \propto \frac{I_f}{I_0}. \tag{3.32}$$

Damit kann die XANES-Struktur auch ohne direkte Messung der transmittierten Intensität bestimmt werden, wobei berücksichtigt werden muss, dass der Nahkantenbereich von der Selbstabsorption abhängt.

3.2.2. XANES von Vanadium und Vanadiumoxiden

Vanadium kann in verschiedenen Oxidationszuständen auftreten, typischerweise als V^{3+}, V^{4+} oder V^{5+}. Diese unterschiedlichen Zustände gehen mit charakteristischen Änderungen der lokalen Koordinationsgeometrie einher. In oxidierten Systemen liegt V^{3+} häufig in oktaedrischer Koordination vor, während V^{4+} typischerweise eine quadratisch-pyramidale Umgebung bildet und V^{5+} meist tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert ist [54].

Die große Vielfalt möglicher Koordinationsgeometrien und Oxidationszustände führt zu deutlichen Veränderungen im XANES-Spektrum an der V-K-Kante. Insbesondere

verschiebt sich die Position der Absorptionskante mit zunehmendem Oxidationszustand des Vanadiumatoms systematisch zu höheren Energien [55]. Aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs wird Elektronendichte vom Vanadium abgezogen. Mit zunehmender Oxidationszahl verringert sich dadurch die Abschirmung der Kernladung, sodass die 1*s*-Elektronen stärker gebunden sind und für ihre Anregung eine höhere Photonenenergie erforderlich ist. Die genaue Lage der Absorptionskante wird neben dem formalen Oxidationszustand auch von der Art der Liganden und ihrer Elektronegativität beeinflusst.

Neben der Kantenverschiebung zeigt auch die Intensität der Vorkantenstruktur eine starke Abhängigkeit von der lokalen Symmetrie. In tetraedrisch koordinierten Vanadiumverbindungen ist die Vorkante deutlich intensiver ausgeprägt als in regulär oktaedrischen Systemen, da die geringere Symmetrie eine stärkere 3*d*-4*p*-Hybridisierung ermöglicht [53, 55]. Diese Zusammenhänge ermöglichen es, anhand der Vorkantenstruktur Rückschlüsse auf den Oxidationszustand und die Koordinationsgeometrie des Vanadiums zu ziehen.

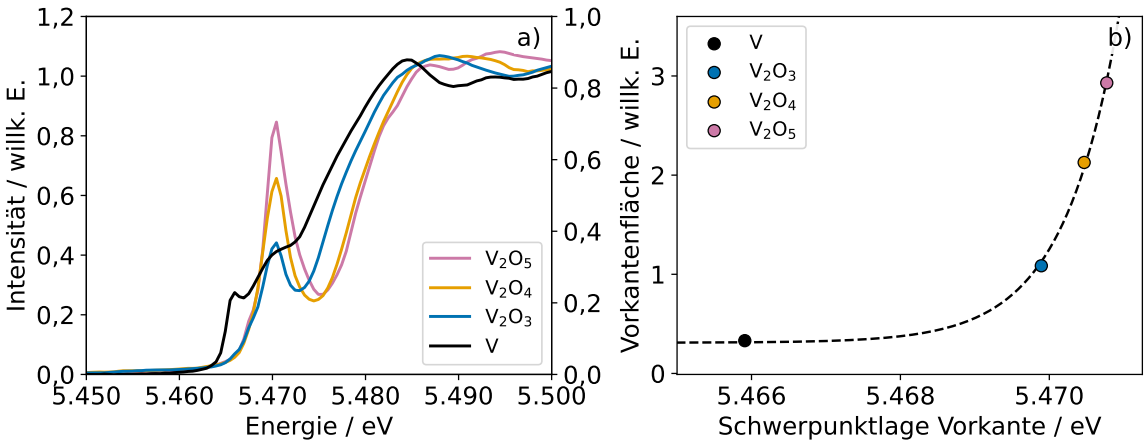

Abbildung 3.8.: a) Referenzmessungen von Vanadium und seinen Oxiden (gemessen durch D. Kokalj [56]). b) Vorkantenfläche der gezeigten Oxide aufgetragen gegen die Schwerpunktlage der Vorkante.

In vanadiumhaltigen Beschichtungssystemen können bei erhöhten Temperaturen verschiedene Oxide entstehen, darunter beispielsweise V_2O_3, VO_2 oder komplexere Magnéli-Phasen der allgemeinen Form V_nO_{2n-1}. Diese Phasen entstehen häufig infolge thermischer Oxidation und können die tribologischen Eigenschaften der Beschichtung maßgeblich beeinflussen [56, 57]. Da jede dieser Oxidphasen unterschiedliche elektronische Strukturen und Koordinationsumgebungen besitzt, führen sie zu charakteristischen Veränderungen in der XANES-Struktur der V-K-Kante. Die Analyse der Vorkanten-Intensität und der Kantenposition erlaubt daher eine Identifikation der gebildeten Vanadiumoxide sowie eine Bestimmung des mittleren Oxidationszustands des Vanadiums. Typische Vanadiumoxide für diese Arbeit sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

Aus diesem Grund stellt die Auswertung der Vorkanten-Struktur im XANES-Spektrum ein zentrales Werkzeug zur Untersuchung des mittleren Oxidationszustands und der lokalen Struktur von Vanadium in oxidierten Beschichtungssystemen dar.

3.3. Isotherme Phasenumwandlung nach Avrami

Während der isothermen Oxidations- und Reduktionsbehandlungen der untersuchten Kupferpulver kommt es, ausgehend von metallischem Kupfer, zur Bildung beziehungsweise Rückbildung der Phasen Cu_2O und CuO. Nach einer kurzen Aufheizphase werden die Proben bei konstanter Temperatur gehalten, sodass die zeitliche Entwicklung der Phasenanteile unter isothermen Bedingungen erfolgt. Die dabei ablaufenden Umwandlungsprozesse lassen sich mit der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov-Gleichung (JMAK-Gleichung), oder kurz Avrami-Gleichung, beschreiben. Mit der JMAK-Gleichung lassen sich Keimbildung, Wachstum und statistische Überlappung wachsender Körner in einem konsistenten Modell zusammenführen [58–60]. Obwohl die JMAK-Theorie ursprünglich für idealisierte Phasenumwandlungen entwickelt wurde, wird sie auch zur Beschreibung thermisch aktivierter Oxidations- und Reduktionsprozesse verwendet [61, 62]. In diesen Fällen besitzen die bestimmten Avrami-Parameter in erster Linie phänomenologischen Charakter und ermöglichen insbesondere den Vergleich unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und dominierender Umwandlungsmechanismen.

Der zentrale Gedanke besteht darin, zunächst das sogenannte erweiterte Volumen $V_{\mathrm{ext}}(t)$ zu betrachten. Dieses beschreibt das Volumen, das sich ergeben würde, wenn alle Keime ohne gegenseitige Behinderung wachsen könnten. Für den Fall isotropen Wachstums mit konstanter Wachstumsgeschwindigkeit G und einer zeitlich konstanten Keimbildungsrate I ergibt sich in drei Dimensionen

$$V_{\mathrm{ext}}(t) = \int_0^t I \frac{4\pi}{3} [G(t-\tau)]^3. \tag{3.33}$$

In realen Systemen kommt es jedoch zur gegenseitigen Wachstumsbehinderung der Phasenbereiche. Unter der Annahme einer statistisch zufälligen Verteilung der Keime ergibt sich zwischen dem real transformierten Volumenanteil $X(t)$ und dem erweiterten Volumen die Beziehung

$$X(t) = 1 - \exp[-V_{\mathrm{ext}}(t)] \tag{3.34}$$

(siehe [59]). Der Exponentialterm ergibt sich aus der Annahme einer räumlich zufälligen und statistisch unabhängigen Keimbildung. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die Wahrscheinlichkeit eines noch nicht umgewandelten Materialvolumens durch eine Poisson-Statistik beschreiben. Wird das erweiterte Volumen als Potenzgesetz $V_{\mathrm{ext}}(t) = kt^n$ geschrieben, folgt

$$X(t) = 1 - \exp\left(-kt^n\right). \tag{3.35}$$

Der Avrami-Exponent n besitzt dabei eine physikalische Bedeutung. Er setzt sich aus der effektiven Wachstumsdimensionalität sowie dem zeitlichen Charakter der Keimbildung zusammen. Für dreidimensionales Wachstum mit konstanter Keimbildungsrate ergibt sich idealisiert $n = 4$, während bei sofortiger Keimsättigung $n = 3$ resultiert. Entsprechend liegen für lineares oder zweidimensionales Wachstum geringere Exponenten vor. Damit ergibt sich unter realistischen Annahmen ein Wertebereich von $1 \leq n \leq 4$.

In realen Systemen werden häufig nicht ganzzahlige Exponenten beobachtet. Diese resultieren aus Mischmechanismen, zeitlich veränderlicher Keimbildung, anisotropem Wachstum oder dem Übergang zu diffusionskontrollierten Regimen [63]. Insbesondere bei Oxidationsprozessen metallischer Systeme kann im frühen Stadium ein

keimbildungs- und wachstumsdominierter Mechanismus vorliegen, der durch die JMAK-Gleichung beschrieben wird [61]. Das kinetische Verhalten geht anschließend in einen diffusionskontrollierten Bereich über, der dem parabolischen Oxidationsgesetz ($x^2 \propto t$) folgt.

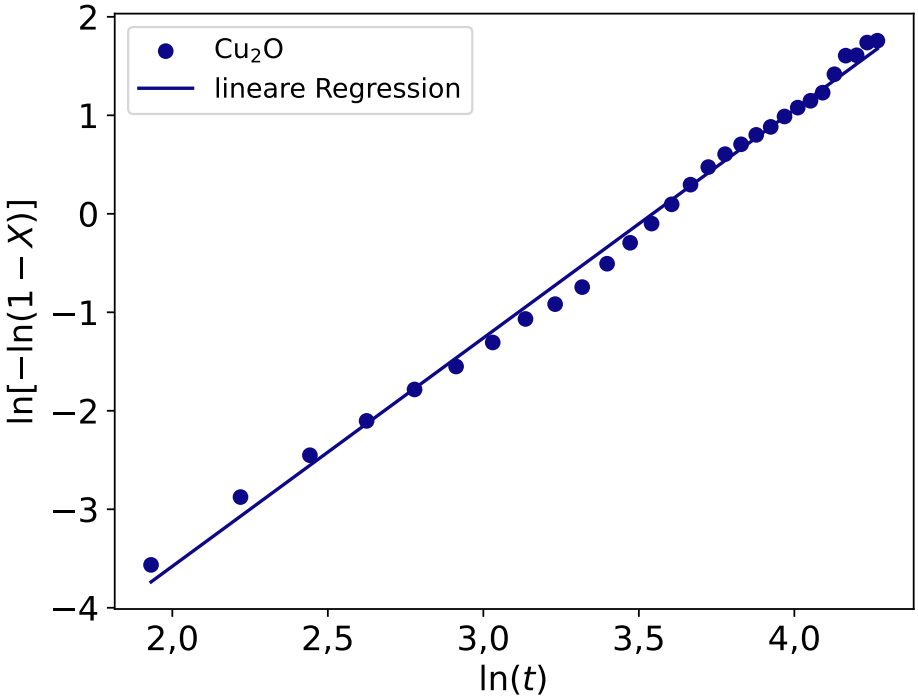

Abbildung 3.9.: Beispiel für eine lineare Regression an Daten die während der Reduktion einer Cu_2O-Phase gemessen wurden und nun mittels (3.38) ausgewertet werden.

Die Schreibweise (3.35) lässt sich durch parametrisieren so umschreiben, dass anstelle der Konstante k eine Größe K mit der Einheit s^{-1} verwendet wird. Dazu wird $k = K^n$ definiert, sodass sich die Avrami-Gleichung schreiben lässt als

$$X(t) = 1 - \exp\left(-(Kt)^n\right). \tag{3.36}$$

Die Parameter k beziehungsweise K fassen die mikroskopischen Beiträge von Keimbildung und Wachstum zu einer effektiven Geschwindigkeitskonstante zusammen. Da diese mikroskopischen Prozesse typischerweise Arrhenius-Verhalten zeigen, ist auch die effektive Kinetik temperaturabhängig. In der vorliegenden Parametrisierung ergibt sich durch Logarithmieren

$$\ln[-\ln(1 - X)] = \ln k + n \ln t, \tag{3.37}$$

woraus sich der Avrami-Exponent n sowie zunächst k aus zeitaufgelösten Phasenanteilen bestimmen lassen. Da $\ln k = n \ln K$ gilt, kann (3.37) alternativ als

$$\ln[-\ln(1 - X)] = n \ln K + n \ln t \tag{3.38}$$

geschrieben werden. Diese Schreibweise ermöglicht die Auswertung über eine lineare Regression mit $y = b + ax$. Aus dem Achsenabschnitt b des linearen Fits folgt damit

$$b = \ln k = n \ln K \tag{3.39}$$

und somit

$$K = \exp\left(\frac{b}{n}\right). \tag{3.40}$$

Demnach gilt auf der y-Achse wird $\ln[-\ln(1-X)]$ aufgetragen und auf der x-Achse $\ln(t)$. Das bedeutet der Anstieg a entspricht dem Avrami-Exponenten n und der Wachstumsparameter K wird aus b ermittelt. Abb. 3.9 zeigt eine solche typische Auswertung mit einem Datensatz aus der Cu_2O Reduktion.

4. Experimenteller Aufbau

In dieser Arbeit kamen unterschiedliche experimentelle Methoden unter Verwendung von Röntgenstrahlung zum Einsatz. Ergänzend wurde, auf weitere abbildende Methoden zurückgegriffen.

Es werden unterschiedliche Probenumgebungen zur Einstellung definierter thermischer Belastungen und teilweise kontrollierter atmosphärischer Bedingungen verwendet. Diese Randbedingungen sind entscheidend für die temperatur- und atmosphärenabhängigen Oxidations- und Reduktionsprozesse, die sowohl in vanadiumhaltigen Dünnschichtsystemen als auch in Kupferpulvern untersucht werden.

Die Untersuchungen an vanadiumhaltigen Dünnschichten wurden mittels XRD und XANES unter Verwendung von Synchrotronstrahlung durchgeführt. Die Diffraktion dient hierbei der Phasenidentifikation und der Bestimmung mechanischer Eigenschaften wie der Eigenspannung. Ergänzend wurde XANES genutzt, um die Bildung kleinster Mengen oder amorpher Phasen von Vanadiumoxiden zu verfolgen. Die Experimente an den Kupferpulvern beschränken sich auf XRD zur Phasenidentifikation an prozessierten Proben und Pulvern. Zusätzlich wurden XPS-Messungen durchgeführt, um die Oberflächenzusammensetzung genauer zu untersuchen, als es mit dem XRD-Aufbau an BL9 möglich ist. Da für den Fertigungsprozess auch die Rauhigkeit der Kornoberflächen von hoher Relevanz ist, wurden die Pulver mit einem AFM untersucht.

4.1. Die Messstationen BL9 und BL10 an der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA

Die Experimente mit Synchrotronstrahlung wurden an der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA durchgeführt. In dieser Anlage werden Elektronen in einem Speicherring bei einer Energie von 1,5 GeV gehalten. Die Synchrotronstrahlung entsteht bei einer Änderung der Flugbahn der Elektronen. An solchen Quellen geschieht dies hauptsächlich durch Ablenkmagnete, Undulatoren oder Wiggler. Mit Letzterem wird die Strahlung für die Messstationen an den Strahllinien BL9 und BL10 bereitgestellt [64, 65]. Diese sind für unterschiedliche Messmethoden ausgelegt und ergänzen sich in Bezug auf das Anforderungsprofil dieser Arbeit. So werden an der Strahllinie BL9 die Messungen zur Diffraktion durchgeführt. Allerdings sind XANES-Untersuchungen an der Strahllinie BL9 nur in begrenztem Maße möglich, weshalb diese an der dafür ausgelegten Strahllinie BL10 durchgeführt werden.

Undulatoren und Wiggler ähneln sich in ihrem grundlegenden Aufbau. Sie bestehen aus mehreren entlang der Flugbahn angeordneten, horizontal ablenkenden Dipolmagneten mit alternierender Polarität. Der Unterschied zwischen beiden Geräten liegt in der Stärke der Magnetfelder und der daraus resultierenden Strahlung. Undulatoren arbeiten mit deutlich schwächeren Magnetfeldern als Wiggler und lenken den Elektronenstrahl daher weniger stark aus. Das Resultat sind sich überlagernde Strahlungskegel,

die konstruktiv und destruktiv interferieren und so schmalbandige Strahlungsspektren sowie deren höhere Harmonische erzeugen. Im Gegensatz dazu nutzt ein Wiggler deutlich höhere Feldstärken von über 5,5 T und lenkt die Elektronen entsprechend stärker aus, sodass die Strahlungskegel der Elektronenpakete nicht mehr überlappen und Interferenzeffekte ausbleiben. Das resultierende Spektrum ist kontinuierlich, ähnlich dem eines Ablenkmagneten, jedoch mit deutlich höherer Intensität und Energie [66, 67].

Der bei DELTA verwendete supraleitende Wiggler nutzt Feldstärken im Bereich von 5 T bis 7 T, um Synchrotronstrahlung zu erzeugen. Diese gelangt durch Vakuumrohre in die Messstationen der Strahllinien BL9 und BL10. An der Strahllinie BL9 wird zur Einstellung der Wellenlänge ein Si (311)-Doppelkristall-Monochromator verwendet [64].

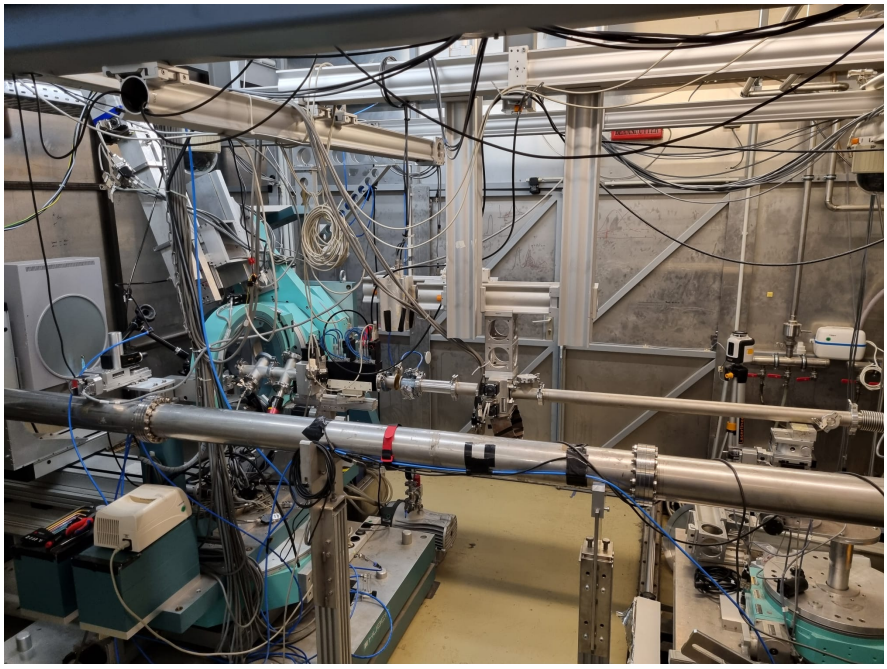

Abbildung 4.1.: Messstation an der Strahllinie BL9, an der üblicherweise XRD- oder Reflektivitätsmessungen (XRR) durchgeführt werden.

Der monochromatisierte Röntgenstrahl trifft nach der Passage von Blenden auf die Probe, wobei der Aufbau je nach Probensystem und Messmethode variiert (vgl. Abb. 4.1). Die für XANES genutzte Messstation der Strahllinie BL10 verwendet zur Monochromatisierung einen Si (111)-Channel-Cut-Monochromator [65].

Die Vorteile, die sich durch diesen experimentellen Aufwand ergeben, sind im Vergleich zu einer klassischen Röntgenröhre erheblich. Ein zentraler Punkt ist die frei wählbare Energie der Strahlung aus dem kontinuierlichen Spektrum des Wigglers. Diese beeinflusst über die energieabhängige Eindringtiefe (3.24) sowie die gewählte Geometrie direkt die Oberflächen- beziehungsweise Volumensensitivität der Messung. Höhere Energien ermöglichen zu dem bei gleichem Proben-Detektor-Abstand die Erfassung eines größeren q. Diese Aspekte stellen wichtige Stellgrößen für die Phasenidentifikation der Probensysteme sowie für die Untersuchung mechanischer Eigenschaften wie Eigenspannungen dar. Letztere werden mithilfe der Williamson-Hall-Methode bestimmt und

profitieren von großen Messbereichen mit mehreren zusammengehörigen Beugungsreflexen.

Ein weiterer entscheidender Vorteil ist die hohe Intensität der Synchrotronstrahlung und das daraus resultierende gute Signal-Rausch-Verhältnis. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen konnten dadurch kristalline Oxidphasen bis zu einem Anteil von etwa 1 Gew.% identifiziert werden, die an einer konventionellen Röntgenröhre aufgrund des höheren Rauschanteils nicht detektierbar sind. Insbesondere zeitaufgelöste Experimente, wie sie bei den Oxidations- und Reduktionsversuchen an Kupferpulvern durchgeführt wurden, profitieren von Messungen an Synchrotronstrahlungsquellen. Die hohe Intensität an DELTA ermöglicht deutlich verkürzte Messzeiten von etwa 30 s, während an einem Labordiffraktometer pro Messung mehrere Stunden erforderlich wären. Dadurch wird die zeitaufgelöste Beobachtung der Bildung und Reduktion von Oxidphasen mittels XRD überhaupt erst möglich.

4.2. Messmethoden für die AlCrVY(O)N-Dünnschichtsysteme

Eine zentrale Herausforderung bestand darin, die Proben unter vergleichbaren Bedingungen kontrolliert und reproduzierbar im Temperaturbereich von 20 °C bis 1000 °C zu erwärmen. Anfangs wurde versucht, dies mit einem DHS 1100-Heizzusatz [68] von Anton Paar [69] zu realisieren. Diese Zelle kann Proben mithilfe einer Heizplatte auf bis zu 1100 °C erhitzen. Eine dazugehörige Graphit-Kuppel bietet die Möglichkeit, die Atmosphäre um das Probensystem einzustellen. Für diese Messungen wurde Luft verwendet. Mit dieser Zelle lassen sich die beschichteten WC-Co-Probenträger unter *in situ*-Bedingungen erhitzen und mittels XRD oder XANES untersuchen. Erste Messungen zeigen jedoch, dass dieses Vorgehen keine zuverlässige Temperaturkontrolle erlaubt. So zeigten sich deutliche systematische Verschiebungen in der Position der Bragg Reflexe, die nicht mit einer thermischen Expansion der Probe erklärt werden konnten. Die beobachteten Verschiebungen könnten durch eine thermisch bedingte Veränderung der Probenposition verursacht werden. Erkennbar ist dies an der mehrfachen Richtungsänderung der WC-Reflexverschiebung während des Aufheizens (vgl. Abbildung 4.2).

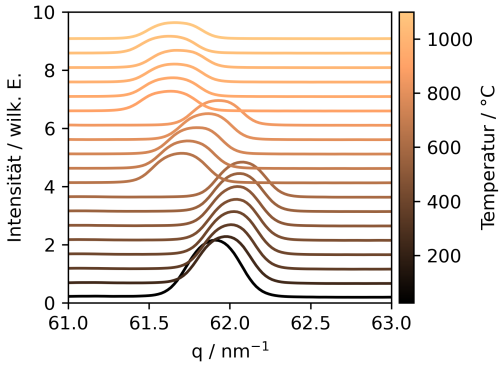

Abbildung 4.2.: Beugungsreflex (1 1 2) von WC beim Aufheizen von Raumtemperatur bis 1100 °C.

Um stabile Bedingungen zu gewährleisten, wurden die Proben daraufhin *ex situ* mit einem Röhrenofen des Modells SR 100-750/11 der Firma Carbolite Gero GmbH & Co. KG (Deutschland) behandelt. Der Ofen, bestehend aus einem 750 mm langen Quarzglasrohr, kann in seinem Zentrum die Temperatur mit einer Abweichung von ± 3 °C konstant halten. Ein Vorteil gegenüber herkömmlichen Öfen besteht darin, dass beim Einbringen oder Entnehmen der Proben kein deutlicher Temperaturabfall im Ofen

auftritt. Die daraus resultierenden strukturellen Veränderungen in einer Probe wurden nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mittels XRD oder XANES analysiert. Reduktionsprozesse von V_2O_5 während des Abkühlens können unter Luft und Normaldruck ausgeschlossen werden, da V_2O_5 unter diesen Bedingungen sehr stabil ist [70].

4.2.1. Röntgendiffraktion

Für die meisten XRD-Messungen wurde eine Photonenenergie von 27 keV verwendet. Lediglich wenige Messungen wurden mit einer Photonenenergie von 20 keV durchgeführt. Der Aufbau besteht aus einem verfahrbaren *xy*-Tisch und einem Probenhalter, der in θ justierbar ist. Während der ersten Messreihen wurde auf diesem die Anton-Paar-Zelle montiert. Nach der Umstellung auf *ex situ*-Erwärmung konnte die Zelle durch einen einfachen Probenhalter ersetzt werden. Die Anordnung der Komponenten an der Strahllinie BL9 ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Für die Messungen wurde ein MAR345-Flächendetektor der Firma marXperts [71] in Reflexionsgeometrie verwendet. Dieser ermöglicht die zeitgleiche Aufnahme eines großflächigen 2D-Diffraktogramms. Dies ist insbesondere relevant, da die abgeschiedenen Dünnschichten zum Teil eine bevorzugte Wachstumsrichtung haben und daher eine starke Textur aufweisen. Die große Detektorfläche des MAR345 ermöglicht einen messbaren Winkelbereich von $\pm 90°$ in χ.

Für die Kalibrierung des Aufbaus stehen Referenzproben wie Lanthanhexaborid (LaB_6), Silizium (Si) oder Cer(IV)-oxid (CeO_2) zur Verfügung. Für die Justage kann eine Photodiode in den Strahl gefahren werden.

4.2.2. Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie

Für die XANES-Messungen an der BL10 wurde ein Fluoreszenzdetektionsverfahren in Emissionsgeometrie verwendet, da die Proben für eine Transmissionsgeometrie zu dick sind. Die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung wurde mit einer Ionisationskammer überwacht, die mit einem Gemisch aus He und N_2 (jeweils ca. 50 %) gefüllt war und eine Länge von 15 cm hatte [65]. Dies führt zu einer Transmission von etwa 90 % bei der Energie der V-K-Kante (5465 eV). Die von den Proben emittierte Fluoreszenzstrahlung wurde, wie in Abbildung 4.4 dargestellt, mit einem großflächigen, passivierten, implantierten planaren Siliziumdetektor (PIPS, Canberra, USA) mit einem Durchmesser von 55 mm oberhalb der Probe detektiert.

Allerdings ist zu berücksichtigen, dass es bei der Verwendung der Emissionsgeometrie zu Selbstabsorptionseffekten kommen kann. Diese können probenspezifisch die relativen Intensitäten der Emissionsstrahlung beeinflussen. Dieses Problem lässt sich umgehen, indem die Proben mit Referenzproben verglichen werden, die ebenfalls an der Strahllinie BL10 gemessen wurden. Zudem reduziert der gewählte streifende Einfall die Eindringtiefe der Strahlung und trägt dazu bei, Selbstabsorptionseffekte zu minimieren.

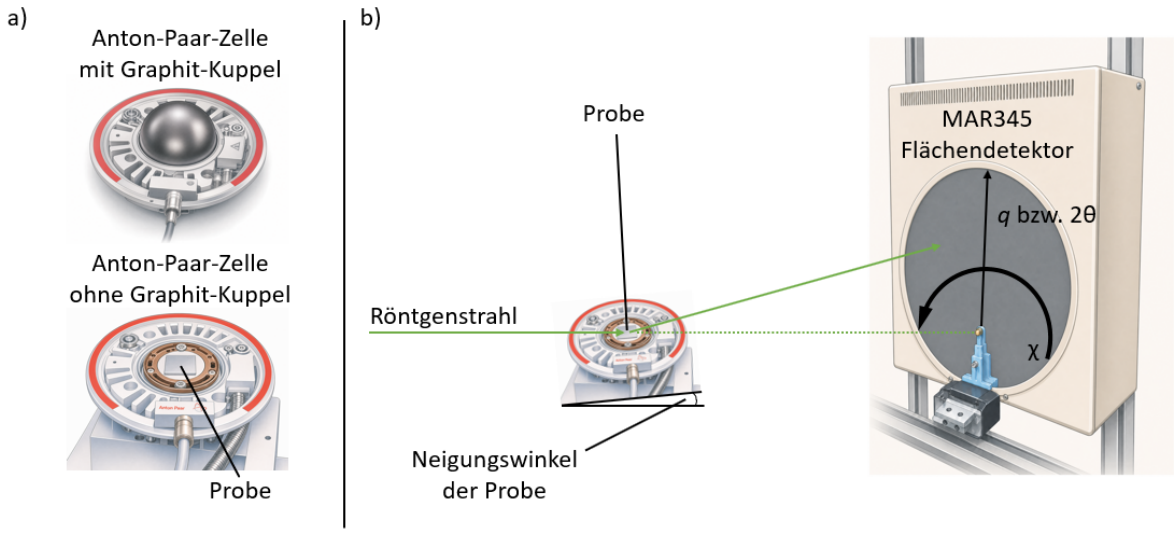

Abbildung 4.3.: Aufbau für die XRD-Messungen an Strahllinie BL9 der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA. a) Anton-Paar-Zelle mit und ohne montierte Graphit-Kuppel. b) In grün ist der Verlauf der Röntgenstrahlung angedeutet, welche nach der Wechselwirkung mit der Probe auf den Flächendetektor MAR345 trifft. Die grüne Punktlinie stellt den verlängerten Primärstrahl dar, welcher aufgrund des Neigungswinkels der Probe nicht auf den blauen Primärstrahlabsorber trifft. Auf dem Detektor sind der azimutale Winkel χ entlang eines Debye-Scherrer-Rings sowie die radiale Streukoordinate q bzw. der zugehörige Streuwinkel 2θ dargestellt. (optimiert mit KI [19])

4.3. Messaufbauten für die Kupferpulver

Das zugrunde liegende Material sind gaszerstäubte Kupferpulver. Neben dem Pulver sind auch die durch das PBF-LB/M-Verfahren hergestellten Flachproben von Interesse. Mittels Röntgendiffraktion können sowohl die Flachproben als auch die Pulverproben untersucht werden. Der Fokus liegt hierbei auf den entstandenen Oxidphasen Cu_2O und CuO. Darüber hinaus sind die Oberflächenrauheit und die Ausbildung geschlossener Oxidschichten von Interesse, da diese die Laserabsorption beeinflussen können. Hierzu wurden ergänzend AFM- und XPS-Messungen durchgeführt.

4.3.1. Röntgendiffraktion

Für die zeitaufgelöste *in situ*-Phasenanalyse wurden XRD-Messungen an der Strahllinie BL9 durchgeführt. Die verwendete Röntgenstrahlung hatte eine Energie von 27 keV. Für die Kontrolle der Prozessparameter standen eine HFSX350-Zelle der Firma Linkam (Salfords, Vereinigtes Königreich) sowie ein Gasflusskontroller MC-500SCCM der Firma Alicat (Duiven, Niederlande) zur Verfügung. Mit der Probenzelle lassen sich Proben mit einer Temperaturstabilität von besser als $\pm 0{,}1\,°C$ auf bis zu 350 °C erhitzen. Zur Nachbildung der Vorheiztemperaturen während des Prozesses wurden Temperaturen im Bereich von 200 °C bis 350 °C verwendet. Laut Hersteller lässt sich der Gasfluss mit dem MC-500SCCM auf $\pm 0{,}6\,\%$ des abgelesenen Werts oder $\pm 0{,}1\,\%$ des Messbereichs einstellen, je nachdem, welcher Wert größer ist.

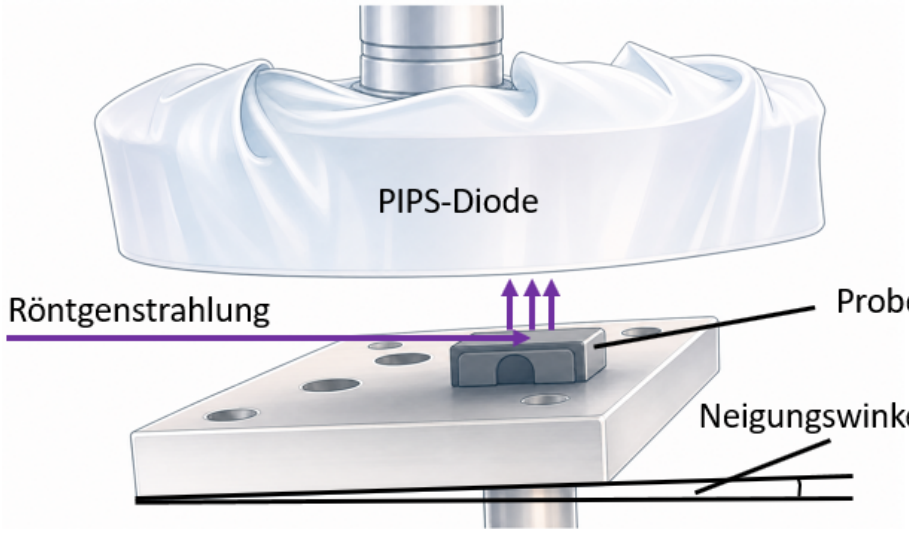

Abbildung 4.4.: Aufbau für die XANES-Messungen an der BL10 der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA. Von Links trifft Röntgenstrahlung auf die angewinkelte Probe. Über der Probe befindet sich zur Detektion der emittierten Strahlung eine PIPS-Diode. (optimiert mit KI [19])

Die Detektion der Röntgenstrahlung erfolgte mit einem MAR345-Bildplattendetektor (marXperts GmbH, Deutschland). Dieser benötigt bei einer Pixelgröße von 100 µm × 100 µm eine Auslesezeit von 108 s. Zusammen mit der gewählten Belichtungszeit von 30 s ergibt sich eine zeitliche Auflösung von 138 s pro Messpunkt.

Die prozessierten Proben wurden ebenfalls an der Strahllinie BL9 gemessen, wobei ein Aufbau verwendet wurde, der den Beschreibungen aus Abschnitt 4.2.1 entspricht. Die verwendete Röntgenstrahlung hatte ebenfalls eine Energie von 27 keV.

4.3.2. Rasterkraftmikroskopie

Für Pulver im PBF spielt die Oberflächenrauheit eine wichtige Rolle, da sie unter anderem das Schütt- und Fließverhalten beeinflusst und damit die Packungsdichte des Pulverbetts mitbestimmt. Eine inhomogene Packung kann während der Prozessierung zur Ausbildung von Porosität führen, die sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften oder die elektrische Leitfähigkeit der Bauteile auswirkt.

Zur Untersuchung der Oberflächenrauheit einzelner Pulverpartikel wurde ein AFM vom Typ Dimension Edge der Firma Bruker eingesetzt. Die Auswertung der gemessenen Topographien erfolgte anhand des flächenbezogenen quadratischen Mittenrauwerts S_q, der in den folgenden Kapiteln zur quantitativen Beschreibung der Oberflächenrauheit verwendet wird. Dieser entspricht der Standardabweichung der Oberflächenhöhen bezogen auf die mittlere Bezugsebene und reagiert aufgrund der quadratischen Gewichtung empfindlicher auf größere Höhenabweichungen als der arithmetische Mittenrauwert S_a. Für eine diskret gemessene Oberfläche mit N Messpunkten ergibt sich S_q zu

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(z_i - \bar{z})^2},$$

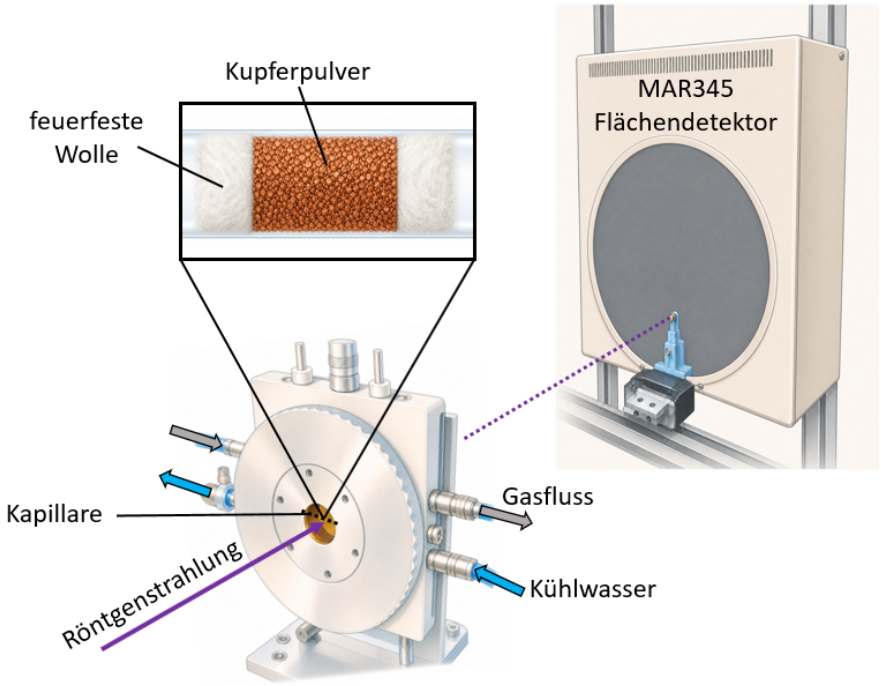

Abbildung 4.5.: Aufbau für die Pulverdiffraktometrie-Messungen an der BL9 der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA. Links befindet sich die HFSX350-Zelle mit angeschlossenen Schläuchen für den Gasfluss (graue Pfeile) und das Kühlwasser (blaue Pfeile). Die schwarze Punktlinie symbolisiert eine Kapillare im Inneren der Zelle. Oberhalb ist eine Vergrößerung einer typisch präparierten Kapillare dargestellt. Rechts ist der MAR345-Detektor zu sehen, der das resultierende Beugungsbild aufnimmt. (optimiert mit KI [19])

wobei z_i die Höhe des i-ten Messpunkts und $\bar{z}$ die mittlere Oberflächenhöhe bezeichnet. Abbildung 4.6 zeigt das verwendete Messsystem sowie eine schematische Darstellung des Messprinzips.

Bei AFM wird die Topographie der Probenoberfläche durch das Abtasten mit einer nanometergroßen Spitze erfasst, die an einem elastischen Cantilever befestigt ist. Der Cantilever wird nahe seiner Resonanzfrequenz zu einer Schwingung angeregt. Nähert sich die schwingende Spitze der Probenoberfläche, so führen die Spitze-Proben-Wechselwirkungen zu einer Dämpfung der Schwingung und damit zu einer Reduktion der Schwingungsamplitude. Die Auslenkung wird mithilfe eines Laserstrahls, der auf die verspiegelte Rückseite des Cantilevers trifft, sowie einer Vier-Quadranten-Photodiode gemessen [72, 73].

Die Pulverpartikel wurden auf einem Glasobjektträger mithilfe von doppelseitigem Klebeband fixiert. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur an Luft durchgeführt. Für eine ausreichend gute Statistik wurden pro Probensystem etwa 20 Pulverkörner vermessen.

4.3.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Zur chemischen Analyse der oberflächennahen Zusammensetzung der Pulverpartikel wurde XPS eingesetzt. Hierbei handelt es sich um eine stark oberflächensensitive Me-

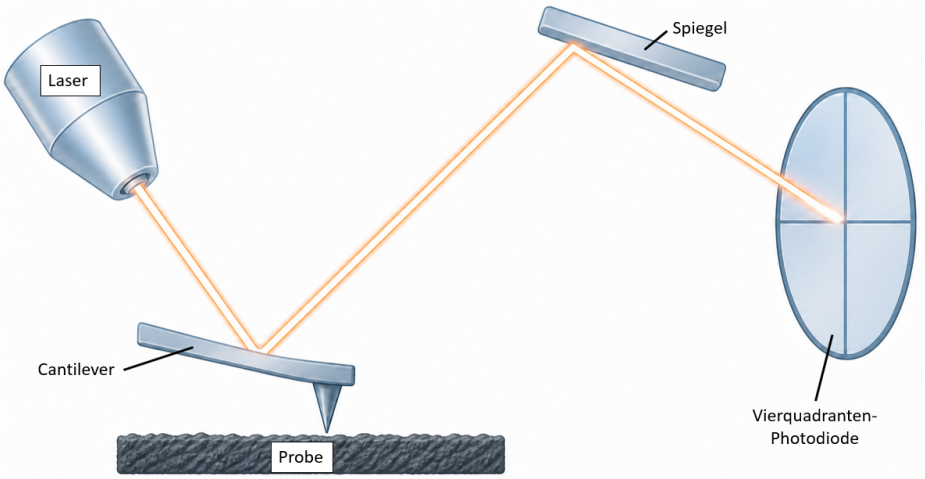

Abbildung 4.6.: Schematischer Aufbau eines AFM, bestehend aus einer Vierquadranten-Photodiode, einem Spiegel, einem Laser sowie dem Cantilever mit Spitze.(optimiert mit KI [19])

thode, bei der mittels Röntgenstrahlung Photoelektronen aus den obersten Nanometern der Probenoberfläche emittiert werden.

Die Messungen wurden mit einem Near-Ambient-Pressure-XPS-System (NAP-XPS, SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Deutschland) durchgeführt. Zur Detektion der Photoelektronen kam ein Phoibos-150-Elektronenanalysator in Kombination mit einem zweidimensionalen Delay-Line-Detektor (2D-DLD) zum Einsatz. Die Anregung der Photoelektronen erfolgte mittels monochromatischer Al-K_α-Röntgenstrahlung.

Die Pulverproben wurden ohne weitere Vorbehandlung analysiert. Aufgrund der geringen Austrittstiefe der Photoelektronen reflektieren die aufgenommenen Spektren ausschließlich die chemische Zusammensetzung der Partikeloberfläche. Für die Messungen wurden hochauflösende Kernniveauspektren der Elemente Kupfer und Sauerstoff aufgenommen.

Alle Messungen erfolgten unter Ultrahochvakuumbedingungen. Die Wahl des Systems ist durch dessen hohe Zählraten und die robuste Analyse oberflächennaher Oxidationszustände begründet.

4.4. Datenauswertung

Für die Integration der 2D-Diffraktogramme in diesem Kapitel wurde auf pyFAI [74] zurückgegriffen. Die Untergrundkorrektur wurde auf Basis von [75] durchgeführt, für die Phasenanalyse (Rietveld) wurde Match! [76] verwendet. Die Aufbereitung der AFM-Rohdaten sowie die Bestimmung der Rauhigkeiten erfolgten mit Gwyddion [77].

5. AlCrVYN- und AlCrVYON-Dünnschichten

Aufbauend auf der Motivation für AlCrVY(O)N-Dünnschichten konzentriert sich dieses Kapitel auf die strukturelle Analyse der hergestellten Schichtsysteme. Im Mittelpunkt steht die Frage, wie das Abscheideverfahren sowie ausgewählte Prozessparameter die Phasenbildung, Texturentwicklung und Mikrostruktur der Dünnschichten beeinflussen.

Die untersuchten AlCrVYN- und AlCrVYON-Schichten wurden im Rahmen der Arbeiten von W. Tillmann et al. am Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der TU Dortmund mittels dcMS-, HiPIMS- und Hybridprozessen abgeschieden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die umfassende strukturelle und chemische Charakterisierung dieser Schichtsysteme. Hierzu wurden insgesamt mehr als 950 Röntgendiffraktogramme sowie nahezu 200 XANES-Spektren aufgenommen und ausgewertet. Verglichen werden insbesondere Schichten, die mittels dcMS, HiPIMS und Hybridprozess abgeschieden wurden. Darüber hinaus werden der Einfluss des Sauerstoffgehalts sowie Veränderungen der Kathodenbesetzung und der Kathodenleistung betrachtet.

Ziel ist es, Zusammenhänge zwischen Prozessführung und den resultierenden strukturellen Eigenschaften abzuleiten. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Frage, unter welchen Bedingungen vanadiumhaltige Oxidphasen entstehen können, ohne die strukturelle Stabilität der nitridischen Hartstoffmatrix wesentlich zu beeinträchtigen.

5.1. Einfluss des Abscheideverfahrens

Zur Einordnung des Einflusses des Abscheideverfahrens auf die Struktur der hergestellten AlCrVYN-Schichten werden zunächst die Referenzsysteme AlCrN sowie die vanadium- und yttriumhaltigen Schichten untereinander verglichen, die mittels dcMS, HiPIMS und eines hybriden dcMS/HiPIMS-Prozesses abgeschieden wurden. Die Grundlage dieser Untersuchungen bildet die in [78] veröffentlichte Arbeit.

Die Schichten wurden mit einer Magnetronsputteranlage des Typs CC800/9 Custom (CemeCon AG, Deutschland) abgeschieden. Tabelle 5.1 fasst die verwendeten Prozessparameter der dcMS-, HiPIMS- und Hybridabscheidungen zusammen. Für die Herstellung der AlCrN- und AlCrVYN-Schichten wurden entweder AlCr- oder AlCrVY-Targets eingesetzt. Abhängig vom Prozessmodus wurden die Targets im dcMS- oder HiPIMS-Betrieb betrieben. Bei den dcMS-Prozessen kamen jeweils zwei Kathoden mit einer Leistung von 4 kW zum Einsatz. Die HiPIMS-Abscheidungen wurden mit einer Pulsfrequenz von 1000 Hz und einer Pulsdauer von 40 µs durchgeführt. Für die Hybridprozesse wurde jeweils eine dcMS- und eine HiPIMS-Kathode gleichzeitig betrieben. Der Argon-Gasfluss betrug zwischen 295 sccm und 300 sccm. Der Kammerdruck lag bei 350 mPa bzw. 400 mPa. Während der Beschichtung wurde ein konstantes dc-Substratbias von −120 V angelegt. Die Beschichtungszeiten wurden abhängig vom jeweiligen Prozess angepasst und lagen zwischen 10 000 s und 19 500 s.

Die abgeschiedenen Schichten weisen Dicken von etwa 2,5 µm auf [78]. Aufgrund dieser vergleichsweise geringen Schichtdicke tragen die WC-Co-Substrate weiterhin

Tabelle 5.1.: Verwendete Prozessparameter an der CC800/9 Custom - Magnetronsputteranlage zur Abscheidung der AlCrN- und AlCrVYN-Dünnschichten. Die verwendeten Abscheideverfahren sind dcMS, HiPIMS und ein hybrides dcMS/HiPIMS Verfahren. Abgeschieden wurde mit zwei der 6 vorhanden Kathoden [78].

Parameter	dcMS	HiPIMS	Hybrid
Targets	2 × AlCr bzw. AlCrVY	2 × AlCr bzw. AlCrVY	1 × AlCr bzw. AlCrVY (dcMS) 1 × AlCr bzw. AlCrVY (HiPIMS)
Kathodenleistung	2 × 4 kW	2 × 4 kW	je 4 kW
HiPIMS-Pulsparameter	–	1000 Hz, 40 µs	1000 Hz, 40 µs
Ar-Gasfluss [sccm]	300	295	295
Kammerdruck [mPa]	350 bei AlCrVY 400 bei AlCr	400	400
Beschichtungszeit [s]	10000–12000	14200–19500	13300–14300
Bias-Spannung [V]	120 (dc)	120 (dc)	120 (dc)

messbar zum Diffraktionssignal bei, sodass in den folgenden Diffraktogrammen sowohl Schicht- als auch Substratreflexe auftreten.

Wegen der ausgeprägten Textur der abgeschiedenen Schichten erfolgt die Auswertung zunächst anhand der azimutal aufgelösten 2D-Diffraktogramme. Diese ermöglichen neben der Phasenidentifikation auch Aussagen über die bevorzugte kristallographische Orientierung der Schichten zu treffen. Gleichzeitig sind aufgrund der verwendeten WC-Co-Substrate neben den Schichtreflexen auch Substratbeiträge sichtbar, die bei der folgenden Diskussion allerdings nicht näher betrachtet werden. Da die Vanadiumkonzentration der Schichten etwa 6,9 at.% bis 7,7 at.% beträgt [78], ist die eindeutige Identifikation möglicher Vanadiumoxide mittels XRD nur eingeschränkt möglich. Daher wird die Analyse des Oxidationszustands durch XANES-Untersuchungen an der V-K-Kante durchgeführt.

Die in Abb. 5.1 dargestellten in (q,χ)-Koordinaten transformierten Diffraktogramme geben einen Überblick über den Einfluss der Abscheideverfahren auf die bevorzugte kristallographische Orientierung der Schichten. Besonders deutlich wird dies am CrN--(111)-Beugungsreflex, welcher bei q=26,3 nm^{-1} [79] erkennbar ist. Die Intensitätsverteilung entlang des Debye-Scherrer-Rings variiert stark und ändert sich mit dem verwendeten Abscheideprozess. Die unterschiedlich ausgeprägten Intensitätssegmente weisen auf deutliche Unterschiede in der Texturentwicklung zwischen dcMS, HiPIMS und Hybridprozess hin. Zur quantitativen Auswertung dieser Daten wird im Folgenden die azimutale Intensitätsverteilung des CrN-(111)-Reflexes detailliert analysiert.

Hierzu wurde für einen definierten Streuvektorbereich um $q_0 = 26{,}3\,\mathrm{nm}^{-1}$ mit einer Integrationsbreite von $\Delta q = \pm 0{,}5\,\mathrm{nm}^{-1}$ die azimutale Intensitätsverteilung $I(\chi)$ bestimmt. Die Integration erfolgte im Azimutbereich von $-180°$ bis $0°$. Allerdings ent-

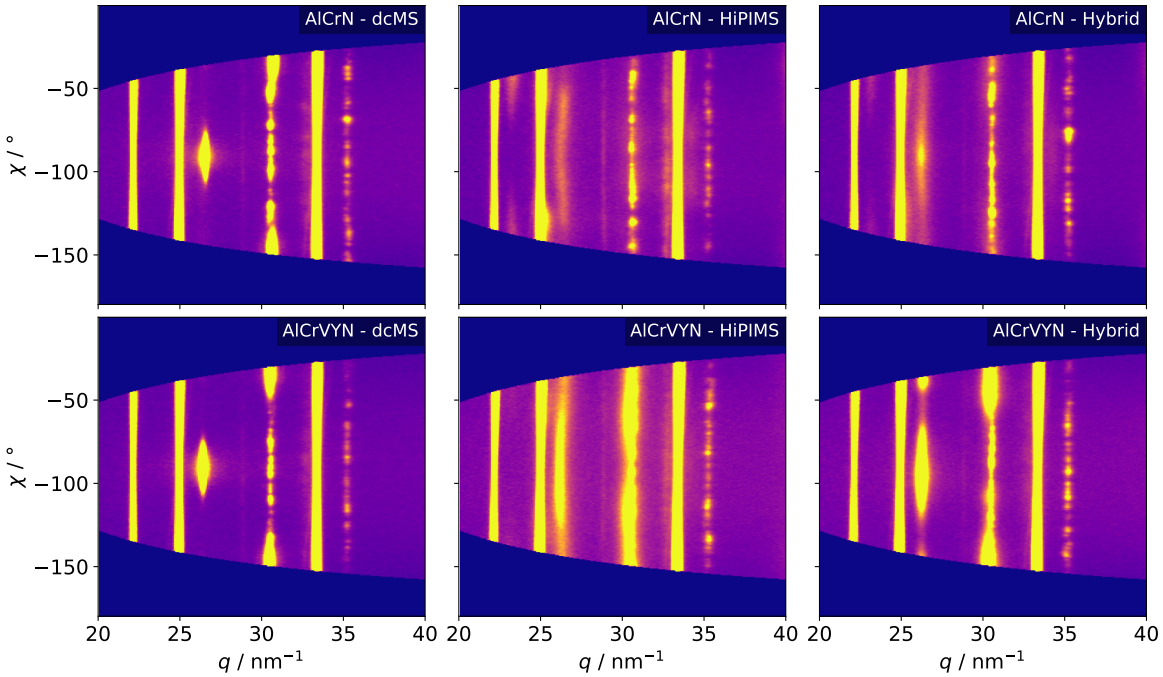

Abbildung 5.1.: In (q,χ)-Koordinaten transformierte Diffraktogramme der AlCrVYN-Schichten sowie der Referenzschicht AlCrN, abgeschieden mittels dcMS, HiPIMS und Hybridverfahren. Deutlich erkennbar ist der Einfluss des Abscheideverfahrens auf die Textur des CrN-(111)-Beugungsreflexes bei q=26,3 nm^{-1}, die sich in unterschiedlich ausgeprägten Intensitätssegmenten entlang des Beugungsrings zeigt. Zur besseren Darstellung schwacher Reflexe wurde die Farbskala der Darstellungen entsprechend angepasst, sodass Reflexe hoher Intensität teilweise in Sättigung erscheinen.

halten die Diffraktogramme bei niedrigem q nur Werte im Bereich von $-140°$ bis $-40°$. Vor der Auswertung der Orientierung wurde ein konstanter Untergrund u bestimmt. Dieser wurde aus einem reflexfreien Streuvektorbereich zwischen $q = 36\,\mathrm{nm}^{-1}$ und $q = 37\,\mathrm{nm}^{-1}$ abgeschätzt. Hierzu wurde die mittlere Intensität dieses Bereichs im gleichen Azimutfenster bestimmt.

Als Referenzrichtung für die Bestimmung der Orientierung wurde eine feste Winkelposition von $\chi_0 = -90°$ gewählt, entsprechend der bevorzugten Orientierung senkrecht zur Schichtebene. Die Quantifizierung der Texturierung erfolgte über einen Hermans-Orientierungsparameter [80, 81]

$$S_{\mathrm{data}} = \frac{3\,\langle\cos^2(\chi-\chi_0)\rangle - 1}{2} \tag{5.1}$$

mit

$$\left\langle\cos^2(\chi-\chi_0)\right\rangle = \frac{\int_{\chi_{\min}}^{\chi_{\max}} [I(\chi)-u]\cos^2(\chi-\chi_0)\,\mathrm{d}\chi}{\int_{\chi_{\min}}^{\chi_{\max}} [I(\chi)-u]\,\mathrm{d}\chi}. \tag{5.2}$$

Hierbei bezeichnet $I(\chi)$ die experimentell bestimmte azimutale Intensitätsverteilung, u den Untergrund und χ_0 die Referenzrichtung. Für einen vollständig erfassten Orientierungsraum entspricht $S = 1$ einer idealen Ausrichtung entlang der Referenzrichtung,

$S = 0$ einer isotropen Verteilung und $S = -0,5$ einer bevorzugten Orientierung senkrecht zur Referenzrichtung.

Aufgrund der Flachprobengeometrie konnte kein vollständiger azimutaler Winkelbereich erfasst werden. Die Berechnung des Hermans-Orientierungsparameters erfolgt daher ausschließlich über den experimentell zugänglichen Winkelbereich. Die erhaltenen Werte eignen sich somit primär für den Vergleich der Proben unter identischen Mess- und Auswertebedingungen.

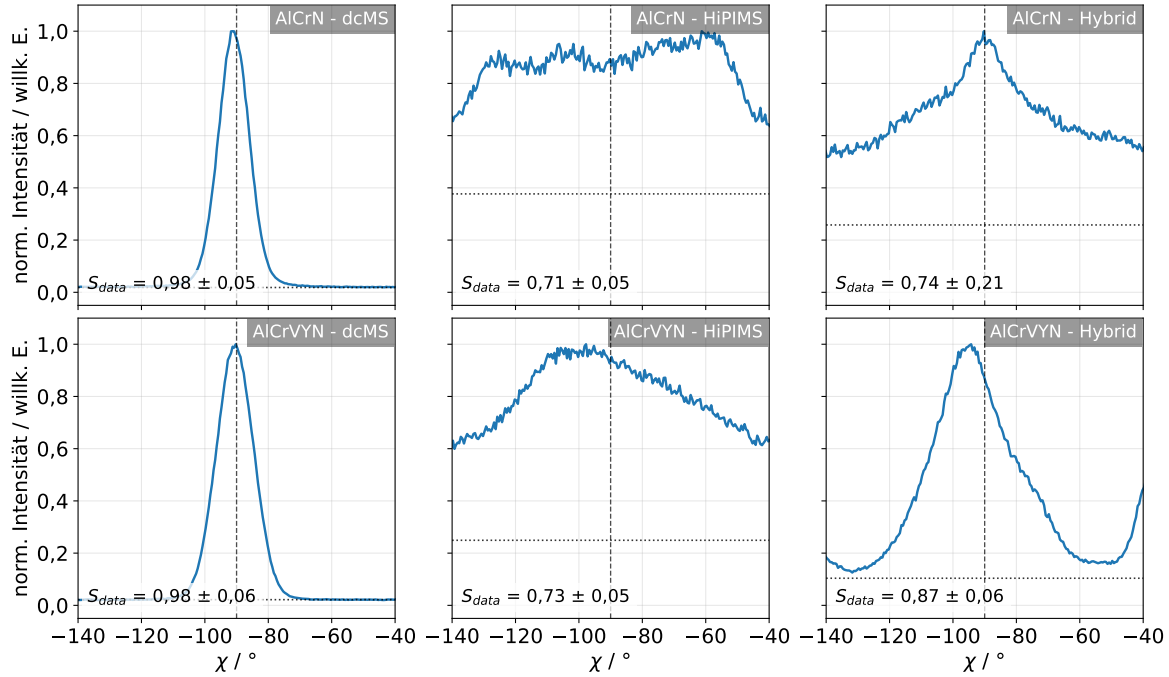

Abbildung 5.2.: Azimutale Intensitätsverteilungen des CrN-(111)-Beugungsreflexes bei konstantem q für die mittels dcMS, HiPIMS und Hybridverfahren abgeschiedenen Dünnschichten. Die vertikale gestrichelte Linie bei $\chi = -90°$ markiert die gewählte Referenzrichtung χ_0, relativ zu der der Orientierungsparameter bestimmt wurde. Die horizontale gepunktete Linie kennzeichnet den aus einem reflexfreien q-Bereich bestimmten konstanten Untergrund.

Zur Abschätzung der Unsicherheit von S_{data} wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Hierbei wurden die wesentlichen Auswerteparameter systematisch variiert: der Untergrund um ±50 Intensitätseinheiten, die Referenzrichtung um ±2° sowie der Auswertebereich um jeweils ±5°. Aus der maximalen Abweichung gegenüber dem Ausgangswert wurde eine Unsicherheit des Orientierungsparameters bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 5.2 dargestellt. Die mittels dcMS abgeschiedenen AlCrN- und AlCrVYN-Proben weisen jeweils einen ausgeprägten Intensitätspeak nahe $\chi = -90°$ auf, was auf eine starke azimutale Vorzugsorientierung hinweist. Für die AlCrN-Referenzschicht liegt das Maximum bei $\chi = -91,3°$ mit einer FWHM von 11,39°. Daraus ergibt sich ein Orientierungsparameter von $S_{data} = 0,98 \pm 0,05$. Die AlCrVYN-Schicht zeigt ein Maximum bei $\chi = -90,3°$ mit einer FWHM von 13,95° und einem Orientierungsparameter von $S_{data} = 0,98 \pm 0,06$. Innerhalb der Unsicherheiten weisen beide dcMS-Schichten somit eine vergleichbar starke Texturierung auf.

Demgegenüber zeigen die mittels HiPIMS abgeschiedenen Proben deutlich breitere azimutale Intensitätsverteilungen. Die AlCrN-Referenzschicht weist einen Orientierungsparameter von $S_{data} = 0{,}71 \pm 0{,}05$ auf, während sich die Breite der Verteilung auf 82,1° abschätzen lässt. Für die AlCrVYN-Schicht ergibt sich $S_{data} = 0{,}73 \pm 0{,}05$, bei einer Profilbreite von 52,5°. Beide Proben sind damit deutlich schwächer texturiert als die entsprechenden dcMS-Schichten. Die AlCrVYN-Schicht zeigt zudem eine leicht asymmetrische Intensitätsverteilung. Der gegenüber der AlCrN-Referenzschicht geringfügig höhere Orientierungsparameter deutet zwar auf eine etwas stärkere Vorzugsorientierung hin, der Unterschied liegt jedoch innerhalb der Messunsicherheit und ist daher nicht als signifikant zu bewerten.

Die Kombination beider Abscheideverfahren im Hybridprozess führt zu einer stärkeren Texturierung als bei den HiPIMS-Schichten, jedoch zu einer schwächeren Vorzugsorientierung als bei den dcMS-Schichten. Für die AlCrN-Hybridschicht ergibt sich ein Orientierungsparameter von $S_{data} = 0{,}7 \pm 0{,}2$, während sich die Breite der Verteilung auf 29,1° abschätzen lässt. Für die AlCrVYN-Hybridschicht ergibt sich einen Wert von $S_{data} = 0{,}87 \pm 0{,}06$ mit einer erreicht. Damit weist die AlCrVYN-Hybridschicht eine stärker ausgeprägte Vorzugsorientierung auf als die entsprechende Referenzschicht aus AlCrN, wobei die erhöhte Unsicherheit der AlCrN-Hybridschicht berücksichtigt werden muss. Zusätzliche Intensitätszunahmen an den Rändern des ausgewerteten Winkelbereichs weisen auf Beiträge weiterer Orientierungen hin, eine leichte Probenverkippung könnte die Verschiebung entlang χ erklären.

Insgesamt zeigt sich, dass das Abscheideverfahren einen starken Einfluss auf die Ausbildung der CrN-Textur besitzt. Die dcMS-Abscheidung führt zu einer sehr ausgeprägten Vorzugsorientierung, während HiPIMS eine deutlich breitere Orientierungsverteilung erzeugt. Das Hybridverfahren nimmt hinsichtlich der Texturierung eine Zwischenstellung ein.

Die Integration der Diffraktionsdaten unter Verwendung einer Maske zur Ausblendung der Randbereiche und damit zur Vermeidung geometrisch bedingter Peakverzerrungen führt zu den in Abb. 5.3 dargestellten Diffraktogrammen. Gezeigt sind die bei Raumtemperatur aufgenommenen Messungen der unterschiedlichen Schichtsysteme. Die verschiedenen Farben kennzeichnen sowohl die jeweilige Schichtzusammensetzung als auch das verwendete Abscheideverfahren. Dabei werden die AlCrN-Referenzschichten den entsprechenden AlCrVYN-Schichten gegenübergestellt. Grautöne repräsentieren mittels dcMS abgeschiedene Schichten, Grüntöne HiPIMS-Schichten und Blautöne Hybrid-Schichten.

Beim Vergleich der mittels dcMS abgeschiedenen Schichten fällt auf, dass die CrN-(111)- und CrN-(222)-Reflexe der AlCrN-Referenzschicht bei leicht höheren q-Werten liegen als die entsprechenden Reflexe der AlCrVYN-Schicht, während die dem Substrat zugeordneten Reflexe unverändert bleiben. Dies deutet darauf hin, dass die CrN-Phase in der AlCrVYN-Schicht als Mischkristall vorliegt. Der Einbau von V und gegebenenfalls Y in die CrN-basierte Gitterstruktur führt zu veränderten Gitterabständen und damit zu einer Verschiebung der Beugungsreflexe zu kleineren q-Werten. Damit lässt sich auf Basis des fcc-Gitters von CrN der Gitterparameter für die AlCrN-Referenzschicht zu $a = 0{,}4096\,\mathrm{nm}$ und für die AlCrVYN-Schicht zu $a = 0{,}4122\,\mathrm{nm}$ abschätzen.

Neben den CrN-(111)- und CrN-(222)-Reflexen treten im dargestellten Winkelbereich weitere Intensitätsbeiträge auf, die der AlCrVYN-Dünnschicht zugeordnet wer-

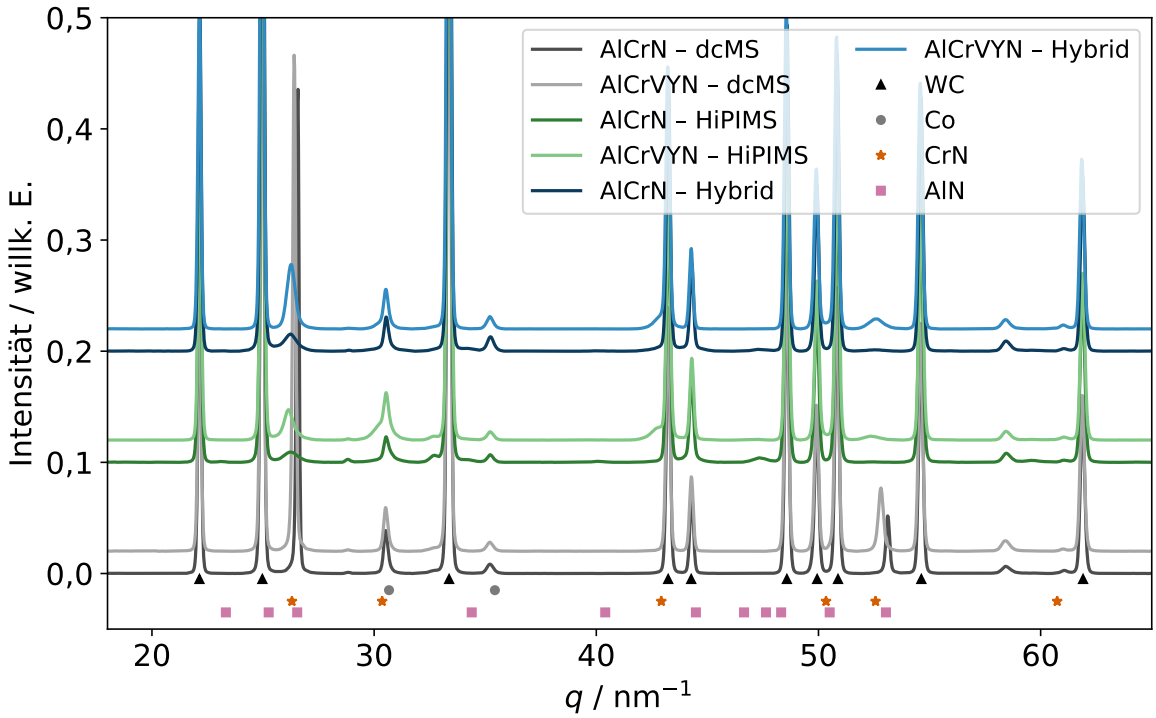

Abbildung 5.3.: Diffraktogramme der bei Raumtemperatur gemessenen AlCrN- und AlCrVYN-Dünnschichten, abgeschieden mittels dcMS, HiPIMS und Hybridverfahren. Die Farbgruppen kennzeichnen das jeweilige Abscheideverfahren. Innerhalb einer Farbgruppe werden die AlCrN-Referenzschichten den vanadium- und yttriumhaltigen AlCrVYN-Schichten gegenübergestellt. Zusätzlich sind die erwarteten Reflexpositionen der Phasen WC, Co, CrN und AlN markiert. Für die Integration der Diffraktogramme wurden Randbereiche der Detektorbilder maskiert, um geometrisch bedingte Verzerrungen der Reflexprofile zu minimieren.

den können. Diese sind jedoch meist entweder mit Substratreflexen überlagert oder aufgrund der bevorzugten Wachstumsrichtung der Schicht nur schwach ausgeprägt. Einer dieser Beiträge ist der CrN-(200)-Reflex bei $q = 30{,}36\,\mathrm{nm}^{-1}$, der durch den Co-(111)-Reflex des Substrats bei $q = 30{,}67\,\mathrm{nm}^{-1}$ überlagert wird. Ebenso wird der CrN-(202)-Reflex bei $q = 42{,}93\,\mathrm{nm}^{-1}$ mit dem WC-(110)-Reflex des Substrats bei $q = 43{,}23\,\mathrm{nm}^{-1}$ überlagert. Ein weiterer nachweisbarer CrN-Reflex ist der CrN-(400)-Reflex bei $q = 60{,}74\,\mathrm{nm}^{-1}$, der nicht durch andere Reflexe überdeckt wird.

Bei hohen Al-Gehalten kann neben der kubischen CrN-basierten Mischkristallphase auch eine hexagonale AlN-Phase ausgebildet werden [15–17]. Daher sind in Abb. 5.3 zusätzlich die erwarteten Reflexpositionen von AlN markiert. Die Reflexpositionen von CrN, Co und AlN stammen aus [79], während die WC-Reflexpositionen aus [82] entnommen wurden.

Beim Vergleich der beiden HiPIMS-Proben untereinander fällt auf, dass der CrN-(111)-Reflex der AlCrVYN-Dünnschicht schmaler und intensiver ausgeprägt ist als der entsprechende Reflex der AlCrN-Referenzschicht. Darüber hinaus zeigt die AlCrVYN-Schicht zusätzliche CrN-Reflexe, insbesondere (200)-, (202)- und (222)-Reflexe. Diese Reflexe fehlen bei der AlCrN-Referenzschicht weitgehend. Stattdessen treten dort

Reflexe auf, die charakteristisch für hcp-AlN sind. Dies deutet darauf hin, dass sich in der AlCrN-Referenzschicht unter HiPIMS-Bedingungen bevorzugt hcp-AlN-Anteile ausbilden, während die AlCrVYN-Schicht überwiegend in der kubischen CrN Struktur vorliegt. Die in (q,χ)-Koordinaten transformierten Diffraktogramme in Abb. 5.1 stützen diese Interpretation, da an den Detektorrändern ($q = 23{,}3\,\mathrm{nm}^{-1}$ für $\chi \leq 123°$ bzw. $\chi \geq 61°$) Intensitätsanstiege auftreten, die auf eine orientierte AlN-Phase hinweisen.

Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich auch bei den Hybridproben. Allerdings ist der CrN-(111)-Reflex der AlCrVYN-Hybridschicht stärker ausgeprägt als bei den reinen HiPIMS-Proben. Dies deutet auf eine zwischen dcMS und HiPIMS liegende Texturausprägung hin, was auf die Kombination beider Abscheideverfahren im Hybridprozess zurückgeführt werden kann.

Die weitere XRD-Auswertung konzentriert sich auf eine Abschätzung von Kristallitgröße und Eigenspannungen 2. Art mithilfe der Williamson-Hall-Analyse. Für die Williamson-Hall-Analyse wurden ausschließlich Reflexe gleicher kristallographischer Orientierung berücksichtigt, da unterschiedliche Netzebenen aufgrund elastischer Anisotropie und richtungsabhängiger Kristallitformen unterschiedliche Verbreiterungsbeiträge aufweisen können. Aufgrund der ausgeprägten Textur der Dünnschichten sowie der teilweisen Überlagerung einzelner Reflexe durch Substratbeiträge konnten für die CrN-basierte Phase lediglich der (111)-Reflex und dessen höhere Ordnung, der (222)-Reflex, ausgewertet werden.

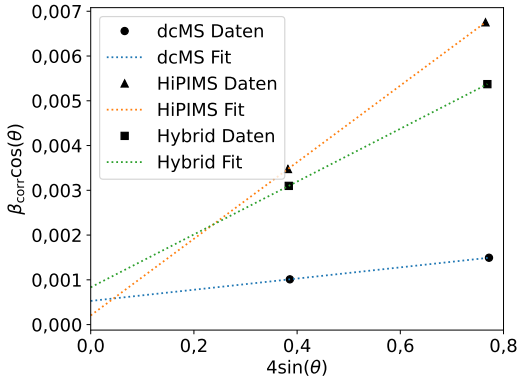

Abbildung 5.4.: Williamson-Hall-Darstellung der mittels dcMS, HiPIMS und Hybridverfahren abgeschiedenen AlCrVYN-Dünnschichten. Berücksichtigt wurden ausschließlich der CrN-(111)-Reflex und dessen höhere Ordnung, der CrN-(222)-Reflex. Aufgrund der Beschränkung auf zwei Datenpunkte pro Probe dient die Auswertung lediglich einer Abschätzung effektiver Kristallitgrößen und Mikrodehnungen.

Da die Williamson-Hall-Darstellung somit lediglich auf zwei Datenpunkten basiert, dient die Auswertung ausschließlich einer Trendabschätzung. Abb. 5.4 zeigt die entsprechenden Williamson-Hall-Darstellungen der mittels dcMS, HiPIMS und Hybridverfahren abgeschiedenen AlCrVYN-Schichten. Die daraus abgeleiteten Werte für Kristallitgröße, Mikrodehnung und die aus Literaturwerten der Elastizitätsmodule berechneten Eigenspannungen sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.

Die Auswertung zeigt deutliche Unterschiede zwischen den drei Abscheideverfahren. Für die dcMS-Probe ergibt sich mit $\epsilon = 1{,}25 \times 10^{-3}$ der kleinste Wert, woraus sich auch die niedrigste Eigenspannung von 0,36 GPa ergibt. Die HiPIMS-Probe weist mit $\epsilon = 8{,}56 \times 10^{-3}$ den höchsten Wert sowie die höchste Eigenspannung von 3,05 GPa auf. Für die Hybridprobe wird mit $\epsilon = 5{,}90 \times 10^{-3}$ ein zwischen beiden Verfahren liegender Wert und eine Eigenspannung von 2,87 GPa bestimmt. Damit bestätigt auch die Williamson-Hall-Analyse den bereits zuvor beobachteten Trend. Die mittels HiPIMS abgeschiedenen Schichten weisen höhere Eigenspannungen auf als die mittels dcMS hergestellten

Schichten, während sich die Hybridprobe zwischen beiden Verfahren einordnet.

Die aus der Williamson-Hall-Analyse bestimmten Kristallitgrößen folgen nicht dem zuvor beobachteten Trend, nach dem die mittels dcMS und HiPIMS abgeschiedenen Schichten die Randwerte bilden und sich das Hybridverfahren zwischen beiden einordnet. Während die bisherigen Untersuchungen auf größere Kristallite für die dcMS-Schichten und kleinere Kristallite für die HiPIMS-Schichten hindeuten, ergeben sich aus der Williamson-Hall-Analyse für die HiPIMS-Schichten die mit Abstand größten Kristallitgrößen (Tab. 5.2). Da die Auswertung jedoch lediglich auf zwei Beugungsreflexen basiert, sind die bestimmten Kristallitgrößen mit einer entsprechend hohen Unsicherheit behaftet und sollten daher nur qualitativ interpretiert werden.

Tabelle 5.2.: Williamson–Hall-Auswertung der AlCrVYN-Beschichtungen mit berechneter Eigenspannung. Die Daten für E stammen aus [78].

Probe	D / nm	ε	E / GPa	σ / GPa
AlCrVYN - dcMS	78,2	$1,25 \times 10^{-3}$	289	0,36
AlCrVYN - HiPIMS	201,9	$8,56 \times 10^{-3}$	356	3,05
AlCrVYN - Hybrid	49,6	$5,90 \times 10^{-3}$	486	2,87

Die temperaturabhängige Untersuchung der Dünnschichten dient der Analyse des Oxidationsverhalten der Schichten. Eine Übersicht der aufgenommenen Diffraktogramme der wärmebehandelten Proben (ab 700 °C) ist in Abb. 5.6 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die verschiedenen Schichten unterschiedlich auf die thermische Behandlung reagieren. Die ersten deutlichen Veränderungen treten bei der mittels HiPIMS abgeschiedenen AlCrVYN-Schicht auf. Ab etwa 800 °C bilden sich zusätzliche Intensitätsmaxima aus, deren Intensität mit steigender Temperatur zunimmt.

Auffällig ist zudem, dass bei den höchsten Temperaturen die Reflexe des WC-Co-Substrats teilweise verschwinden oder sich verschieben. Gleichzeitig treten zahlreiche weitere Maxima auf, die keiner der erwarteten Phasen eindeutig zugeordnet werden können. Eine mögliche Ursache hierfür ist eine thermisch induzierte Veränderung der Substratoberfläche, wie sie in Abb. 5.5 exemplarisch dargestellt ist. Nach der Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen zeigen die Proben deutliche Veränderungen, Abplatzungen und eine erhöhte Rauheit.

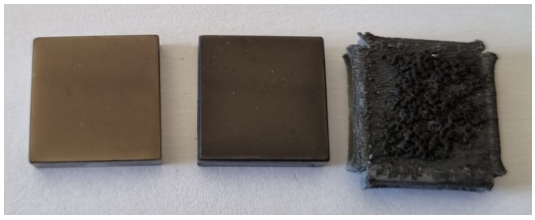

Abbildung 5.5.: Einfluss der *ex situ*-Wärmebehandlung auf die Probenoberfläche. Dargestellt sind Proben nach Wärmebehandlung bei 25 °C, 800 °C und 1000 °C (von links nach rechts). Mit steigender Temperatur treten deutliche Oberflächenveränderungen, Aufrauung und Abplatzungen der Beschichtung auf.

Eine eindeutige Zuordnung der zusätzlichen Reflexe zu bestimmten Vanadiumoxiden oder anderen kristallinen Phasen ist daher nicht möglich. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund des vergleichsweise geringen Vanadiumanteils von 6,9 at.% bis 7,7 at.% plausibel [78], da daraus nur schwache Diffraktionsbeiträge zu erwarten sind. Zudem ist nicht auszuschließen, dass die gebildeten Oxidphasen nur geringe Kristallitgrößen besitzen oder teilweise amorph vorliegen.

Aus diesem Grund wird die Untersuchung der Vanadiumoxidation mittels XANES durchgeführt. Im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie ist diese Methode nicht auf ausreichend große kristalline Domänen angewiesen und erlaubt auch für amorphe oder nanokristalline Bereiche eine Analyse der lokalen chemischen Umgebung und des Oxidationszustands.

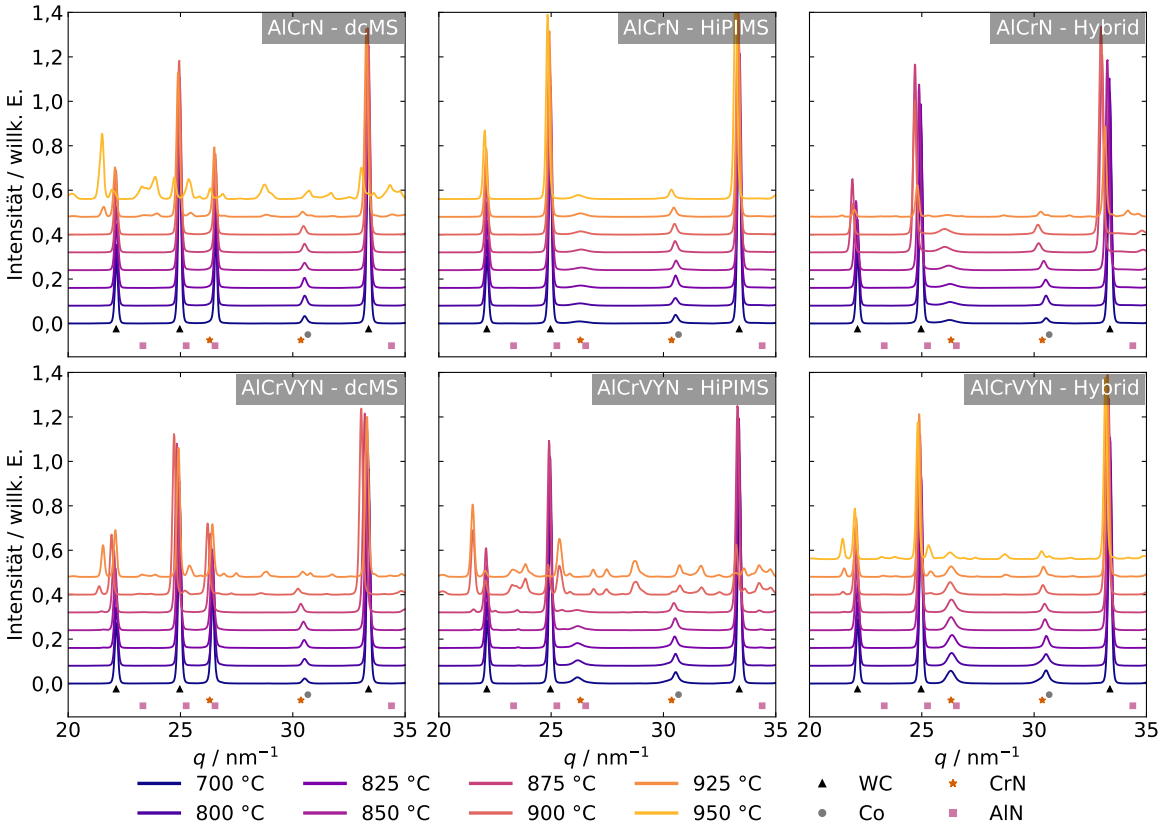

Abbildung 5.6.: Diffraktogramme der mittels dcMS, HiPIMS und Hybridverfahren abgeschiedenen AlCrVYN-Dünnschichten nach *ex situ*-Wärmebehandlung im Röhrenofen bei Temperaturen zwischen 700 °C und 950 °C. Zur besseren Übersicht wurden die Diffraktogramme vertikal gegeneinander verschoben. Markiert sind die erwarteten Reflexpositionen der Phasen WC, Co, AlN und CrN. Mit steigender Temperatur treten zusätzliche Intensitätsbeiträge sowie Veränderungen der Reflexintensitäten auf, die auf temperaturinduzierte strukturelle Veränderungen und beginnende Phasenumwandlungen innerhalb der Schichten hinweisen. Eine eindeutige Zuordnung der zusätzlichen Reflexe zu einzelnen Phasen ist anhand der XRD-Daten jedoch nicht möglich, sodass die Phasenzusammensetzung nicht belastbar quantifiziert werden kann.

Da der Oxidationszustand der Dünnschichten mittels XRD nicht eindeutig bestimmt werden konnte, wurden neue Proben aus den jeweiligen Abscheideserien erneut *ex situ* bei unterschiedlichen Temperaturen wärmebehandelt und anschließend mittels XANES untersucht. Abb. 5.7 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der mittels dcMS abgeschiedenen AlCrVYN-Schicht. Bereits bei einer ersten Betrachtung der Spektren wird deutlich, dass die Intensität der Vorkante mit steigender Temperatur zunimmt. Gleichzeitig verschiebt sich die Hauptkante zu höheren Energien. Beide Effekte weisen auf

eine Veränderung des Oxidationszustands des Vanadiums hin. Da sowohl die Schwerpunktslage der Vorkante als auch deren integrierte Fläche vom Oxidationszustand und von der lokalen Koordinationssymmetrie des Vanadiums beeinflusst werden, ist für eine belastbare Interpretation eine quantitative Auswertung beider Größen erforderlich.

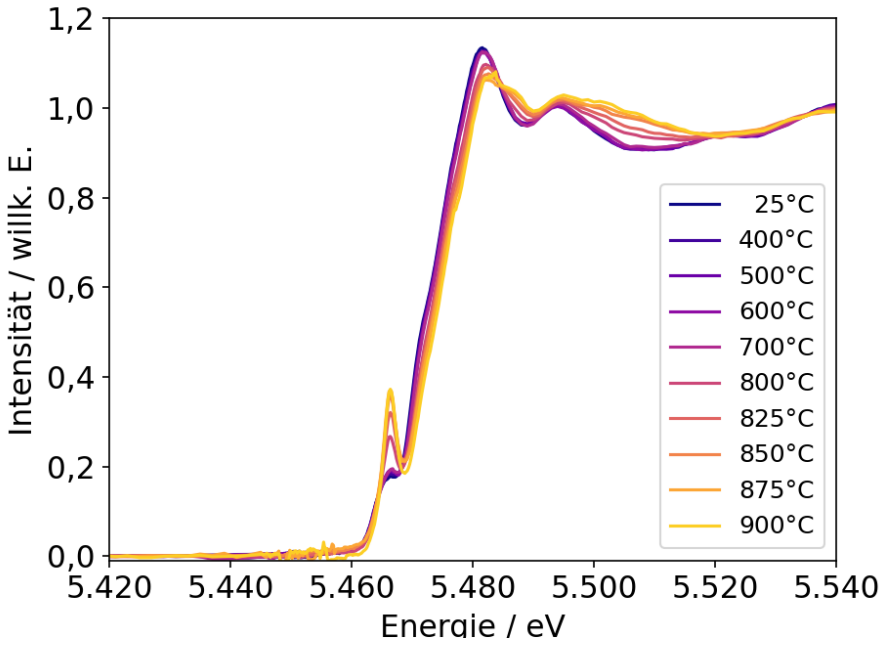

Abbildung 5.7.: Übersicht der XANES-Daten der AlCrVYN-Probe die mittels dcMS abgeschiedenen wurde. Das Emissionsspektrum der V-K-Kante (5465 eV) zeigt einen Intensitätsanstieg der Vorkante sowie eine Verschiebung der Hauptkante zu höheren Energien mit steigender Temperatur.

Die Auswertung der XANES-Spektren erfolgte nach der in Abb. 5.8 dargestellten Vorgehensweise. Ausgangspunkt ist das mittels Athena [83] durch Kantensprungnormierung normierte Absorptionsspektrum an der Vanadium-K-Kante, das sowohl die Vorkante als auch die Hauptkante umfasst. Zur quantitativen Analyse der Vorkante wurde zunächst der Beitrag der Hauptkante modelliert und vom Gesamtspektrum subtrahiert. Hierfür wurde eine Arkustangensfunktion verwendet, da sie den kontinuierlichen Intensitätsanstieg der Hauptkante im betrachteten Energiebereich gut beschreibt. Zugleich ermöglicht diese Beschreibung eine konsistente Bestimmung des ersten Wendepunkts der Hauptkante. Dies ist insbesondere deshalb erforderlich, weil die Kantenstruktur oberhalb der Vorkante zwei Wendepunkte aufweist und der erste davon über die angepasste Arkustangensfunktion zuverlässig über alle Spektren hinweg verfolgt werden kann. Alternativ wäre eine Bestimmung über die Ableitung der Messdaten möglich, da die numerische Ableitung jedoch das Messrauschen verstärkt, ist die Bestimmung des Wendepunkts auf diesem Weg weniger robust.

Die Anpassung erfolgte ausschließlich in den blau markierten Energiebereichen außerhalb der Vorkante, um den eigentlichen Vorkantenbeitrag nicht durch den Fit zu verfälschen. Die so erhaltene Funktion ist in Abb. 5.8 als schwarz gestrichelte Linie dargestellt.

Nach der Subtraktion des modellierten Hauptkantenanteils ergibt sich das in Orange dargestellte isolierte Vorkantensignal. Dieses wurde anschließend im rot markierten Energiebereich integriert, um die Fläche der Vorkante quantitativ zu bestimmen. Zusätzlich wurde die Schwerpunktenergie der Vorkante berechnet, die in der Abbildung durch die schwarze vertikale Linie gekennzeichnet ist. Die Position der Hauptkante wurde aus dem ersten Wendepunkt der angepassten Arkustangensfunktion bestimmt und ist durch die rot gestrichelte Linie dargestellt.

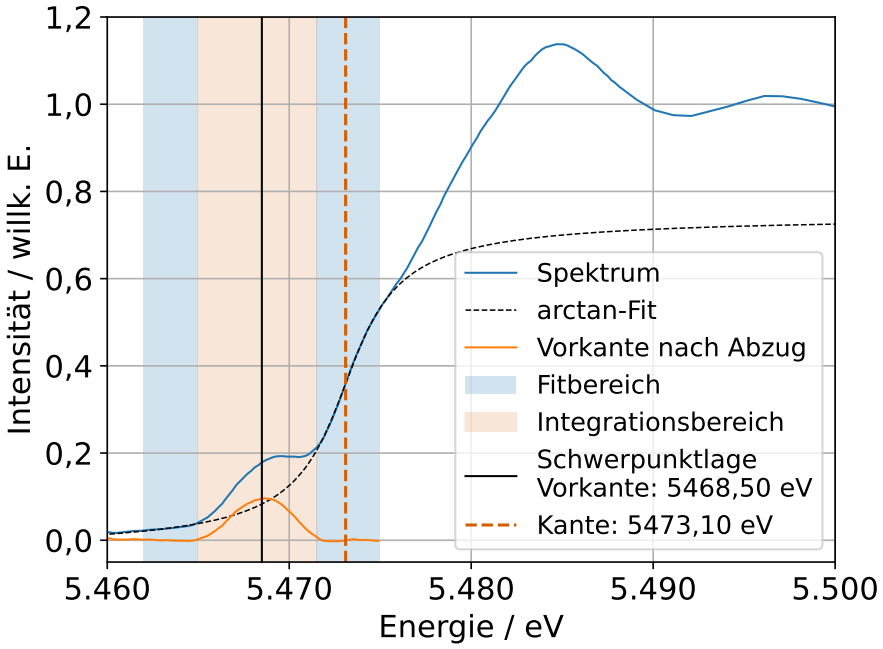

Abbildung 5.8.: Exemplarische Auswertung eines XANES-Spektrums der mittels dcMS abgeschiedenen AlCrVYN-Dünnschicht nach einer 400 °C *ex situ*-Wärmebehandlung. Dargestellt sind das normierte Rohspektrum (blau), die angepasste Arkustangensfunktion zur Beschreibung der Hauptkante (schwarz gestrichelt) sowie das durch Subtraktion erhaltene Vorkantensignal (orange). Die blau markierten Bereiche kennzeichnen die Fitbereiche der Arkustangensfunktion, während der rot markierte Bereich zur Integration der Vorkante verwendet wurde. Die schwarze vertikale Linie markiert die bestimmte Schwerpunktenergie der Vorkante bei 5468,50 eV, während die rot gestrichelte Linie die Position der Hauptkante bei 5473,10 eV angibt. Die dargestellte Vorgehensweise wurde für alle aufgenommenen Spektren angewendet, um Änderungen des Vanadium-Oxidationszustands in Abhängigkeit der Temperatur quantitativ auszuwerten.

Die Kombination aus Vorkantenfläche, Schwerpunktenergie der Vorkante und Lage der Hauptkante erlaubt eine detaillierte Bewertung des mittleren Oxidationszustands des Vanadiums. Mit zunehmender Oxidation nimmt die Elektronendichte am Vanadiumatom ab, wodurch die Abschirmung der Kernladung durch die übrigen Elektronen geringer wird. Die kernnahen 1*s*-Elektronen erfahren dadurch eine größere effektive Kernladung und sind stärker gebunden, sodass sich die Hauptkante typischerweise zu höheren Energien verschiebt. Gleichzeitig verändert sich die Intensität der Vorkante, da sich sowohl die elektronische Struktur als auch die lokale Koordination des Vanadiums

ändern. Insbesondere tetraedrische oder verzerrte Koordinationsumgebungen führen häufig zu einer erhöhten Vorkantenintensität, während hochsymmetrische oktaedrische Umgebungen geringere Intensitäten zeigen. Die dargestellte Auswertungsmethode wurde konsistent auf alle aufgenommenen Spektren sowie auf weitere Referenzspektren angewendet, um die temperaturabhängige Entwicklung des V-Oxidationszustands für die unterschiedlichen Abscheideverfahren systematisch vergleichen zu können.

Die aus den XANES-Spektren bestimmten Vorkantenparameter sind in Abb. 5.9 zusammengefasst. Dabei erlaubt insbesondere die kombinierte Betrachtung von Schwerpunktlage und integrierter Vorkantenfläche eine qualitative Einordnung des mittleren Vanadium-Oxidationszustands. Mit zunehmender Oxidationszahl verschiebt sich die Schwerpunktlage der Vorkante typischerweise zu höheren Energien, während gleichzeitig die Vorkantenintensität zunimmt. Ursache hierfür sind sowohl Veränderungen der elektronischen Struktur als auch der lokalen Koordinationsgeometrie und Symmetrie des Vanadiums, die die Hybridisierung der unbesetzten Zustände beeinflussen.

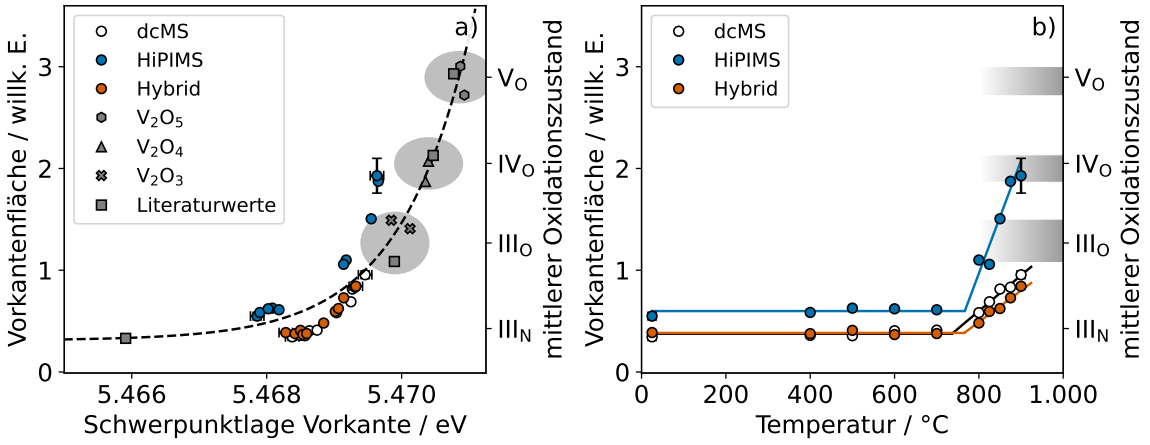

Abbildung 5.9.: Zusammenfassung der aus den XANES-Spektren bestimmten Vorkantenparameter der unterschiedlich abgeschiedenen AlCrVYN-Dünnschichten nach *ex situ*-Wärmebehandlung. a) zeigt die Beziehung zwischen der Schwerpunktlage der Vorkante und der integrierten Vorkantenfläche. Zusätzlich sind eigene Referenzmessungen sowie Literaturwerte für verschiedene Vanadiumoxide (V_2O_3 (III_O), VO_2/V_2O_4 (IV_O) und V_2O_5 (V_O)) dargestellt [84]. III_N bezeichnet Vanadium in einer CrN-basierten Mischkristallphase, in der V substitutionell Cr-Gitterplätze besetzt und somit überwiegend von Stickstoff statt von Sauerstoff koordiniert ist. Die gestrichelte Linie dient als Orientierungshilfe für den Zusammenhang zwischen steigender Schwerpunktenergie, zunehmender Vorkantenintensität und höherem mittleren Oxidationszustand des Vanadiums. Die grau hinterlegten Bereiche markieren die Zuordnungsbereiche der mittleren Vanadium-Oxidationszustände. b) zeigt die Entwicklung der integrierten Vorkantenfläche in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur für die mittels dcMS, HiPIMS und Hybridverfahren abgeschiedenen Schichten. Die Linien dienen ausschließlich der Verdeutlichung des Temperaturtrends.

Die rechte zweite y-Achse in den Diagrammen von Abb. 5.9 sowie in allen nachfolgenden Darstellungen dieser Art ist anhand der Mittelwerte der gemessenen Vanadiumoxid-Referenzen skaliert. Die Markierungen III_O, IV_O und V_O kennzeichnen die jeweiligen

Mittelwerte der Referenzen mit Vanadium in den Oxidationsstufen +3, +4 und +5 in Sauerstoffkoordination. Die Position III_N basiert hingegen auf dem Mittelwert mehrerer AlCrVYN-Messpunkte, bei denen Vanadium substitutionell in den CrN-Mischkristall eingebaut und überwiegend von Stickstoff statt von Sauerstoff koordiniert ist.

Abb. 5.9 a) zeigt den Zusammenhang zwischen Schwerpunktlage und integrierter Vorkantenfläche der untersuchten AlCrVYN-Dünnschichten. Zusätzlich sind eigene Referenzmessungen sowie Literaturwerte verschiedener Vanadiumoxide dargestellt [84], wodurch eine Einordnung des mittleren Vanadium-Oxidationszustands möglich ist. Die Messpunkte der unterschiedlichen Schichtsysteme ordnen sich entlang steigender Schwerpunktenergie und zunehmender Vorkantenfläche an, wie die gestrichelte Linie verdeutlicht. Dabei erreichen die mittels HiPIMS abgeschiedenen Schichten die höchsten Werte beider Parameter und nähern sich dem Referenzbereich von V_2O_4 an. Die mittels dcMS und Hybridverfahren abgeschiedenen Schichten verbleiben dagegen bei geringeren Vorkantenflächen und Schwerpunktenergien. Dies deutet darauf hin, dass in den mittels HiPIMS abgeschiedenen Schichten im Mittel höhere Vanadium-Oxidationszustände erreicht werden, während die mittels dcMS und Hybridverfahren hergestellten Schichten überwiegend geringere mittlere Oxidationszustände aufweisen. Da das Hybridverfahren hinsichtlich beider Vorkantenparameter ein mit dcMS vergleichbares Verhalten zeigt, ist davon auszugehen, dass der dcMS-Anteil im Hybridprozess das Oxidationsverhalten der Schichten einen dominierenden Einfluss auf das Oxidationsverhalten der Schichten ausübt.

Die temperaturabhängige Entwicklung der Vorkantenfläche ist in Abb. 5.9 b) dargestellt. Bis etwa 700 °C bleibt die Vorkantenfläche für alle Schichten nahezu konstant. Erst oberhalb von etwa 750 °C bis 800 °C setzt eine oxidation des Vanadiums ein und damit eine deutliche Zunahme der Vorkantenfläche. Besonders ausgeprägt ist dieser Anstieg bei den mittels HiPIMS abgeschiedenen Schichten, während die dcMS- und Hybridschichten lediglich einen moderateren Anstieg zeigen. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den XRD-Beobachtungen aus Abb. 5.6, bei denen ebenfalls zuerst für die HiPIMS-AlCrVYN-Probe Veränderungen im Temperaturbereich von etwa 700 °C bis 800 °C sichtbar werden.

Trotz dieser deutlichen Zunahme der Oxidationszahl erreichen die untersuchten Dünnschichten jedoch keinen mittleren Oxidationszustand, der dem von V_2O_5 entspricht. Zwar nähern sich insbesondere die HiPIMS-Schichten bei hohen Temperaturen dem Bereich von V^{4+} an, die Literaturwerte für vollständig ausgebildetes V_2O_5 werden jedoch nicht erreicht. Dies zeigt, dass unter den gewählten Wärmebehandlungsbedingungen keine vollständige Oxidation des Vanadiums zu V^{5+} erfolgt. Stattdessen liegt vermutlich ein Gemisch unterschiedlicher Vanadiumoxidationsstufen vor, wobei niedrigere Oxidationszustände dominieren. Da die XANES-Auswertung lediglich einen mittleren Oxidationszustand erfasst, ist auf dieser Grundlage jedoch keine eindeutige Zuordnung zu einzelnen Magnéli-Phasen möglich.

Die Ergebnisse verdeutlichen damit, dass die Ausbildung tribologisch wirksamer Vanadiumoxide nicht unabhängig von der thermischen Stabilität der Beschichtung betrachtet werden kann. Eine vollständige Oxidation des Vanadiums bis in den Bereich von V_2O_5 würde unter den hier untersuchten Bedingungen vermutlich mit einer fortschreitenden Schädigung der Hartstoffschicht einhergehen.

5.2. Einfluss des Sauerstoffgehalts

Ein Ansatz zur gezielten Beeinflussung der Vanadiumoxidation in den Dünnschichten ist der kontrollierte Einbau von Sauerstoff bereits während der Abscheidung. Hierzu wurde dem Reaktivgasgemisch aus 130 sccm N_2 ein zusätzlicher Sauerstofffluss von 0 sccm bis 20 sccm O_2 zugeführt. Wie in der vorangegangenen Untersuchung an AlCrVYON-Schichten durch Tillmann et al. [85] gezeigt wurde, beeinflusst dieser Sauerstoffeintrag nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die strukturelle Ausbildung der Schichten. Insbesondere zeigte sich, dass die Kathodenkonfiguration einen wesentlichen Einfluss auf den Sauerstoffeinbau besitzt. Schichten, die unter Verwendung getrennter AlCrY- und V-Targets (AlCrY/V) abgeschieden wurden, weisen höhere Sauerstoffgehalte auf als Schichten, die aus einem gemeinsamen AlCrVY-Target (AlCrVY) hergestellt wurden. Gleichzeitig bleibt die Grundstruktur der Schichten überwiegend CrN-basiert. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt nimmt jedoch die Intensität der kristallinen CrN-Reflexe ab, was auf die zunehmende Ausbildung sauerstoffhaltiger amorpher Anteile hindeutet. TEM-Untersuchungen von Tillmann et al. [85] zeigen zudem, dass durch den Sauerstoffeinbau nanolagige Strukturen entstehen, die aus kristallinen und amorphen Bereichen aufgebaut sind. Tabelle 5.3 fasst die Abscheideparameter zusammen.

Tabelle 5.3.: Verwendete Prozessparameter an der CC800/9 Custom - Magnetronsputteranlage zur Abscheidung der AlCrVYON-Dünnschichten. Abgeschieden wurde mit zwei der 6 vorhanden Kathoden [85].

Targets	2 × AlCrVY	1 × V (dcMS) 1 × AlCrY (HiPIMS)
Abscheideverfahren	Hybrid	Hybrid
Kathodenleistung [kW]	4	1,5 (dcMS) & 4 (HiPIMS)
HiPIMS-Pulsparameter	1000 Hz, 40 µs	1000 Hz, 40 µs
Ar-Gasfluss [sccm]	Druckgeregelt	Druckgeregelt
N-Gasfluss [sccm]	130	130
O-Gasfluss [sccm]	0-20	0-20
Kammerdruck [mPa]	400	400
Beschichtungszeit [s]	14300	23600
Bias-Spannung [V]	120 (HiPIMS)	120 (HiPIMS)

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird im Folgenden untersucht, wie sich der während der Abscheidung eingebrachte Sauerstoff sowie die unterschiedliche Einbringung von Vanadium auf das Oxidationsverhalten bei thermischer Belastung auswirken. Dazu wurden die Proben wie in Abschnitt 4.2 beschrieben erhitzt und anschließend mittels Röntgendiffraktometrie sowie XANES analysiert.

Die in (q,χ)-Koordinaten transformierten Diffraktogramme in Abb. 5.10 zeigen die bereits in Abb. 5.1 beobachteten Beugungsmuster, werden jedoch zusätzlich von Reflexen der Cr_2N-Zwischenschicht überlagert. Diese wurde zur Verbesserung der Haftung der eigentlichen AlCrVYON-Schicht auf dem Substrat abgeschieden [85]. Die Schichten weisen erneut eine ausgeprägte Textur des CrN-(111)-Reflexes auf. Bei einem O_2-Fluss von 0 sccm entspricht die Orientierung weitgehend den bereits in Abschnitt 5.1 disku-

tierten Ergebnissen. Auffällig ist jedoch insbesondere für die aus AlCrVY-Targets abgeschiedene Probe eine deutliche Verbreiterung des Intensitätsmaximums entlang der q-Richtung bei gleichzeitig ausgeprägter Vorzugsorientierung um $\chi \approx -90°$. Die Verbreiterung des Reflexes deutet auf eine erhöhte Mikroverspannung und/oder kleinere kohärent streuende Domänengrößen hin. Gleichzeitig zeigt die erhaltene Intensitätskonzentration entlang der Azimutrichtung, dass trotz dieser strukturellen Störungen eine starke (111)-Textur erhalten bleibt. Dies weist darauf hin, dass die Schicht bevorzugt entlang der (111)-Orientierung wächst, die Kristallite jedoch eine größere Streuung ihrer Gitterabstände aufweisen.

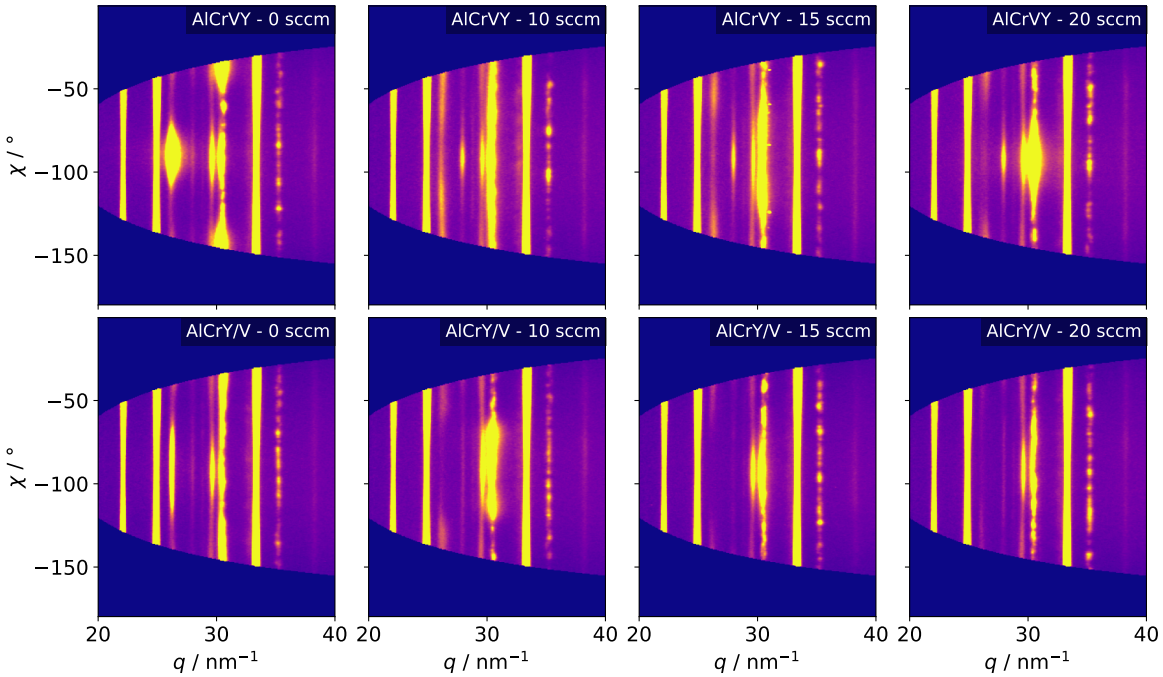

Abbildung 5.10.: In (q,χ)-Koordinaten transformierte Diffraktogramme der AlCrVYON-Schichten, abgeschieden mittels Hybridverfahren mit zwei unterschiedlichen Kathodenbesetzungen. Zusätzlich wurde der Sauerstoffffluss von 0 sccm bis 20 sccm reguliert. Deutlich erkennbar ist der Einfluss des Sauerstoffs auf die Orientierung des CrN-(111)-Beugungsreflexes, die sich in unterschiedlich ausgeprägten Intensitäten entlang des Beugungsrings zeigt. Zur besseren Darstellung schwacher Reflexe wurde die Farbskala der Darstellungen entsprechend angepasst, sodass Reflexe hoher Intensität teilweise in Sättigung erscheinen.

Ebenfalls auffällig ist, dass sich mit zunehmendem O_2-Fluss die bevorzugte Orientierung der CrN-basierten Phase verändert. Während der CrN-(111)-Reflex ohne Sauerstoffzugabe sein Intensitätsmaximum bei etwa $\chi \approx -90°$ aufweist, verschieben sich die Intensitätsmaxima bei Sauerstoffzugabe zu Positionen, die um etwa $\pm 45°$ gegenüber dieser Richtung versetzt sind. Gleichzeitig treten die Intensitätsmaxima des CrN-(200)-Reflexes verstärkt im Bereich von $\chi \approx -90°$ auf.

Die Ergebnisse weisen somit auf eine Veränderung der Textur infolge der Sauerstoffzugabe hin. Darüber hinaus berichten Tillmann et al., dass mit zunehmendem Sauerstoffgehalt die Intensität der kristallinen Beugungsreflexe abnimmt, während sich

eine nanolagige Mikrostruktur mit kristallinen und amorphen Bereichen ausbildet [85].

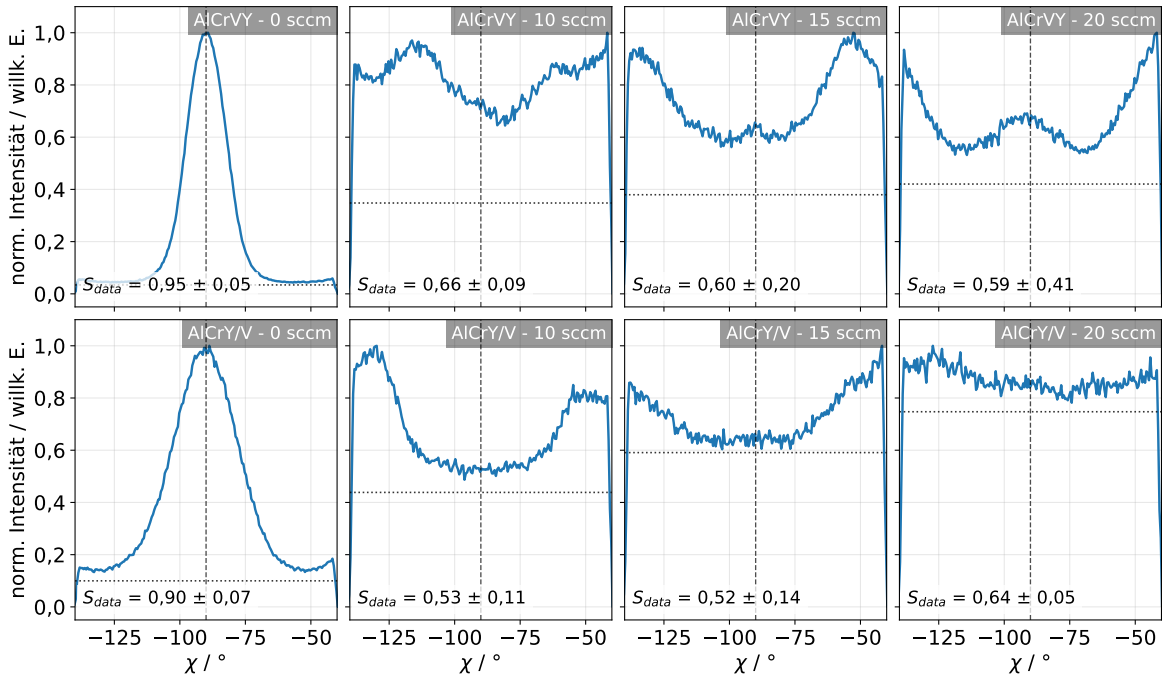

Abbildung 5.11.: Azimutale Intensitätsverteilungen des CrN-(111)-Beugungsreflexes bei konstantem q für die abgeschiedenen Dünnschichten mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt. Die vertikale gestrichelte Linie bei $\chi = -90°$ markiert die gewählte Referenzrichtung χ_0, relativ zu der der Orientierungsparameter bestimmt wurde. Die horizontale gepunktete Linie kennzeichnet den aus einem reflexfreien q-Bereich bestimmten konstanten Untergrund.

Die Auswertung des CrN-(111)-Reflexes entlang der azimutalen Richtung χ ist in Abb. 5.11 dargestellt. Für die ohne Sauerstoffzugabe abgeschiedenen Proben treten ausgeprägte Intensitätsmaxima nahe $\chi = -90°$ auf, was auf eine starke Vorzugsorientierung des CrN-(111)-Reflexes hinweist. Die mittels AlCrVY-Target abgeschiedene Schicht besitzt eine Halbwertsbreite von 17,79° und erreicht einen Orientierungsparameter von $S_{data} = 0{,}95 \pm 0{,}05$. Die aus AlCrY- und V-Targets abgeschiedene Schicht weist mit einer Halbwertsbreite von 31,1° eine deutlich breitere Intensitätsverteilung auf und erreicht einen geringeren Orientierungsparameter von $S_{data} = 0{,}90 \pm 0{,}07$. Beide Schichten sind somit stark texturiert, wobei die Verwendung eines gemeinsamen AlCrVY-Targets zu einer ausgeprägten Orientierung der CrN-(111)-Ebene führt.

Bereits bei einem Sauerstofffluss von 10 sccm verändert sich die azimutale Intensitätsverteilung deutlich. Das zuvor dominante Maximum bei $\chi \approx -90°$ verschwindet weitgehend, stattdessen treten Intensitätsbeiträge bei abweichenden χ-Positionen auf. Entsprechend sinkt der Orientierungsparameter für die mittels AlCrVY-Target abgeschiedene Schicht auf $S_{data} = 0{,}66 \pm 0{,}09$ und für die Schicht aus AlCrY- und V-Targets auf $S_{data} = 0{,}53 \pm 0{,}11$. Dies zeigt, dass die Sauerstoffzugabe die zuvor ausgeprägte (111)-Vorzugsorientierung deutlich reduziert.

Mit weiter steigendem Sauerstofffluss bleibt die klare Orientierung um $\chi = -90°$ unterdrückt. Für die AlCrVY-Schichten ergeben sich bei 15 sccm und 20 sccm Orien-

tierungsparameter von $S_{data} = 0{,}60 \pm 0{,}20$ beziehungsweise $S_{data} = 0{,}59 \pm 0{,}41$. Die zunehmenden Unsicherheiten zeigen, dass die Bestimmung des Orientierungsparameters bei diesen Proben stark von Untergrundwahl und Auswertebereich beeinflusst wird. Für die aus separaten AlCrY- und V-Targets abgeschiedenen Schichten werden Werte von $S_{data} = 0{,}52 \pm 0{,}14$ bei 15 sccm und $S_{data} = 0{,}64 \pm 0{,}05$ bei 20 sccm bestimmt. Der leichte Anstieg bei 20 sccm sollte aufgrund der veränderten Peakform jedoch nicht als Rückkehr zur ursprünglichen (111)-Textur interpretiert werden.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass bereits geringe Sauerstoffflüsse die Ausbildung der ausgeprägten CrN-(111)-Textur deutlich verändern. Während die sauerstofffreien Schichten ein klares Maximum bei $\chi \approx -90°$ besitzen, führt die Sauerstoffzugabe zu einer Umverteilung der Intensität auf andere azimutale Bereiche. Dies weist auf eine Veränderung der bevorzugten kristallographischen Orientierung infolge des Sauerstoffeinbaus hin. Eine eindeutige Ursache für diese Texturänderung kann auf Grundlage der vorliegenden XRD-Daten allein jedoch nicht abgeleitet werden.

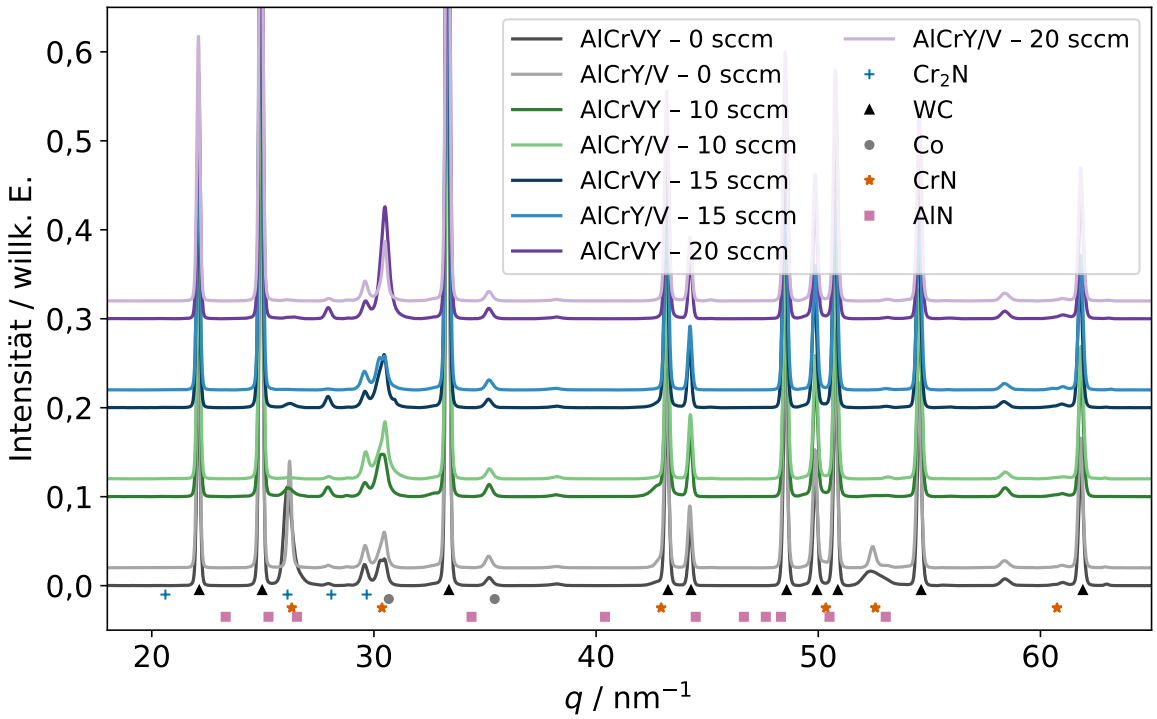

Abbildung 5.12.: Diffraktogramme der bei Raumtemperatur gemessenen AlCrVYON-Dünnschichten mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Intensitäten vertikal gegeneinander verschoben. Die Farbgruppen kennzeichnen die verwendeten O_2-Flüsse, während innerhalb einer Farbgruppe zwischen den Kathodenbelegungen AlCrVY und AlCrY/V unterschieden wird. Zusätzlich sind die erwarteten Reflexpositionen der Phasen WC, Co, CrN, Cr_2N und AlN markiert.

Die Integration der Detektordaten führt zu den in Abb. 5.12 dargestellten Diffraktogrammen. Infolge der veränderten Textur ist der CrN-(111)-Beugungsreflex für alle Proben mit zusätzlichem O_2-Fluss nur schwach ausgeprägt. Stattdessen nimmt die Intensität im Bereich des CrN-(200)-Reflexes mit steigendem Sauerstoffanteil zu. Dieser Reflex ist jedoch mit Beiträgen von Co und Cr_2N überlagert, sodass eine eindeutige

quantitative Auswertung unabhängig von der Kathodenbelegung erschwert wird. Aufgrund der schwachen Intensität des CrN-(111)-Reflexes sowie der Überlagerung des CrN-(200)-Reflexes können die in Abschnitt 5.1 durchgeführten Abschätzungen von Kristallitgröße und Eigenspannung hier nicht sinnvoll angewendet werden.

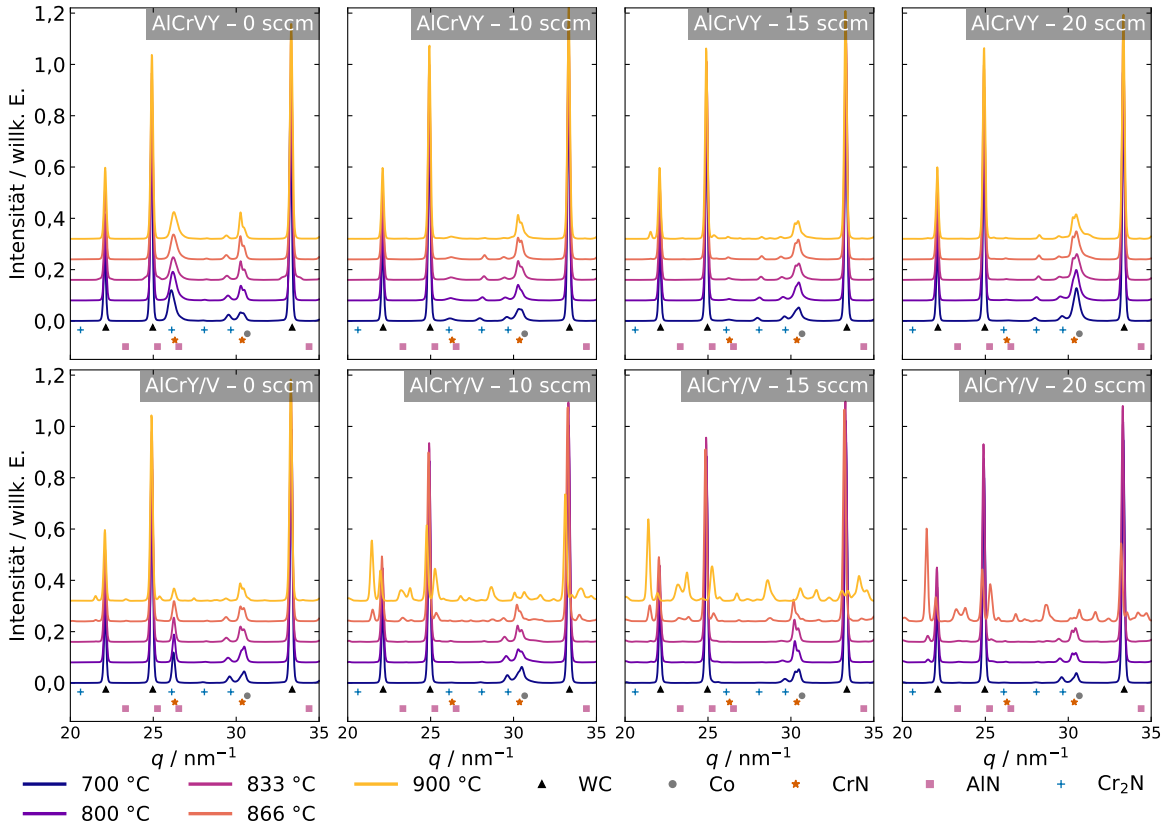

Abbildung 5.13.: Diffraktogramme der AlCrVYON-Dünnschichten mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten nach *ex situ*-Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 700 °C und 900 °C. Zur besseren Übersicht wurden die Diffraktogramme vertikal gegeneinander verschoben. Markiert sind die erwarteten Reflexpositionen der Phasen WC, Co, AlN, Cr_2N und CrN. Mit steigender Wärmebehandlungstemperatur treten Veränderungen der Reflexintensitäten sowie zusätzliche Intensitätsbeiträge auf, insbesondere oberhalb von etwa 800 °C. Dies weist auf temperaturinduzierte strukturelle Veränderungen und die Bildung neuer kristalliner Phasen hin. Eine eindeutige Phasenzuordnung ist aufgrund der Vielzahl überlagerter Reflexe jedoch nicht möglich.

Die Übersicht der Diffraktogramme in Abb. 5.13 zeigt, das die AlCrVY-Proben aus kristallograpischer Sicht keine bzw. nur minimale Änderungen in den Daten zeigen. Lediglich die AlCrVY 15 sccm Probe zeigt zusätzliche Beugungsreflexe nach dem Erhitzen auf 900 °C. Bei der Verwendung zweier unterschiedlicher Targets hingegen zeigt sich, dass bei den O_2-Flüssen von 10 sccm bis 15 sccm ab der 866 °C Messung weitere Phasen auftreten. Für 20 sccm bilden sich bereits ab 800 °C weitere Phasen.

Für die Proben, die unter Verwendung zweier separater Targets abgeschieden wurden, zeigt sich dagegen eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit. Bei O_2-Flüssen von 10 sccm bis 15 sccm treten ab der Messung bei 866 °C zusätzliche Reflexe auf. Für

die AlCrY/V-20 sccm-Probe sind solche Beiträge bereits ab 800 °C erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass diese Schichten bei höheren Sauerstoffgehalten und insbesondere bei der separaten AlCrY/V-Kathodenbelegung eine geringere thermische Stabilität aufweisen.

Die Beobachtung steht im Einklang mit den strukturellen Unterschieden zwischen beiden Kathodenbelegungen. Die AlCrY/V-Proben enthalten bei vergleichbarem O_2-Fluss höhere Sauerstoffanteile und weisen eine stärker veränderte Mikrostruktur auf [85]. Dadurch können bei der Wärmebehandlung leichter kristalline Oxid- oder Sekundärphasen entstehen. Die AlCrVY-Proben zeigen demgegenüber eine höhere strukturelle Stabilität, sodass die Ausbildung zusätzlicher kristalliner Phasen erst bei höheren Temperaturen bzw. nur vereinzelt nachweisbar wird.

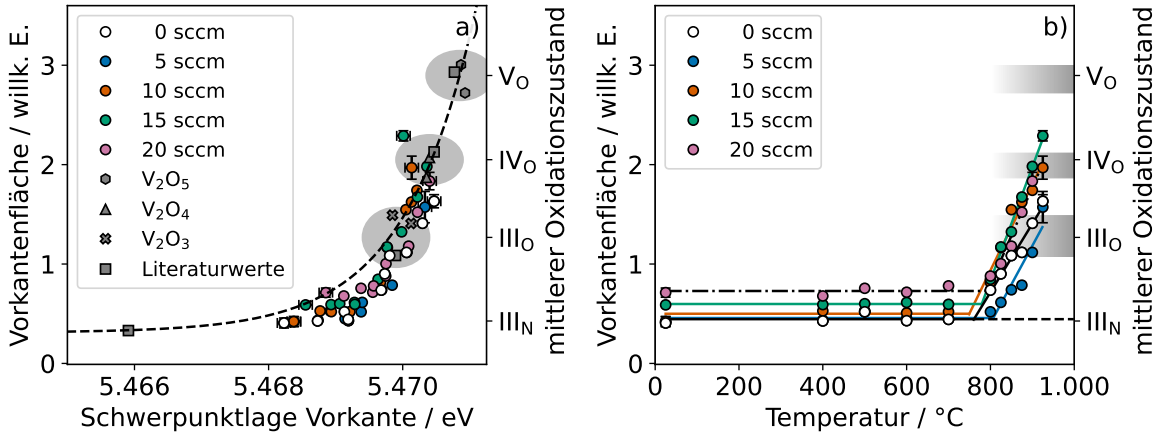

Abbildung 5.14.: Zusammenfassung der aus den XANES-Spektren bestimmten Vorkantenparameter der mit unterschiedlichen O_2-Flüssen und AlCrVY-Targets abgeschiedenen Dünnschichten nach *ex situ*-Wärmebehandlung. a) zeigt den Zusammenhang zwischen der Schwerpunktlage der Vorkante und der integrierten Vorkantenfläche. Zusätzlich sind eigene Referenzmessungen sowie Literaturwerte für verschiedene Vanadiumoxide (V_2O_3 (III_O), VO_2/V_2O_4 (IV_O) und V_2O_5 (V_O)) dargestellt [84]. III_N bezeichnet Vanadium in einer CrN-basierten Mischkristallphase, in der V substitutionell Cr-Gitterplätze besetzt und somit überwiegend von Stickstoff statt von Sauerstoff koordiniert ist. Die gestrichelte Linie dient als Orientierungshilfe für den Zusammenhang zwischen steigender Schwerpunktenergie, zunehmender Vorkantenintensität und höherem mittleren Oxidationszustand des Vanadiums. Die grau hinterlegten Bereiche kennzeichnen die Referenzbereiche der jeweiligen Vanadium-Oxidationszustände. b) zeigt die Entwicklung der integrierten Vorkantenfläche in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur. Die Linien dienen ausschließlich der Veranschaulichung des Temperaturtrends. [86]

Die zusammengefasste Auswertung der XANES-Spektren der mit unterschiedlichen O_2-Flüssen und AlCrVY-Targets abgeschiedenen Dünnschichten ist in Abb. 5.14 dargestellt. Aus der Schwerpunktslage und der integrierten Fläche der Vorkante ergibt sich für alle untersuchten Proben ein gemeinsamer Trend: Mit zunehmender Vorkantenfläche steigt auch die Schwerpunktenergie an. Dies weist auf eine zunehmende Oxidation des Vanadiums während der Wärmebehandlung hin.

Die stärkste Oxidation zeigen die mit 10 sccm und 15 sccm O_2 abgeschiedenen Proben. Ihre Endzustände liegen im Bereich der Referenzmessungen von V_2O_4 und darüber. Die temperaturabhängige Darstellung der Vorkantenfläche zeigt zudem, dass insbesondere die 15 sccm-Probe bei hohen Temperaturen Werte erreicht, die über dem Bereich von V_2O_4 liegen. Dies deutet auf einen mittleren Vanadium-Oxidationszustand oberhalb von V^{4+} hin. Ein vollständig zu V_2O_5 oxidierter Zustand wird jedoch nicht erreicht. Vielmehr ist davon auszugehen, dass neben V^{4+}-Spezies geringe Anteile höher oxidierter Vanadiumspezies vorliegen. Dass die mit 20 sccm O_2 abgeschiedene Probe geringere Werte erreicht, könnte auf eine reduzierte thermische Stabilität der sauerstoffreicheren Ausgangsschicht zurückzuführen sein.

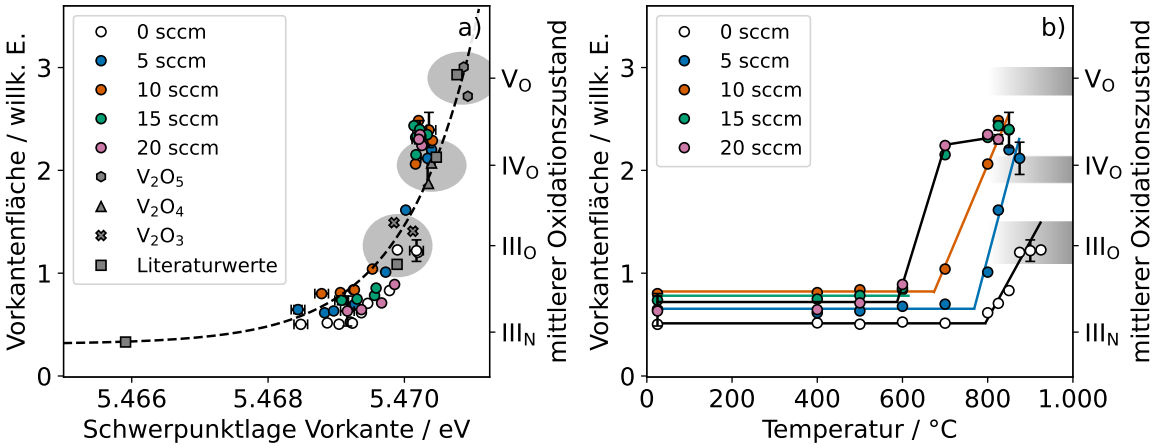

Abbildung 5.15.: Zusammenfassung der aus den XANES-Spektren bestimmten Vorkantenparameter der mit unterschiedlichen O_2-Flüssen und AlCrY/V-Kathodenbelegung abgeschiedenen Dünnschichten nach *ex situ*-Wärmebehandlung. a) zeigt den Zusammenhang zwischen der Schwerpunktlage der Vorkante und der integrierten Vorkantenfläche. Zusätzlich sind eigene Referenzmessungen sowie Literaturwerte für verschiedene Vanadiumoxide (V_2O_3 (III_O), VO_2/V_2O_4 (IV_O) und V_2O_5 (V_O)) dargestellt [84]. III_N bezeichnet Vanadium in einer CrN-basierten Mischkristallphase, in der V substitutionell Cr-Gitterplätze besetzt und somit überwiegend von Stickstoff statt von Sauerstoff koordiniert ist. Die gestrichelte Linie dient als Orientierungshilfe für den Zusammenhang zwischen steigender Schwerpunktenergie, zunehmender Vorkantenintensität und höherem mittleren Oxidationszustand des Vanadiums. Die grau hinterlegten Bereiche kennzeichnen die Referenzbereiche der jeweiligen Vanadium-Oxidationszustände. b) zeigt die Entwicklung der integrierten Vorkantenfläche in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur. Die Linien dienen ausschließlich der Veranschaulichung des Temperaturtrends.

Die in Abb. 5.15 dargestellten Messungen der AlCrY/V-Proben zeigen ein deutlich anderes Verhalten als die zuvor diskutierten AlCrVY-Schichten. Die sauerstofffreie Probe verhält sich zunächst ähnlich wie die entsprechende AlCrVY-Referenz und zeigt lediglich eine moderate Zunahme der Vorkantenfläche mit steigender Temperatur. Bereits bei einem O_2-Fluss von 10 sccm nimmt die Vorkantenfläche jedoch deutlich stärker zu. Mit weiter steigendem Sauerstoffffluss setzt dieser Anstieg zudem bei niedrigeren Temperaturen ein.

Besonders deutlich wird dieser Effekt für die Proben mit 15 sccm und 20 sccm. Während für die AlCrVY-Schichten ein weitgehend kontinuierlicher Anstieg der Vorkantenfläche beobachtet wird, zeigen diese Proben einen sprunghaften Anstieg innerhalb eines relativ engen Temperaturintervalls. Dies deutet darauf hin, dass ab einer kritischen Temperatur eine beschleunigte Oxidation des Vanadiums einsetzt. Die Endzustände der Proben liegen dabei leicht oberhalb der Literaturwerte von V_2O_4, was auf einen mittleren Oxidationszustand oberhalb von V^{4+} hindeutet. Ein vollständig zu V_2O_5 oxidierter Zustand wird jedoch auch hier nicht erreicht.

Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Beobachtungen von Tillmann et al., die für die mittels AlCrY/V-Kathodenkonfiguration abgeschiedenen Schichten eine deutlich höhere Sauerstoffaufnahme als für die entsprechenden AlCrVY-Schichten berichten [85]. Als Ursache wird eine unterschiedlich stark ausgeprägte Targetvergiftung der verwendeten Kathoden angenommen. Insbesondere in der AlCrY/V-Konfiguration bilden sich stärker oxidierte Reaktionsschichten auf den Targetoberflächen, aus denen während des Sputterprozesses vermehrt Sauerstoff in die wachsende Schicht eingebaut wird. Der dadurch bereits im Ausgangszustand erhöhte Sauerstoffgehalt begünstigt offenbar die weitere Oxidation des Vanadiums während der Wärmebehandlung, sodass höhere Oxidationszustände bereits bei niedrigeren Temperaturen erreicht werden. Dies erklärt zugleich die in den XRD-Messungen beobachtete frühere Bildung zusätzlicher kristalliner Phasen für die AlCrY/V-Proben.

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass sowohl die Kathodenbelegung als auch der Sauerstoffffluss einen deutlichen Einfluss auf die Mikrostruktur und das Oxidationsverhalten der AlCrVYON-Schichten besitzen. Insbesondere die mittels AlCrY/V-Kathodenbelegung abgeschiedenen Schichten weisen bei vergleichbaren Sauerstoffflüssen eine stärkere Oxidation des Vanadiums und eine frühere Ausbildung zusätzlicher kristalliner Phasen auf.

5.3. Einfluss der Kathodenleistung

Auf Grundlage der zuvor diskutierten Ergebnisse wird der O_2-Fluss für die folgende Parameterstudie auf 10 sccm festgesetzt. Dieser Wert stellt einen geeigneten Ausgangspunkt dar, da bereits eine deutliche Beeinflussung des Oxidationsverhaltens beobachtet wurde, ohne dass die Schichten im Ausgangszustand bereits zu stark oxidiert oder strukturell stark beeinträchtigt sind. Damit kann der Einfluss eines weiteren Prozessparameters gezielt untersucht werden.

Im Folgenden wird die Leistung der dcMS-betriebenen Vanadiumkathode zwischen 0,5 kW bis 4,5 kW variiert. Durch die Erhöhung der Kathodenleistung soll der Vanadiumeintrag in die Schicht gesteigert werden, wodurch mehr oxidierbares Vanadium für die spätere temperaturinduzierte Oxidation zur Verfügung steht. Gleichzeitig kann untersucht werden, ob eine höhere Vanadiumverfügbarkeit die Bildung hochoxidierter Vanadiumspezies begünstigt oder ob dadurch die strukturelle und thermische Stabilität der Schichten beeinträchtigt wird. Tabelle 5.4 fasst die wesentlichen Abscheideparameter zusammen.

Die in (q,χ)-Koordinaten transformierten Diffraktogramme in Abb. 5.16 zeigen den Einfluss der Leistung der dcMS-betriebenen Vanadiumkathode auf die Mikrostruktur der abgeschiedenen AlCrVYON-Schichten. Für alle untersuchten Leistungen sind die

Tabelle 5.4.: Verwendete Prozessparameter an der CC800/9 Custom - Magnetronsputteranlage zur Abscheidung der AlCrVYON-Dünnschichten mit variabler Kathoden Leistung. Abgeschieden wurde mit vier der 6 vorhanden Kathoden.

Targets	2 × V (dcMS) 2 × AlCrY (HiPIMS)
Abscheideverfahren	Hybrid
Kathodenleistung [kW]	0,5-4,5 (dcMS) & 4 (HiPIMS)
HiPIMS-Pulsparameter	1000 Hz, 40 µs
Ar-Gasfluss [sccm]	Druckgeregelt
N-Gasfluss [sccm]	130
O-Gasfluss [sccm]	10
Kammerdruck [mPa]	400
Beschichtungszeit [s]	7600 - 15400
Bias-Spannung [V]	120 (HiPIMS)

charakteristischen Reflexe der CrN-basierten Phase erkennbar. Auffällig ist jedoch die Veränderung der Intensitätsverteilung entlang der azimutalen Richtung.

Während bei geringen Leistungen von 0,5 kW und 1,5 kW die Intensität des CrN-(111)-Reflexes auf mehrere χ-Bereiche verteilt ist, bildet sich bei höheren Leistungen eine zunehmend ausgeprägte Vorzugsorientierung aus. Besonders für die mit 4,5 kW abgeschiedene Schicht konzentriert sich die Intensität wieder auf einen engen Bereich um $\chi \approx -80°$ bis $-90°$. Für CrN-(200) tritt entlang χ genau der gegenteilige Effekt auf. Das Intensitätsmaximum verschiebt sich in die Außenbereiche, erscheint aber bei 4,5 kW deutlich breiter, sodass die Intensität über einen breiteren q-Bereich verteilt ist. Die Ergebnisse weisen somit darauf hin, dass die Leistung der Vanadiumkathode einen direkten Einfluss auf das Schichtwachstum und die Ausbildung der Textur besitzt.

Die Auswertung der Textur anhand des CrN-(111)-Reflexes ist in Abb. 5.17 dargestellt. Für die Leistungen von 0,5 kW bis 2,5 kW zeigen die Intensitätsverteilungen keine ausgeprägten Maxima im Bereich der Referenzrichtung bei $\chi = -90°$. Entsprechend werden Orientierungsparameter zwischen $S_{data} = 0.57$ und 0.63 bestimmt. Stattdessen treten die bereits beschriebenen Intensitätsmaxima symmetrisch zu beiden Seiten der Referenzrichtung auf. Mit steigender Kathodenleistung verschieben sich diese Maxima jedoch zunehmend in Richtung $\chi = -90°$, wodurch sich die Winkelstreuung der Kristallitorientierungen verringert und sich die Vorzugsorientierung zunehmend der Schichtnormalen annähert.

Mit weiterer Erhöhung der Kathodenleistung nimmt die Vorzugsorientierung deutlich zu. Für die mit 3,5 kW abgeschiedene Schicht ergibt sich ein Orientierungsparameter von $S_{data} = 0.75 \pm 0.11$, während die 4,5 kW-Probe mit $S_{data} = 0.81 \pm 0.03$ die stärkste Orientierung der untersuchten Probenserie aufweist. Die Ergebnisse zeigen somit, dass hohe Vanadiumkathodenleistungen die Ausbildung einer bevorzugten Kristallitorientierung entlang der Schichtnormalen begünstigen.

Die beobachtete Änderung der Textur deutet darauf hin, dass die Leistung der Vanadiumkathode die Wachstumsbedingungen der Schicht verändert. Die Änderung der bevorzugten Orientierung spricht für eine veränderte Konkurrenz der kristallographischen

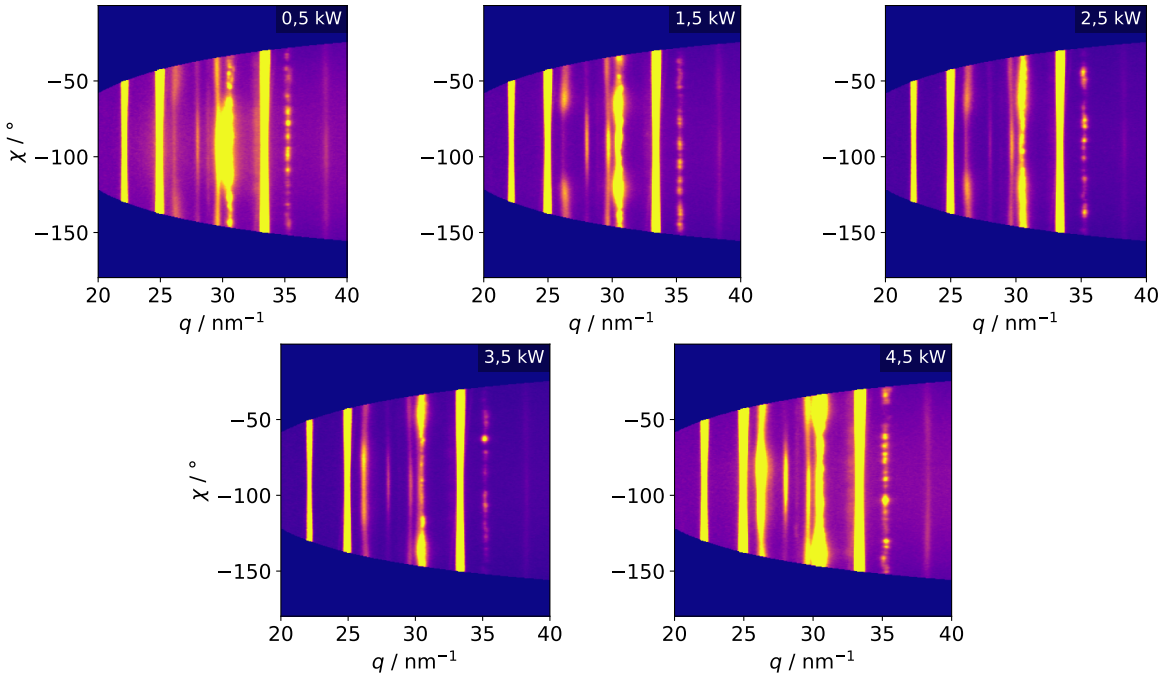

Abbildung 5.16.: In (q,χ)-Koordinaten transformierte Diffraktogramme der AlCrVYON-Schichten abgeschieden mittels Hybridverfahren unter Variation der Leistung der V Kathode. Deutlich erkennbar ist der Einfluss des Abscheideverfahrens auf die Textur, die bei 0,5 kW fast zu konstanten Intensitäten über den ganzen χ-Bereich führt. Zur besseren Darstellung schwacher Reflexe wurde die Farbskala der Darstellungen entsprechend angepasst, sodass Reflexe hoher Intensität teilweise in Sättigung erscheinen.

Wachstumsrichtungen während der Abscheidung. Eine quantitative Bewertung dieser Mechanismen ist auf Basis der vorliegenden Daten zwar nicht möglich, die Ergebnisse zeigen jedoch, dass der Vanadiumeintrag einen direkten Einfluss auf die Ausbildung der Mikrostruktur besitzt.

Die Diffraktogramme in Abb. 5.18 zeigen für alle untersuchten Kathodenleistungen eine vergleichbare Phasenzusammensetzung. Die dominierenden Reflexe können der CrN-basierten Phase sowie dem Hartmetallsubstrat zugeordnet werden. Zusätzliche kristalline Phasen infolge der Leistungsvariation sind nicht eindeutig nachweisbar.

Mit steigender Kathodenleistung verändern sich jedoch die relativen Intensitäten einzelner Reflexe. Insbesondere die Intensität des CrN-(111)-Reflexes nimmt bei höheren Leistungen zu, was mit den Ergebnissen der Texturanalyse übereinstimmt. Gegenläufig dazu nimmt die Intensität im Bereich des CrN-(200)-Reflexes ab, der mit Beiträgen von Co und Cr_2N überlagert ist. Im Diffraktogramm der bei 4,5 kW abgeschiedenen Probe wird dieser Bereich daher überwiegend durch die nicht maskierten Beiträge von Co und Cr_2N bestimmt.

Obwohl die Leistungsvariation deutliche Auswirkungen auf das spätere Oxidationsverhalten besitzt, bleiben die Diffraktogramme bei Raumtemperatur hinsichtlich der nachweisbaren Phasen weitgehend unverändert. Daraus lässt sich schließen, dass die Unterschiede zwischen den Schichten nicht auf die Bildung zusätzlicher kristalliner

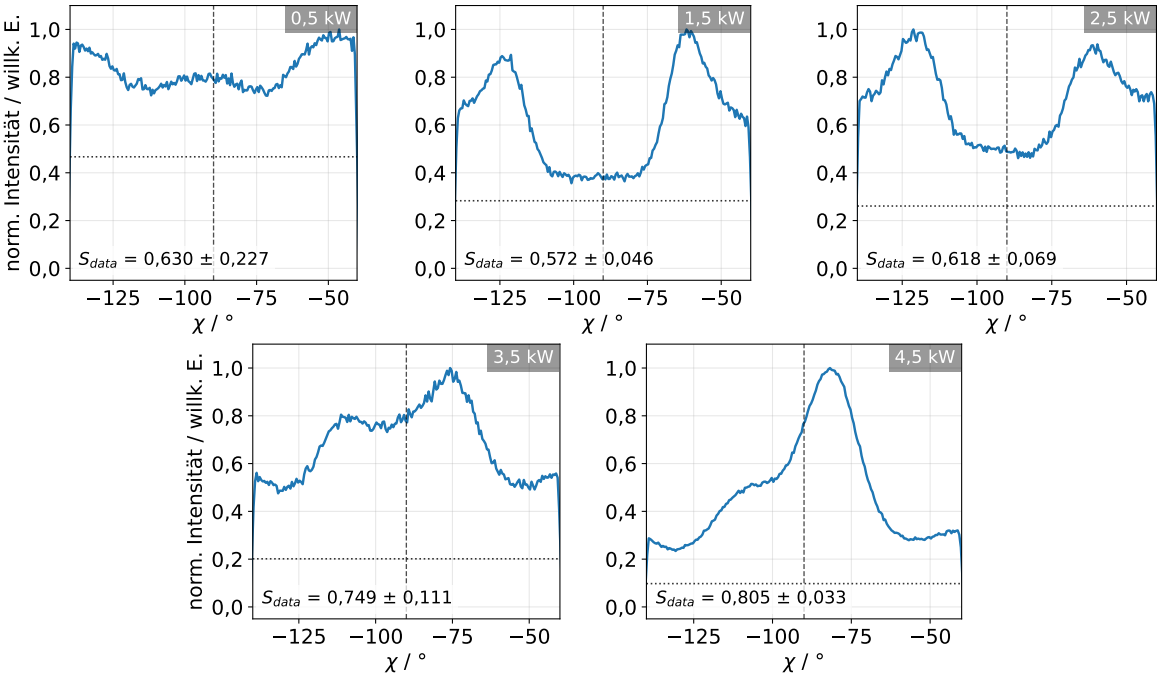

Abbildung 5.17.: Azimutale Intensitätsverteilung des CrN-(111)-Beugungsreflexes bei konstantem q für abgeschiedene Dünnschichten mit variierender Kathodenleistung.

Phasen zurückzuführen sind. Wahrscheinlicher sind Unterschiede in der Mikrostruktur oder der atomaren Anordnung innerhalb der CrN-basierten Matrix, die sich in den Diffraktogrammen bei Raumtemperatur nicht unmittelbar widerspiegeln.

Die Diffraktogramme für den Temperaturbereich von 700 °C bis 950 °C in Abb. 5.19 zeigen für die niedrige Leistung von 0,5 kW eine hohe strukturelle Stabilität bis etwa 925 °C. Mit steigender Leistung beginnt der Oxidationsprozess immer früher. Bei 1,5 kW ab ca. 850 °C und für 2,5 kW ab ca. 800 °C. Auffällig ist auch das mit steigender Oxidation teilweise keine WC-Maxima mehr auftreten. Weiterhin auffällig ist, dass mit steigender Leistung die Anzahl der Messungen abnimmt. Das liegt daran, dass die Proben ab einem gewissen Punkt thermisch stark belastet und verformt sind, so dass keine weiteren Diffraktogramme aufgenommen werden konnten.

Der Vergleich mit den XANES-Ergebnissen verdeutlicht, dass erhebliche Änderungen des Vanadium-Oxidationszustands nicht zwangsläufig mit deutlich nachweisbaren Änderungen der kristallinen Phasenzusammensetzung einhergehen. Dies spricht dafür, dass ein wesentlicher Teil der Oxidationsprozesse entweder in sehr kleinen Kristalliten oder in Bereichen stattfindet, die keinen ausreichend starken Diffraktionsbeitrag liefern.

Die Auswertung der XANES-Spektren ist in Abb. 5.20 dargestellt. Für alle untersuchten Proben nimmt die Vorkantenfläche mit steigender Wärmebehandlungstemperatur zu, was auf eine fortschreitende Oxidation des Vanadiums hinweist. Dabei zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Kathodenleistung. Während die mit 0,5 kW abgeschiedene Schicht nur geringe Änderungen der Vorkantenparameter aufweist, steigen sowohl die Schwerpunktenergie als auch die Vorkantenfläche mit zunehmender Leistung deutlich an. Die mit 2,5 kW abgeschiedene Schicht erreicht die höchste Vorkantenintensität und

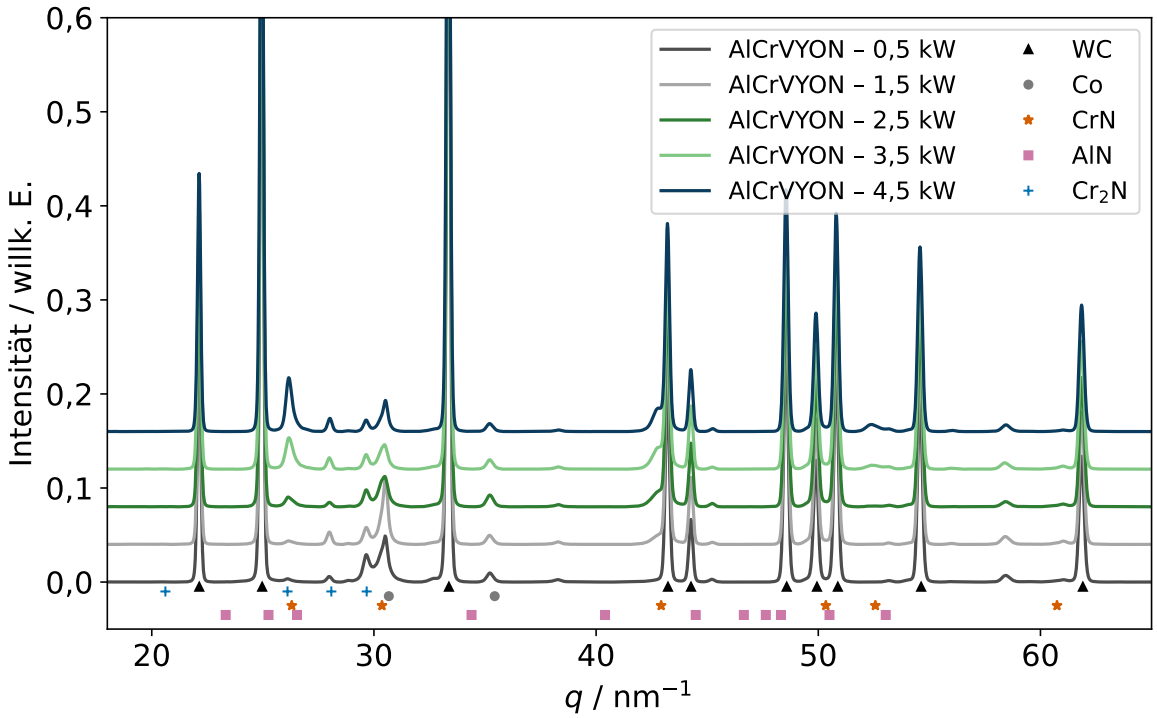

Abbildung 5.18.: Diffraktogramme der bei Raumtemperatur gemessenen Dünnschichten, abgeschieden mittels Hybridverfahren und eine Vanadiumkathodenleistungsvariation. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Intensitäten vertikal gegeneinander verschoben dargestellt. Zusätzlich sind die erwarteten Peakpositionen der Phase WC, Co, CrN, Cr_2N und AlN markiert.

liegt damit im Referenzbereich von V_2O_5. Der vergleichsweise große Fehlerbalken der 4,5 kW-Messreihe ist auf einen einzelnen Messpunkt bei 400 °C zurückzuführen, der deutlich von dem ansonsten linearen Trend abweicht.

Neben den höheren Oxidationsgraden ist erkennbar, dass der Anstieg der Vorkantenfläche mit zunehmender Kathodenleistung bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Ein möglicher Grund hierfür ist der mit der Leistung der V-Kathode zunehmende Vanadiumanteil in den Schichten. Dadurch steht ein größerer Anteil leicht oxidierbarer V-Spezies zur Verfügung, sodass die Bildung höher oxidierter Vanadiumverbindungen bereits bei geringeren Wärmebehandlungstemperaturen einsetzt. Die mit 0,5 kW und 1,5 kW abgeschiedenen Schichten erreichen jedoch auch bei hohen Temperaturen nur vergleichsweise niedrige mittlere Oxidationszustände. Das Maximum wird bei einer Kathodenleistung von 2,5 kW erreicht, wobei die Vorkantenparameter in den Referenzbereich von V_2O_5 gelangen. Bei höheren Leistungen von 3,5 kW und 4,5 kW nehmen die erreichten mittleren Oxidationszustände dagegen wieder geringfügig ab und verbleiben knapp unterhalb des V_2O_5-Referenzbereichs. Dies deutet darauf hin, dass ein großer, jedoch nicht vollständiger Anteil des Vanadiums zu V^{5+} oxidiert wird. Gleichzeitig führt die fortschreitende Oxidation vermutlich zu Volumenänderungen und inneren Spannungen in der Schicht, wodurch Rissbildung begünstigt werden könnte. Die Proben werden dadurch strukturell geschädigt, bevor weitere belastbare XANES-Spektren aufgenommen werden können.

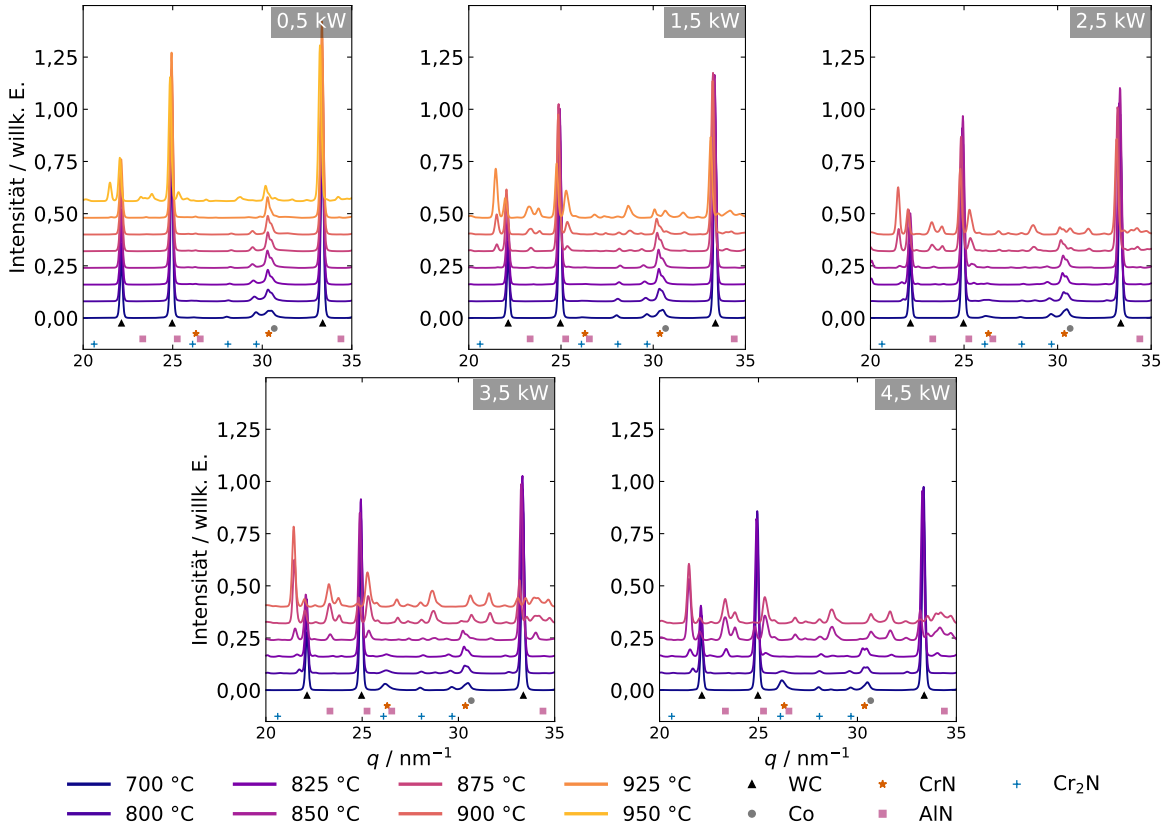

Abbildung 5.19.: Diffraktogramme der AlCrVYON-Dünnschichten abgeschieden mit unterschiedlichen Kathodenleistungen von 0,5 kW bis 4,5 kW nach einer *ex situ*-Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 700 °C und 950 °C. Zur besseren Übersicht wurden die Diffraktogramme vertikal gegeneinander verschoben. Markiert sind die erwarteten Reflexpositionen der Phasen WC, Co, AlN, Cr_2N und CrN.

5.4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Variation der Leistung der dcMS-betriebenen Vanadiumkathode zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Mikrostruktur sowie das Oxidationsverhalten der abgeschiedenen AlCrVYON-Dünnschichten. Während die Diffraktogramme der Raumtemperaturmessungen keine wesentlichen Änderungen der Phasenzusammensetzung erkennen lassen, verändert sich die Textur der CrN-basierten Phase deutlich. Mit steigender Kathodenleistung bildet sich eine zunehmend ausgeprägte Vorzugsorientierung des CrN-(111)-Reflexes aus, was auf einen direkten Einfluss des Vanadiumeintrags auf das Schichtwachstum hindeutet.

Die Untersuchungen mittels XRD und XANES zeigen darüber hinaus, dass höhere Kathodenleistungen die Oxidation des Vanadiums begünstigen. Sowohl die Vorkantenfläche als auch die Schwerpunktenergie der XANES-Spektren nehmen mit steigender Leistung zu, während der Beginn der Oxidation zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Gleichzeitig nimmt jedoch die thermische Stabilität der Schichten ab, sodass die Proben mit den höchsten Kathodenleistungen bereits während der Wärmebehandlung deutliche Schädigungen aufweisen.

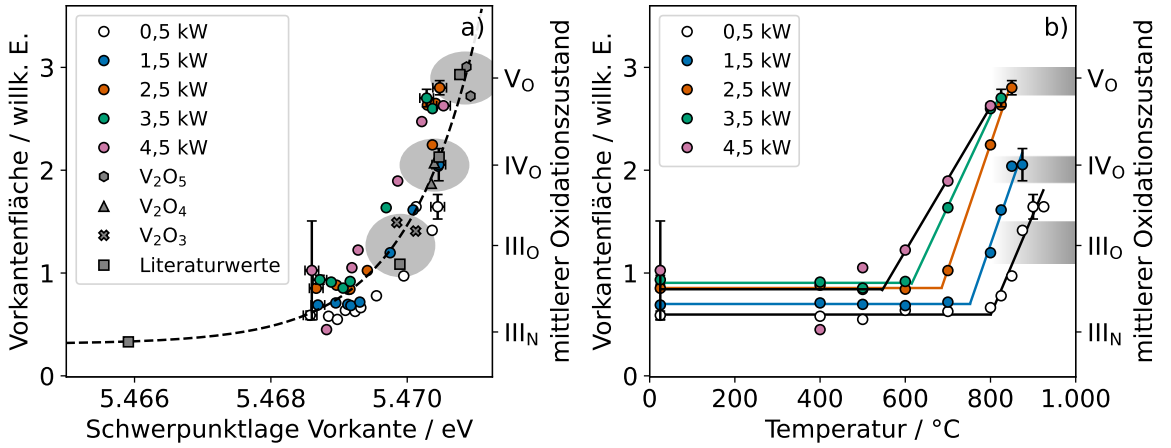

Abbildung 5.20.: Zusammenfassung der aus den XANES-Spektren bestimmten Vorkantenparameter der mit unterschiedlichen Kathodenleistungen abgeschiedenen Dünnschichten nach *ex situ*-Wärmebehandlung. a) zeigt den Zusammenhang zwischen der Schwerpunktlage der Vorkante und der integrierten Vorkantenfläche. Zusätzlich sind eigene Referenzmessungen sowie Literaturwerte für verschiedene Vanadiumoxide (V_2O_3 (III_O), VO_2/V_2O_4 (IV_O) und V_2O_5 (V_O)) dargestellt [84]. III_N bezeichnet Vanadium in einer CrN-basierten Mischkristallphase, in der V substitutionell Cr-Gitterplätze besetzt und somit überwiegend von Stickstoff statt von Sauerstoff koordiniert ist. Die gestrichelte Linie dient als Orientierungshilfe für den Zusammenhang zwischen steigender Schwerpunktenergie, zunehmender Vorkantenintensität und höherem mittleren Oxidationszustand des Vanadiums. Die grau hinterlegten Bereiche kennzeichnen die Referenzbereiche der jeweiligen Vanadium-Oxidationszustände. b) zeigt die Entwicklung der integrierten Vorkantenfläche in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur. Die Linien dienen ausschließlich der Veranschaulichung des Temperaturtrends.

Unter den untersuchten Prozessparametern stellt die mit 2,5 kW abgeschiedene Schicht den günstigsten Kompromiss dar. Sie erreicht die höchsten Vorkantenintensitäten und damit einen mittleren Oxidationszustand im Bereich von V_2O_5, ohne dass die thermische Stabilität bereits so stark reduziert wird wie bei den Proben mit 3,5 kW und 4,5 kW. Die Ergebnisse zeigen somit, dass die gezielte Erhöhung der Vanadiumkathodenleistung ein wirksames Mittel zur Förderung der Vanadiumoxidation darstellt, jedoch durch die abnehmende thermische Stabilität der Schichten begrenzt wird. Für die weitere Optimierung der Beschichtungen erscheint daher eine Kathodenleistung von etwa 2,5 kW als besonders vielversprechender Prozessparameter.

6. Kupferpulver im PBF-LB/M-Verfahren

Aufbauend auf der zuvor diskutierten Bedeutung des Oxidationszustands für die Prozessierbarkeit von Kupferpulvern im PBF-LB/M-Verfahren untersucht dieses Kapitel die thermisch induzierten Oxidations- und Umwandlungsprozesse der Pulver unter definierten Bedingungen. Im Mittelpunkt steht die Frage, wie sich die Phasenzusammensetzung während der Wärmebehandlung zeitlich entwickelt und welche Rückschlüsse daraus auf die zugrunde liegenden Oxidations- und Reduktionsmechanismen gezogen werden können.

Hierzu wird die Phasenzusammensetzung während der Wärmebehandlung mittels zeitaufgelöster Röntgendiffraktion verfolgt. Die Auswertung basiert auf insgesamt mehr als 6000 aufgenommenen Diffraktogrammen, einschließlich Referenz- und Kalibriermessungen. Aus der zeitlichen Entwicklung der Phasenanteile wird der Umwandlungsgrad bestimmt und mithilfe der JMAK-Gleichung modelliert. Dadurch sollen Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen sowie auf die Kinetik der Oxidations- und Reduktionsreaktionen ermöglicht werden.

Ergänzend werden Rasterkraftmikroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie eingesetzt, um Veränderungen der Oberflächenmorphologie sowie des chemischen Zustands der oberflächennahen Bereiche zu erfassen. Zur statistischen Auswertung der Oberflächenrauigkeit wurden dabei mehr als 270 AFM-Datensätze aufgenommen und ausgewertet. Die Kombination dieser Methoden dient dazu, die aus der Diffraktionsanalyse abgeleiteten Phasenumwandlungen strukturell und chemisch einzuordnen.

Teile der in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen wurden bereits im Rahmen der Publikation „*Fundamental investigation on the impact of Cu powder oxidation states on processability by Powder Bed Fusion–Laser Beam/Metal (PBF-LB/M)*“ von A. Röttger et al. [87] veröffentlicht beziehungsweise sind Bestandteil des zur Veröffentlichung eingereichten Manuskripts „*Oxygen uptake, reuse stability, and recycling of copper powder in powder bed fusion*“ von R. Ortmann et al. Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wurden für die Dissertation erweitert, zusammengeführt und im Kontext der zugrunde liegenden Oxidations- und Reduktionsmechanismen diskutiert.

6.1. Einfluss des Oxidationszustands auf die Prozessierbarkeit von Cu-Pulvern

Im Rahmen der in [87] vorgestellten Untersuchungen wurde der Einfluss gezielt eingestellter Oxidationszustände von Kupferpulvern auf deren Prozessierbarkeit im PBF-LB/M-Verfahren analysiert. Die in der Publikation enthaltenen Pulvercharakterisierungen mittels AFM, XRD und XPS bilden zugleich einen wesentlichen Bestandteil der vorliegenden Dissertation. Während die Veröffentlichung den Schwerpunkt auf die Prozessierbarkeit sowie die Eigenschaften der gefertigten Bauteile legt, werden die Pulverzustände hier ausführlicher dargestellt und im Hinblick auf die zugrunde liegenden

Oxidationsmechanismen detailliert diskutiert. Ergänzend werden prozess- und materialbezogene Ergebnisse aus [87] herangezogen, soweit sie zum Verständnis und zur Einordnung der eigenen Untersuchungen erforderlich sind.

6.1.1. Charakterisierung der Oxidationszustände

Das verwendete reine Kupferpulver wurde aus einem reinen Kupferdraht (CW008A, Haecker Metall) mit einem ATOlab-Zerstäuber (3Dlab, Polen) gewonnen. Dabei wurde auf einen Schweißstrom von 120 A und eine Sonotrodenfrequenz von 35 000 kHz zurückgegriffen. Die Zerstäubung erfolgte unter einer Argon Edelgasatmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von weniger als 10 ppm. Durch das Sieben des Pulvers (unter Argonatmosphäre) wurden Partikelgrößen von 20 µm bis 63 µm selektiert. Die Oxidation bei 200 °C und 300 °C wurde mit einem Muffelofen durchgeführt. Aus den Pulverchargen wurden anschließend würfelförmige Probekörper mittels PBF-LB/M gefertigt. Hierfür wurde ein Infrarotlaser mit einer Wellenlänge von 1070 nm und einer Laserleistung von 375 W eingesetzt. Die Scangeschwindigkeit betrug 300 mm s^{-1} bei einer Schichtdicke von 30 µm. Der Bauprozess erfolgte unter Argonatmosphäre mit einem Restsauerstoffgehalt von 75 ± 15 ppm.

Die vorbehandelten Pulver sowie die daraus gedruckten (prozessierten) Kupferproben wurden an der Strahllinie BL9 der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA wie in 4.3.1 beschrieben gemessen. Für alle Proben wurde eine Photonenenergie von 27 keV verwendet, mit Ausnahme der prozessierten Proben aus dem 200 °C-Pulver, bei denen 20 keV zum Einsatz kamen. Die Strahlgröße an der Probenposition betrug 0,8 × 1,0 mm^2 (h × v) für die Pulverproben und 0,7 × 0,05 mm^2 für die gedruckten Proben, wobei die horizontale Strahlgröße bei der 20 keV-Messung 1,0 mm betrug. Die gedruckten Proben wurden unter einem Einfallswinkel von 5° gemessen. Basierend auf (3.24) lässt sich die Eindringtiefe in Oberflächenstreugeometrie für 20 keV und 27 keV bestimmen zu 1,4 µm und 3,3 µm, vorausgesetzt es handelt sich um perfekte ebene Oberflächen. In realen Systemen vergrößert die Oberflächenrauhigkeiten den Einfallswinkel, daher sollten die bestimmten Eindringtiefen als Untergrenze angesehen werden. Die Pulver werden im Vergleich zu den prozessierten Proben in Transmission gemessen weshalb eine deutlich höhere Eindringtiefe von 76 µm erreicht wird, die oberhalb der typischen Partikelgröße von 20 µm bis 63 µm liegen. Die aufgenommenen Diffraktogramme decken Beugungswinkel zwischen 8° und 43° ab. Die Kupferpulver wurden während der Messung in versiegelten Borosilikat-Kapillaren mit einem Durchmesser von 0,6 mm rotiert, um ein besseres Pulvermittel im Diffraktogramm zu erzielen.

Zur detaillierten Untersuchung der oberflächennahen Oxidationszustände wurden XPS-Messungen an den Kupferpulvern sowie an einem polierten Kupferblech als Referenz durchgeführt. Allgemeine Informationen zu den XPS-Messungen sind in Abschnitt 4.3.3 zu finden. Die Spektren wurden mit einer Messdauer von 0,2 s pro Messpunkt bei einer Analysator-Passenergie von 20 eV und einer Schrittweite von 0,1 eV aufgezeichnet. Eine geringe Passenergie erhöht die Energieauflösung des hemisphärischen Analysators auf Kosten der Signalintensität. Das Kupferblech wurde auf einem Standard-XPS-Probenhalter befestigt, während die Cu-Pulver mit leitfähigem Klebeband am Halter angebracht wurden. Die Spektren wurden hintergrundsubtrahiert und unter Verwendung der 1s-Bindungsenergie des ungeladenen C-Atoms von Kohlenwasserstoffen, die

als Verunreinigung auf allen Proben auftreten, mit 284,8 eV energiekalibriert.

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM / atomic force microscopy) Messungen (siehe 4.3.2) wurden im PeakForce-Tapping-Modus durchgeführt, der im Gegensatz zum konventionellen Tapping-Modus nicht auf resonanter Anregung basiert, sondern die maximale Spitzen-Proben-Kraft pro Pixel direkt kontrolliert [88]. Da das PeakForce-Tapping für das untersuchte Probensystem keine Vorteile gegenüber dem Tapping-Modus bietet, wird für spätere Messungen nur noch auf den Tapping-Modus zurückgegriffen. Als Cantilever kam das Modell NCHV-A (Bruker) zum Einsatz, welches über eine Aluminium-beschichtete Rückseite verfügt. Die Spitze weist eine nominelle Spitzenhöhe von etwa 10 µm bis 15 µm und einen nominellen Spitzenradius von ca. 8 nm auf. Der Cantilever besitzt eine Resonanzfrequenz von ungefähr 320 kHz, eine nominelle Federkonstante von etwa 40 $\mathrm{N\,m^{-1}}$ sowie eine Länge von 100 µm [89]. Untersucht wurde die Morphologie der oxidierten Cu-Pulver-Partikel und des polierten Kupferblechs. Alle Proben wurden auf einer Fläche von $10 \times 10\,\mu\mathrm{m}^2$ mit 512 Linien vermessen. Der Linienabstand betrug 19,53 nm, die Zeilenfrequenz 0,3 Hz. Das führte zu Auswertungsbereichen von $2{,}5 \times 2{,}5\,\mu\mathrm{m}^2$, die möglichst frei von Anomalien wie Staubkörnern oder Sinterhälsen waren. Die Platte wurde an vier verschiedenen Positionen gemessen und analysiert. Nach einer Korrektur der Krümmung der Partikel wurde für diese Bereiche die flächenbezogene quadratische Mittelwert-Rauheit S_{qa} berechnet.

Kupferpulver

Die Auswertung der Diffraktogramme in Abb. 6.1 zeigt, dass die unbehandelten Probe keine Beugungsreflexe von CuO oder Cu_2O aufweist. Dies deutet darauf hin, dass vorhandene Oxidschichten entweder unterhalb der Nachweisgrenze liegen oder amorph sind.

Die bei 200 °C für 1 h an Luft oxidierte Probenvariante zeigt im Diffraktogramm den (111) Cu_2O-Beugungsreflex (q=25,5 $\mathrm{nm^{-1}}$). Eine mittels Rietveld-Anpassung in Match! [76] durchgeführte Phasenanalyse ergibt für Cu_2O einen Massenanteil von 1,3 ± 0,2 Gew.−%. Die angegebene Unsicherheit entspricht der Streuung der Ergebnisse bei Variation des für die Anpassung berücksichtigten q-Bereichs. Unter Berücksichtigung der Dichteunterschiede zwischen Cu (ρ=8,96 $\mathrm{g\,cm^{-3}}$), Cu_2O (ρ=6,0 $\mathrm{g\,cm^{-3}}$) und CuO (ρ=6,3 $\mathrm{g\,cm^{-3}}$) entspricht dies 1,9 ± 0,3 Vol.−%. Für die bei 300 °C oxidierte Probe erscheinen zusätzlich weitere Cu_2O-Reflexe sowie einen Reflex, der CuO zugeordnet werden kann. Dies weist auf eine temperaturabhängige Zunahme des Oxidationsgrades hin, bei der neben Cu_2O auch CuO gebildet wird. In Summe ergibt sich mittels Rietveld-Analyse ein Oxid-Phasenanteil von 15,5 Gew.−% (21,5 Vol.−%). Dieser setzt sich zusammen aus 14,5 ± 0,2 Gew.−% (20,1 ± 0,3 Vol.−%) Cu_2O und 1,0 ± 0,4 Gew.−% (1,4 ± 0,6 Vol.−%) CuO. Damit zeigt sich, dass die Oxidation bei 300 °C das Phasenwachstum beider Oxide fördert, während bei 200 °C nur die Cu_2O-Phase in geringeren Mengen auftritt.

Die mittels Diffraktion bestimmten Oxidphasenanteile können mit einem Schichtmodell verglichen werden, welches auf den in [87] berichteten REM-Untersuchungen (Rasterelektronenmikroskopie) basiert. Unter der Annahme kugelförmiger Partikel mit einem mittleren Durchmesser von (d_{50}=50 µm) lassen sich die zu erwartenden Oxidanteile aus den dort bestimmten Oxidschichtdicken von etwa 10 nm (Raumtemperatur), 350 nm (200 °C) und 2 µm (300 °C) durch ein Kugelschalenmodell abschätzen. Für das

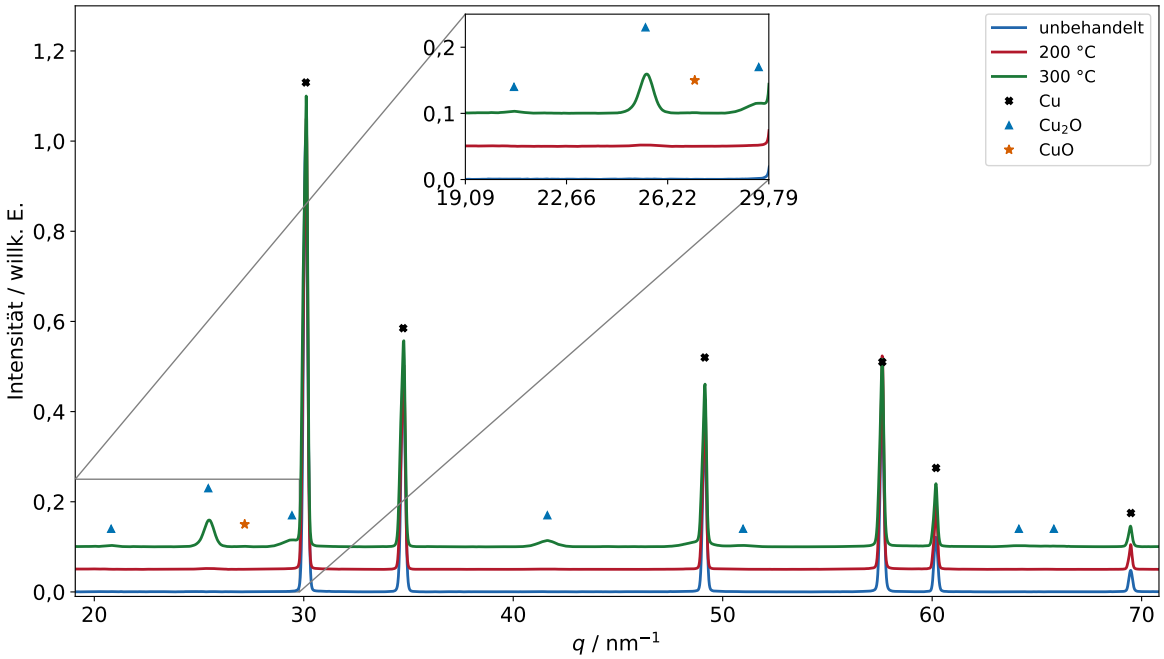

Abbildung 6.1.: Pulverdiffraktogramme von unbehandeltem (dunkelblau) und bei 200 °C (hellblau) bzw. 300 °C (orange) im Muffelofen für 60 min an Luft oxidierten Kupferpulvern. Neben den Braggreflexen von Cu sind mit steigender Temperatur Braggreflexe von Cu_2O und CuO mit zunehmender Intensität erkennbar (siehe Inset).

unbehandelte Pulver ergibt sich daraus ein Cu_2O-Anteil von $0,1 \pm 0,05$ Gew.−% beziehungsweise $0,12 \pm 0,02$ Vol.−% der unterhalb der XRD-Nachweisgrenze liegt. Für das bei 200 °C oxidierte Pulver bestimmt sich ein Oxidphasen-Anteil von $2,8 \pm 1,4$ Gew.−% ($4,14 \pm 0,59$ Vol.−%) und für das bei 300 °C oxidierte Pulver $14,9 \pm 2,5$ Gew.−% ($22,13 \pm 3,00$ Vol.−%), was relativ gut mit den Ergebnissen aus der Diffraktion übereinstimmt. Tab. 6.1 fasst die mittels Rietveld-Methode bestimmten Phasenvolumenanteile sowie die abgeschätzten Sauerstoffanteile der Pulver zusammen.

Der Sauerstoffgehalt lässt sich auch mittels Trägergas-Heißextraktion (THE) bestimmen (gemessen und ausgewertet durch A. Röttger et al. von der Universität Wuppertal [87]). Für das bei 200 °C oxidierte Pulver ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem mittels THE bestimmten Sauerstoffgehalt und dem aus den durch Rietveld-Analyse ermittelten Oxidphasenanteilen berechneten Sauerstoffgehalt. Nach Umrechnung der gemessenen Sauerstoffkonzentration in Gew.−% beträgt der mittels Heißgasextraktion bestimmte Sauerstoffgehalt 1,549 Gew.−%, während sich aus den XRD-Daten ein Wert von 1,454 Gew.−% ergibt. Eine vergleichbar gute Übereinstimmung wird auch für die gesiebten Pulver mit Partikelgrößen im Bereich von 20 µm bis 63 µm beobachtet (siehe Tab. 6.1). Die guten Übereinstimmungen unterstützen die Annahme einer schichtartigen Oxidstruktur.

Auch das bei 300 °C oxidierte Pulver zeigt verglichen mit dem gesiebten Pulver eine gute Übereinstimmung. Aus den XRD-Daten ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von 1,83 Gew.−% während die Ergebnisse der THE einen Anteil von 1,88 Gew.−% ergibt. Allerdings zeigen sich deutliche Abweichungen zu den Werten des ungesiebten bei 300 °C oxidierten Pulvers, der mittels THE bestimmte Sauerstoffgehalt beträgt etwa

Tabelle 6.1.: Mittels Rietveld-Analyse bestimmte Volumenanteile der Phasen Cu, Cu_2O und CuO in den im Muffelofen oxidierten Pulvern. Die Pulverpartikel sind zwischen 20–63 µm groß. Der Gesamtsauerstoffgehalt der Probe in ppm wurde aus den mittels Phasenanalyse bestimmten Anteilen von Cu_2O und CuO berechnet, wobei sowohl die unterschiedlichen Dichten als auch die stöchiometrischen Sauerstoffgehalte der Oxide berücksichtigt wurden.

	unbehandelt	200°C	300°C	CuOF-Draht
Cu [vol.%]*	99,9 ± 0,1	98,1 ± 0,3	78,5 ± 0,7	–
Cu_2O [vol.%]*	–	1,9 ± 0,3	20,1 ± 0,3	–
CuO [vol.%]*	–	–	1,4 ± 0,6	–
Oxidanteil bestimmt mittels REM & Kugelschalen-modell*[vol.%]	0,12 ± 0,02	4,14 ± 0,59	22,13 ± 3,00	–
$O_{gesiebt}$ bestimmt mittels XRD [ppm]*	–	1432 ± 227	18325 ± 985	–
$O_{gesiebt}$ gemessen mittels THE [ppm]	621 ± 9	1549 ± 88	18825 ± 371	–
$O_{ungesiebt}$ gemessen mittels THE [ppm]	627 ± 11	1695 ± 87	30507 ± 1141	30 ± 6

* Ergebnisse dieser Arbeit

3,05 Gew.−% und weicht damit deutlich von den anderen Werten ab. In Kombination mit den in [87] berichteten Ergebnissen deutet dies darauf hin, dass die beobachteten Unterschiede auf die unterschiedliche Partikelgrößenverteilung der durch das Sieben selektierten Pulverfraktion zurückzuführen sind.

Der Siebprozess ist Bestandteil der Pulveraufbereitung und beeinflusst den gemessenen Sauerstoffgehalt über zwei Mechanismen, zum einen durch das Ausscheiden der Feinfraktion und zum anderen durch die Abtrennung oxidreicher Fragmente. Beim Sieben werden Partikel mit Größen unterhalb von 20 µm entfernt. Mit abnehmender Partikelgröße nimmt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu. Dadurch besitzen feine Partikel einen höheren Anteil oxidierter Oberfläche und tragen überproportional zum Gesamtsauerstoffgehalt des Pulvers bei. Zusätzlich können beim Sieben Oxidfragmente entfernt werden, die infolge fortgeschrittener Oxidation von der Partikeloberflächeabplatzen. Im Fall des bei 200 °C oxidierten Pulvers ist davon auszugehen, dass die Differenz zwischen gesiebter und ungesiebter Probe hauptsächlich auf die Entfernung der Feinfraktion zurückzuführen ist. Für die bei 300 °C oxidierten Pulver kommt zusätzlich die Abtrennung von Oxidfragmenten hinzu, die infolge der stärkeren Oxidation entstehen und einen wesentlichen Beitrag zum Sauerstoffgehalt leisten. Die Unterschiede zwischen gesiebten und ungesiebten Proben lassen sich somit plausibel durch die Veränderung der Partikelgrößenverteilung und die Entfernung oxidreicher Partikelbestandteile erklären. Die verbleibenden Abweichungen liegen innerhalb der Unsicherheiten der aus den XRD-Daten bestimmten Sauerstoffgehalte, sodass insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der THE und der XRD-basierten Phasenanalyse vorliegt.

Da die mittels XRD erhaltenen Informationen überwiegend durch das Partikelvolumen bestimmt werden und dünne Oxidschichten nur einen geringen Beitrag zum Gesamtsignal leisten, sind ergänzende oberflächensensitive Methoden erforderlich, um die Oxidstruktur vollständig zu charakterisieren. Daher wurden XPS-Untersuchungen durchgeführt.[1] Gemessen wurden die unbehandelten und bei 300 °C oxidierten Pulver sowie ein mittels OPS (Oxide Polishing Suspension) poliertes Kupferblech aus hochreinem sauerstofffreien Kupfer (CuOF, engl. oxygen-free copper). Mit den bereits beschriebenen Messparametern können so Informationen aus einer Tiefe von bis zu 10 nm gewonnen werden, was den obersten Oxid- bzw. Metallschichten entspricht. Für die XPS-Analyse wurden hochaufgelöste Spektren der O 1s- und Cu 2p-Kernniveaus im entsprechenden Bindungsenergiebereich aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.2 dargestellt. Die Analyse der O 1s-Spektren zeigt mehrere charakteristische Beiträge bei 529,9 eV, 530,4 eV sowie eine weiteres Maximum im Bereich von etwa 532 eV. Die Maxima bei 529,9 eV und 530,4 eV lassen sich unterschiedlichen chemischen Zuständen von Sauerstoff in Kupferoxiden (Cu_2O und CuO) zuordnen, während der Beitrag bei etwa 532 eV typischerweise auf oberflächengebundene Sauerstoffspezies wie Hydroxylgruppen oder adsorbiertes Wasser zurückgeführt wird [90, 91]. Das bei 300 °C oxidierte Pulver zeigt eine stärkere Ausprägung des CuO-Beitrags im O 1s-Spektrum im Vergleich zum Cu_2O-Beitrag. Dies weist auf einen erhöhten Anteil stärker oxidierter Spezies (z. B. CuO) hin. Das unbehandelte Kupferblech weist hingegen Beiträge beider Oxidspezies auf, zeigt aber auch eine hohen Anteil an oberflächengebundenen Sauerstoffspezies durch Verunreinigungen.

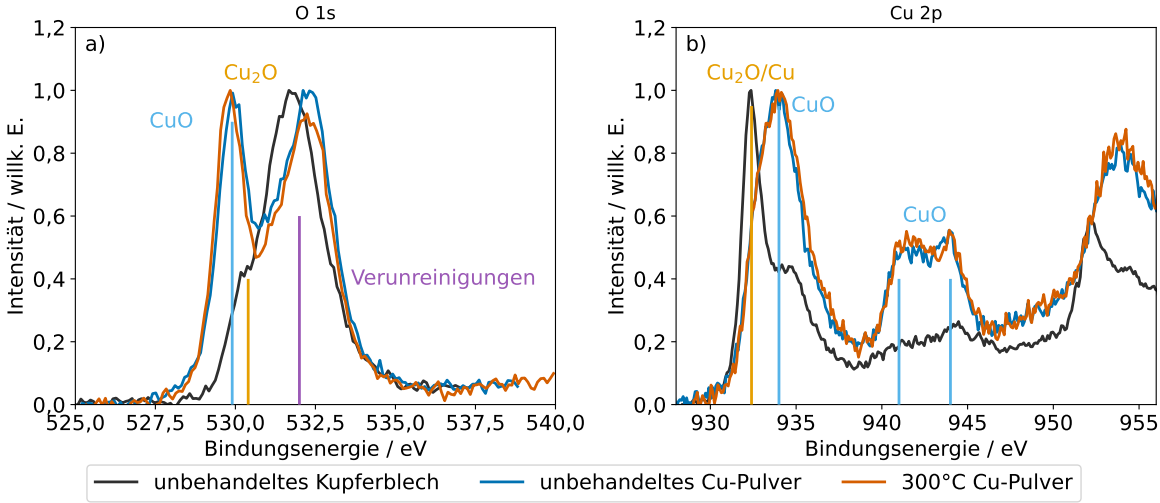

Abbildung 6.2.: XPS-Analyse des polierten Kupferblech (schwarz), des unbehandeltem Kupferpulvers (blau) und des bei 300 °C oxidierten Pulvers (rot). a) XPS-Spektrum (O 1s) von 525 bis 540 eV, b) XPS-Spektrum (Cu 2p) von 928 bis 956 eV.

Unter Betrachtung der in Abb. 6.2 gezeigten Cu 2p-Spektren sind die Maxima bei etwa 932,4 eV (Cu bzw. Cu_2O), 934 eV (CuO) sowie die Nebenmaxima im Bereich von 940 eV bis 945 eV (charakteristisch für CuO) zu erkennen. Eine eindeutige Unter-

[1] Die XPS-Messungen wurden gemeinsam mit V. Mischke an der NAP-XPS-Anlage der Arbeitsgruppe von M. Cinchetti durchgeführt.

scheidung zwischen metallischem Cu und Cu_2O über das Maximum bei 932,4 eV ist aufgrund ihrer ähnlichen Bindungsenergien nicht möglich [92]. Die Cu-Platte weist sowohl Beiträge von Cu und Cu_2O (ohne ausgeprägte Satellitenstruktur) als auch von CuO auf, wobei der Cu_2O-Anteil überwiegt. Im Vergleich dazu zeigen das unbehandelte Cu-Pulver und das bei 300 °C oxidierten Pulver ausgeprägte Satellitenpeaks im Bereich von 940 eV bis 945 eV sowie den breiten Hauptpeak bei 934 eV. Dies deutet auf einen hohen CuO-Anteil in diesen Proben hin.

Zusammenfassend deuten die XPS-Daten darauf hin, dass die Oxidstruktur der polierten Kupferplatte in den obersten Nanometern überwiegend durch Cu beziehungsweise Cu_2O bestimmt wird. Die Pulverproben zeigen hingegen ausgeprägtere CuO-Signaturen, was auf einen höheren Oxidationsgrad der Pulveroberflächen und eine CuO-reiche äußere Oxidschicht hindeutet.

Während XRD primär Cu_2O als dominierende Volumenphase zeigt, weist die XPS-Analyse auf einen erhöhten CuO-Anteil in den obersten Schichten (Tiefe ≤ 10 nm) hin. Dieses Schichtmodell steht im Einklang mit der Literatur, in der für die Oxidation von Kupfer ein zweistufiger Mechanismus beschrieben wird: Zunächst bildet sich eine innere Cu_2O-Schicht an der Metall-Oxid-Grenzfläche, gefolgt vom Wachstum einer äußeren CuO-Schicht bei fortschreitender Oxidation oder erhöhtem Sauerstoffpartialdruck [93].

Die Oxidation der Pulver beeinflusst über Veränderungen der Oberflächenrauigkeit die Schütt- und Fließeigenschaften. Zur quantitativen Untersuchung dieser Änderungen wurden AFM-Messungen an jeweils mindestens 18 Pulverkörnern pro Probentyp durchgeführt. Abb. 6.3 zeigt repräsentative Höhenverteilungen der untersuchten Oberflächen.

Als Referenz kommt das ebenfalls mit XPS untersuchte Kupferblech zum Einsatz, da es eine weitgehend glatte Oberfläche mit nur geringen topographischen Variationen in Form vereinzelter Vertiefungen aufweist. Im Gegensatz dazu zeigen die Pulverkörner deutlich ausgeprägtere Höhenunterschiede und eine komplexere Oberflächenmorphologie. Ein charakteristisches Merkmal der unbehandelten Pulver ist das Auftreten von zwei unterschiedlichen Rauhigkeitsbereichen. Ein Anteil der Oberfläche liegt nahe der mittleren Höhenlage, während ein zweiter Bereich deutlich erhöhte Strukturen mit größeren lokalen Höhenunterschieden aufweist. Dies deutet auf eine heterogene Oberflächenstruktur hin, die möglicherweise durch ein partielle Oxidbildung verursacht sein kann.

Die Oberfläche der bei 200 °C oxidierten Pulver zeigt eine homogenere Höhenverteilung, sodass keine klare Unterteilung in zwei Bereiche mehr erkennbar ist. Die Höhenwerte liegen überwiegend im Bereich der mittleren Oberflächenlage, weisen jedoch lokal größere Variationen auf als beim unbehandelten Pulver. Die Variation tritt in Form fein verteilter, lokal begrenzter Erhebungen mit überwiegend runder bis ovaler Morphologie auf. Weiterhin treten vereinzelt stärker ausgeprägte Erhebungen und Vertiefungen auf. Diese Veränderung gegenüber dem unbehandelten Zustand ist konsistent mit einer homogeneren Bedeckung der Partikeloberfläche, beispielsweise durch eine bei 200 °C gebildete Oxidschicht. Die lokal verbleibenden Abweichungen vom insgesamt gleichmäßigeren Höhenprofil können auf geometrische Unregelmäßigkeiten der Partikel, wie Abweichungen von der idealisierten Kugelform, zurückgeführt werden.

Der Vergleich mit dem bei 300 °C oxidierten Pulver zeigt eine erneut inhomogenere Höhenverteilung. Die zuvor beobachteten zahlreichen kleinen, kreisartigen Strukturen

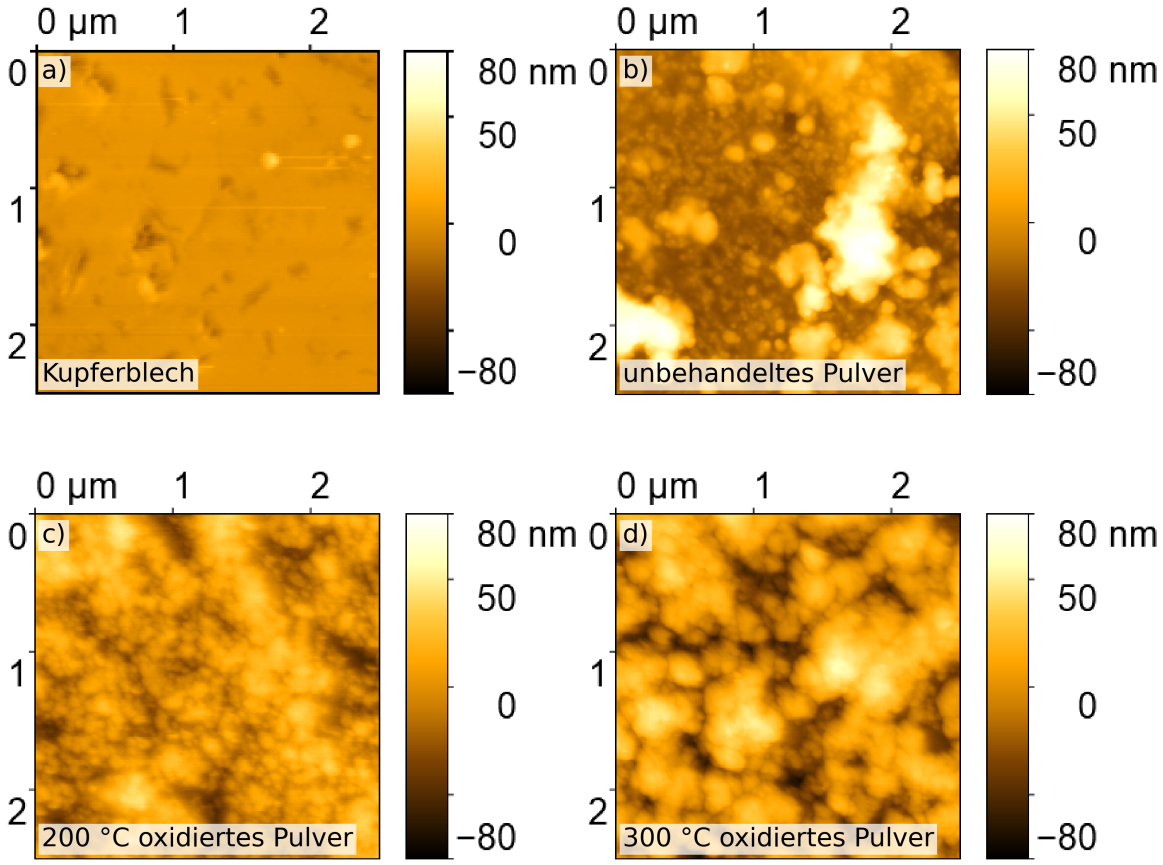

Abbildung 6.3.: Repräsentative AFM-Höhenprofile der untersuchten Proben: a) OPS-poliertes Kupferblech als Referenz, b) unbehandeltes Kupferpulver, c) bei 200 °C oxidiertes Pulver und d) bei 300 °C oxidiertes Pulver. Dargestellt ist die Oberflächentopographie in Form der Höhenverteilung, wobei die Farbskala die relative Höhe von −80 nm bis 80 nm abbildet. Weitere AFM-Bilder sind im Anhang A.1 dargestellt.

treten seltener auf, weisen jedoch eine deutlich größere Ausdehnung auf. Dabei entstehen Strukturen unterschiedlicher Größe, was zu ausgeprägten lokalen Höhenunterschieden mit markanten Erhebungen und Vertiefungen führt. Dies deutet darauf hin, dass mit steigender Temperatur ein Wachstum der zuvor kleineren Strukturen stattfindet. Anstelle einer homogenen Glättung der Oberfläche kommt es dabei zu einer Überlagerung bzw. Überlappung dieser Strukturen, wodurch größere, topographisch ausgeprägte Erhebungen entstehen, was zu einer Zunahme der Oberflächeninhomogenität führt.

Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Untersuchungen von Lee et al.[94], die für die Oxidation von Kupfer bei Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C ebenfalls eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie beobachteten. Während sich bei 200 °C zahlreiche feine Oxidpartikel mit Größen von etwa 50 nm bis 100 nm ausbilden, entstehen bei 300 °C deutlich größere Oxidkristalle mit typischen Abmessungen von etwa 200 nm. Die in den AFM-Aufnahmen beobachtete Entwicklung von vielen kleinen zu weniger, jedoch deutlich größeren Oberflächenstrukturen ist mit diesem temperaturabhängigen Kristallitwachstum konsistent.

Zur quantitativen Bewertung der mittels AFM beobachteten Oberflächenstrukturen

sind die resultierenden Rauhigkeitswerte in Abb. 6.4 als Boxplots dargestellt. Diese ermöglichen gegenüber Mittelwert-Standardabweichungs-Angaben eine robustere Beschreibung nicht-normalverteilter Datensätze, da sie Median, Quartile und potenzielle Ausreißer visualisieren [95]. Insbesondere bei Pulversystemen mit inhärenter Heterogenität und möglichen Mehrpopulationen erlauben sie eine differenziertere Bewertung der Partikelcharakteristika.

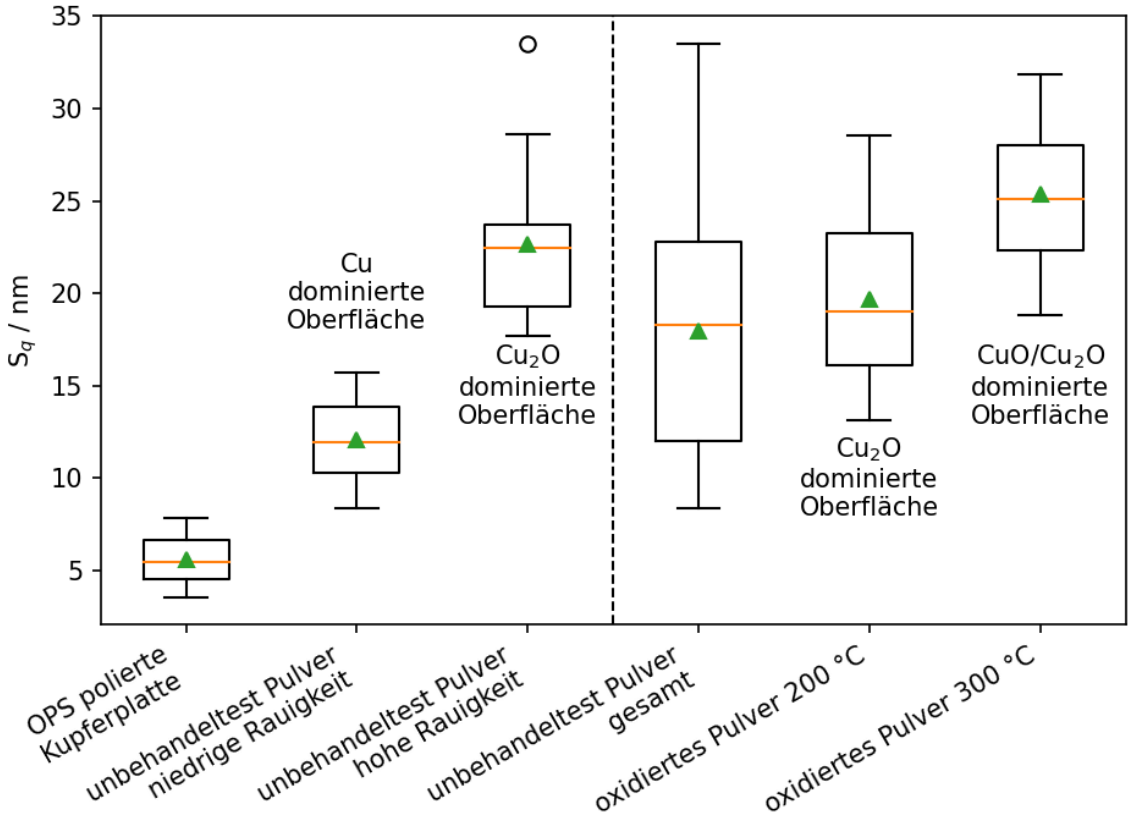

Abbildung 6.4.: Boxplot-Darstellung der mittels AFM bestimmten Rauhigkeitswerte S_q der untersuchten Kupferpulver (virgin powder, oxidiert bei 200 °C und 300 °C). Pro Probentyp wurden mindestens 18 einzelne Partikel ausgewertet. Die Boxplots zeigen die Verteilung der Oberflächenrauhigkeit. Die Box entspricht dem Interquartilsabstand (IQR) zwischen dem 25. und 75. Perzentil, die orangene Linie innerhalb der Box markiert den Median, während das grüne Dreieck den Mittelwert markiert. Die Markierungen außerhalb der Box (Whisker) geben den Bereich der Daten innerhalb von 1,5 × IQR an, während darüber hinausgehende Werte als Kreise (Ausreißer) dargestellt werden.

Das unbehandelte Pulver weist mit einem Mittelwert von 17,99 nm und einer Standardabweichung von 6,46 nm eine vergleichsweise breite Verteilung der Rauhigkeitswerte auf. Diese große Streuung ist konsistent mit den AFM-Beobachtungen, in denen zwei unterschiedliche Rauhigkeitsbereiche identifiziert wurden. Eine getrennte Betrachtung dieser Bereiche zeigt Mittelwerte von 12,04 nm (geringe Rauheit) bzw. 22,67 nm (hohe Rauheit) bei jeweils deutlich geringerer Streuung, was die bimodale Verteilung der

Oberflächenstruktur bestätigt.

Nach der Oxidation bei 200 °C verschiebt sich der Mittelwert der Rauhigkeit auf 19,69 nm, während die Standardabweichung mit 4,37 nm deutlich geringer ausfällt als beim unbehandelten Pulver. Dies deutet auf eine homogenere Verteilung der Rauhigkeitswerte hin und steht im Einklang mit den AFM-Aufnahmen, in denen keine klare Trennung in zwei Rauhigkeitsbereiche mehr erkennbar ist.

Für das bei 300 °C oxidierte Pulver zeigt sich eine weitere Zunahme der Rauhigkeit mit einem Mittelwert von 25,39 nm und einem Median von 25,08 nm. Trotz dieser deutlichen Verschiebung zu höheren Rauhigkeitswerten bleibt die Standardabweichung mit 4,29 nm auf einem ähnlichen Niveau wie bei 200 °C. Der Interquartilsabstand ist mit 5,66 nm sogar leicht reduziert. Dies zeigt, dass die Zunahme der Rauhigkeit nicht mit einer erhöhten Streuung einhergeht, sondern vielmehr auf eine weitgehend gleichmäßige Ausbildung größerer Oberflächenstrukturen zurückzuführen ist.

Insgesamt belegen die quantitativen Daten damit einen Übergang von einer stark heterogenen, bimodalen Oberflächenstruktur im unbehandelten Zustand zu einer homogeneren Rauhigkeitsverteilung nach Oxidation bei 200 °C, gefolgt von einer weiteren, jedoch gleichmäßig erfolgenden Zunahme der Rauhigkeit bei 300 °C. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den AFM-Beobachtungen eines Wachstums und einer Überlagerung der Oberflächenstrukturen bei höheren Temperaturen.

Die mittels AFM beobachteten Veränderungen der Oberflächenmorphologie können sich unmittelbar auf das Verhalten der Pulverpartikel während der Pulveraufbringung im PBF-LB/M-Prozess auswirken. Insbesondere Veränderungen der Oberflächenrauheit und der lokalen Topographie beeinflussen die Kontaktbedingungen zwischen benachbarten Partikeln und damit deren Fließverhalten. Zur Charakterisierung der Fließeigenschaften wurden in [87] sowohl der Fließwinkel als auch der Lawinenwinkel bestimmt. Der Fließwinkel beschreibt das Verhalten des Pulvers während der Rotation einer Trommel und charakterisiert die Dynamik des Schüttguts bei unterschiedlichen Scherraten. Der Lawinenwinkel wird dagegen bei sehr geringer Rotationsgeschwindigkeit bestimmt und entspricht dem Winkel, bei dem die Pulverschüttung instabil wird und zu fließen beginnt. Beide Größen liefern somit komplementäre Informationen über die Fließfähigkeit des Pulvers. Das unbehandelte Pulver sowie das bei 200 °C oxidierte Pulver zeigen nahezu identische Fließ- und Lawinenwinkel. Erst nach der Oxidation bei 300 °C verschlechtert sich das Fließverhalten merklich. Der mittlere Lawinenwinkel steigt von etwa 14,3° beziehungsweise 14,6° auf 17,6° an, was auf eine erhöhte Partikel-Partikel-Wechselwirkung und eine verringerte Fließfähigkeit hindeutet. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den AFM-Ergebnissen. Während das unbehandelte Pulver und das bei 200 °C oxidierte Pulver überwiegend feine Oberflächenstrukturen aufweisen, zeigen die bei 300 °C oxidierten Partikel deutlich größere topographische Erhebungen und stärkere lokale Höhenunterschiede. Die Ausbildung dieser Strukturen erhöht die effektive Oberflächenrauheit der Partikel und kann zu einer stärkeren mechanischen Verzahnung benachbarter Partikel führen. Dadurch wird die Relativbewegung der Pulverpartikel erschwert, was sich in den erhöhten Fließ- und Lawinenwinkeln widerspiegelt.

Neben den Fließeigenschaften beeinflusst die durch die Oxidation veränderte Oberflächenmorphologie auch die optischen Eigenschaften des Pulvers. Die in [87] durchgeführten Reflektivitätsmessungen zeigen eine deutliche Abnahme der Reflektivität bei

einer Laserwellenlänge von 1070 nm mit steigender Oxidationstemperatur. Besonders im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 300 °C wird ein starker Rückgang der Reflektivität beobachtet. Dies stimmt mit den AFM-Ergebnissen überein, die für diesen Temperaturbereich eine deutliche Zunahme der Oberflächenrauheit sowie die Ausbildung größerer topographischer Strukturen zeigen. Die erhöhte Rauheit führt zu einer verstärkten Mehrfachreflexion der Strahlung an der Oberfläche und reduziert dadurch die effektive Reflektivität. Zusätzlich verändert die Bildung von Cu_2O- und insbesondere CuO-reichen Oxidschichten die optischen Eigenschaften der Partikeloberfläche. Die beobachtete Verringerung der Reflektivität kann daher auf das Zusammenwirken von zunehmender Oberflächenrauheit, wachsender Oxidschichtdicke und der Veränderung der Oxidphasenzusammensetzung zurückgeführt werden.

Tab. 6.2 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Oberflächenmorphologie, Fließverhalten und optischen Eigenschaften. Während die Oxidation bei 200 °C nur zu geringen Änderungen der Rauheit und der Fließfähigkeit führt, treten bei 300 °C sowohl deutlich erhöhte Rauheitswerte als auch höhere Lawinenwinkel und eine verringerte Reflektivität auf. Dies unterstützt die Annahme, dass die Ausbildung ausgeprägter Oxidstrukturen die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen verstärkt und gleichzeitig die Einkopplung der Laserstrahlung verbessert.

Tabelle 6.2.: Vergleich von Oberflächenrauheit, Fließverhalten und normierter Reflektivität der unterschiedlich oxidierten Kupferpulver [87].

	unbehandelt	oxidiert bei 200 °C für 1 h an Luft	oxidiert bei 300 °C für 1 h an Luft
S_q [nm]	18 ± 6	$19{,}7 \pm 4{,}3$	$25{,}3 \pm 4{,}1$
Lawinenwinkel [°]	$14{,}31 \pm 0{,}58$	$14{,}59 \pm 0{,}71$	$17{,}63 \pm 0{,}60$
normierte Reflektivität bei $\lambda = 1070$ nm [%]	100	≈ 90	≈ 55

Prozessierte Kupferproben

Die Analyse der Pulver hat gezeigt, dass die Oxidation sowohl die Oberflächenmorphologie als auch die Fließ- und Absorptionseigenschaften beeinflusst. Im nächsten Schritt wird untersucht, wie sich diese Veränderungen auf die während des PBF-LB/M-Prozesses entstehenden Bauteile auswirken. Hierzu wurden aus den unterschiedlich oxidierten Pulvern Probenwürfel gefertigt (durch R. Ortmann et al. an der Ruhr-Universität Bochum) und im Rahmen dieser Arbeit mittels Röntgendiffraktometrie untersucht.

Die gemessenen und aufbereiteten Diffraktogramme der prozessierten Proben sind in Abb. 6.5 dargestellt. Im Vergleich zu den Diffraktogrammen der Ausgangspulver (Abb. 6.1) treten zusätzliche Intensitätsbeiträge auf, die nicht den untersuchten Proben zugeordnet werden können. Insbesondere zeigen sich zusätzliche Maxima oberhalb von $2\theta = 8°$ sowie zusätzliche schwache Reflexe im Bereich von etwa 13°, 17° und 23°. Diese Signale sind auf die verwendete Probenumgebung zurückzuführen. Die Pulverproben wurden in Transmissionsgeometrie untersucht, während die Messung der prozessierten Proben aufgrund ihrer Probendicke in Reflexionsgeometrie erfolgte. In

diesem Aufbau wird eine Anton-Paar-Probenzelle mit Graphitkuppel verwendet, die sich im Strahlengang befindet und die diese zusätzlichen Braggreflexe verursacht. Die genannten Intensitätsmerkmale sind daher als apparative Artefakte zu interpretieren und werden im Folgenden bei der Auswertung der Phasenanteile nicht berücksichtigt.

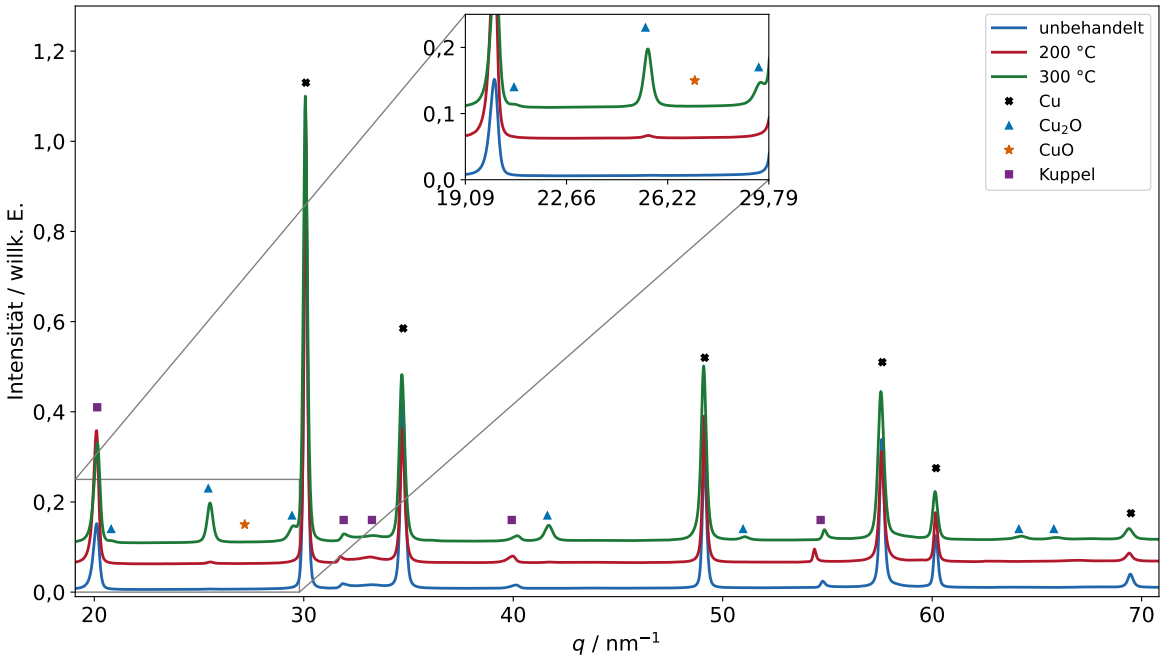

Abbildung 6.5.: Diffraktogramme von prozessierten Proben hergestellt mit unbehandeltem (dunkelblau) oder bei 200 °C (hellblau) bzw. 300 °C (orange) im Muffelofen oxidierten Kupferpulvern. Neben den Braggreflexen von Cu sind mit steigender Temperatur Bragg-Reflexe von Cu_2O mit steigender Intensität im Insetbereich erkennbar (siehe Inset). Während die Intensität der Cu_2O-Reflexe mit zunehmendem Oxidationszustand des Ausgangspulvers ansteigt, können keine Beugungsreflexe von CuO detektiert werden. Darüber hinaus sind zusätzliche Reflexe sichtbar, die von der Probenzelle stammen.

Die aus unbehandeltem Pulver prozessierte Probe zeigt dominante Bragg-Reflexe der kubisch-flächenzentrierten Cu-Phase. Im Inset von Abb. 6.5 ist zusätzlich ein schwacher $Cu_2O(111)$-Reflex erkennbar. Die mittels Rietveld-Analyse bestimmten Phasenanteile in Tab. 6.3 bestätigen, dass die Probe nahezu vollständig aus Cu besteht und lediglich etwa $0,2 \pm 0,1$ Vol.−% Cu_2O enthält.

Für die aus bei 200 °C voroxidiertem Pulver hergestellte Probe werden ebenfalls überwiegend Reflexe der Cu-Phase beobachtet. Der im Vergleich zur Probe aus unbehandeltem Pulver deutlich stärker ausgeprägte $Cu_2O(111)$-Reflex entspricht einem Cu_2O-Anteil von $1,2 \pm 0,2$ Vol.−%. Damit liegt der Oxidanteil bereits um etwa eine Größenordnung höher als bei der Referenzprobe.

Die aus bei 300 °C voroxidiertem Pulver hergestellte Probe zeigt weiterhin dominante Reflexe der Cu-Phase. Im Vergleich zu den übrigen Proben tritt jedoch eine deutliche Zunahme der Cu_2O-Reflexintensitäten auf. Zusätzlich zum (111)-Reflex sind die Cu_2O-Reflexe der Ebenen (020), (202) und (222) nachweisbar. Die Rietveld-Analyse ergibt für diese Probe einen Cu_2O-Anteil von $17,9 \pm 1,0$ Vol.−%. Damit weist sie den mit

Abstand höchsten Oxidanteil der untersuchten prozessierten Proben auf und setzt den bereits für die Ausgangspulver beobachtete Trend fort, wonach die Oxidation bei 300 °C zu den höchsten Cu_2O-Anteilen führt.

Im Gegensatz zu den Pulverproben konnten in keiner der prozessierten Proben CuO-Reflexe nachgewiesen werden. Die Phasenanalyse weist ausschließlich Cu und Cu_2O als kristalline Phasen aus. Dies deutet darauf hin, dass vorhandene CuO-Anteile während des PBF-LB/M-Prozesses reduziert oder in andere Phasen überführt werden, während Cu_2O als dominante oxidische Phase in der Mikrostruktur verbleibt.

Das Ausbleiben von CuO-Reflexen in den prozessierten Proben lässt sich durch die thermodynamischen Bedingungen während des PBF-LB/M-Prozesses erklären. Unter den vorliegenden Bedingungen liegt der Sauerstoffgehalt der Schmelze unterhalb des Bereichs, in dem CuO stabil ist. Stattdessen befindet sich das System im Zweiphasengebiet aus Cu und Cu_2O, sodass beim Abkühlen bevorzugt Cu_2O auskristallisiert [96]. Dieser Befund deckt sich mit den Untersuchungen von [87], wonach bei den vorliegenden Sauerstoffkonzentrationen ausschließlich Cu_2O als stabile oxidische Phase zu erwarten ist. Darüber hinaus können während des Schmelzprozesses vorhandene CuO-Anteile aufgrund der hohen Temperaturen und der reduzierenden Bedingungen im Schmelzbad in Cu_2O oder Cu überführt werden.

Tabelle 6.3.: Volumenanteile der Phasen Cu, Cu_2O und CuO in den prozessierten Proben, bestimmt mittels Rietveld-Analyse. Auf Grundlage der Phasenanalyse wurde der Gesamtsauerstoffgehalt in ppm unter Berücksichtigung der theoretischen Sauerstoffgehalte von Cu_2O und CuO bestimmt.

	unbehandelt	oxidiert bei 200 °C für 1 h an Luft	oxidiert bei 300 °C für 1 h an Luft
Cu [vol.%]*	99,8 ± 0,1	98,8 ± 0,2	82,1 ± 1,0
Cu_2O [vol.%]*	0,2 ± 0,1	1,2 ± 0,2	17,9 ± 1,0
CuO [vol.%]*	–	–	–
O bestimmt mittels XRD [ppm]*	145 ± 78	906 ± 157	14247 ± 794
O bestimmt mittels THE [ppm]	341 ± 17	1535 ± 49	20840 ± 323

* Ergebnisse dieser Arbeit

Zur quantitativen Einordnung der in den Diffraktogrammen identifizierten Phasen wurde eine Rietveld-Analyse durchgeführt. Auf Basis der ermittelten Phasenanteile wurde anschließend der theoretische Sauerstoffgehalt berechnet und mit unabhängigen, mittels THE bestimmten, Werten verglichen (Durchführung und Auswertung durch die Universität Wuppertal [87]). Die Ergebnisse sind in Tab. 6.3 zusammengefasst.

Für die aus unbehandeltem Pulver hergestellte Probe ergibt sich ein nahezu reiner Cu-Zustand mit einem Volumenanteil von 99,8 %, während der Anteil an Cu_2O mit 0,2 % vernachlässigbar gering ist. Daraus ergibt sich ein aus der XRD-basierten Phasenanalyse berechneter Sauerstoffgehalt von 145 ± 78 ppm, während die THE einen Sauerstoffgehalt von 341 ± 17 ppm ergibt.

Mit zunehmender Voroxidationstemperatur steigt der Anteil der Cu_2O-Phase deutlich an. Für die bei 200 °C oxidierte Probe beträgt dieser 1,2 Vol.−%, woraus sich ein

Sauerstoffgehalt von 906 ± 157 ppm ergibt. Der mittels THE bestimmte Wert von 1535 ± 49 ppm liegt darüber, zeigt jedoch die gleiche Tendenz einer erhöhten Sauerstoffaufnahme.

Für die bei 300 °C oxidierte Probe ergibt die Phasenanalyse einen Cu_2O-Anteil von 17,9 Vol.−%. Entsprechend steigt der aus den Phasenanteilen berechnete Sauerstoffgehalt auf 14 247 ± 794 ppm an. Auch die THE zeigt mit 20 840 ± 323 ppm einen deutlich erhöhten Sauerstoffgehalt.

Insgesamt zeigen sowohl die aus der XRD-basierten Phasenanalyse berechneten als auch die mittels THE bestimmten Sauerstoffgehalte eine konsistente Zunahme mit steigender Oxidationstemperatur. Damit wird die bereits aus den Diffraktogrammen abgeleitete Zunahme der oxidischen Phase bestätigt. Die Abweichungen zwischen beiden Methoden liegen jedoch deutlich außerhalb der jeweiligen Unsicherheiten, wobei die mittels THE bestimmten Sauerstoffgehalte systematisch höher ausfallen.

Ein möglicher Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Informationstiefen der verwendeten Methoden. Während die XRD-Messungen in Reflexionsgeometrie überwiegend oberflächennahe Bereiche der Proben erfassen, berücksichtigt die THE den gesamten Probenquerschnitt. Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Sauerstoffgehalten können daher auf inhomogene Sauerstoffverteilungen innerhalb der Proben zurückgeführt werden. Darüber hinaus ist nicht auszuschließen, dass ein Teil des Sauerstoffs nicht in kristallinen Phasen vorliegt und somit durch die Rietveld-Analyse nicht vollständig erfasst werden kann. Aber generell zeigt sich im Trend eine gute Übereinstimmung.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Oxidationszustand des Ausgangspulvers die Phasenzusammensetzung und den Sauerstoffgehalt der prozessierten Proben maßgeblich beeinflusst. Da die unterschiedlichen Oxidphasenanteile bereits die Absorption der Laserstrahlung und damit die Prozessierbarkeit beeinflussen, ist zu erwarten, dass sich daraus auch Unterschiede in den Eigenschaften der gefertigten Bauteile ergeben. Zur Beantwortung dieser Fragestellung werden im Folgenden die relative Dichte sowie die elektrische Leitfähigkeit der prozessierten Proben betrachtet (gemessen und Ausgewertet durch A. Röttger et al. von der Universität Wuppertal [87])

Wie in Tab. 6.4 dargestellt, steigt die relative Dichte der prozessierten Proben mit zunehmendem Oxidationsgrad des Ausgangspulvers deutlich an. Während für die aus unbehandeltem Pulver gefertigten Proben eine relative Dichte von 73,06 % erreicht wird, erhöht sich dieser Wert auf 76,8 % für die aus bei 200 °C voroxidiertem Pulver hergestellten Proben und erreicht für die aus bei 300 °C voroxidiertem Pulver gefertigten Proben 99,5 % [87]. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den zuvor diskutierten Reflektivitätsmessungen, die für die stärker oxidierten Pulver eine verbesserte Einkopplung der Laserstrahlung zeigen.

Parallel zur relativen Dichte steigt auch die elektrische Leitfähigkeit der Proben von etwa 30 %IACS über 40 %IACS auf bis zu 60 %IACS. Obwohl mit zunehmender Voroxidation zusätzliche Oxidphasen in die Mikrostruktur eingebracht werden, überwiegt offenbar der positive Einfluss der verbesserten Verdichtung. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Verringerung der Porosität einen stärkeren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit besitzt als die gleichzeitige Zunahme des Oxidanteils. Dennoch bleiben die erreichten Leitfähigkeiten deutlich unter den für reines Kupfer erwartbaren Werten. Dies kann auf die in den prozessierten Proben verbleibenden Oxidphasen zurückgeführt

werden, die sowohl als kugelförmige Ausscheidungen innerhalb der Schmelzspuren als auch entlang ehemaliger Schmelzbadgrenzen vorliegen. Insbesondere die kettenartige Anordnung der Oxide entlang dieser Grenzflächen reduziert den effektiv leitfähigen Querschnitt und wirkt als interne Barriere für den Elektronentransport [87].

Tabelle 6.4.: Zusammenfassung der relativen Dichte und der elektrischen Leitfähigkeit (58,49 MS m^{-1}=100 %IACS) für die prozessierten Proben in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Ausgangspulvers [87].

	unbehandelt	oxidiert bei 200 °C für 1 h an Luft	oxidiert bei 300 °C für 1 h an Luft
relative Dichte [%]	73,06	76,8	99,5
elektrische Leitfähigkeit [% IACS]	30	40	60

6.1.2. Zusammenhang zwischen Oxidationszustand und Prozessverhalten

Die Kombination der mittels XRD, XPS und AFM gewonnenen Ergebnisse liefert ein konsistentes Bild der temperaturabhängigen Oxidation der Kupferpulver. Während für das unbehandelte Pulver mittels XRD keine kristallinen Oxidphasen nachgewiesen werden konnten, zeigen die XPS-Messungen bereits oxidische Spezies in den obersten Nanometern der Partikeloberfläche. Mit steigender Oxidationstemperatur nimmt zunächst der Anteil der Cu_2O-Phase zu, während bei 300 °C zusätzlich CuO nachweisbar wird. Die Gegenüberstellung von XRD- und XPS-Ergebnissen deutet dabei auf eine geschichtete Oxidstruktur mit einer überwiegend Cu_2O-haltigen inneren Oxidschicht und einer CuO-reicheren äußeren Oxidschicht hin.

Parallel zur Änderung der Phasenzusammensetzung verändert sich auch die Oberflächenmorphologie der Pulverpartikel. Die AFM-Untersuchungen zeigen einen Anstieg der Oberflächenrauigkeit sowie die Ausbildung zunehmend ausgeprägter oxidischer Oberflächenstrukturen. Während die Oxidation bei 200 °C vor allem zu einer homogeneren Oberflächenbedeckung führt, bewirkt die Behandlung bei 300 °C ein deutliches Wachstum der Oberflächenstrukturen und damit eine signifikante Zunahme der Rauigkeit.

Diese Veränderungen spiegeln sich unmittelbar in den für den PBF-LB/M-Prozess relevanten Pulvereigenschaften wider. Die Fließfähigkeit bleibt nach der Oxidation bei 200 °C nahezu unverändert, verschlechtert sich jedoch bei 300 °C, was sich in erhöhten Lawinenwinkeln äußert. Gleichzeitig nimmt die Reflektivität bei der verwendeten Laserwellenlänge von 1070 nm mit zunehmendem Oxidationsgrad deutlich ab. Die Ergebnisse legen nahe, dass sowohl die zunehmende Oberflächenrauigkeit als auch die Ausbildung von Kupferoxidphasen zur verbesserten Absorption der Laserstrahlung beitragen.

Die Untersuchungen zeigen somit, dass der Oxidationszustand der Kupferpulver gezielt eingestellt werden kann und sowohl die Phasenzusammensetzung als auch die Oberflächenmorphologie und die daraus resultierenden funktionellen Eigenschaften beeinflusst. Der Oxidationszustand stellt damit einen zentralen Parameter für die Wech-

selwirkung zwischen Pulver und Laserstrahlung sowie für das Verhalten des Pulvers während des Beschichtungsprozesses dar.

Die Auswirkungen dieser Veränderungen zeigen sich auch in den mittels PBF-LB/M hergestellten Proben. Mit zunehmendem Oxidationsgrad des Ausgangspulvers steigt die relative Dichte der Bauteile deutlich an, was auf die verbesserte Energieeinkopplung infolge der reduzierten Reflektivität zurückgeführt werden kann. Gleichzeitig verbleibt ein Teil der während der Pulveroxidation gebildeten Oxidphasen in der Mikrostruktur der Bauteile. Trotz dieser Oxidanteile nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Voroxidation zu, da der positive Einfluss der verbesserten Verdichtung den negativen Einfluss der Oxide überwiegt. Die Ergebnisse verdeutlichen damit, dass die gezielte Oxidation von Kupferpulvern einen wirksamen Ansatz zur Verbesserung der Prozessierbarkeit im PBF-LB/M-Verfahren darstellt, gleichzeitig jedoch die Ausbildung oxidischer Phasen in den gefertigten Bauteilen berücksichtigt werden muss.

Die Auswirkungen dieser Veränderungen zeigen sich auch in den mittels PBF-LB/M hergestellten Proben. Mit zunehmendem Oxidationsgrad des Ausgangspulvers steigt die relative Dichte der Bauteile deutlich an, was auf die verbesserte Energieeinkopplung infolge der reduzierten Reflektivität zurückgeführt werden kann. Gleichzeitig verbleibt ein Teil der während der Pulveroxidation gebildeten Oxidphasen in der Mikrostruktur der Bauteile. Trotz dieser Oxidanteile nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Voroxidation zu, da der positive Einfluss der verbesserten Verdichtung den negativen Einfluss der Oxide überwiegt. Die Ergebnisse verdeutlichen damit, dass die gezielte Oxidation von Kupferpulvern einen wirksamen Ansatz zur Verbesserung der Prozessierbarkeit im PBF-LB/M-Verfahren darstellt. Gleichzeitig zeigen sie jedoch, dass der Oxidationszustand des Pulvers einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften der gefertigten Bauteile besitzt und daher im weiteren Verlauf des Pulverlebenszyklus berücksichtigt werden muss.

6.2. Sauerstoffaufnahme und Pulveralterung während der Wiederverwendung

Während im vorherigen Abschnitt gezielt eingestellte Oxidationszustände untersucht wurden, unterliegt das Pulver im realen PBF-LB/M-Prozess einer fortschreitenden Veränderung durch wiederholte Verwendung. Insbesondere thermische Belastungen während des Prozesses sowie die Prozessatmosphäre führen zu einer kontinuierlichen Sauerstoffaufnahme und damit zu einer schrittweisen Veränderung der Phasenzusammensetzung und Oberflächenstruktur.

Die hier dargestellten Untersuchungen bilden die Grundlage des eingereichten Manuskripts „Oxygen uptake, reuse stability, and recycling of copper powder in powder bed fusion“. Im Folgenden werden primär die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten XRD- und AFM-Analysen diskutiert. Weitere Ergebnisse, beispielsweise zur Prozessführung und Werkstoffcharakterisierung, werden ausschließlich zur Einordnung und Diskussion der eigenen Messdaten herangezogen.

Für die Untersuchungen zur Pulverwiederverwendung wurden zwei unterschiedliche gaszerstäubte Kupferpulver betrachtet. Im PBF-LB/M-Prozess wurde ein Cu-OFHC-Pulver (forAM Cu-OFHC GA, Höganäs AB, Schweden) mit einer Partikelgrößenver-

teilung von 15 µm bis 53 µm und einer Reinheit von 99,95 % eingesetzt. Für die PBF-EB/M-Untersuchungen kam ein Kupferpulver der Firma Safina (Tschechische Republik) mit einer Partikelgrößenverteilung von 45 µm bis 105 µm und ebenfalls 99,95 % Reinheit zum Einsatz. Vor der Verarbeitung wurden beide Pulver gesiebt, wobei für das PBF-LB/M-Pulver eine Maschenweite von 63 µm und für das PBF-EB/M-Pulver eine Maschenweite von 125 µm verwendet wurde.

Zur Untersuchung der Pulveralterung wurde das Kupferpulver über insgesamt zehn Bauzyklen wiederverwendet. Nach jedem Prozessschritt wurde das nicht verarbeitete Restpulver vollständig zurückgewonnen, aufbereitet und ohne Beimischung von frischem Material erneut eingesetzt. Dadurch lässt sich die zeitliche Entwicklung der Materialeigenschaften ohne Verdünnungseffekte verfolgen. Im Folgenden werden ausschließlich das unbehandelte Pulver sowie das Pulver nach zehn Wiederverwendungszyklen betrachtet. Ergänzende Untersuchungen zu Zwischenzuständen nach weniger Wiederverwendungszyklen sind Bestandteil des eingereichten Manuskripts von R. Ortmann et al., werden jedoch in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

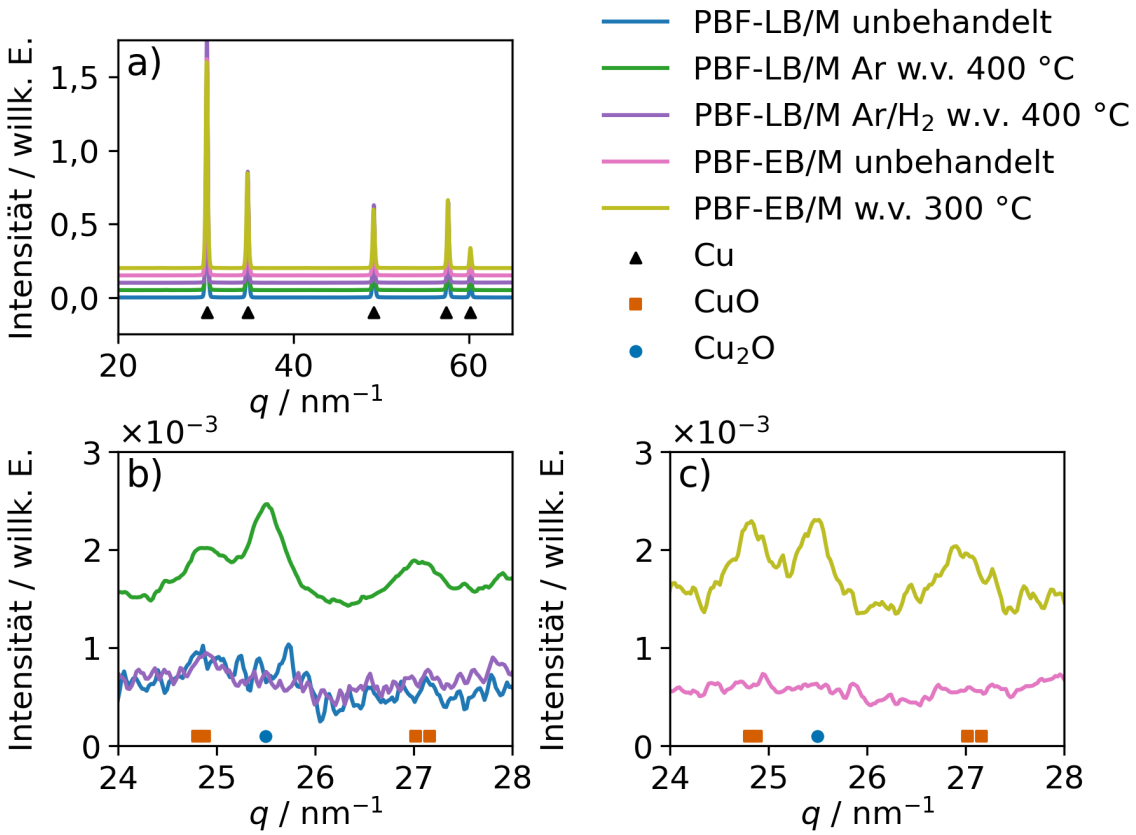

Abbildung 6.6.: Diffraktogramme der wiederverwendeten (w.v.) Pulver. a) bildet das gesamte Diffraktogramm ab während b) einen kleinen q-Bereich der LB/M-Proben vergleicht. c) Zeigt diesen q-Bereich für die EB/M-Proben.

Die Verarbeitung erfolgte im PBF-LB/M-Verfahren unter variierenden thermischen und atmosphärischen Randbedingungen. Neben Bauprozessen bei Raumtemperatur wurden Versuche mit einer auf 400 °C temperierten Bauplattform durchgeführt. Ziel

dieser Vorwärmung war es, die Temperaturgradienten während des Bauprozesses zu verringern und dadurch thermisch induzierte Eigenspannungen innerhalb der Proben zu reduzieren. Als Prozessgas diente entweder Argon oder eine wasserstoffhaltige Schutzgasatmosphäre mit 2 % H_2, wodurch sowohl inert wirkende als auch reduzierende Bedingungen abgebildet werden konnten. Der Sauerstoffgehalt innerhalb der Prozesskammer lag dabei im Bereich weniger ppm. Ergänzend wurden Proben aus dem PBF-EB/M-Verfahren betrachtet, die unter Hochvakuumbedingungen bei 300 °C aufgebaut wurden.

Um die Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Wiederverwendungszyklen sicherzustellen, wurden identische Baubedingungen hinsichtlich Geometrie und thermischer Belastung eingehalten. Nach jedem Zyklus erfolgte die Entnahme von Pulverproben aus dem Bauraum, sodass gezielt Partikel untersucht werden konnten, die dem Prozess mehrfach ausgesetzt waren.

Ziel der Untersuchung ist es, die Entwicklung der Phasenzusammensetzung sowie der Oberflächenmorphologie im Verlauf der Wiederverwendung zu erfassen und in den Kontext der zuvor analysierten, gezielt eingestellten Oxidationszustände einzuordnen.

Im Folgenden werden zunächst die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie gewonnenen Ergebnisse zur Phasenentwicklung dargestellt. Anschließend erfolgt eine Analyse der Oberflächenmorphologie auf Basis von AFM-Messungen, um die strukturellen Veränderungen der Pulverpartikel ergänzend zu charakterisieren.

6.2.1. Charakterisierung der wiederverwendeten Pulver

Die aus den 2D-Beugungsbildern azimutal integrierten Diffraktogramme sind in Abb. 6.6 dargestellt. In Abb. 6.6a) zeigen alle untersuchten Pulver zunächst die charakteristischen Bragg-Reflexe der kubisch-flächenzentrierten Cu-Phase. Zusätzliche Beiträge oxidischer Phasen sind in der Gesamtübersicht nicht eindeutig erkennbar.

Erst in der vergrößerten Darstellung im Bereich von 24 nm^{-1} bis 28 nm^{-1} treten bei ausgewählten Proben schwache zusätzliche Intensitätsbeiträge auf. Für die PBF-LB/M-verarbeiteten unbehandelten Cu-Pulver sowie für die unter reduzierender Atmosphäre (Ar/H_2) genutzten Pulver ist keine klare Abgrenzung dieser Beiträge vom Untergrund möglich. Dies deutet darauf hin, dass entweder keine kristallinen Oxidphasen vorliegen oder deren Anteil unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Im Gegensatz dazu zeigen die unter Argonatmosphäre bei einer Bauplattentemperatur von 400 °C behandelten Pulver deutliche zusätzliche Intensitätsmaxima im genannten q-Bereich. Diese lassen sich den charakteristischen Reflexen der Cu_2O- und CuO-Phase zuordnen und weisen somit auf eine mit Wiederverwendung fortschreitende Oxidation im Bauprozess hin.

Auch die im PBF-EB/M-Verfahren unter Vakuum und erhöhter Temperatur verarbeiteten Pulver zeigen vergleichbare Intensitätszunahmen in diesem Bereich. Dies deutet darauf hin, dass selbst unter stark reduzierten Sauerstoffpartialdrücken eine Oxidation nicht vollständig unterdrückt wird, was auf verbleibenden Restsauerstoff während des Prozesses zurückgeführt werden kann.

Zur weiteren Einordnung der beobachteten Oxidationsprozesse wurde ergänzend die zeitliche Entwicklung eines unbehandelten Pulvers bei Lagerung unter atmosphärischen Bedingungen betrachtet. Hierzu wurden Diffraktogramme desselben Pulvers zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgenommen (siehe Abb. 6.7), zwischen den Messungen liegt

ein Zeitraum von ≈ 6 Monaten. Im Vergleich zeigt sich, dass auch ohne wiederholte Prozessierung eine schwache, jedoch vom Untergrund klar abgrenzbare Intensitätszunahme im Bereich von 24 nm^{-1} bis 28 nm^{-1} auftritt. Diese zusätzlichen Beiträge sindden charakteristischen Reflexen von Cu_2O zuzuordnen und weisen auf eine beginnende Oxidation des Pulvers während der Lagerung hin.

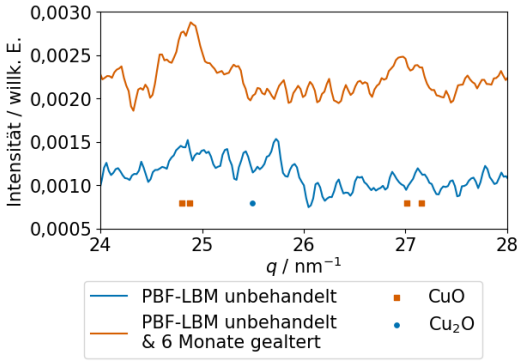

Abbildung 6.7.: Diffraktogramme des unbehandelten Pulvers. Aufgenommen vor und nach 6 Monaten Lagerung.

Im Gegensatz zu den unter Prozessbedingungen beobachteten Veränderungen bleibt der Oxidanteil jedoch deutlich geringer, was sich in der vergleichsweise niedrigen Intensität der Reflexe widerspiegelt. Die Ergebnisse zeigen somit, dass bereits unter Umgebungsbedingungen eine langsame Oxidation des Pulvers erfolgt, die jedoch gegenüber thermisch aktivierter Prozesse während der Wiederverwendung deutlich untergeordnet ist.

Da die oxidischen Beugungsreflexe der wiederverwendeten Pulver nur mit geringer Intensität auftreten, ist eine belastbare Quantifizierung mittels Rietveld-Analyse nicht möglich. Um dennoch eine Abschätzung des Oxidationsgrads zu erhalten, wurde die Intensität der schwachen oxidischen Beiträge im Bereich von 24 nm^{-1} bis 28 nm^{-1} mit einer Referenzmessung verglichen. Als Referenz diente ein Pulver mit bekanntem Cu_2O-Gehalt von 1,5 Gew.−%.

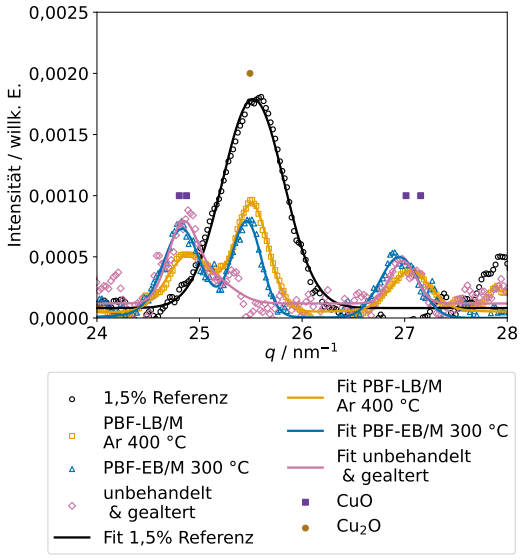

Abbildung 6.8.: Diffraktogramme des unbehandelten, sechs Monate gealterten Pulvers sowie der wiederverwendeten Pulver. Die Pseudo-Voigt-Anpassungen dienen der Bestimmung der Maximaflächen der CuO- und Cu_2O-Bragg-Reflexe. Aus dem Verhältnis der aufsummierten Oxidmaximaflächen zu einer Referenzprobe mit bekanntem Sauerstoffgehalt wird der Sauerstoffgehalt der Pulver abgeschätzt.

Zur weiteren Auswertung wurden die Diffraktogramme daher zunächst untergrundkorrigiert und flächennormiert. Anschließend erfolgte die Beschränkung auf den für die Phasenanalyse relevanten q-Bereich. Der Referenzbeitrag wurde darauffolgend mit einer einzelnen Pseudo-Voigt-Funktion beschrieben, während die schwachen oxidischen Intensitätsbeiträge der untersuchten Pulver durch eine Überlagerung von drei Pseudo-Voigt-Profilen modelliert wurden. Dabei wurden zwei dieser Beiträge den in diesem Bereich erwarteten CuO-Reflexen und ein Beitrag einem Cu_2O-Reflex zugeordnet. Aus den angepassten Profilen wurden die Peakflächen numerisch bestimmt. Zur Abschätzung des oxidischen Anteils wurde aus den einzelnen Flächen der Maxima eine gewichtete Gesamt-

fläche gebildet, (Flächenbestimmung in 6.8). Da in dem ausgewerteten Bereich zwei Beiträge von CuO und ein Beitrag von Cu_2O berücksichtigt werden, gingen die Flächen der Maxima entsprechend ihrer Zuordnung in die Summenbildung ein. Die so erhaltene gewichtete Gesamtfläche wurde anschließend auf die Fläche der Referenzmessung normiert. Unter der Annahme, dass die integrierte Intensität näherungsweise proportional zum Phasenanteil skaliert, konnte daraus der effektive Oxidationsgrad der jeweiligen Probe abgeschätzt werden.

Zur Abschätzung des Sauerstoffgehalts wurden die normierten Peakflächen der identifizierten Cu_2O- und CuO-Reflexe bestimmt und zu einem Gesamtoxidbeitrag aufsummiert. Dieser wurde anschließend auf eine Referenzprobe mit bekanntem Sauerstoffgehalt von 1667 ± 140 ppm bezogen. Der Sauerstoffgehalt der übrigen Proben wurde über das Verhältnis ihrer Gesamtoxidbeiträge zum Gesamtoxidbeitrag der Referenzprobe berechnet, wobei angenommen wurde, dass die Summe der Oxidpeakflächen proportional zum Sauerstoffgehalt der Probe ist. Die Unsicherheit wurde durch Fehlerfortpflanzung aus den Unsicherheiten der Peakflächenbestimmung abgeschätzt.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Methode auf einer Kalibrierung mittels einer Referenzprobe basiert und die Beiträge oxidischer Phasen im ausgewerteten q-Bereich lediglich näherungsweise erfasst werden. Insbesondere Reflexe außerhalb des betrachteten Bereichs bleiben unberücksichtigt. Die berechneten Sauerstoffgehalte sind daher als Abschätzung zu verstehen. Für einen quantitativen Vergleich der verschiedenen Pulverzustände ist die Methode jedoch geeignet und bestätigt den aus den Diffraktogrammen abgeleiteten Trend einer zunehmenden Oxidation unter oxidationsfördernden Prozessbedingungen. Auf Basis der beschriebenen Auswertung ergibt sich für das unter

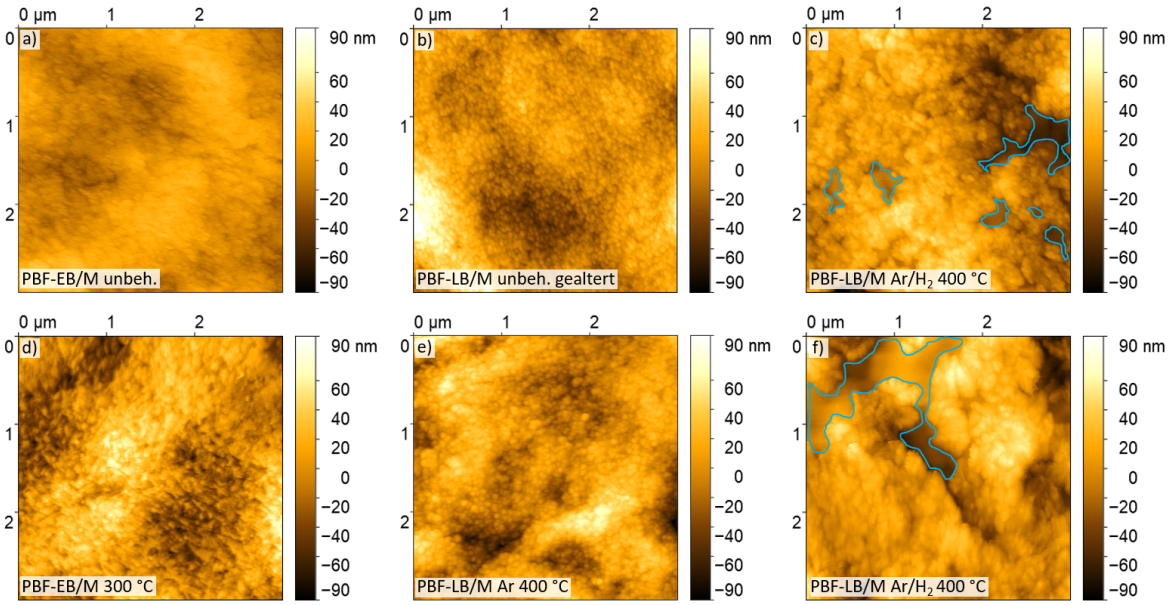

Abbildung 6.9.: Beispiel AFM-Bilder der mehrfach wiederverwendeten Kupferpulver. Bemerkenswert sind die blau markierten Bereiche niedriger Rauhigkeit in c) und f). Weitere AFM-Bilder sind im Anhang A.1 dargestellt.

Argon bei 400 °C wiederverwendete PBF-LB/M-Pulver ein Sauerstoffgehalt von 1590 ± 200 ppm. Für das im PBF-EB/M-Verfahren wiederverwendete Pulver wird mit $1916 \pm$

260 ppm ein vergleichbarer Sauerstoffgehalt abgeschätzt. Für das unbehandelte, sechs Monate gealterte Pulver ergibt sich ein Wert von 1020 ± 630 ppm. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tab. 6.5 dargestellt.

Tabelle 6.5.: Sauerstoffgehalte des unbehandelten und gealterten Pulvers sowie der wiederverwendeten Pulver, bei denen Oxidreflexe im Diffraktogramm nachgewiesen wurden. Die Abschätzung erfolgte über einen Vergleich der aufsummierten Cu_2O- und CuO-Peakflächen mit einer Referenzprobe bekannten Oxidgehalts unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Sauerstoffanteile der beiden Oxidphasen. Die mittels THE bestimmten Sauerstoffgehalte sind dem Manuskript von R. Ortmann et al. entnommen.

	1,5 % Referenz	PBF-LB/M unbeh. gealtert	PBF-LB/M Ar 400 °C	PBF-EB/M 300 °C
O bestimmt mittels XRD [ppm]*	1667 ± 140	1020 ± 630	1590 ± 200	1916 ± 260
O bestimmt mittels THE [ppm]	–	–	1091	1058

* Ergebnisse dieser Arbeit

Die mittels XRD abgeschätzten Sauerstoffgehalte liegen für die wiederverwendeten Pulver oberhalb der mittels THE bestimmten Werte. Dieser Unterschied ist aufgrund der gewählten Auswertemethode jedoch nicht überraschend. Im Gegensatz zur in Abschnitt 6.1 verwendeten Rietveld-Analyse basiert die vorliegende Abschätzung auf einer Referenzprobe sowie auf den integrierten Oxidpeakflächen und liefert daher lediglich eine Näherung des Sauerstoffgehalts. Die Übereinstimmung der Größenordnung sowie der gleiche Trend einer deutlichen Sauerstoffaufnahme bestätigen jedoch die Eignung des Verfahrens für die vergleichende Bewertung der Pulverzustände.

Während die Röntgendiffraktometrie Informationen über die Phasenzusammensetzung liefert, ermöglicht die Rasterkraftmikroskopie die Charakterisierung der Oberflächenmorphologie. Daher wurden die Pulverpartikel ergänzend mittels AFM untersucht.

Die AFM-Aufnahmen der untersuchten Pulver sind in Abb. 6.9 dargestellt. Die unbehandelte PBF-EB/M-Probe a) zeigt nur geringe topographische Variationen um die mittlere Höhenlage und weist somit eine vergleichsweise glatte Oberfläche auf. Im Gegensatz dazu zeigt die unbehandelte PBF-LB/M-Probe bereits deutlich ausgeprägtere Strukturen. Dies deutet darauf hin, dass bereits während der etwa sechsmonatigen Lagerung eine Alterung der Pulveroberfläche einsetzt, die mit einer initialen Oxidbildung einhergeht.

Für die wiederverwendeten Pulver ist in beiden Verfahren eine deutliche Zunahme der Oberflächenrauheit zu beobachten. Die wiederverwendeten PBF-EB/M-Proben zeigen im Vergleich zum unbehandelten Zustand eine ausgeprägtere Topographie mit erhöhten lokalen Höhenunterschieden. Dies belegt, dass die wiederholte Verwendung des Pulvers zu einer strukturellen Veränderung der Partikeloberfläche führt. Als mögliche Ursachen kommen sowohl thermisch induzierte Effekte, wie partielles Sintern während des Prozesses, als auch Wechselwirkungen mit Restgasen in der Prozessatmosphäre in Betracht.

Für das unter Argon bei 400 °C eingesetzte PBF-LB/M-Pulver e) zeigt sich eine weitere Veränderung der Oberflächenstruktur. Die charakteristischen kreis- bzw. ovalför-

migen Strukturen sind im Vergleich zum unbehandeltem Cu-Pulver größer ausgeprägt und weisen eine geringere Homogenität auf. Dies deutet auf ein Wachstum und eine Überlagerung bestehender Oberflächenstrukturen hin, was konsistent mit einer verstärkten thermischen und oxidativen Belastung während der Wiederverwendung ist.

Besonders auffällig sind die unter reduzierender Atmosphäre ($Ar/2\,\%H_2$) prozessierten Pulver (c und f). Neben den allgemein erhöhten Rauhigkeiten treten hier zusätzlich Bereiche mit deutlich geringeren lokalen Höhenvariationen auf, die sich durch homogene Farbverläufe in den AFM-Bildern äußern. Diese glatteren Bereiche treten systematisch bei den unter reduzierenden Bedingungen behandelten Proben auf und umfassen einen signifikanten Anteil der untersuchten Partikel. Die entsprechenden Regionen sind in Abb. 6.9 durch eine blaue Umrandung hervorgehoben.

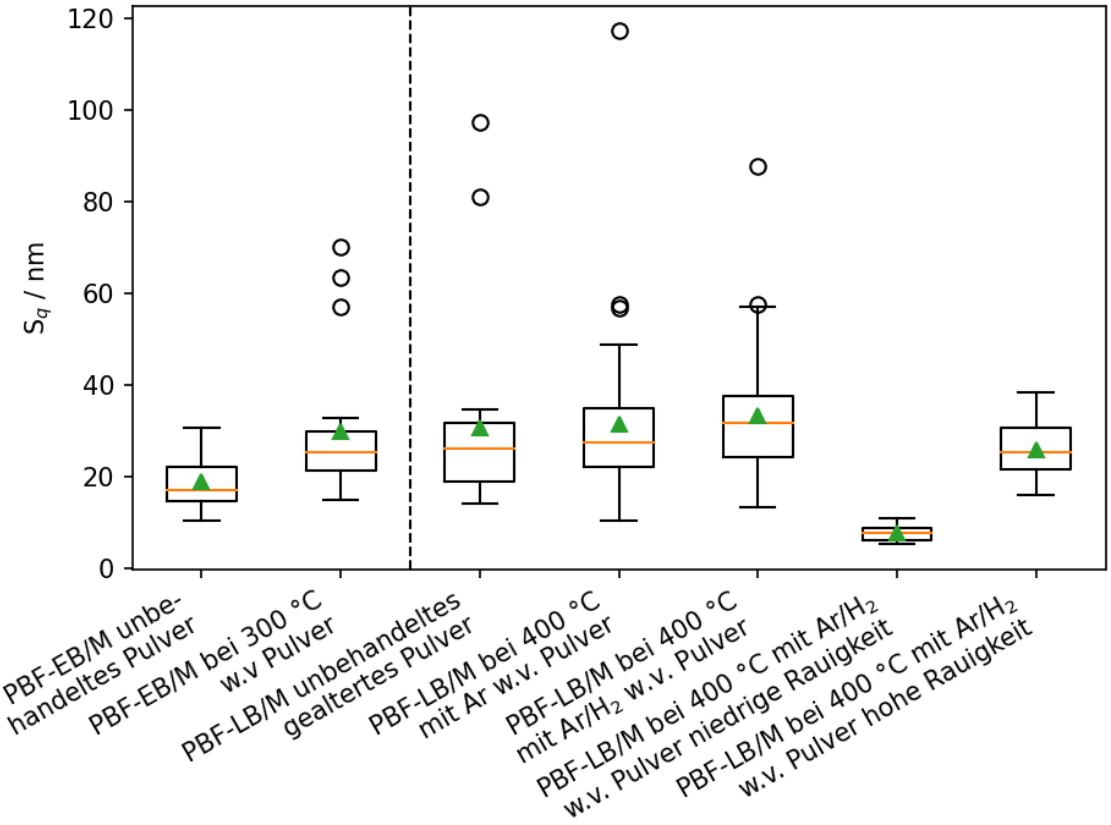

Abbildung 6.10.: Rauigkeitsmessung der wiederverwendeten (w.v.) Pulver als Boxplot. Gemessen wurden mindestens 20 einzelne Partikel pro Probentyp. Die Boxplots zeigen die Verteilung der Oberflächenrauhigkeit. Die Box entspricht dem Interquartilsabstand (IQR) zwischen dem 25. und 75. Perzentil, die orangene Linie innerhalb der Box markiert den Median, während das grüne Dreieck den Mittelwert markiert. Die Markierungen außerhalb der Box (Whisker) geben den Bereich der Daten innerhalb von 1,5 × IQR an, während darüber hinausgehende Werte als Kreise (Ausreißer) dargestellt werden.

Zur quantitativen Bewertung der beobachteten Veränderungen der Oberflächenmorphologie sind die resultierenden Rauhigkeitswerte in Abb. 6.10 als Boxplots dargestellt.

Das im Rahmen der Wiederverwendungsuntersuchung betrachtete unbehandelte PBF-LB/M-Pulver weist einen Mittelwert der Rauhigkeit von 30,7 nm bei einer Standardabweichung von 20,8 nm auf. Im Vergleich zu den zuvor untersuchten unbehandelten Pulvern, die mittlere Rauhigkeiten unterhalb von 20 nm zeigten, ist damit eine deutliche Verschiebung der Rauhigkeitsverteilung zu höheren Werten festzustellen. Diese ist darauf zurückzuführen, dass Bereiche mit niedriger Rauhigkeit, wie sie im Ausgangszustand vorhanden waren, im gealterten Pulver kaum noch auftreten. Die Rauhigkeitsverteilung wird somit durch das Fehlen dieser glatten Oberflächenanteile dominiert und nähert sich insgesamt einem Niveau an, das typisch für geschlossene Oxidschichten ist. Dies steht im Einklang mit den AFM-Aufnahmen, in denen überwiegend ausgeprägte Oberflächenstrukturen ohne klar abgegrenzte glatte Bereiche beobachtet werden.

Für das unter Argon bei 400 °C wiederverwendete Pulver ergibt sich ein Mittelwert von 31,6 nm bei einer Standardabweichung von 20,9 nm, der auf einem ähnlichen Niveau ist wie der des unbehandeltem Cu-Pulvers, welches jedoch bereits gealtert ist. Daraus lässt sich schließen, dass die Wiederverwendung unter inert wirkender Atmosphäre bereits zu einer vergleichbaren Erhöhung der Oberflächenrauheit führt. Der zusätzlich beobachtete Alterungseffekt wirkt somit nicht als primärer Mechanismus für die Rauhigkeitszunahme, sondern verstärkt lediglich einen bereits durch den Prozess etablierten Zustand. Die Wiederverwendung selbst ist demnach als dominanter Einflussfaktor für die Ausbildung der erhöhten Rauhigkeit zu betrachten, während nachträgliche Alterungsprozesse diesen Zustand weiter stabilisieren bzw. geringfügig modifizieren. Die weiterhin große Streuung der Werte ist dabei nicht auf die Koexistenz klar getrennter Rauhigkeitsbereiche zurückzuführen, sondern vielmehr auf lokale Unterschiede innerhalb einer insgesamt rauen, oxidisch geprägten Oberfläche. Dies ist konsistent mit den AFM-Beobachtungen, die keine ausgeprägten glatten Bereiche mehr zeigen, sondern eine überwiegend strukturierte Topographie.

Für das unter reduzierender Atmosphäre ($Ar/2\,\%H_2$) bei 400 °C wiederverwendete Pulver ergibt sich ein leicht erhöhter Mittelwert von 33,4 nm bei einer Standardabweichung von 15,2 nm. Gleichzeitig ist die Streuung im Vergleich zu den zuvor betrachteten Proben reduziert. Dies deutet auf eine insgesamt homogenere Verteilung der Rauhigkeitswerte hin, trotz der weiterhin hohen mittleren Rauhigkeit. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den AFM-Aufnahmen, in denen neben stark ausgeprägten Strukturen auch größere zusammenhängende Bereiche mit geringerer Rauhigkeit beobachtet wurden. Eine getrennte Betrachtung dieser Bereiche zeigt deutlich unterschiedliche Rauhigkeitsniveaus. Die glatteren Bereiche weisen einen Mittelwert von 8,0 nm bei einer Standardabweichung von 1,8 nm auf und zeigen eine sehr geringe Streuung, was auf eine vergleichsweise homogene Oberflächenstruktur hindeutet. Im Gegensatz dazu zeigen die raueren Bereiche einen Mittelwert von 25,9 nm bei einer Standardabweichung von 6,1 nm, bei deutlich größerer Streuung. Dies bestätigt die in den AFM-Bildern beobachtete Koexistenz von glatten und rauen Oberflächenbereichen innerhalb derselben Probe.

Die Analyse des unbehandelten PBF-EB/M-Pulvers ergibt eine mittlere Rauigkeit von 18,9 nm bei einer Standardabweichung von 5,7 nm. Damit liegt die Rauigkeit unterhalb derjenigen des gealterten unbehandelten PBF-LB/M-Pulvers und auf einem vergleichbaren Niveau wie die des unbehandelten Pulvers aus Abschnitt 6.1. Dieses Ergebnis unterstützt die Annahme, dass das unbehandelte PBF-LB/M-Pulver bereits

Alterungseffekten unterlag. Da sich die unbehandelten PBF-EB/M- und PBF-LB/M-Pulver im Wesentlichen nur hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung unterscheiden und der Einfluss der Partikelkrümmung bei der Auswertung berücksichtigt wurde, ist nicht davon auszugehen, dass die beobachteten Unterschiede primär auf die Partikelgröße zurückzuführen sind.

Die AFM-Analyse des zehnfach wiederverwendeten PBF-EB/M-Pulvers zeigt einen Anstieg der mittleren Rauigkeit auf 30,1 nm bei einer Standardabweichung von 15,3 nm. Damit erreicht das wiederverwendete Pulver ähnliche Rauigkeitswerte wie das gealterte unbehandelte PBF-LB/M-Pulver sowie das unter Argonatmosphäre bei 400 °C wiederverwendete PBF-LB/M-Pulver. Auffällig ist jedoch die geringere Streuung der Partikelrauigkeiten. Eine mögliche Ursache hierfür ist der deutlich geringere Restsauerstoffgehalt während des PBF-EB/M-Prozesses, der unter Vakuumbedingungen wesentlich niedriger ist als im PBF-LB/M-Prozess mit einer Argonatmosphäre und einem Restsauerstoffgehalt von etwa 75 ± 15 ppm. Darüber hinaus könnten auch die niedrigeren Prozesstemperaturen von etwa 300 °C im Vergleich zu 400 °C zu einer geringeren Ausbildung oxidischer Oberflächenstrukturen beitragen.

Tabelle 6.6.: Vergleich der mittels XRD, THE, AFM sowie Fließfähigkeits- und Reflektivitätsmessungen bestimmten Eigenschaften des unbehandelten und zehn mal wiederverwendeten (w.v.) PBF-LB/M Kupferpulvers.

	unbehandelte Pulver	10× w.v. Pulver	10× w.v. Pulver
Prozess-atmosphäre	–	Ar	Ar-2 vol.%H_2
Bauplatten-temperatur [°C]	–	400	400
O bestimmt mittels XRD [ppm]*	–	1590 ± 200	–
O bestimmt mittels THE [ppm]	138	1091	≈138
Rauigkeit S_q [nm]*	30,7 ± 20,8	31,6 ± 20,9	33,4 ± 15,2 bzw. (8,0 ± 1,8 u. 25,9 ± 6,1)
Lawinenwinkel [°]	≈22	≈33	≈39
normierte Reflektivität bei $\lambda = 1070$ nm [%]	100	86	107

* Ergebnisse dieser Arbeit

Die Tabellen 6.6 und 6.7 fassen die bisherigen Ergebnisse zusammen und stellen diese den Messungen von A. Röttger et al. und J. T. Sehrt et al. gegenüber. Die mittels THE bestimmten Sauerstoffgehalte erklären dabei, weshalb für die unbehandelten PBF-LB/M- und PBF-EB/M-Pulver keine Oxidphasen mittels XRD nachgewiesen werden konnten. Mit Sauerstoffgehalten von 138 ppm bzw. 153 ppm liegen diese Proben offenbar unterhalb der Nachweisgrenze der gewählten XRD-Auswertung. Für die oxidierten Proben zeigen sich Unterschiede zwischen den mittels XRD abgeschätzten und den mittels THE bestimmten Sauerstoffgehalten von etwa 500 ppm bis 900 ppm. Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt untersuchten Pulvern konnte hier keine

Rietveld-Analyse durchgeführt werden. Die Sauerstoffgehalte wurden daher aus den normierten Peakflächen ausgewählter Oxidreflexe relativ zu einer Referenzprobe abgeschätzt. Die verbleibenden Abweichungen sind somit hauptsächlich auf die vereinfachte Auswertungsmethode zurückzuführen. Die Ergebnisse erlauben dennoch eine konsistente quantitative Einordnung der Oxidation und reproduzieren die mittels THE beobachteten Trends zuverlässig.

Der Verlauf der Lawinenwinkel korreliert mit den beobachteten Rauhigkeitsänderungen. Für die PBF-LB/M-Pulver steigt der Lawinenwinkel von etwa 22° über 33° auf 39°, während für die PBF-EB/M-Pulver ein Anstieg von etwa 26° auf 35° beobachtet wird. Dieses Verhalten ist konsistent mit einer zunehmenden Oberflächenrauigkeit, da die mechanische Verzahnung benachbarter Partikel zunimmt und dadurch deren Relativbewegung erschwert wird.

Bei den normierten Reflektivitäten zeigt sich zunächst eine Abnahme auf 86 % für das unter Argon wiederverwendete Pulver. Für das unter Ar/H_2-Atmosphäre wiederverwendete Pulver steigt die normierte Reflektivität dagegen auf 107 % an und überschreitet damit sogar den Wert des unbehandelten Pulvers. Dieses Verhalten erscheint zunächst überraschend, steht jedoch im Einklang mit den AFM-Beobachtungen. Die dort identifizierten Bereiche geringer Rauigkeit deuten darauf hin, dass Reduktionsprozesse an der Partikeloberfläche zu einer teilweisen Glättung beziehungsweise zum Abbau oxidischer Oberflächenstrukturen führen. Zusammen mit dem geringen Sauerstoffgehalt bietet dies eine plausible Erklärung für die erhöhte Reflektivität dieser Probe.

Tabelle 6.7.: Vergleich der mittels XRD, THE sowie AFM und Fließfähigkeitsmessungen bestimmten Eigenschaften des unbehandelten und zehn mal wiederverwendeten (w.v.) PBF-EB/M Kupferpulvers.

	unbehandelte Pulver	10× w. v. Pulver
Prozess-atmosphäre	–	Vakuum $\approx 5 \cdot 10^{-6}$ mbar
Aufbau-temperatur [°C]	–	300
O bestimmt mittels XRD [ppm]*	–	1916 ± 260
O bestimmt mittels THE [ppm]	153	1058
Rauigkeit S_q [nm]*	18,9 ± 5,7	30,1 ± 15,3
Lawinenwinkel [°]	≈26	≈35

* Ergebnisse dieser Arbeit

6.2.2. Bewertung des Pulverzustands im Kontext der Prozessführung

Insgesamt zeigen die quantitativen Daten, dass die Wiederverwendung unter Argon zu einer weiteren Ausprägung der Oberflächenrauheit bei gleichzeitig hoher Inhomogenität führt. Im Gegensatz dazu bewirkt die Verwendung einer reduzierenden Atmosphäre

eine teilweise Rückbildung oxidischer Oberflächenstrukturen, was sich in der Ausbildung klar unterscheidbarer Rauhigkeitsbereiche sowie in einer erhöhten Reflektivität widerspiegelt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass neben thermischen Effekten insbesondere Oxidations- und Reduktionsreaktionen einen wesentlichen Einfluss auf die Entwicklung der Oberflächenmorphologie besitzen.

Die kombinierten Ergebnisse aus Röntgendiffraktometrie, Sauerstoffgehaltsbestimmung und AFM-Analysen zeigen, dass die Wiederverwendung von Kupferpulvern zu einer fortschreitenden und prozessabhängigen Veränderung der Oberflächen- und Phasenstruktur führt. Während unter oxidierenden Bedingungen eine kontinuierliche Sauerstoffaufnahme mit der Ausbildung oxidischer Phasen und einer zunehmenden Oberflächenrauheit verbunden ist, können diese Veränderungen unter reduzierenden Bedingungen weitgehend unterdrückt werden. Die beobachteten Unterschiede spiegeln sich sowohl in den Fließeigenschaften als auch in den optischen Eigenschaften der Pulver wider und verdeutlichen die enge Kopplung zwischen Oxidationszustand und Pulververhalten. So verbessert sich die Reflektivität, während die Fließeigenschaften schlecht bleiben.

Tabelle 6.8.: Zusammenfassung der relativen Dichte und der elektrischen Leitfähigkeit (58,00 MS m^{-1}=100 %IACS) für die prozessierten Proben in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Ausgangspulvers auf Basis des Manuskript von R. Ortmann et al..

	LB/M unbeh. Ar 400 °C	LB/M w.v. Ar 400 °C	LB/M w.v. Ar/2 %H_2 400 °C	EB/M unbeh.	EB/M w.v. 300 °C
relative Dichte [%]	97,9	98,1	96,1	99,9	99,9
elektrische Leitfähigkeit [% IACS]	89,7	83,5	78,5	102,0	101,4

Die Auswirkungen der unterschiedlichen Pulverzustände beschränken sich jedoch nicht auf die Pulvereigenschaften selbst, sondern zeigen sich auch in den Eigenschaften der daraus gefertigten Bauteile. Dabei ist zu berücksichtigen, dass für die in diesem Abschnitt betrachteten Wiederverwendungsuntersuchungen andere Ausgangspulver eingesetzt wurden als in Abschnitt 6.1. Die mittels THE bestimmten Sauerstoffgehalte der unbehandelten Pulver liegen bei lediglich 138 ppm bzw. 153 ppm. Entsprechend zeigen auch die gefertigten Proben geringere Sauerstoffgehalte als die in Abschnitt 6.1 untersuchten Bauteile. Darüber hinaus wurden für diese Untersuchungen angepasste Prozessparameter verwendet. Die im Vergleich zu Abschnitt 6.1 höheren relativen Dichten und elektrischen Leitfähigkeiten sind daher nicht ausschließlich auf den Pulverzustand zurückzuführen, sondern spiegeln auch die optimierten Prozessbedingungen wider. Ein direkter quantitativer Vergleich der beiden Probenserien ist deshalb nicht zulässig. Gleichzeitig werden für sämtliche prozessierten Proben relative Dichten von über 95 % erreicht. Auch die elektrische Leitfähigkeit fällt deutlich höher aus und liegt für die mittels PBF-LB/M hergestellten Proben im Bereich von 78,5 %IACS bis 89,7 %IACS, während die mittels PBF-EB/M gefertigten Proben Leitfähigkeiten von etwa 102 %IACS erreichen (siehe Tab. 6.8).

Die Ergebnisse zeigen, dass die durch die Wiederverwendung hervorgerufenen Veränderungen des Pulverzustands innerhalb des untersuchten Bereichs die Herstellung hochdichter und hochleitfähiger Bauteile grundsätzlich nicht verhindern. Innerhalb der untersuchten PBF-LB/M-Proben weisen jedoch die unter reduzierender Atmosphäre wiederverwendeten Pulver sowohl die geringste relative Dichte als auch die niedrigste elektrische Leitfähigkeit auf. Dies könnte mit der zuvor beobachteten höheren Reflektivität dieser Pulver zusammenhängen, die zu einer geringeren Energieeinkopplung während des Schmelzprozesses führt. Ein eindeutiger kausaler Zusammenhang lässt sich auf Grundlage der vorliegenden Daten jedoch nicht ableiten.

Die Untersuchungen zeigen, dass sich die Pulvereigenschaften während der Wiederverwendung kontinuierlich verändern. Insbesondere die Änderungen der Oberflächenrauheit, der Fließeigenschaften und der Reflektivität verdeutlichen, dass sich der Oxidations- und damit auch der Pulverzustand während der Wiederverwendung fortlaufend verändert. Auch wenn sich diese Veränderungen innerhalb der vorliegenden Untersuchungen nicht unmittelbar in einer deutlichen Verschlechterung der Bauteileigenschaften widerspiegeln, können sie die Prozessstabilität und Reproduzierbarkeit des PBF-LB/M-Prozesses beeinflussen. Für den industriellen Einsatz erscheint es daher sinnvoll, den Oxidationszustand des Pulvers gezielt einzustellen und über mehrere Bauzyklen möglichst konstant zu halten, um reproduzierbare Pulver- und Prozesseigenschaften sowie eine konstante Energieeinkopplung während des PBF-LB/M-Prozesses sicherzustellen.

6.3. Phasenverhalten unter Prozessbedingungen

Aufbauend auf den zuvor diskutierten Ergebnissen zur Pulverbeschaffenheit, den prozessierten Proben sowie dem Einfluss der Wiederverwendung liegt der Fokus im Folgenden auf der zeitaufgelösten Untersuchung der Phasenentwicklung unter definierten thermischen und atmosphärischen Bedingungen. Ziel ist es, die dynamischen Prozesse der Oxidation und Reduktion nicht nur im Endzustand, sondern während ihres Ablaufs zu erfassen und so prozessorientierte Reflektions und Oxidationswege zu ermitteln.

Die Oxidation von Kupfer wurde in der Literatur sowohl an Oberflächen und Dünnschichten als auch an Pulvern bereits umfassend untersucht. Übereinstimmend wird berichtet, dass zunächst Cu_2O entsteht und bei höheren Temperaturen beziehungsweise längeren Oxidationszeiten zusätzlich CuO gebildet wird [94, 97–99]. Für Kupferoberflächen zeigten Lee et al. die Ausbildung einer dünnen äußeren CuO-Schicht auf einer deutlich dickeren Cu_2O-Schicht sowie ein überwiegend diffusionskontrolliertes Oxidwachstum entlang von Korngrenzen [94]. Choudhary et al. beobachteten an dünnen Kupferschichten ebenfalls eine temperaturabhängige Phasenabfolge, bei der im Bereich von 250 °C bis 320 °C überwiegend Cu_2O gebildet wird, während oberhalb von etwa 330 °C die Bildung von CuO einsetzt [97]. Für Kupferpulver wurden vergleichbare Oxidationssequenzen beschrieben, sodass die sukzessive Bildung von Cu_2O und anschließend CuO heute als charakteristisches Oxidationsverhalten von Kupfer gilt [98, 99].

Auch die Reduktion von Kupferoxiden in wasserstoffhaltigen Atmosphären wurde bereits intensiv untersucht. *In situ*-Röntgenbeugungsstudien zeigen, dass der Reaktionsbeginn typischerweise durch eine temperatur- und wasserstoffabhängige Indukti-

onszeit gekennzeichnet ist. Anschließend erfolgt die Reduktion von CuO entweder über die Zwischenphase Cu_2O oder scheinbar direkt zu metallischem Kupfer [99]. Neuere Arbeiten konnten zeigen, dass diese Unterschiede maßgeblich von der Mikrostruktur der Proben, insbesondere Korngröße und Schichtdicke, sowie von den experimentellen Randbedingungen abhängen [99, 100]. Die vorliegenden *in situ*-Untersuchungen knüpfen an diese Arbeiten an und übertragen sie auf für die additive Fertigung relevante Kupferpulver sowie wiederholte Redoxzyklen unter definierten Prozessbedingungen.

Die Oxidation und Reduktion der Pulver erfolgte *in situ*, mit dem Ziel das Redoxverhalten von Kupfer gut vorherzusagen. Zusätzlich zur zyklischen Oxidation und Reduktion einer Pulverprobe wurden von Röttger et al. voroxidierte Kupferpulver unter vergleichbaren Bedingungen reduziert, um den Einfluss unterschiedlicher Voroxidationszustände aus realistischeren industriellen Bedingungen zu untersuchen. In Abb. 6.11 sind exemplarisch zeitaufgelöste Diffraktogramme einer Oxidation a) und einer Reduktion b) dargestellt. In Abb. 6.11a) sind zum Zeitpunkt $t = 0$ keine Bragg-Reflexe der Oxidphasen erkennbar. Mit fortschreitender Oxidationszeit treten zunächst Beugungsreflexe von Cu_2O auf, gefolgt von Reflexen der CuO-Phase. Die beobachtete zeitliche Abfolge stimmt mit den in der Literatur für Dünnschichten und Pulver beschriebenen Oxidationsmechanismen überein [94, 98, 99].

In Abb. 6.11b) sind dagegen zu Beginn der Messung deutliche Beugungsreflexe von CuO und Cu_2O vorhanden. Mit zunehmender Reduktionszeit verschwinden zunächst die Reflexe der CuO-Phase (z. B. [(002)/(11$\bar{1}$)] und [(111)/(200)]), während die Reflexe der Cu_2O-Phase ((101), (111) und (020)) noch über einen längeren Zeitraum nachweisbar bleiben. Dieses Verhalten entspricht ebenfalls früheren *in situ*-Untersuchungen an Pulvern und dünnen Oxidschichten, in denen zunächst die Reduktion von CuO zu Cu_2O und anschließend die Reduktion von Cu_2O zu metallischem Kupfer beobachtet wurde [99, 100].

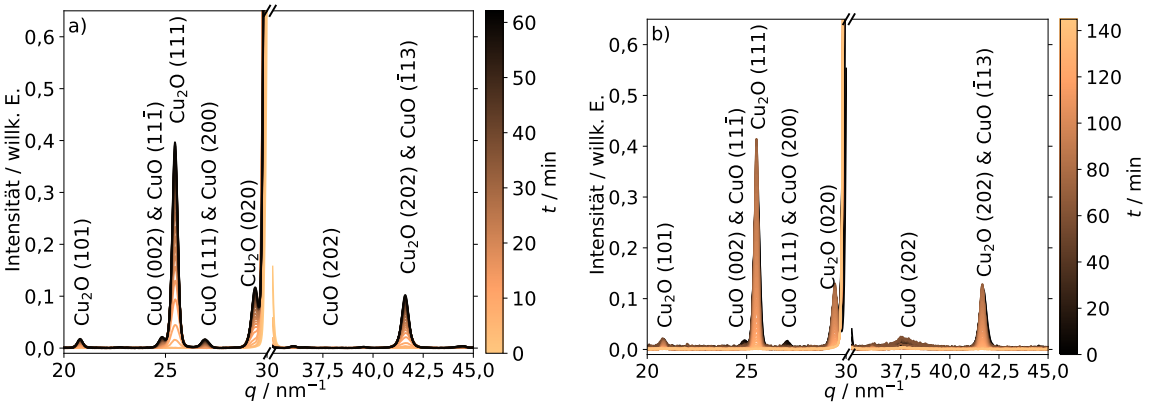

Abbildung 6.11.: Zeitaufgelöste Diffraktogramme während der a) Oxidation bzw. b) Reduktion eines Kupferpulvers. Für der Reduktion unter Ar/2 %H_2 wurde ein Gasfluss von 200 sccm eingestellt. Weitere Diffraktogramme sind im Anhang A.2 abgebildet.

Für eine übersichtliche Darstellung und quantitative Auswertung werden die Cu_2O-(111)- sowie die CuO-[(002)/(11$\bar{1}$)]- und [(111)/(200)]-Beugungsreflexe mittels Pseudo-Voigt-Funktionen angepasst und anschließend die jeweiligen Maximaflächen bestimmt. Auf dieser Basis kann die Phasenentwicklung als zeitabhängige Änderung dieser Flä-

chen beschrieben werden. Da die Oxidations- und Reduktionsprozesse unter isothermen Bedingungen ablaufen und die experimentellen Verläufe einen charakteristischen sigmoidalen Verlauf zeigen, eignet sich die JMAK-Gleichung zur phänomenologischen Beschreibung der Reaktionskinetik. Dabei wird nicht vorausgesetzt, dass sämtliche Annahmen des ursprünglichen JMAK-Modells, insbesondere räumlich homogene Keimbildung und ausschließlich wachstumskontrollierte Umwandlung, vollständig erfüllt sind. Vielmehr werden die erhaltenen Avrami-Parameter als effektive Kenngrößen interpretiert, die einen quantitativen Vergleich der verschiedenen Oxidations- und Reduktionsbedingungen ermöglichen. Dieses Vorgehen entspricht der heute üblichen Anwendung der JMAK-Gleichung auf komplexe Festkörperumwandlungen. Auch wenn die idealisierten Voraussetzungen des ursprünglichen Modells häufig nicht vollständig erfüllt sind, wird die JMAK-Analyse vielfach zur phänomenologischen Beschreibung isothermer Umwandlungsprozesse eingesetzt. Die Parameter n und K werden dabei als effektive kinetische Kenngrößen verstanden, welche einen Vergleich unterschiedlicher Reaktionsbedingungen ermöglichen, ohne unmittelbar einzelnen physikalischen Mechanismen zugeordnet werden zu müssen [101–104]. Die resultierenden Verläufe werden anschließend mit der JMAK-Gleichung gemäß Gl. (3.35) modelliert. Abhängig von der Form des experimentellen Verlaufs erfolgt dies entweder durch eine einzelne JMAK-Funktion oder durch die Überlagerung mehrerer JMAK-Funktionen, welche unterschiedliche Teilprozesse der Phasenumwandlung beschreiben. Die quantitative Auswertung fokussiert sich auf den Cu_2O-(111)-Reflex. Für die CuO-Phase sind die Intensitäten einzelner Reflexe vergleichsweise gering, sodass eine Summation mehrerer Peaks erforderlich ist. Zudem liegen teilweise Überlagerungen benachbarter Reflexe vor. Beide Effekte erfordern grundsätzlich eine Intensitätskorrektur unter Berücksichtigung des Debye-Waller-Faktors gemäß (3.21). Da für die Untersuchung der Phasenumwandlung jedoch ausschließlich die relative Änderung der Maximaflächen bei konstanter Temperatur von Interesse ist, bleibt der Debye-Waller-Faktor innerhalb der isothermen Messreihen konstant und beeinflusst die Auswertung nicht. Die CuO-Phase wird daher im Folgenden ohne entsprechende Intensitätskorrektur diskutiert.

Die Entwicklung der normierten Peakflächen von Cu_2O und CuO während der wiederholten Redoxzyklen ist in Abb. 6.12a dargestellt. Mit zunehmender Oxidationszeit nehmen die Peakflächen beider Oxidphasen zu, wobei die Bildung von Cu_2O derjenigen von CuO zeitlich vorausgeht. Dieses Verhalten entspricht der in der Literatur beschriebenen Oxidation von Kupfer:

$$4\mathrm{Cu} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\mathrm{Cu_2O},$$
$$2\mathrm{Cu_2O} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 4\mathrm{CuO}.$$

Für Kupfer wurde bereits bei Temperaturen um 300 °C eine dünne äußere CuO-Schicht auf einer deutlich dickeren Cu_2O-Schicht nachgewiesen [94]. Im Bereich von 330 °C bis 350 °C nimmt die Bildung von CuO deutlich zu [97], sodass das Auftreten beider Oxidphasen im hier untersuchten Pulver aufgrund des großen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses der Pulverpartikel sowie der kurzen Diffusionswege plausibel ist.

Für die Oxidation von Kupfer wird das Wachstum der Oxidschichten durch den Stofftransport innerhalb der bereits gebildeten Oxidschicht bestimmt. Im Temperaturbereich bis etwa 300 °C wurde für das Wachstum von Cu_2O eine überwiegende

Auswärtsdiffusion von Cu durch die Oxidschicht beschrieben [94, 105]. Grundsätzlich kann gleichzeitig ein nach innen gerichteter Sauerstofftransport auftreten. Die mit der Cu-Auswärtsdiffusion gekoppelte Bewegung von Kationenleerstellen zur Metall/Oxid-Grenzfläche kann dabei zur Ausbildung von Kirkendall-Poren führen [106]. Für die Weiteroxidation von Cu_2O zu CuO zeigen Hochtemperaturuntersuchungen ebenfalls ein Wachstum durch Auswärtsdiffusion von Cu-Kationen, wobei CuO sowohl an der Cu_2O/CuO- als auch an der CuO/Gas-Grenzfläche gebildet wird [107]. Im hier relevanten Bereich von 275 °C bis 350 °C nimmt die Oxidationsrate mit steigender Temperatur deutlich zu, und oberhalb von etwa 330 °C bis 350 °C wird die Weiteroxidation zu CuO verstärkt [97, 100].

Unabhängig vom betrachteten Oxidationszyklus zeigen die Peakflächen zunächst einen raschen Anstieg, der anschließend in einen deutlich flacheren Verlauf übergeht. Diese charakteristische S-Form lässt sich mit einem Avrami-Modell besser beschreiben als mit einem rein diffusionskontrollierten parabolischen Wachstumsgesetz. Die Kurvenform deutet auf eine Überlagerung mehrerer Teilprozesse hin und wird daher im Folgenden mithilfe einer JMAK-Analyse ausgewertet.

Für die Beschreibung der Cu_2O-Bildung werden vereinfachend zwei kinetische Teilprozesse mit jeweils eigenem Einsatzzeitpunkt (t_0) angenommen. Die Bildung von CuO wird durch einen dritten Teilprozess beschrieben, dessen Einsatz näherungsweise mit dem Beginn des zweiten Cu_2O-Teilprozesses zusammenfällt. Abb. 6.12b)-d) zeigt die entsprechenden Avrami-Darstellungen. Zur besseren Übersicht wurden die Messpunkte ohne Verschiebung der Zeitachse dargestellt, die Regressionen selbst berücksichtigen jedoch die jeweiligen Werte von (t_0). Die daraus bestimmten Avrami-Parameter sind in Abb. 6.14 zusammengefasst.

Der relative Umwandlungsfortschritt X wurde aus den Peakflächen $F(t)$ bestimmt. Für eine mit der Zeit zunehmende Peakfläche gilt

$$X(t) = \frac{F(t) - F_0}{F_{\text{end}} - F_0}, \tag{6.1}$$

wobei F_0 die minimale und F_{end} die maximale innerhalb des betrachteten Zeitintervalls erreichte Peakfläche beschreibt. Im Falle der Oxidation entsprechen diese dem minimalen beziehungsweise maximalen Oxidationszustand der betrachteten Phase. Für einen abnehmenden Verlauf wurde entsprechend

$$X(t) = \frac{F_0 - F(t)}{F_0 - F_{\text{end}}} \tag{6.2}$$

verwendet, sodass auch für die Reduktion der Umwandlungsfortschritt von $X = 0$ bis $X = 1$ verläuft.

Zyklische Oxidation

Zyklisch heißt, dass nach erfolgter Oxidation die Probe vollständig reduziert wird, bevor sie eine erneute Oxidation durchläuft. In den zugehörigen Messreihen zeigt sich zu Beginn der Oxidation ein starker Anstieg der Maximaflächen, der nach etwa 12 min bis 13 min deutlich abflacht beziehungsweise in den späteren Oxidationszyklen in ein Plateau übergeht. Dieser Übergang wird als Beginn eines diffusionsdominierten Wachstumsregimes interpretiert, weshalb für diesen Teilprozess ein Startzeitpunkt

von $t_0 = 12{,}5\,\mathrm{min}$ gewählt wird. Für die oberflächendominierte Oxidation wird hingegen $t_0 = 0\,\mathrm{min}$ angesetzt, da der Oxidationsprozess bereits mit Beginn des Aufheizens einsetzt. Da die Probe mit einer Heizrate von $50\,^{\circ}\mathrm{C\,min^{-1}}$ aufgeheizt wird, stehen unter isothermen Bedingungen jedoch lediglich drei Messpunkte zur Verfügung. Die während der Aufheizphase aufgenommenen Messpunkte werden aufgrund der zeitlich veränderlichen Temperatur nicht in die JMAK-Auswertung einbezogen, während spätere Messpunkte gemäß der gewählten Definition bereits dem diffusionsdominierten Oxidationsbereich zugeordnet werden.

Der Vergleich mehrerer Oxidationszyklen bei 350 °C mit den Oxidationszyklen bei 300 °C aus den Abb. 6.12 und 6.13 zeigt, dass für beide Temperaturen ein vergleichbares Phasenwachstum vorliegt. Die Cu_2O-Phase weist zunächst ein starkes Wachstum auf und geht nach etwa 12 min bis 13 min in eine Sättigung über. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass die Maximafläche des Cu_2O-(111)-Reflexes mit zunehmender Zykluszahl leicht abnimmt. Dieses Verhalten ist vermutlich auf das Zusammenwirken mehrerer Effekte zurückzuführen. Die stärkste Abnahme tritt zwischen dem ersten und zweiten Oxidationszyklus auf und lässt sich plausibel durch das Sintern der Pulverpartikel erklären. Dadurch verringert sich das Oberflächen/Volumen-Verhältnis, wodurch im folgenden Oxidationszyklus weniger reaktive Oberfläche für die Oxidbildung zur Verfügung steht.

Die über die weiteren Zyklen beobachtete geringfügige Abnahme der Maximafläche der Oxidation nach erfolgter Reduktion könnte zusätzlich mit einer fortschreitenden Veränderung der Oxidschichtmorphologie zusammenhängen. Unutulmazsoy et al. zeigten bei der Reduktion von Cu_2O-Schichten, dass die unterschiedlichen Molvolumina von Cu und Cu_2O während der Phasenumwandlung mechanische Spannungen erzeugen, die schließlich zur Bildung von Hohlräumen beziehungsweise Poren innerhalb der Oxidschicht führen [100]. Diese sogenannten Kirkendall-Poren wurden auch für oxidierende Cu-Nanopartikel beobachtet [108]. Es erscheint daher plausibel, dass sich auch im vorliegenden Pulver während der wiederholten Oxidations- und Reduktionszyklen Poren innerhalb der Oxidschicht ausbilden. Solche Defekte können die effektive Festkörper-Diffusionsfläche verringern und dadurch insbesondere den späteren diffusionskontrollierten Wachstumsanteil abschwächen, während die anfängliche Nukleations- und Wachstumsphase weitgehend unverändert verläuft.

Die Maximafläche der CuO-Phase zeigt dagegen innerhalb der Messunsicherheit kein zyklusabhängiges Wachstum. Lediglich die niedrigere Oxidationstemperatur führt zu einer geringeren maximalen CuO-Ausbildung. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Literaturergebnissen zur thermischen Oxidation von Kupfer [109], wonach der zugrunde liegende Oxidationsmechanismus nicht kontinuierlich mit der Temperatur variiert, sondern durch diskrete Temperaturbereiche mit jeweils dominierenden Wachstumsmechanismen charakterisiert ist. Insbesondere im Bereich um 300 °C wird das Oxidationsverhalten durch die Bildung einer Cu_2O-dominierten Oxidschicht sowie einer passivierenden CuO-Deckschicht bestimmt, welche das weitere Wachstum durch die Cu und O Diffusionsprozesse limitiert. Innerhalb eines solchen Regimes ist daher zu erwarten, dass moderate Temperaturänderungen wie zwischen 300 °C und 350 °C keinen grundlegenden Wechsel des dominierenden Oxidationsmechanismus bewirken und sich folglich keine signifikanten Unterschiede im zeitlichen Verlauf des Phasenwachstums ergeben [109]. Allerdings wird in der Literatur berichtet, dass die Bildung von CuO auf

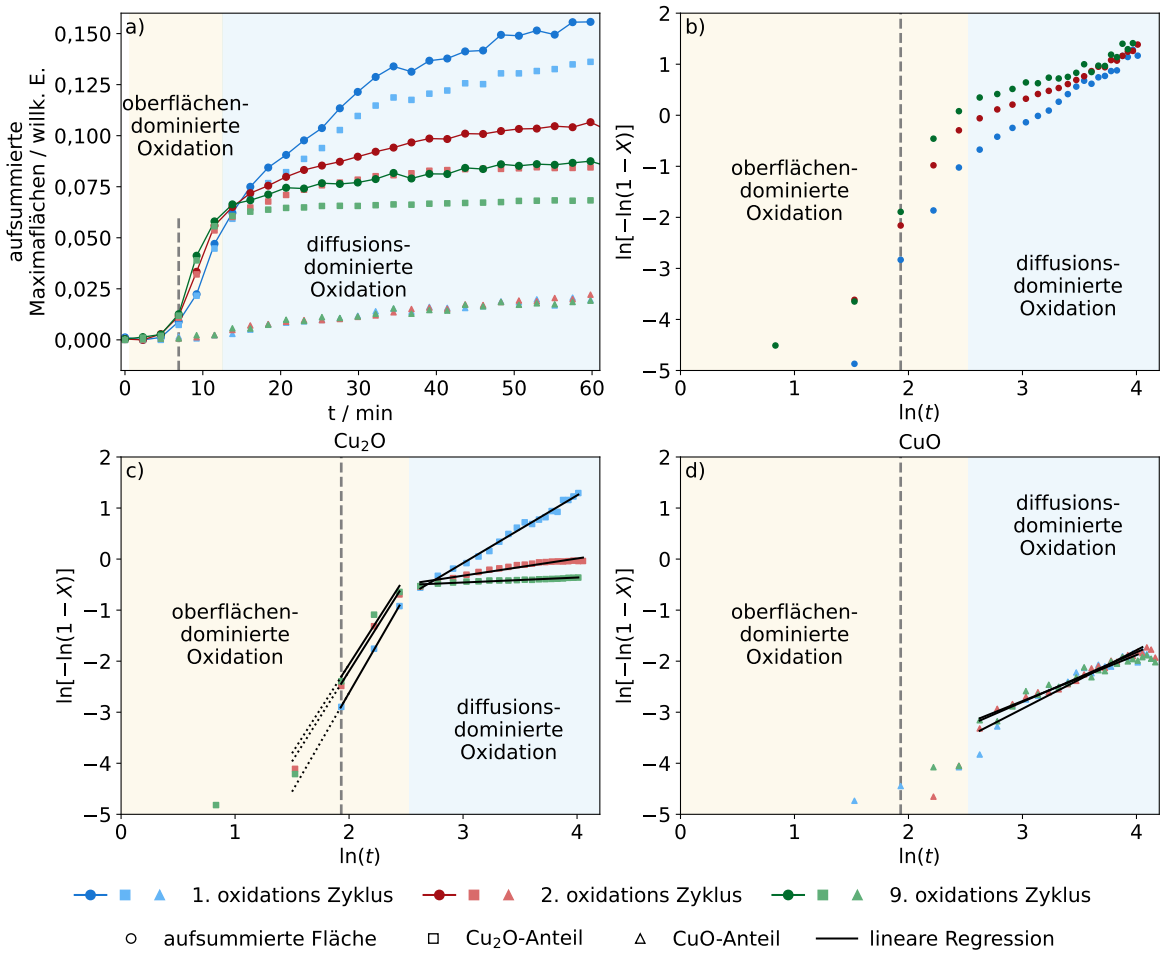

Abbildung 6.12.: Zeitliche Entwicklung der Oxidbildung während wiederholter Oxidations-Reduktionszyklen bei 350 °C sowie Darstellung der Daten nach Avrami. a) Aufsummierte, Peakflächen der Cu_2O- und CuO-Reflexe in Abhängigkeit von der Oxidationszeit t für den ersten, zweiten und neunten Oxidationszyklus. Die Kreise kennzeichnen die Summe der Oxidpeaks, während Quadrate und Dreiecke die Beiträge von Cu_2O beziehungsweise CuO darstellen. b) Avrami-Darstellung der aufsummierten Oxidpeakflächen. c) Avrami-Darstellung des Cu_2O-Anteils. Die linearen Regressionen wurden für zwei voneinander getrennte kinetische Teilbereiche durchgeführt, die jeweils mit einem eigenen Einsatzzeitpunkt t_0 beschrieben werden. d) Avrami-Darstellung des CuO-Anteils. Der Beginn der CuO-Bildung fällt näherungsweise mit dem Einsatz des zweiten Cu_2O-Teilprozesses zusammen. Die durchgezogenen schwarzen Linien zeigen die linearen Regressionen der jeweils ausgewählten Datenbereiche. Zur besseren Übersicht wurden die Messpunkte ohne grafische Verschiebung der Zeitachse um die jeweiligen Werte von t_0 dargestellt. Die Farben kennzeichnen den ersten Oxidationszyklus (blau), den zweiten Oxidationszyklus (rot) und den neunten Oxidationszyklus (grün).

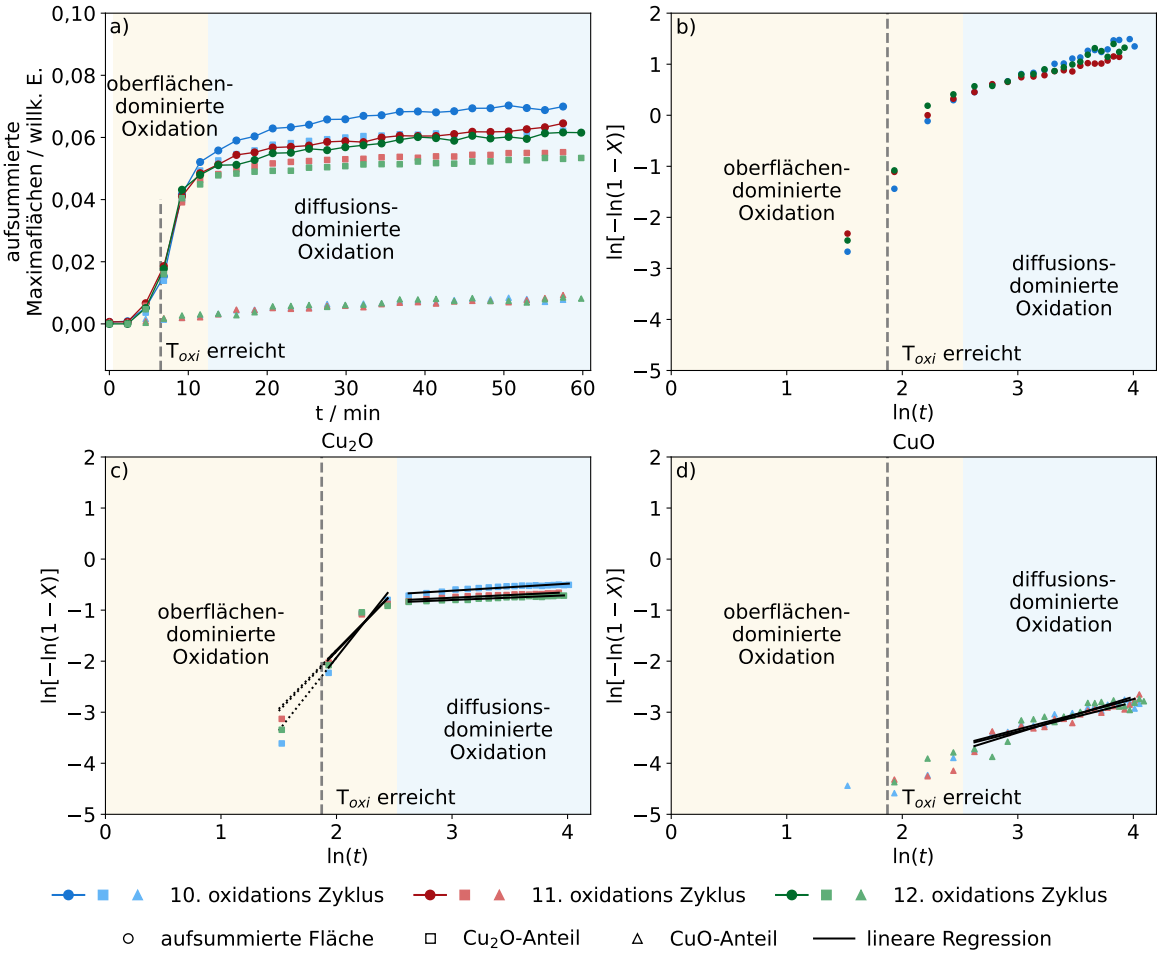

Abbildung 6.13.: Zeitliche Entwicklung der Oxidbildung während wiederholter Oxidations-Reduktionszyklen bei 300 °C sowie Darstellung der Daten nach Avrami. a) Aufsummierte, Peakflächen der Cu_2O- und CuO-Reflexe in Abhängigkeit von der Oxidationszeit t für den ersten, zweiten und neunten Oxidationszyklus. Die Kreise kennzeichnen die Summe der Oxidpeaks, während Quadrate und Dreiecke die Beiträge von Cu_2O beziehungsweise CuO darstellen. b) Avrami-Darstellung der aufsummierten Oxidpeakflächen. c) Avrami-Darstellung des Cu_2O-Anteils. Die linearen Regressionen wurden für zwei voneinander getrennte kinetische Teilbereiche durchgeführt, die jeweils mit einem eigenen Einsatzzeitpunkt t_0 beschrieben werden. d) Avrami-Darstellung des CuO-Anteils. Der Beginn der CuO-Bildung fällt näherungsweise mit dem Einsatz des zweiten Cu_2O-Teilprozesses zusammen. Die durchgezogenen schwarzen Linien zeigen die linearen Regressionen der jeweils ausgewählten Datenbereiche. Zur besseren Übersicht wurden die Messpunkte ohne grafische Verschiebung der Zeitachse um die jeweiligen Werte von t_0 dargestellt. Die Farben kennzeichnen den zehnten Oxidationszyklus (blau), den elften Oxidationszyklus (rot) und den zwölften Oxidationszyklus (grün).

Kupferoberflächen je nach Randbedingungen bereits im Bereich von etwa 275 °C bis 330 °C einsetzt [94, 97]. Die höhere Oxidationstemperatur von 350 °C begünstigt daher zwar die Ausbildung der CuO-Phase, ohne dass sich der zugrunde liegende Oxidationsmechanismus wesentlich verändert. Dies erklärt die im Vergleich zu 300 °C beobachtete stärkere CuO-Bildung bei ansonsten weitgehend vergleichbarer Oxidationskinetik. Die Ergebnisse sprechen daher dafür, dass die beobachtete Oxidationskinetik innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs sowohl durch strukturelle und morphologische Veränderungen des Probenmaterials, insbesondere infolge von Sinterprozessen, als auch durch die Temperaturänderung von 350 °C auf 300 °C beeinflusst wird.

Die in den Abb. 6.12c), d) und 6.13c), d) dargestellten Avrami-Darstellungen samt ihrer linearen Regressionen führen zu den in Abb. 6.14 zusammengefassten Avrami-Parametern. Aufgrund von (6.1) ist für einen Vergleich der Parameter ein einheitliches F_{end} für alle Oxidationszyklen erforderlich. Da im ersten Zyklus die stärkste Oxidation beobachtet wurde, wurde dessen Endwert als Referenz gewählt. Die nachfolgenden Zyklen werden daher jeweils auf den ersten Oxidationszyklus bezogen. Für den ersten, oberflächendominierten Cu_2O-Bildungsprozess ergibt sich im ersten Oxidationszyklus ein Avrami-Exponent von $n_{Cu_2O} = 3{,}65 \pm 0{,}04$ bei einem Wachstumsparameter von $K_{Cu_2O} = 7{,}08 \cdot 10^{-2}$. Mit zunehmender Zykluszahl bleibt der Wachstumsparameter innerhalb der Unsicherheit nahezu konstant, während der Avrami-Exponent leicht auf Werte um $n_{Cu_2O} \approx 3,0$ abnimmt. Gleichzeitig nehmen die Unsicherheiten von n_{Cu_2O} in den späteren Oxidationszyklen zu, da der dritte für die Regression erforderliche Messpunkt infolge der gewählten Auswertebereiche zunehmend in den diffusionsdominierten Bereich fällt. Insgesamt deutet dieses Verhalten darauf hin, dass der anfängliche, oberflächennahe Keimbildungs- und Wachstumsprozess durch die wiederholte thermische Belastung nur gering beeinflusst wird. Die hohen effektiven Avrami-Exponenten sprechen dafür, dass der anfängliche Oxidationsprozess zunächst nur schwach durch Stofftransport limitiert wird. Zu Beginn der Oxidation ist die Oxidschicht noch dünn, sodass Sauerstoff die Metalloberfläche leicht erreicht und die Bildung von Cu_2O überwiegend durch Keimbildung und Wachstum bestimmt wird [94]. Im Sinne der phänomenologischen Interpretation der JMAK-Gleichung spricht dies für Keimbildung mit dominatnet Wachstum der Cu_2O-Phase. Die leichte Abnahme von n in den späteren Zyklen weist lediglich auf eine geringfügige Änderung der effektiven Wachstumskinetik hin, was eine Folge der anderen Temperatur ist.

Für den zweiten, diffusionsdominierten Cu_2O-Teilprozess zeigt sich dagegen ein deutlich anderes Verhalten. Der Avrami-Exponent nimmt von $n_{\text{diff.}} = 0{,}70 \pm 0{,}04$ im ersten Oxidationszyklus kontinuierlich auf Werte um $n_{\text{diff.}} \approx 0,03$ in den späteren Zyklen ab. Die kontinuierliche Abnahme von $n_{diff.}$ spricht dafür, dass der zweite Cu_2O-Teilprozess im Verlauf der Redoxzyklen zunehmend von Transportprozessen limitiert wird was mit einer stark eingeschränkten Wachstumskinetik in Verbindung gebracht wird. Gleichzeitig sinkt der Wachstumsparameter $K_{\text{diff.}}$ über mehrere Größenordnungen von etwa $1{,}2 \cdot 10^{-1}$ auf Werte im Bereich von $1 \cdot 10^{-6}$. Parallel dazu nimmt auch der absolute Flächenzuwachs dieses Teilprozesses kontinuierlich ab. Dies deutet darauf hin, dass der diffusionskontrollierte Anteil der Cu_2O-Bildung mit zunehmender Zykluszahl zunehmend unterdrückt wird.

Eine mögliche Ursache ist die mikrostrukturelle Verdichtung des Pulvers infolge wiederholter thermischer Belastung. Durch Sinterung und Kristallitwachstum verringert

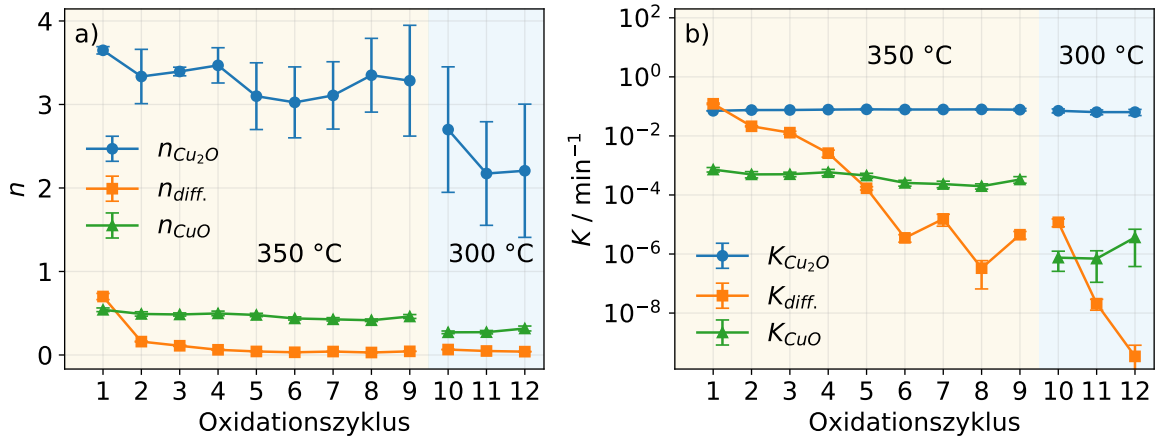

Abbildung 6.14.: Übersicht der Regressionsparameter für mehrere Oxidationszyklen. K_{Cu2O}, $K_{\mathrm{diff.}}$ und K_{CuO} bezeichnen die Wachstumsparameter der jeweiligen Teilprozesse, während n_{Cu2O}, $n_{\mathrm{diff.}}$ und n_{CuO} den zugehörigen Avrami-Exponenten entsprechen.

sich das Oberflächen/Volumen-Verhältnis der Pulverpartikel, wodurch weniger reaktive Oberfläche für die Oxidbildung zur Verfügung steht. Zusätzlich kann die wiederholte Oxidation und Reduktion die Morphologie der Oxidschicht verändern (Kirkendallporen). Es erscheint daher plausibel, dass sich auch im vorliegenden Pulver während der wiederholten Oxidations- und Reduktionszyklen Poren innerhalb der Oxidschicht ausbilden. Solche Defekte können die effektive Festkörper-Diffusionsfläche reduzieren und damit insbesondere den diffusionskontrollierten Wachstumsanteil zunehmend hemmen. Abb. 6.15 verdeutlicht diesen Zusammenhang anfangs fällt aufgrund des Sinterns F_{max} stark ab und nimmt danach aufgrund der Porenbildung weiter ab wenn auch weniger stark.

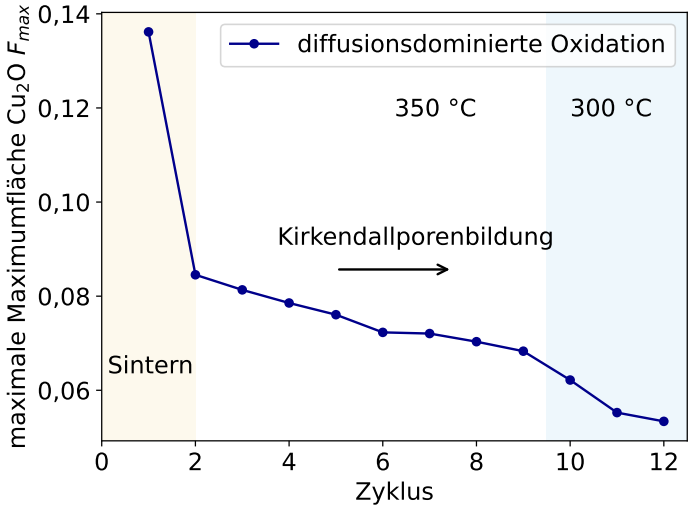

Abbildung 6.15.: Maximale Maximumfläche F_{max} von Cu_2O für den oberflächendominierten Oxidationsprozess sowie den diffusionsdominierten Oxidationsprozess.

Der starke Abfall des effektiven Avrami-Exponenten sowie des Wachstumsparameters deutet darauf hin, dass der Stofftransport mit zunehmender Oxidationsdauer be-

ziehungsweise Zykluszahl den Reaktionsverlauf zunehmend bestimmt. Für Kupfer wird beschrieben, dass das weitere Oxidwachstum durch den Transport von Sauerstoff zur Reaktionsfront sowie von Kupferionen beziehungsweise Kupferfehlstellen innerhalb der Oxidschicht erfolgt [94, 100]. Die zunehmende Begrenzung dieser Transportprozesse ist mit den hier beobachteten kleinen Avrami-Exponenten vereinbar.

Der gleiche Trend zeigt sich auch für die Oxidationsversuche bei 300 °C. Allerdings ist der diffusionsdominierte Cu_2O-Teilprozess dort bereits im ersten Oxidationszyklus deutlich schwächer ausgeprägt ($n_{\text{diff.}} \approx 0,07$) und nimmt mit zunehmender Zykluszahl weiter ab. Für die Bildung von CuO ergeben sich bei 350 °C Avrami-Exponenten zwischen $n_{\text{CuO}} = 0{,}54$ und $0,42$, während der Wachstumsparameter ebenfalls leicht mit zunehmender Zykluszahl abnimmt. Im Gegensatz zum zweiten Cu_2O-Teilprozess fallen die Änderungen jedoch deutlich geringer aus, was auf einen vergleichsweise stabilen Oxidationsmechanismus der äußeren CuO-Schicht hindeutet. Für die Oxidationsversuche bei 300 °C werden nochmals kleinere Avrami-Exponenten von etwa $n_{\text{CuO}} \approx 0,27$ bestimmt. Gleichzeitig liegt der Wachstumsparameter mehrere Größenordnungen unter den bei 350 °C bestimmten Werten. Dies bestätigt die zuvor aus den Maximaflächen abgeleitete Beobachtung, dass die Bildung der CuO-Phase bei 300 °C zwar bereits einsetzt, ihr Wachstum jedoch deutlich langsamer verläuft als bei 350 °C.

Zyklische Reduktion bei 350 °C

Die während dieser Zyklen gemessenen Reduktionsverläufe bei 350 °C sind in Abb. 6.16 zusammen mit den zugehörigen Avrami-Darstellungen gezeigt. Dabei wurden sowohl der Einfluss der vorangegangenen Oxidationstemperatur als auch der Reduktionstemperatur untersucht, welche zwischen 250 °C und 350 °C variiert wurde.

Unabhängig von den gewählten Prozessparametern zeigen alle Proben zu Beginn der Reduktion zunächst einen leichten Anstieg der integrierten Peakflächen. Grundsätzlich könnte dieser Effekt durch eine Reaktion mit verbleibendem Restsauerstoff in der Probenzelle verursacht werden. Ebenso ist eine änderung der Probenlage durch das Aufheizen möglich. Da die Peakflächen von Cu_2O und CuO nahezu gleichzeitig zunehmen, erscheint eine fortschreitende Oxidation jedoch als alleinige Ursache wenig plausibel. Aufgrund der sequenziellen Reaktionsfolge $Cu \longrightarrow Cu_2O \longrightarrow CuO$ wäre in diesem Fall vielmehr ein zeitlich versetzter Anstieg beider Oxidphasen zu erwarten. Wahrscheinlicher ist daher, dass sich die Probe aufgrund der steigenden Temperaturen ausdehnt. Ein geringer Beitrag durch Restsauerstoff kann anhand der vorliegenden Daten jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Nach diesem anfänglichen Intensitätsanstieg setzt die eigentliche Reduktion ein. Während die Gesamtfläche der Oxidreflexe kontinuierlich abnimmt, zeigt sich für die einzelnen Oxidphasen ein unterschiedliches Verhalten. Zunächst nimmt ausschließlich die CuO-Peakfläche ab, während die Cu_2O-Peakfläche gleichzeitig weiter zunimmt. Dieses Verhalten spricht für eine bevorzugte Reduktion der äußeren CuO-Schicht zu Cu_2O. Erst im weiteren Verlauf beginnt auch die Cu_2O-Peakfläche abzunehmen, sodass anschließend die Reduktion von Cu_2O zu metallischem Kupfer dominiert. Ein entsprechender zweistufiger Reduktionsmechanismus wurde von Unutulmazsoy et al. für oxidierte Kupferschichten beschrieben [100]:

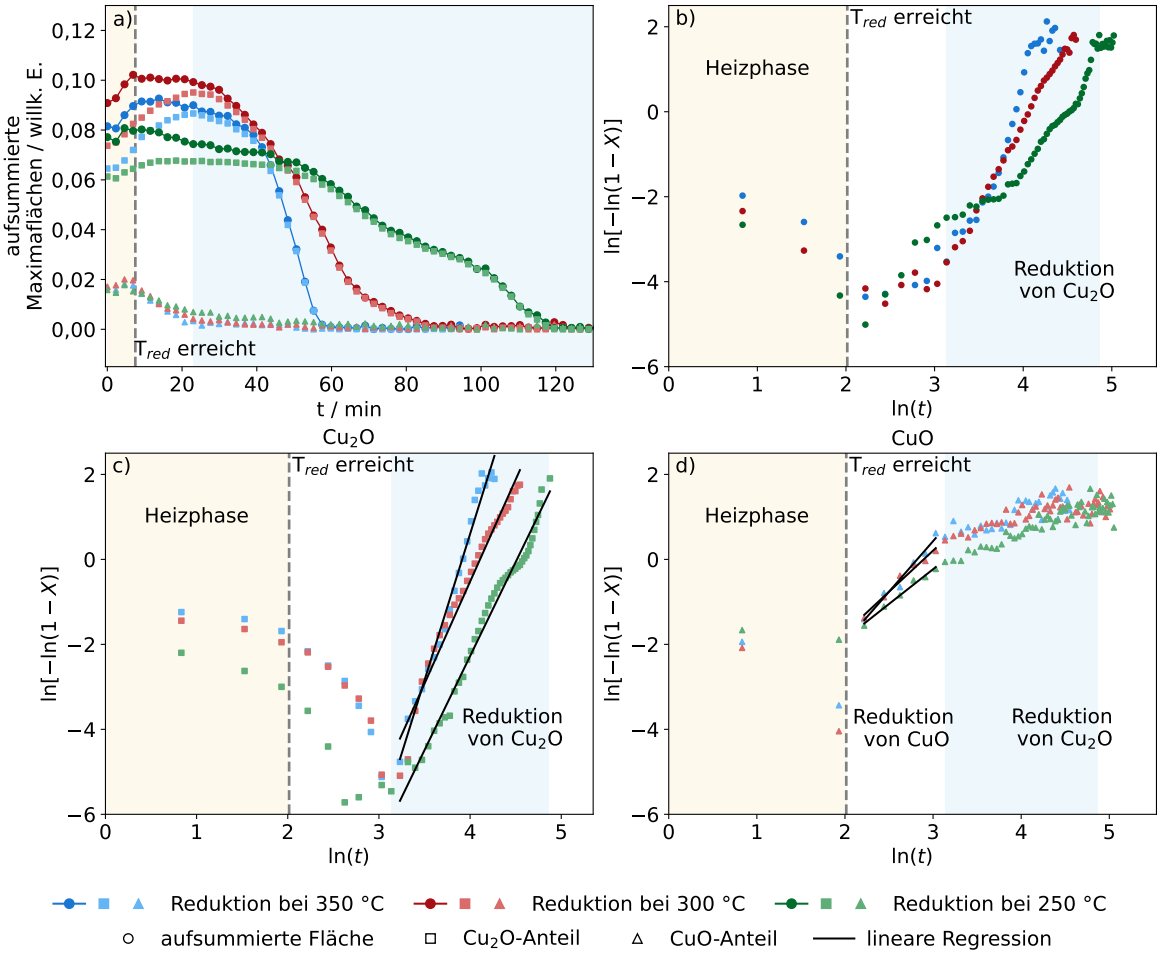

Abbildung 6.16.: Zeitliche Entwicklung der Reduktion von Cu-Oxiden während wiederholter Oxidations-Reduktionszyklen bei einer Oxidation von 350 °C sowie Darstellung der Daten nach Avrami. a) Aufsummierte, Peakflächen der Cu_2O- und CuO-Reflexe in Abhängigkeit von der Reduktionszeit t für die Reduktionstemperaturen 350 °C, 300 °C und 250 °C. Die Kreise kennzeichnen die Summe der Oxidpeaks, während Quadrate und Dreiecke die Beiträge von Cu_2O beziehungsweise CuO darstellen. b) Avrami-Darstellung der aufsummierten Oxidpeakflächen. c) Avrami-Darstellung des Cu_2O-Anteils. Für die linearen Regressionen wurden nur Werte nach einem Einsatzzeitpunkt t_0 berücksichtigt. d) Avrami-Darstellung des CuO-Anteils. Der Beginn der CuO-Reduktion fällt näherungsweise mit dem Aussetzen der Oxidation durch Restsauerstoff zusammen. Die durchgezogenen schwarzen Linien zeigen die linearen Regressionen der jeweils ausgewählten Datenbereiche. Zur besseren Übersicht wurden die Messpunkte ohne grafische Verschiebung der Zeitachse um die jeweiligen Werte von t_0 dargestellt. Die Farben kennzeichnen die Reduktionstemperaturen 350 °C (blau), 300 °C (rot) und 250 °C (grün).

$$2\,CuO + H_2 \longrightarrow Cu_2O + H_2O, \tag{6.3}$$

$$Cu_2O + H_2 \longrightarrow 2\,Cu + H_2O. \tag{6.4}$$

Obwohl die vorliegenden Untersuchungen an Pulverpartikeln durchgeführt wurden, erscheint dieser Reaktionsmechanismus aufgrund des beobachteten Verlaufs auch hier plausibel. Auf Grundlage dieser Beobachtungen wurden zwei kinetische Bereiche für die Avrami-Analyse definiert. Der erste Bereich beginnt nach Erreichen der Reduktionstemperatur bei $t_0 = 7{,}5\,\text{min}$ und endet mit dem Einsetzen der Abnahme der Cu_2O-Maximafläche bei $t_0 = 23\,\text{min}$. In diesem Zeitintervall dominiert die Reduktion von CuO, weshalb ausschließlich die entsprechenden Peakflächen zur Bestimmung der kinetischen Parameter herangezogen wurden. Der zweite Bereich umfasst den anschließenden Verlauf bis zur vollständigen Reduktion und wird durch die Reduktion von Cu_2O dominiert.

Die Wahl dieser beiden Bereiche wird durch den beobachteten Reaktionsverlauf gestützt. Während des ersten Abschnitts nimmt die Maximafläche von CuO kontinuierlich ab, gleichzeitig steigt die Maximafläche von Cu_2O an. Dies zeigt, dass CuO zunächst über die Zwischenstufe Cu_2O reduziert wird. Erst nachdem der überwiegende Teil der CuO-Phase umgesetzt ist, beginnt auch die Maximafläche von Cu_2O abzunehmen. Zu diesem Zeitpunkt wird kaum noch neues Cu_2O aus CuO gebildet, sodass die Reduktion von Cu_2O zu metallischem Kupfer den weiteren Reaktionsverlauf bestimmt.

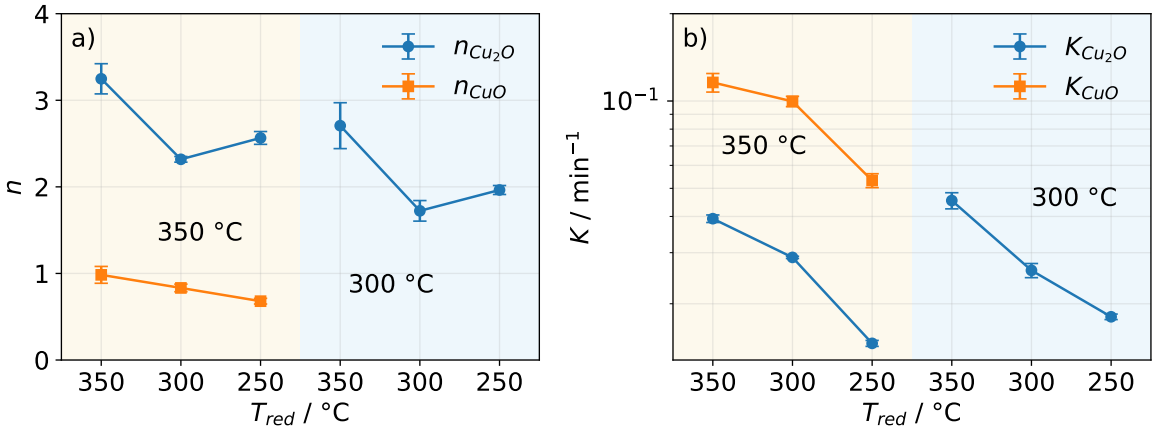

Abbildung 6.17.: Übersicht der Regressionsparameter für mehrere Reduktionszyklen. K_{Cu2O} und K_{CuO} bezeichnen die Wachstumsparameter der jeweiligen Teilprozesse, während n_{Cu2O} und n_{CuO} den zugehörigen Avrami-Exponenten entsprechen.

Für die Reduktion der Cu_2O-Phase ergeben sich die in Abb. 6.17 dargestellten Avrami-Parameter. Für die bei 350 °C oxidierten Pulver wird bei einer Reduktionstemperatur von 350 °C ein Avrami-Exponent von $n_{Cu_2O} = 3{,}25 \pm 0{,}17$ und ein Wachstumsparameter von $K_{Cu_2O} = 3{,}93 \cdot 10^{-2}$ bestimmt. Mit sinkender Reduktionstemperatur verringert sich der Avrami-Exponent auf $n_{Cu_2O} = 2{,}32 \pm 0{,}03$ bei 300 °C beziehungsweise $n_{Cu_2O} = 2{,}57 \pm 0{,}07$ bei 250 °C. Gleichzeitig nimmt auch der Wachstumsparameter von $3{,}93 \cdot 10^{-2}$ über $2{,}89 \cdot 10^{-2}$ auf $1{,}46 \cdot 10^{-2}$ kontinuierlich ab.

Die mit sinkender Reduktionstemperatur insgesamt kleineren Avrami-Parameter deuten auf eine verlangsamte Reduktionskinetik hin. Gleichzeitig bleiben die Avrami-Exponenten im Bereich von etwa zwei bis drei, was darauf schließen lässt, dass sich der grundlegende Reduktionsmechanismus (siehe (6.3) und (6.4)) innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs nicht wesentlich verändert. Vielmehr wird der gleiche Prozess mit abnehmender Temperatur zunehmend kinetisch gehemmt.

Für die Reduktion der CuO-Phase ergeben sich ebenfalls systematische Änderungen der Avrami-Parameter. Der Avrami-Exponent nimmt von $n_{\mathrm{CuO}} = 0{,}98 \pm 0{,}10$ bei einer Reduktionstemperatur von 350 °C über $n_{\mathrm{CuO}} = 0{,}83 \pm 0{,}04$ auf $n_{\mathrm{CuO}} = 0{,}68 \pm 0{,}03$ bei 250 °C ab. Gleichzeitig sinkt der Wachstumsparameter von $1{,}16 \cdot 10^{-1}$ auf $9{,}97 \cdot 10^{-2}$ beziehungsweise $5{,}32 \cdot 10^{-2}$.

Im Vergleich zur Reduktion von Cu_2O weisen die Avrami-Exponenten der CuO-Phase deutlich kleinere Werte auf. Dies ist mit der Reduktion einer vergleichsweise dünnen oberflächennahen CuO-Schicht zu Cu_2O vereinbar. Gleichzeitig zeigen die mit sinkender Temperatur abnehmenden Avrami-Parameter, dass auch dieser Teilprozess zunehmend kinetisch gehemmt wird.

Während der Reduktion bestimmen dagegen der Transport des Wasserstoffs zur Reaktionsfront sowie der Abtransport des gebildeten Wassers die Reaktionskinetik. Die mit sinkender Reduktionstemperatur abnehmenden Avrami-Exponenten und Wachstumsparameter sind daher konsistent mit einer zunehmenden Begrenzung dieser Transportprozesse [99, 100].

Zyklische Reduktion nach Oxidation bei 300 °C

Die Reduktionsverläufe der zuvor bei 300 °C oxidierten Pulver sind in Abb. 6.18 dargestellt. Grundsätzlich zeigt sich derselbe qualitative Reaktionsverlauf wie für die zuvor bei 350 °C oxidierten Proben. Zu Beginn der Messung steigt die Maximafläche der Oxidphasen zunächst leicht an, bevor die eigentliche Reduktion einsetzt. Im Gegensatz zu den bei 350 °C oxidierten Pulvern ist der CuO-Anteil jedoch deutlich geringer, sodass sich nur ein sehr kurzer Bereich ergibt, in dem ausschließlich die Reduktion von CuO dominiert. Eine zuverlässige Avrami-Anpassung dieses Teilprozesses ist daher nicht möglich.

Aus diesem Grund wurde für die kinetische Auswertung ausschließlich der zweite Reduktionsabschnitt betrachtet, der durch die Reduktion von Cu_2O zu metallischem Kupfer bestimmt wird. Der gewählte Auswertebereich beginnt bei $t_0 = 11{,}5\,\mathrm{min}$, nachdem die Bildung von zusätzlichem Cu_2O abgeschlossen ist und die Maximafläche der Cu_2O-Phase kontinuierlich abnimmt.

Die aus den Avrami-Darstellungen bestimmten Regressionsparameter sind ebenfalls in Abb. 6.17 dargestellt. Für die bei 350 °C reduzierte Probe ergibt sich ein Avrami-Exponent von $n_{\mathrm{Cu_2O}} = 2{,}71 \pm 0{,}27$ bei einem Wachstumsparameter von $K_{\mathrm{Cu_2O}} = 4{,}54 \cdot 10^{-2}$. Mit sinkender Reduktionstemperatur nimmt der Avrami-Exponent auf $n_{\mathrm{Cu_2O}} = 1{,}72 \pm 0{,}12$ bei 300 °C beziehungsweise $n_{\mathrm{Cu_2O}} = 1{,}96 \pm 0{,}05$ bei 250 °C ab. Gleichzeitig verringert sich der Wachstumsparameter von $4{,}54 \cdot 10^{-2}$ über $2{,}61 \cdot 10^{-2}$ auf $1{,}80 \cdot 10^{-2}$.

Damit zeigt sich derselbe grundsätzliche Trend wie für die zuvor bei 350 °C oxidierten Pulver. Mit sinkender Reduktionstemperatur werden sowohl kleinere Avrami-Exponenten als auch geringere Wachstumsparameter bestimmt, was auf eine zunehmend verlangsamte Reduktionskinetik hindeutet. Die Abnahme beider Parameter ist

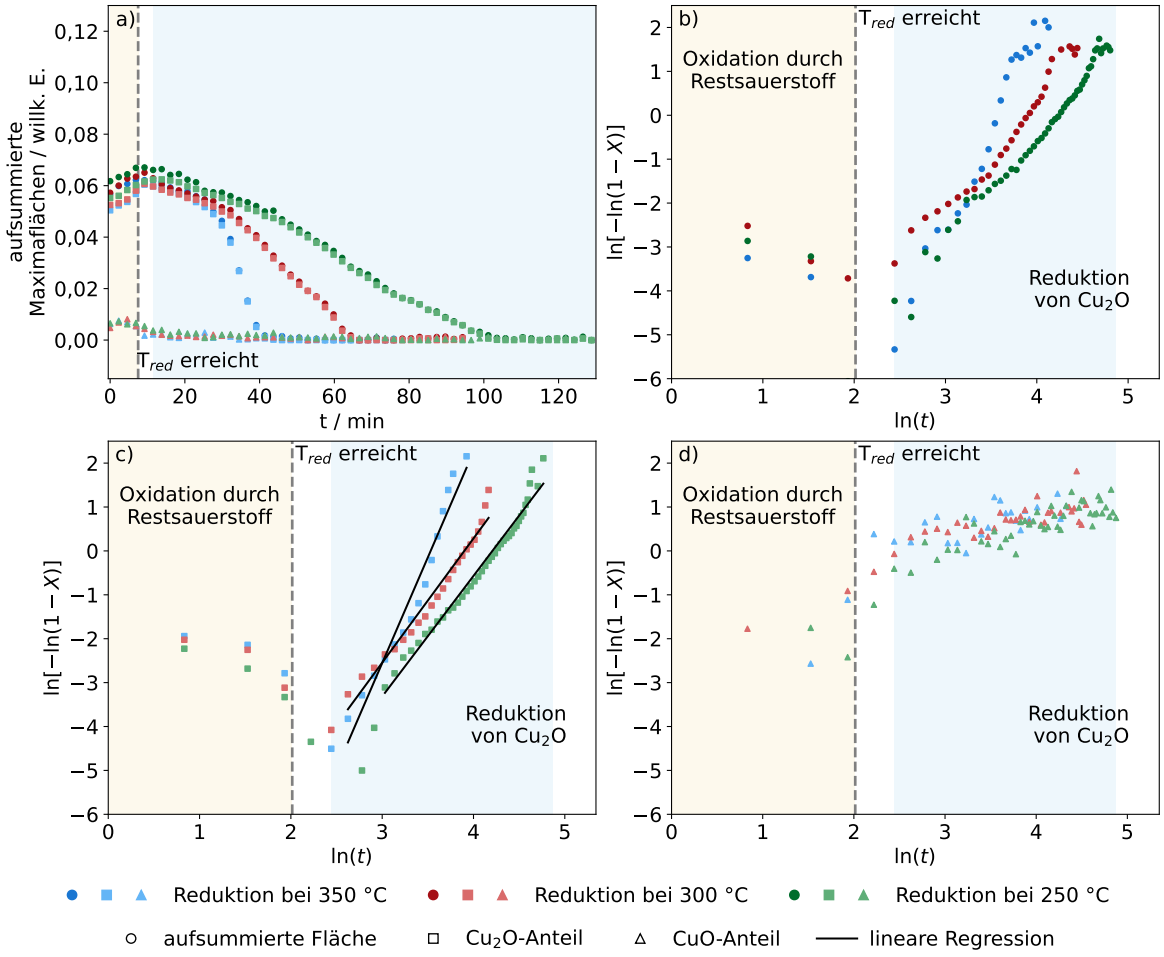

Abbildung 6.18.: Zeitliche Entwicklung der Reduktion von Cu-Oxiden während wiederholter Oxidations-Reduktionszyklen bei einer Oxidation von 300 °C sowie Darstellung der Daten nach Avrami. a) Aufsummierte, Peakflächen der Cu_2O- und CuO-Reflexe in Abhängigkeit von der Reduktionszeit t für die Reduktionstemperaturen 350 °C, 300 °C und 250 °C. Die Kreise kennzeichnen die Summe der Oxidpeaks, während Quadrate und Dreiecke die Beiträge von Cu_2O beziehungsweise CuO darstellen. b) Avrami-Darstellung der aufsummierten Oxidpeakflächen. c) Avrami-Darstellung des Cu_2O-Anteils. Für die linearen Regressionen wurden nur Werte nach einem Einsatzzeitpunkt t_0 berücksichtigt. d) Avrami-Darstellung des CuO-Anteils. Der Beginn der CuO-Reduktion fällt näherungsweise mit dem Aussetzen der Oxidation durch Restsauerstoff zusammen. Die durchgezogenen schwarzen Linien zeigen die linearen Regressionen der jeweils ausgewählten Datenbereiche. Zur besseren Übersicht wurden die Messpunkte ohne grafische Verschiebung der Zeitachse um die jeweiligen Werte von t_0 dargestellt. Die Farben kennzeichnen die Reduktionstemperaturen 350 °C (blau), 300 °C (rot) und 250 °C (grün).

konsistent mit einer stärkeren Begrenzung der für die Reduktion erforderlichen Stofftransportprozesse. Insbesondere verlaufen sowohl der Transport des Wasserstoffs zur Reaktionsfront als auch der Abtransport des im Oxid gebundenen Sauerstoffs mit sinkender Temperatur langsamer, wodurch die Gesamtreaktion zunehmend kinetisch limitiert wird [99, 100]. Die Avrami-Parameter beschreiben dabei keine einzelnen Diffusionskoeffizienten, sondern stellen effektive Kenngrößen der Gesamtkinetik dar, welche den zunehmenden Einfluss dieser Transportprozesse widerspiegeln.

Im Vergleich zu den bei 350 °C voroxidierten Proben liegen die Avrami-Exponenten insgesamt etwas niedriger. Dies ist plausibel, da bei der Voroxidation bei 300 °C überwiegend Cu_2O und nur geringe Mengen an CuO gebildet werden. Entsprechend entfällt der vorgeschaltete Reduktionsschritt der CuO-Phase weitgehend, sodass die Reduktion bereits frühzeitig durch die Umsetzung von Cu_2O zu metallischem Kupfer bestimmt wird. Gleichzeitig bestätigt dieses Verhalten, dass die Kinetik der Reduktion nicht allein durch die Reduktionstemperatur bestimmt wird, sondern wesentlich von der während der Oxidation ausgebildeten Oxidschichtarchitektur abhängt.

Auswirkung des Gasfluss auf die Reduktion

Die an der Strahllinie BL9 oxidierten Proben zeigen zu Beginn der Reduktionsmessungen den bereits beschriebenen Anstieg der integrierten Peakflächen bis zum Erreichen der jeweiligen Reduktionstemperatur. Dieser ist auf eine Änderung der Probenposition zurückzuführen. In Abb. 6.20 weist lediglich die Messung bei einem Gasfluss von 50 sccm geringfügige Abweichungen von den übrigen Verläufen auf. Insgesamt unterscheiden sich die Reduktionsverläufe bei variierendem Gasfluss jedoch nur geringfügig von den zuvor diskutierten Messungen bei konstantem Gasfluss. Daraus lässt sich schließen, dass im untersuchten Bereich von 50 sccm bis 400 sccm stets ausreichend Wasserstoff für die Reduktion zur Verfügung steht und die Gaszufuhr die Phasenumwandlung nicht wesentlich beeinflusst.

Auf Grundlage der beobachteten Reaktionsverläufe wurden erneut zwei kinetische Bereiche für die Avrami-Analyse definiert. Für die Reduktion der CuO-Phase wurde der Zeitraum zwischen dem Erreichen der Reduktionstemperatur ($t_0 = 7{,}5\,\mathrm{min}$) und dem Einsetzen der Cu_2O-Reduktion ($t_0 = 23\,\mathrm{min}$) ausgewertet. Anschließend wurde die Reduktion der Cu_2O-Phase bis zur vollständigen Umwandlung betrachtet.

Die aus den linearen Regressionen bestimmten Avrami-Parameter sind in Abb. 6.19 dargestellt und zeigen insgesamt nur eine geringe Abhängigkeit vom Gasfluss. Für die Reduktion der Cu_2O-Phase liegen die Avrami-Exponenten zwischen $n_{Cu_2O} = 2{,}21 \pm 0{,}08$ und $2{,}48 \pm 0{,}10$, während die Wachstumsparameter lediglich zwischen $2{,}18 \cdot 10^{-2}$ und $2{,}89 \cdot 10^{-2}$ variieren. Auch für die Reduktion der CuO-Phase zeigen sich keine systematischen Änderungen. Die Avrami-Exponenten liegen zwischen $n_{CuO} = 0{,}69 \pm 0{,}08$ und $0{,}95 \pm 0{,}04$, während die Wachstumsparameter Werte zwischen $9{,}3 \cdot 10^{-2}$ und $1{,}44 \cdot 10^{-1}$ annehmen. Weder für die Cu_2O- noch für die CuO-Reduktion lässt sich dabei ein monotoner Zusammenhang zwischen Gasfluss und Avrami-Parametern erkennen.

Die Ergebnisse zeigen somit, dass eine Erhöhung des Gasflusses im untersuchten Bereich von 50 sccm bis 400 sccm keinen signifikanten Einfluss auf die Reduktionskinetik besitzt. Offenbar steht bereits bei einem Gasfluss von 50 sccm ausreichend Wasserstoff für die Reduktionsreaktion zur Verfügung. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird daher nicht durch den Stofftransport in der Gasphase limitiert, sondern überwiegend durch

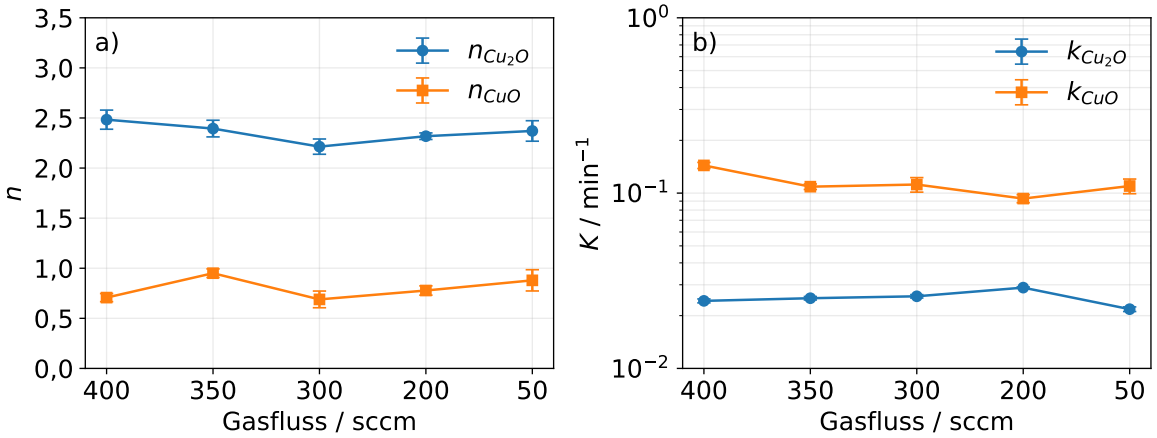

Abbildung 6.19.: Übersicht der Regressionsparameter für mehrere Reduktionszyklen. K_{Cu2O} und K_{CuO} bezeichnen die Wachstumsparameter der jeweiligen Teilprozesse, während n_{Cu2O} und n_{CuO} den zugehörigen Avrami-Exponenten entsprechen.

die Transport- und Reaktionsprozesse an beziehungsweise innerhalb der Oxidschicht bestimmt [99, 100].

Voroxidierte Proben

Die extern voroxidierten Proben zeigen im Vergleich zu den an der Strahllinie oxidierten Pulvern ebenfalls den bereits beschriebenen zweistufigen Reduktionsverlauf. Allerdings unterscheiden sich die zeitlichen Verläufe der einzelnen Messungen stärker voneinander, ohne dass ein eindeutiger Zusammenhang mit dem jeweils verwendeten Gasfluss erkennbar ist. Unterschiede in den anfänglichen Oxidanteilen infolge der Probenpräparation können mithilfe von Abb. 6.21 weitgehend ausgeschlossen werden, da die initialen Maximaflächen nach der Heizphase nahezu gleich groß sind. Dies deutet darauf hin, dass insbesondere Präparationsparameter wie die Packungsdichte den Reduktionsverlauf beeinflussen.

Für die Avrami-Auswertung wurden analog zu den zuvor diskutierten Messungen zwei kinetische Bereiche verwendet. Der erste Bereich beginnt nach Erreichen der Reduktionstemperatur ($t_0 = 7{,}5\,\mathrm{min}$) und beschreibt die Reduktion der CuO-Phase. Anschließend wird die Reduktion der Cu_2O-Phase separat ausgewertet.

Die bestimmten Avrami-Parameter sind in Abb. 6.23 dargestellt und bestätigen insgesamt den bereits für die zyklisch oxidierten Pulver beobachteten Mechanismus. Für die Reduktion der Cu_2O-Phase ergeben sich Avrami-Exponenten zwischen $n_{Cu_2O} = 2{,}08 \pm 0{,}09$ und $3{,}25 \pm 0{,}21$ bei Wachstumsparametern zwischen $1{,}42 \cdot 10^{-2}$ und $2{,}89 \cdot 10^{-2}$. Für die Reduktion der CuO-Phase werden Avrami-Exponenten zwischen $n_{CuO} = 0{,}70 \pm 0{,}10$ und $1{,}03 \pm 0{,}15$ bestimmt, während die Wachstumsparameter lediglich zwischen $3{,}18 \cdot 10^{-2}$ und $3{,}74 \cdot 10^{-2}$ variieren. Im Vergleich zu den zyklisch oxidierten Proben zeigen sich damit keine grundlegenden Unterschiede im Reduktionsmechanismus. Die etwas größere Streuung der Reduktionsverläufe und der daraus bestimmten Avrami-Parameter ist vielmehr auf Unterschiede im Ausgangszustand der Pulver zurückzuführen. Während bei den zyklischen Messungen dieselbe Pulverprobe wiederholt oxidiert und reduziert wurde und damit eine definierte thermische Vorgeschichte besaß, wurde

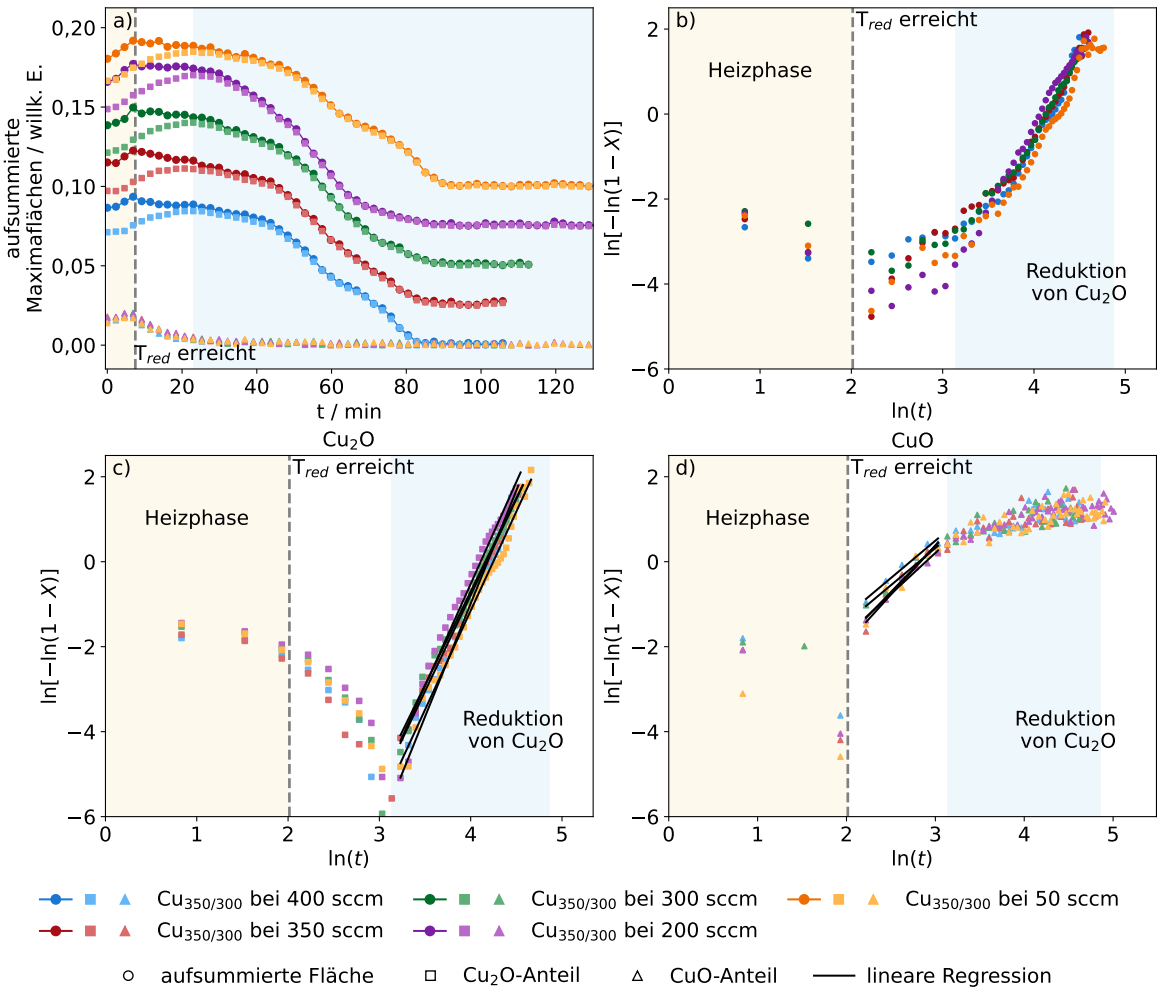

Abbildung 6.20.: Zeitliche Entwicklung der Reduktion von Cu-Oxiden bei 300 °C während wiederholter Oxidations-Reduktionszyklen bei einer Oxidationtemperatur von 350 °C mit Gasflüssen von 50 sccm bis 400 sccm, sowie die Darstellung der Daten nach Avrami. a) Aufsummierte, Peakflächen der Cu_2O- und CuO-Reflexe in Abhängigkeit von der Reduktionszeit t. Die Kreise kennzeichnen die Summe der Oxidpeaks, während Quadrate und Dreiecke die Beiträge von Cu_2O beziehungsweise CuO darstellen. Die Gesamtfläche sowie der Anteil von Cu_2O sind mit einem konstanten Faktor skaliert. b) Avrami-Darstellung der aufsummierten Oxidpeakflächen. c) Avrami-Darstellung des Cu_2O-Anteils. Für die linearen Regressionen wurden nur Werte nach einem Einsatzzeitpunkt t_0 berücksichtigt. d) Avrami-Darstellung des CuO-Anteils. Die CuO-Reduktion wird ab dem Erreichen von T_{red} bis zum einsetzen der Cu_2O-Reduktion berücksichtigt. Die durchgezogenen schwarzen Linien zeigen die linearen Regressionen der jeweils ausgewählten Datenbereiche. Zur besseren Übersicht wurden die Messpunkte ohne grafische Verschiebung der Zeitachse um die jeweiligen Werte von t_0 dargestellt. Die Farben kennzeichnen die Ar/H_2 Gasflüsse während der Reduktion 400 sccm (blau), 350 °C (rot), 300 sccm (grün), sowie 200 sccm (lila) und 50 sccm (orange).

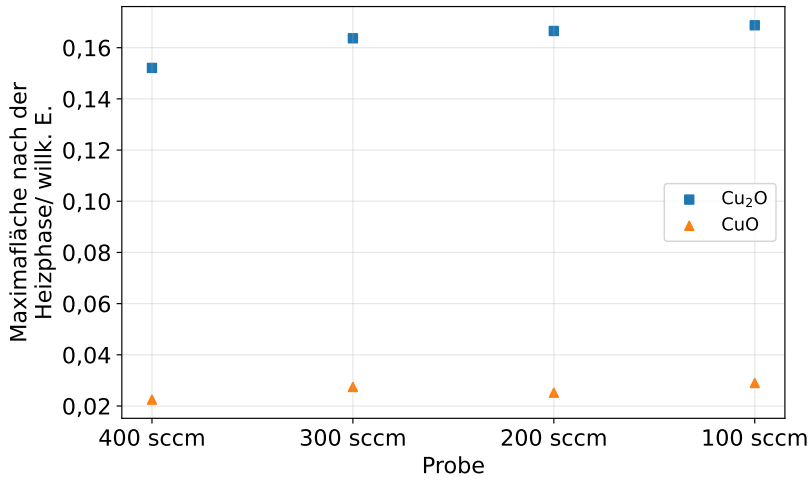

Abbildung 6.21.: Übersicht des Ausgangszustand der voroxidierten Pulver, gemessen an der Maximafläche der Oxidphasen Cu_2O und CuO.

für die extern voroxidierten Untersuchungen jeweils neues Pulver verwendet. Zusätzlich musste das Pulver nach der Voroxidation erneut gesiebt werden, wodurch sich sowohl die Partikelpackung als auch die Integrität der Oxidschichten geringfügig verändern können.

Die Ergebnisse verdeutlichen damit, dass bereits vergleichsweise geringe Unterschiede in der Probenhistorie und der Präparation zu messbaren Änderungen der Reduktionskinetik führen können. Für reale Pulverkreisläufe im PBF-LB/M-Prozess, bei denen zusätzlich Unterschiede in Partikelgrößenverteilung, Oxidschichtdicke, Sinterzustand und thermischer Vorgeschichte auftreten, ist daher von einer nochmals größeren Variabilität des Reaktionsverhaltens auszugehen. Dies unterstreicht die Notwendigkeit, den Oxidationszustand des Pulvers möglichst gezielt einzustellen und über mehrere Prozesszyklen konstant zu halten, um reproduzierbare Pulver- und Prozesseigenschaften zu gewährleisten. Auf Grundlage der vorliegenden Untersuchungen erscheint hierfür eine Konditionierung des Pulvers bei 300 °C über einen Zeitraum von etwa 2 h als geeigneter Ausgangspunkt, da unter diesen Bedingungen ein definierter Oxidationszustand eingestellt werden kann, ohne dass eine ausgeprägte CuO-Bildung oder starke Sintereffekte auftreten.

6.4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurde der Einfluss des Oxidationszustands von Kupferpulvern auf deren Eigenschaften, das Verhalten im PBF-LB/M-Prozess sowie die zugrunde liegenden Phasenumwandlungen untersucht. Hierzu wurden gezielt extern oxidierte Pulver, wiederverwendete Pulver sowie unter kontrollierten Bedingungen *in situ* oxidierte und reduzierte Pulver mittels XRD, XPS und AFM charakterisiert. Ergänzend wurden die Auswirkungen des Pulverzustands auf die Eigenschaften der prozessierten Bauteile sowie die Kinetik der Oxidations- und Reduktionsreaktionen analysiert.

Die Untersuchungen an gezielt oxidierten Pulvern zeigen, dass bereits moderate Wärmebehandlungen den Oxidationszustand der Partikel deutlich verändern. Während im

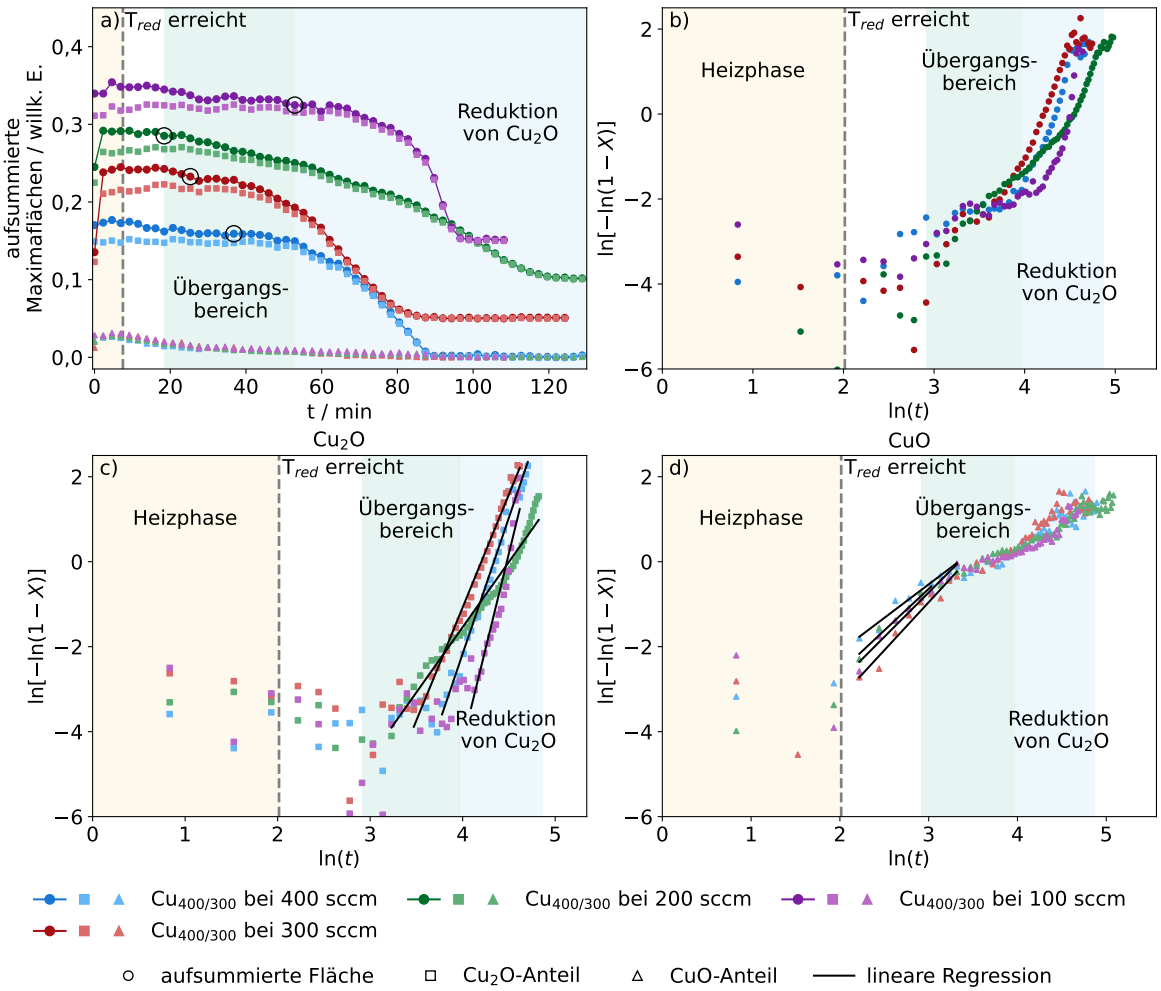

Abbildung 6.22.: Zeitliche Entwicklung der Reduktion von Cu-Pulvern die bei 400 °C im Muffelofen voroxodiert wurden. Es wurden für die Reduktion Gasflüsse von 100 sccm bis 400 sccm verwendet. a) Aufsummierte, Peakflächen der Cu_2O- und CuO-Reflexe in Abhängigkeit von der Reduktionszeit t. Die Kreise kennzeichnen die Summe der Oxidpeaks, während Quadrate und Dreiecke die Beiträge von Cu_2O beziehungsweise CuO darstellen. Die Gesamtfläche sowie der Anteil von Cu_2O sind mit einem konstanten Faktor skaliert. Die schwarz markierten Datenpunkte Definieren das einsetzen der Cu_2O-Reduktion für die Auswertung. b) Avrami-Darstellung der aufsummierten Oxidpeakflächen. c) Avrami-Darstellung des Cu_2O-Anteils. Für die linearen Regressionen wurden nur Werte nach einem Einsatzzeitpunkt t_0 berücksichtigt. d) Avrami-Darstellung des CuO-Anteils. Die CuO-Reduktion wird ab dem Erreichen von T_{red} bis zum einsetzen der Cu_2O-Reduktion berücksichtigt. Die durchgezogenen schwarzen Linien zeigen die linearen Regressionen der jeweils ausgewählten Datenbereiche. Zur besseren Übersicht wurden die Messpunkte ohne grafische Verschiebung der Zeitachse um die jeweiligen Werte von t_0 dargestellt. Die Farben kennzeichnen die Ar/H_2 Gasflüsse während der Reduktion 400 sccm (blau), 300 °C (rot), 200 sccm (grün) und 100 sccm (lila).

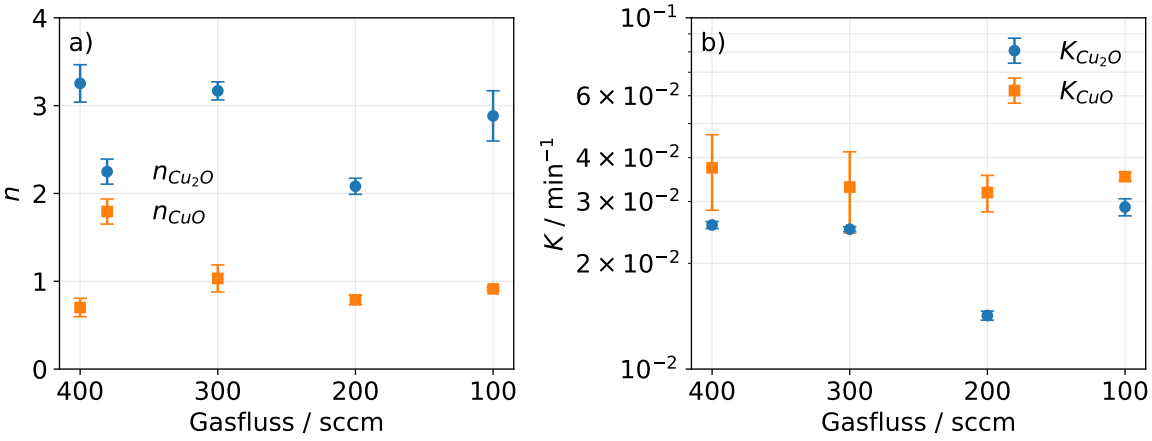

Abbildung 6.23.: Übersicht der Regressionsparameter für mehrere Reduktionszyklen. K_{Cu2O} und K_{CuO} bezeichnen die Wachstumsparameter der jeweiligen Teilprozesse, während n_{Cu2O} und n_{CuO} den zugehörigen Avrami-Exponenten entsprechen.

unbehandelten Pulver mittels XRD keine kristallinen Oxidphasen nachgewiesen werden konnten, bildet sich nach einer Wärmebehandlung bei 200 °C überwiegend Cu_2O. Bei 300 °C tritt zusätzlich CuO auf. Die XPS-Untersuchungen zeigen darüber hinaus, dass die Partikeloberfläche stärker oxidiert ist als aus den volumensensitiven XRD-Messungen hervorgeht. Die Ergebnisse beider Methoden sind konsistent mit einer geschichteten Oxidstruktur aus einer überwiegend Cu_2O-haltigen inneren Oxidschicht und einer dünnen CuO-reichen äußeren Deckschicht. Diese Schichtabfolge stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen Oxidationsmechanismus überein [94], bei dem zunächst Cu_2O gebildet wird und sich bei fortschreitender Oxidation durch Diffusionsprozesse innerhalb der Oxidschicht eine äußere CuO-Schicht ausbildet.

Die AFM-Untersuchungen belegen, dass die Oxidation nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die Oberflächenmorphologie verändert. Während die mittlere Rauheit mit steigender Oxidation zunimmt, führt insbesondere die Oxidation bei 300 °C zu einer homogeneren Oberflächenstruktur. Gleichzeitig zeigt der Vergleich unbehandelter und wiederverwendeter Pulver, dass die Wiederverwendung zu einer zunehmenden Oberflächenrauheit führt.

Die Untersuchungen an den prozessierten Proben zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen Oxidationszustand des Ausgangspulvers und den resultierenden Bauteileigenschaften. Mit zunehmender Voroxidation verbessert sich die Energieeinkopplung während des PBF-LB/M-Prozesses, wodurch die relative Dichte der Bauteile zunimmt. Parallel steigt auch die elektrische Leitfähigkeit, obwohl gleichzeitig mehr Oxid in der Mikrostruktur vorhanden ist. Offenbar überwiegt der positive Einfluss der verbesserten Verdichtung gegenüber der leitfähigkeitsmindernden Wirkung der Oxide. Die Ergebnisse verdeutlichen damit, dass der Oxidationszustand des Pulvers ein wesentlicher Stellparameter für die Prozessstabilität und die resultierenden Bauteileigenschaften ist.

Die Untersuchungen zur Wiederverwendung zeigen zudem, dass sich der Pulverzustand innerhalb der betrachteten zehn Bauzyklen messbar verändert. Dabei beeinflussen Oxidation, Reduktion, thermische Belastung und mechanische Beanspruchung sowohl die Oberflächenmorphologie als auch die Phasenzusammensetzung des Pulvers.

Diese Änderungen wirken sich wiederum auf Fließfähigkeit, Reflektivität und Energieeinkopplung aus und können damit die Prozessstabilität beeinflussen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass bereits vergleichsweise geringe Unterschiede in der Pulverhistorie und Probenpräparation zu messbaren Änderungen der Reduktionskinetik führen. Kinetische Parameter müssen daher stets im Zusammenhang mit dem jeweiligen Ausgangszustand des Pulvers interpretiert werden.

Die zeitaufgelösten *in situ*-Untersuchungen liefern darüber hinaus Einblicke in die Kinetik der Oxidations- und Reduktionsprozesse. Die Anpassung der Messdaten mit einer erweiterten Avrami-Gleichung ermöglicht eine quantitative Beschreibung der Phasenumwandlungen und zeigt, dass sowohl Oxidation als auch Reduktion durch mehrere überlagerte Teilprozesse geprägt sind. Die ermittelten Avrami-Exponenten weisen darauf hin, dass sich die Reaktionsmechanismen im Verlauf der Umwandlung verändern und nicht durch einen einzelnen idealisierten Wachstumsprozess beschrieben werden können. Gleichzeitig bestätigen die Ergebnisse die in der Literatur beschriebenen diffusionskontrollierten Oxidations- und Reduktionsmechanismen [94, 99, 100] und übertragen diese auf für die additive Fertigung relevante Kupferpulver.

Die Ausbildung von Kirkendall-Poren verdeutlicht zusätzlich den Einfluss ungleicher Diffusionsgeschwindigkeiten während der Oxidation. Durch den bevorzugten Transport von Kupferspezies nach außen entstehen Leerstellen, die bei unzureichendem Ausgleich zu Poren innerhalb oder an der Grenzfläche der Oxidschicht zusammenwachsen können. Diese Poren verändern die effektive Reaktionsfläche und die Transportwege und tragen damit zu der beobachteten Abweichung von einer idealisierten, einheitlichen Oxidationskinetik bei. Zugleich beeinflussen sie die strukturelle Stabilität der Oxidschicht und können insbesondere bei wiederholten Oxidations- und Reduktionszyklen zu einer zunehmenden Veränderung der Pulvermorphologie führen.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass Oxidation, Reduktion, Sinterung und Wiederverwendung in enger Wechselwirkung stehen und gemeinsam den Zustand von Kupferpulvern bestimmen. Während die grundlegenden Oxidations- und Reduktionsmechanismen mit den in der Literatur beschriebenen Modellen übereinstimmen, wird deren tatsächlicher Ablauf wesentlich durch den realen Pulverzustand beeinflusst. Damit leistet diese Arbeit einen Beitrag zum Verständnis des Zusammenspiels von Oxidationszustand, Pulverhistorie und Prozessverhalten unter für die additive Fertigung relevanten Bedingungen.

Für die industrielle Anwendung ergibt sich daraus, dass eine reproduzierbare Verarbeitung von Kupferpulvern einen möglichst definierten Ausgangszustand des Pulvers voraussetzt. Die Ergebnisse dieser Arbeit legen daher ein zweistufiges Konditionierungskonzept nahe. Zunächst sollte wiederverwendetes Pulver unter reduzierenden Bedingungen in einen möglichst einheitlichen Ausgangszustand überführt werden. Hierfür erscheint eine kontinuierliche Umwälzung des Pulvers unter einer wasserstoffhaltigen Schutzgasatmosphäre bei möglichst niedrigen Temperaturen als vielversprechender Ansatz, um bereits gebildete Oxidschichten zu reduzieren und gleichzeitig thermisch bedingte Sinterprozesse weitgehend zu vermeiden. Ein Ansatz für die Reduktion wäre hier eine Temperatur von 300 °C für 2 h bis 3 h um eine vollständige Reduktion zu gewährleisten. Anschließend kann durch eine kontrollierte Oxidation, beispielsweise bei 300 °C über einen Zeitraum von etwa 1 h, ein definierter Oxidationszustand eingestellt werden, der eine reproduzierbare Energieeinkopplung während des PBF-LB/M-Prozesses

ermöglicht. Voraussetzung hierfür ist eine möglichst sauerstoffarme Handhabung des Pulvers während Lagerung, Transport und Wiederaufbereitung, um eine unkontrollierte Nachoxidation zu vermeiden. Die Kombination aus definierter Reduktion, gezielter Oxidation und kontrollierter Pulverhandhabung stellt damit einen vielversprechenden Ansatz dar, die Prozessstabilität und Reproduzierbarkeit bei der additiven Fertigung von Kupferbauteilen nachhaltig zu verbessern.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung oxidationsgetriebener Prozesse in zwei unterschiedlichen Materialsystemen und deren Einfluss auf die Eigenschaften. Hierzu wurden sowohl Kupferpulver für die additive Fertigung mittels PBF-LB/M untersucht als auch vanadiumhaltige Hartstoffbeschichtungen auf Basis von AlCrVY(O)N. Obwohl sich beide Materialsysteme hinsichtlich Zusammensetzung, Herstellungsverfahren und Anwendungsgebiet deutlich unterscheiden, verbindet sie die zentrale Rolle von Oxidationsprozessen für die Ausbildung der gewünschten Funktionalität.

Im ersten Teil der Arbeit wurden AlCrVY(O)N-Dünnschichten hinsichtlich ihrer Strukturentwicklung und ihres temperaturabhängigen Oxidationsverhaltens untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl das Abscheideverfahren als auch die chemische Zusammensetzung einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung der Textur, die Mikrostruktur und die spätere Oxidation des Vanadiums besitzen. Während die mittels dcMS abgeschiedenen Schichten eine ausgeprägte (111)-Textur senkrecht zur Probenoberfläche aufweisen, führen HiPIMS- und Hybridprozesse zu breiteren Orientierungsverteilungen. Die Einführung von Sauerstoff verändert die bevorzugten Wachstumsrichtungen zusätzlich und beeinflusst die spätere Oxidierbarkeit des Vanadiums deutlich.

Die Kombination aus Röntgendiffraktometrie und XANES bei unterschiedlich geheizten Proben zeigte, dass die Oxidation des Vanadiums bereits deutlich vor dem Auftreten eindeutig identifizierbarer kristalliner Oxidphasen einsetzt. Insbesondere die XANES-Analyse erwies sich als geeignet, auch für amorphe oder nanokristalline Bereiche Informationen über den lokalen Oxidationszustand zu liefern. Durch die gezielte Variation der Prozessparameter konnte gezeigt werden, dass hohe Vanadiumanteile und erhöhte Sauerstoffgehalte die Ausbildung hochoxidierter Vanadiumspezies begünstigen. Die vielversprechendsten Ergebnisse wurden für Schichten mit einer Vanadium-Kathodenleistung von etwa 2,5 kW erzielt. Diese erreichten mittlere Oxidationszustände nahe V_2O_5, ohne gleichzeitig eine starke thermische Degradation der Schichten zu verursachen.

Für die industrielle Anwendung ergeben sich daraus mehrere Perspektiven. Bei den AlCrVY(O)N-Schichten erscheint insbesondere die gezielte Einstellung des Vanadiumgehalts und des Sauerstoffeinbaus als vielversprechender Weg zur Optimierung selbstschmierender Beschichtungen.

Ein weiterer Aspekt betrifft die tribologische Wirksamkeit der nachgewiesenen Vanadiumoxidation. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass durch geeignete Prozessparameter mittlere Oxidationszustände bis in den Bereich von V_2O_5 erreicht werden können. Hieraus lässt sich jedoch nicht unmittelbar ableiten, dass sich tatsächlich ausreichend große und zusammenhängende V_2O_5-Bereiche mit den für die Reibungsreduktion charakteristischen schichtartigen Kristallstrukturen ausbilden. Insbesondere ist denkbar, dass ein erheblicher Teil der Oxidation lediglich in Form nanoskaliger oder lokal begrenzter Oxidbereiche vorliegt, deren Beitrag zur Reibungsreduktion deutlich geringer ausfällt als für makroskopisch ausgebildetes V_2O_5.

Zukünftige Arbeiten sollten daher die chemischen und strukturellen Ergebnisse stärker mit tribologischen Untersuchungen verknüpfen. Von besonderem Interesse wäre die Frage, welcher Anteil des Vanadiums tatsächlich in tribologisch wirksame Oxidphasen überführt wird und welche Mindestmenge beziehungsweise Morphologie dieser Phasen für eine nachhaltige Reibungsreduktion erforderlich ist. Darüber hinaus könnte untersucht werden, ob Mehrlagensysteme oder gezielt aufgebaute Gradientschichten die kontinuierliche Bildung von V_2O_5 während des Verschleißprozesses unterstützen und dadurch eine langfristig stabile Selbstschmierung ermöglichen.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit befasste sich mit dem Zustand von Kupferpulvern und dessen Einfluss auf die Verarbeitung mittels PBF-LB/M. Die Ergebnisse zeigen, dass eine gezielte Oxidation der Pulveroberfläche die Absorption der Laserstrahlung erhöhen und dadurch die Verarbeitung von Kupfer mit konventionellen infraroten Lasersystemen erleichtern kann. Dabei ist jedoch nicht eine möglichst starke Oxidation anzustreben. Vielmehr muss ein geeigneter Kompromiss zwischen verbesserter Energieeinkopplung und den geforderten Bauteileigenschaften gefunden werden, da verbleibende oxidische Phasen insbesondere die elektrische Leitfähigkeit beeinträchtigen können.

Die zeitaufgelösten Untersuchungen zeigen darüber hinaus, dass Oxidation und Reduktion der Kupferpulver nicht vollständig reversible Vorgänge darstellen. Neben den Phasenumwandlungen zwischen Cu, Cu_2O und CuO verändern Sinterprozesse, die Ausbildung von Poren und die Entwicklung der Oberflächenmorphologie den Zustand des Pulvers dauerhaft. Damit wird die Prozessierbarkeit nicht allein durch den momentanen Oxidationszustand, sondern auch durch die thermische und chemische Vorgeschichte des Pulvers bestimmt. Für die Wiederverwendung von Kupferpulvern ist daher eine kontrollierte Konditionierung erforderlich, die sowohl den chemischen Zustand als auch irreversible strukturelle Veränderungen berücksichtigt.

Zukünftige Arbeiten sollten zunächst den für unterschiedliche Prozessbedingungen optimalen Oxidationszustand bestimmen und dabei die verbesserte Energieabsorption systematisch gegen elektrische Leitfähigkeit, Dichte und mechanische Eigenschaften der gefertigten Bauteile abwägen. Darüber hinaus erscheint die Entwicklung einer geschlossenen Aufbereitungsstrategie für wiederverwendete Pulver sinnvoll. Diese könnte eine möglichst sinterarme Reduktion bei niedrigen Temperaturen (275 °C bis 300 °C), eine gezielte anschließende Oxidation sowie eine sauerstoffarme Lagerung und Handhabung kombinieren. Ergänzende ortsaufgelöste und dreidimensionale Untersuchungsmethoden könnten außerdem klären, wie Oxidverteilung, Kirkendall-Poren und Sinterkontakte die langfristige Wiederverwendbarkeit der Pulver beeinflussen.

Hinweis zur Nutzung künstlicher Intelligenz: Im Rahmen dieser Arbeit wurden KI-gestützte Werkzeuge zur sprachlichen Überarbeitung und Optimierung von Formulierungen sowie zur Erstellung beziehungsweise Bearbeitung einzelner Abbildungen eingesetzt. Die wissenschaftliche Konzeption, Auswertung, Interpretation und inhaltliche Verantwortung liegen vollständig beim Autor.

A. Anhang

A.1. Zusätzliche AFM-Aufnahmen der untersuchten Kupferpulver

Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils acht weitere repräsentative AFM-Aufnahmen der untersuchten Pulverproben. Sie ergänzen die im Haupttext dargestellten Beispiele und dienen der Veranschaulichung der beobachteten Oberflächenmorphologien.

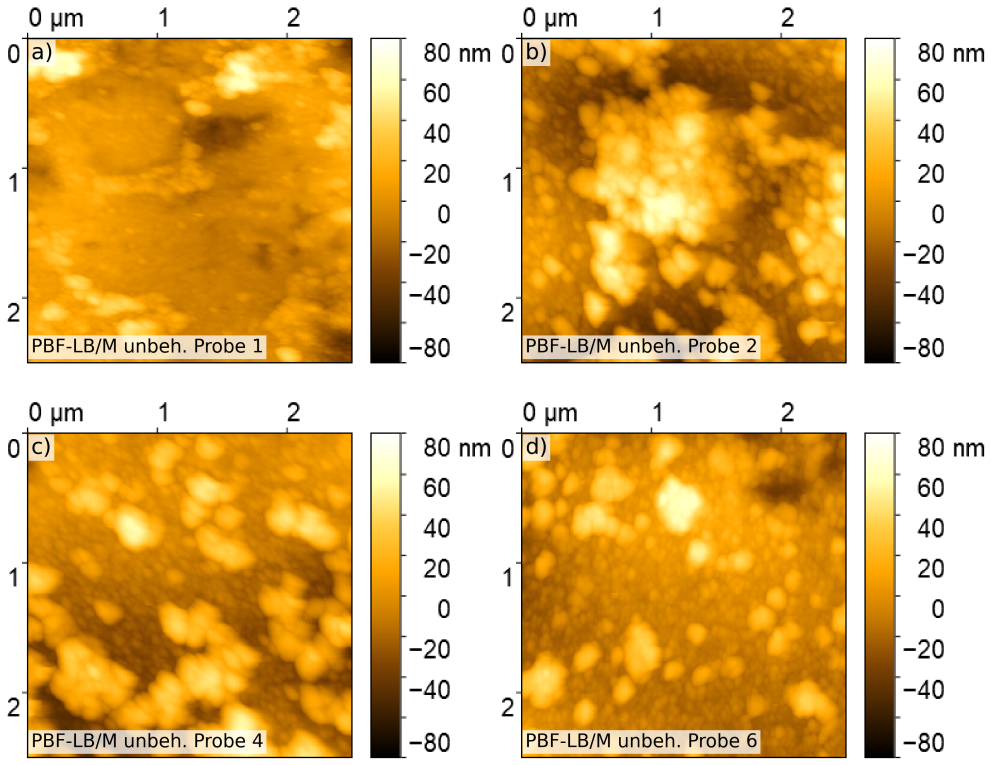

Abbildung A.1.: Weitere repräsentative AFM-Aufnahmen des unbehandelten PBF-LB/M-Kupferpulvers aus Kapitel 6.1.

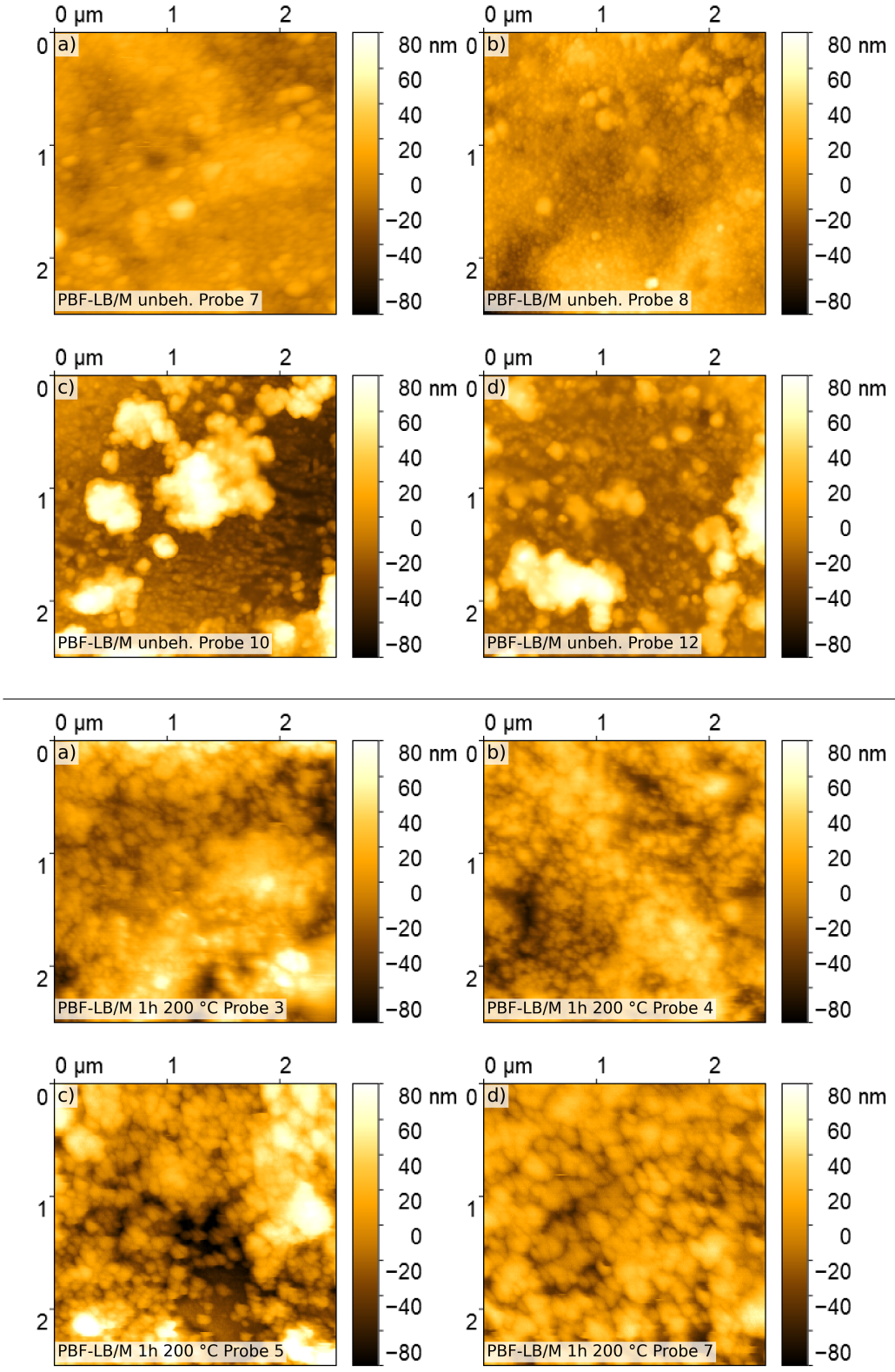

Abbildung A.2.: Weitere repräsentative AFM-Aufnahmen des bei 200 °C für 60 min oxidierten PBF-LB/M-Kupferpulvers, sowie des bei 300 °C für 60 min oxidierten PBF-LB/M-Kupferpulvers aus Kapitel 6.1.

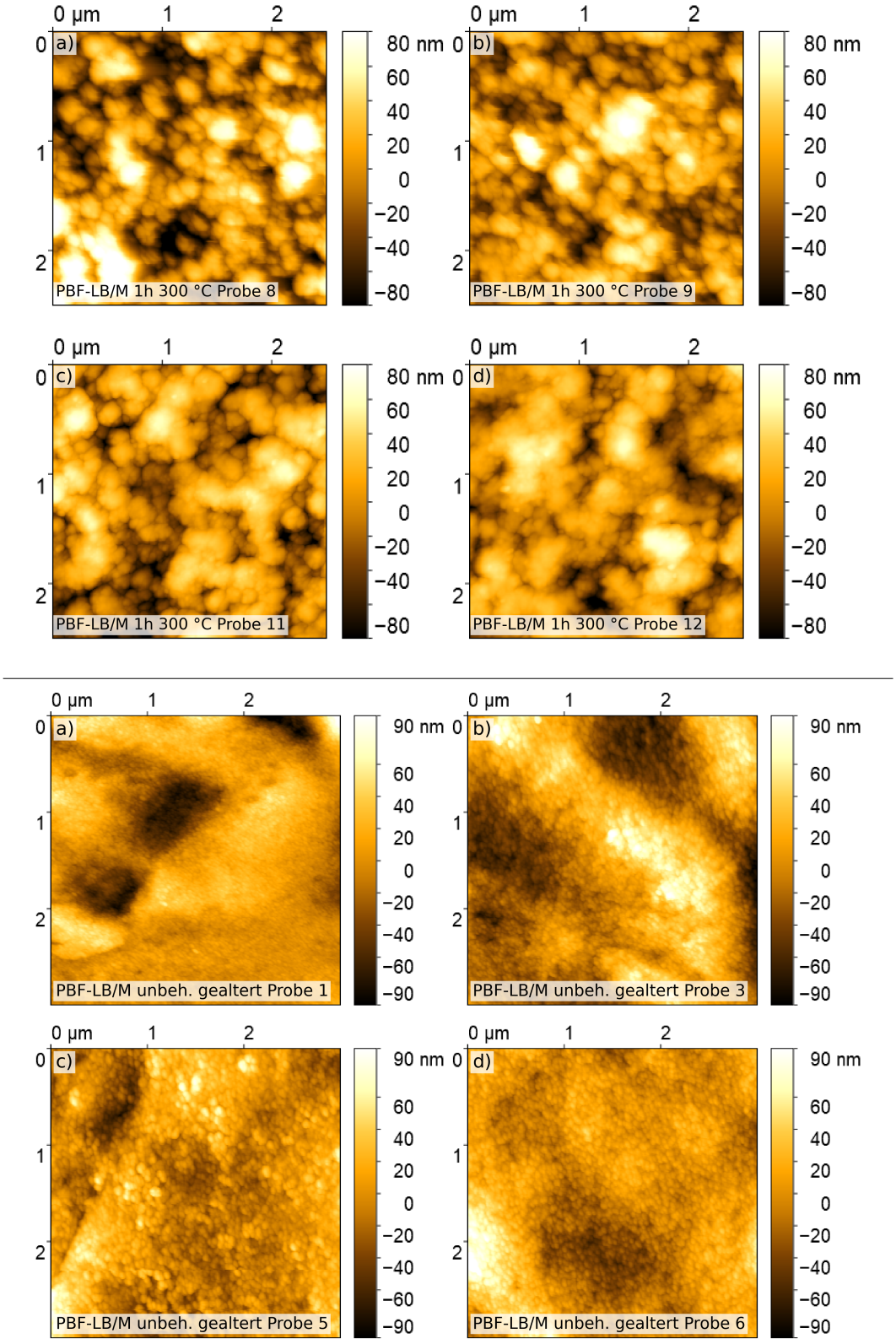

Abbildung A.3.: Weitere repräsentative AFM-Aufnahmen des bei 300 °C für 60 min oxidierten PBF-LB/M-Kupferpulvers, sowie des unbehandelten gealterten PBF-LB/M-Kupferpulvers aus den Kapiteln 6.1 und 6.2.

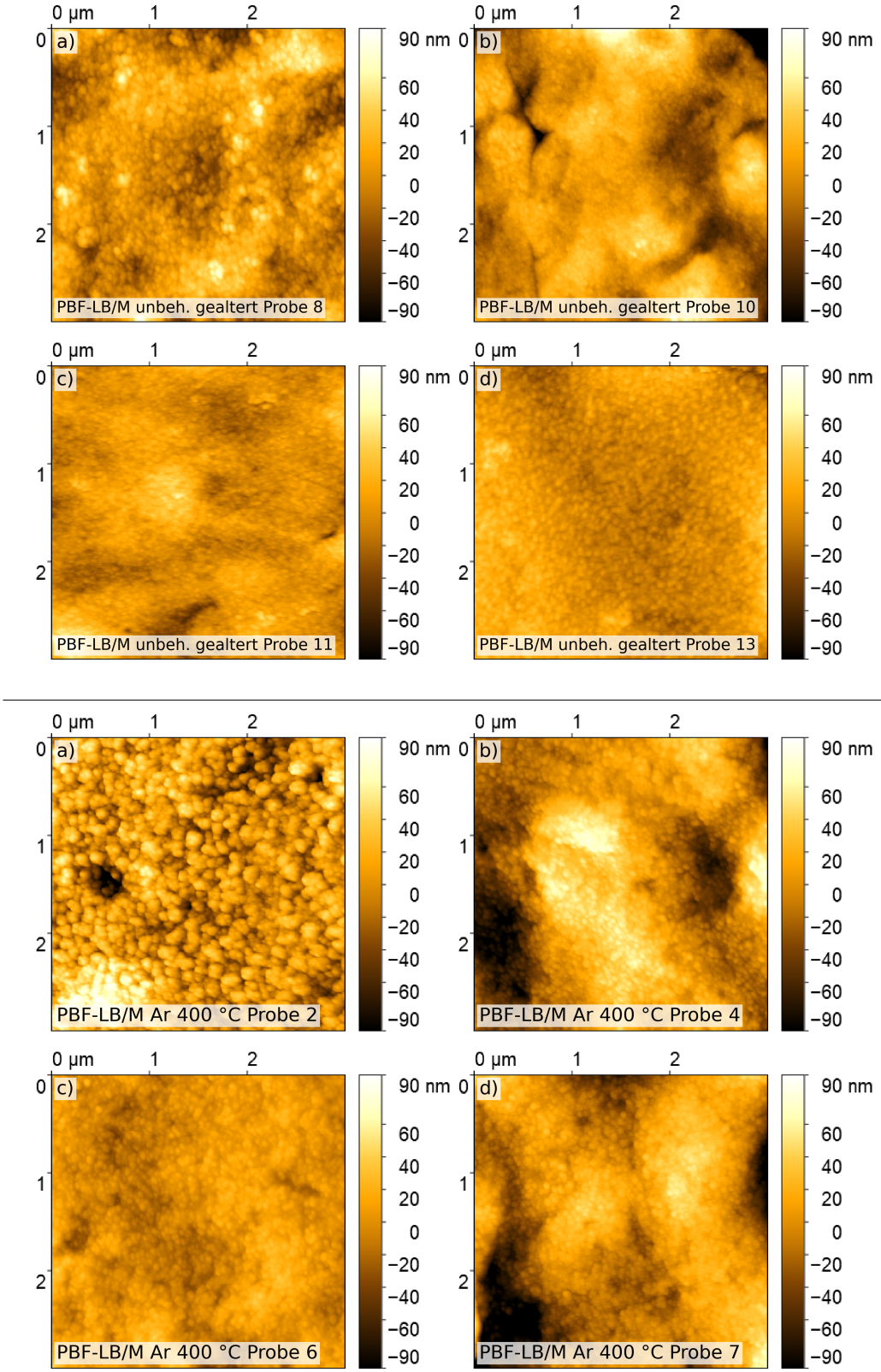

Abbildung A.4.: Weitere repräsentative AFM-Aufnahmen des des unbehandelten gealterten PBF-LB/M-Kupferpulvers, sowie des bei 400 °C unter Ar-Atmosphäre wiederverwendeten PBF-LB/M-Kupferpulvers aus Kapitel 6.2.

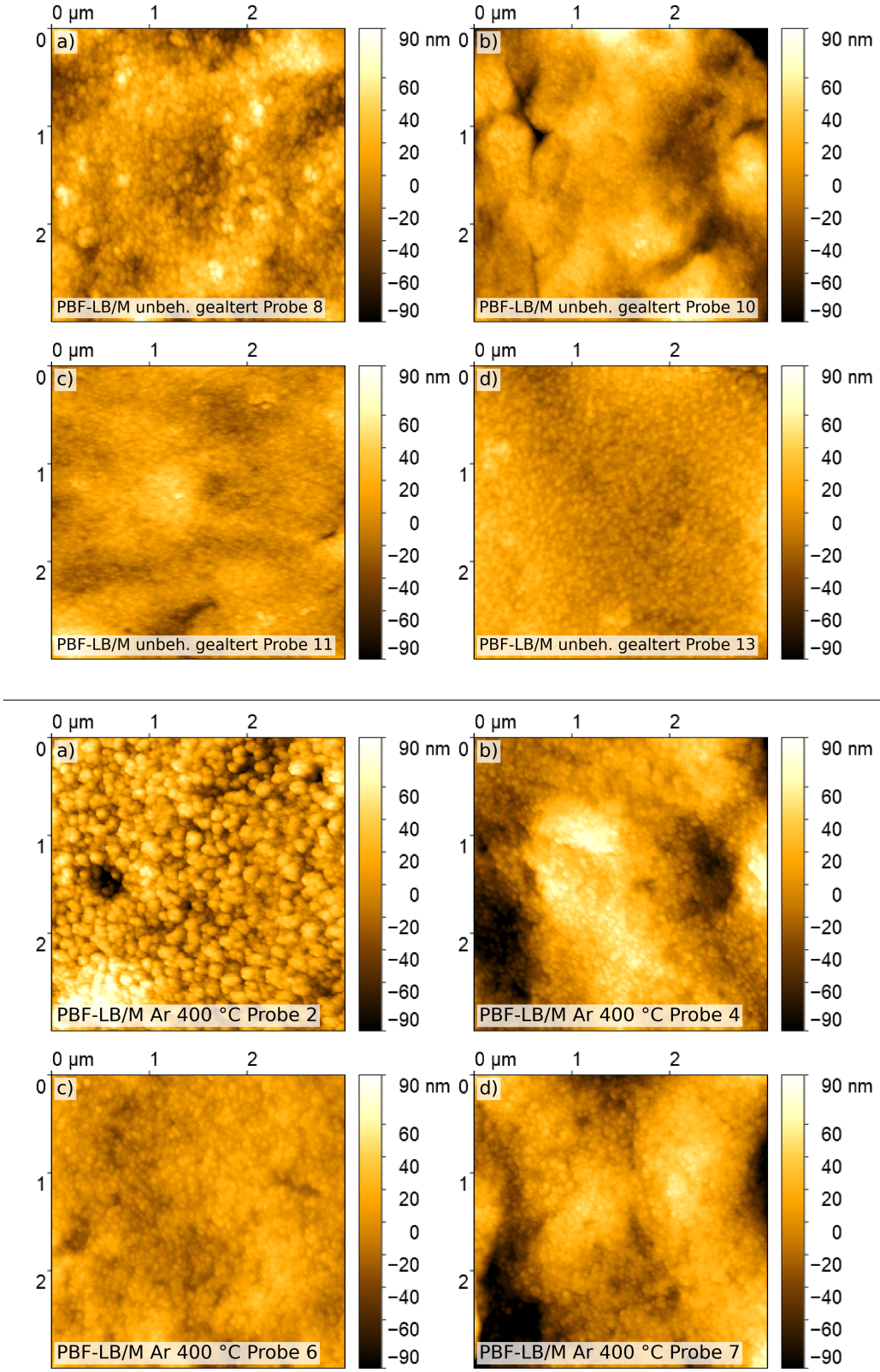

Abbildung A.5.: Weitere repräsentative AFM-Aufnahmen des des unbehandelten gealterten PBF-LB/M-Kupferpulvers, sowie des bei 400 °C unter Ar-Atmosphäre wiederverwendeten PBF-LB/M-Kupferpulvers aus Kapitel 6.2.

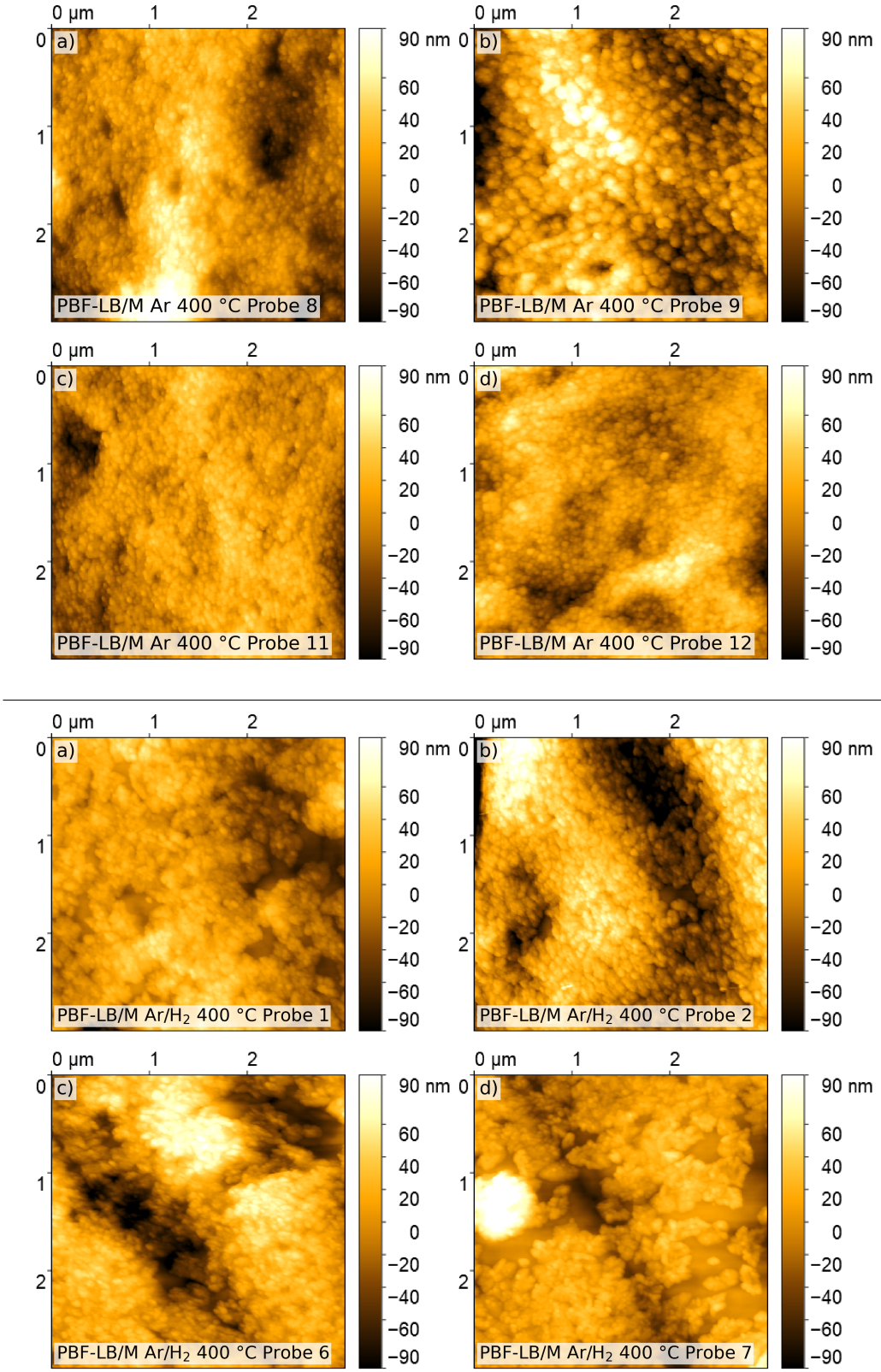

Abbildung A.6.: Weitere repräsentative AFM-Aufnahmen des bei 400 °C unter Ar-Atmosphäre sowie unter Ar/H_2-Atmosphäre wiederverwendeten PBF-LB/M-Kupferpulvers aus Kapitel 6.2.

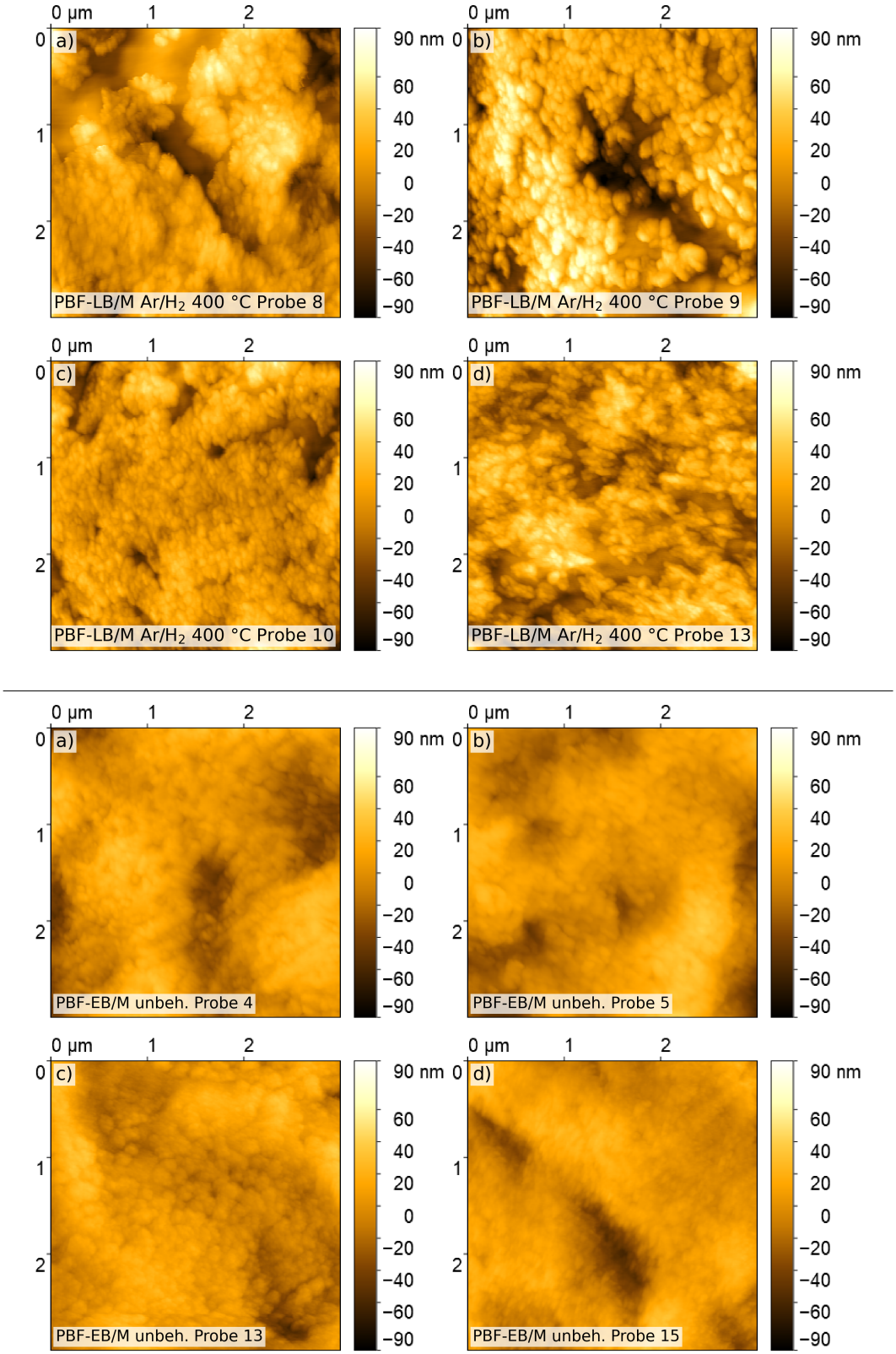

Abbildung A.7.: Weitere repräsentative AFM-Aufnahmen des bei 400 °C unter Ar/H_2-Atmosphäre wiederverwendeten PBF-LB/M-Kupferpulvers sowie des unbehandelten PBF-EB/M-Kupferpulvers aus Kapitel 6.2.

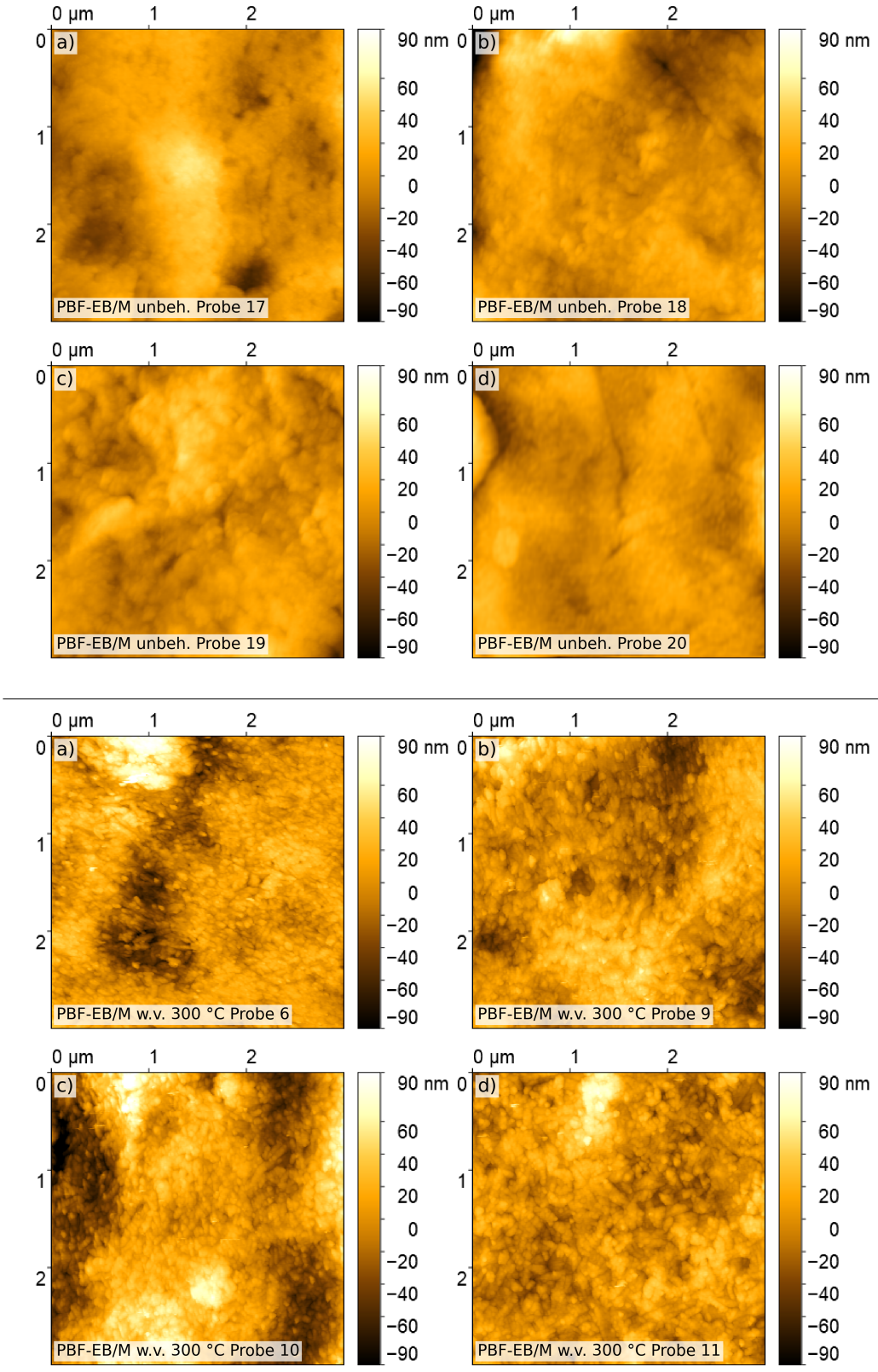

Abbildung A.8.: Weitere repräsentative AFM-Aufnahmen des unbehandelten sowie des bei 300 °C wiederverwendeten PBF-EB/M-Kupferpulvers aus Kapitel 6.2.

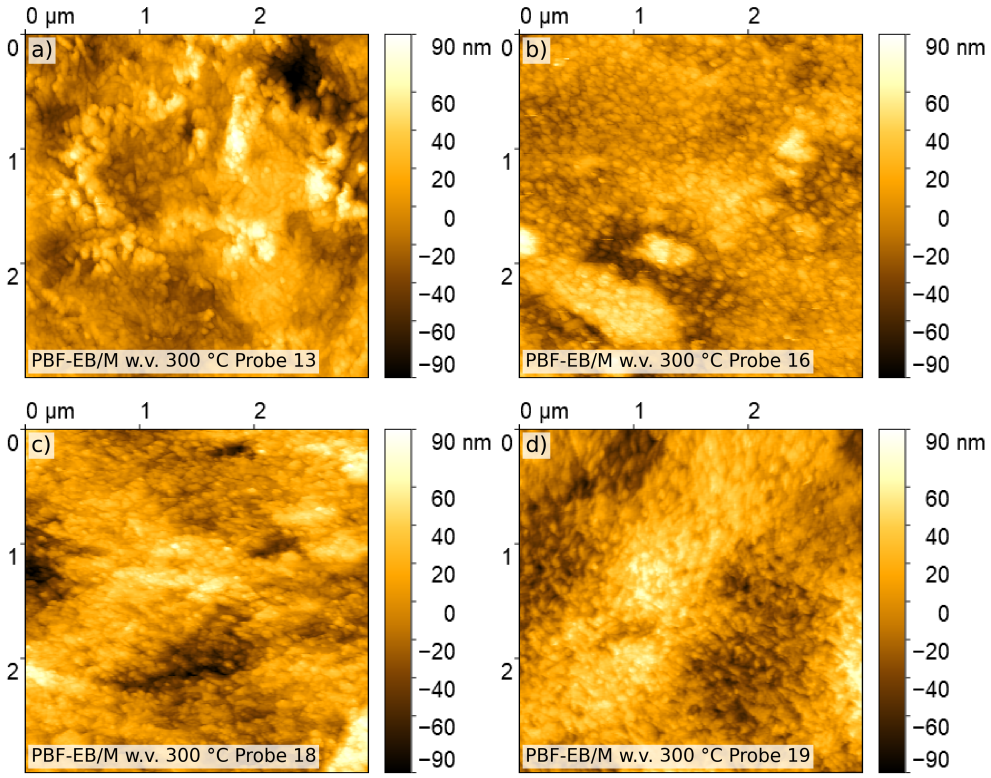

Abbildung A.9.: Weitere repräsentative AFM-Aufnahme des bei 300 °C wiederverwendeten PBF-EB/M-Kupferpulvers aus Kapitel 6.2.

A.2. Messreihen der Redoxzyklen

Die folgenden Abbildungen zeigen die integrierten und untergrundkorrigierten Diffraktogramme der *in situ* durchgeführten Redoxzyklen des Kupferpulvers. Die jeweiligen Versuchsbedingungen sind in der Bezeichnung der Messreihe codiert.

Am Beispiel der Messreihe `run02_25_hoeg_oxi_400_red_300_400sccm` bedeutet `run02_25` die zeitliche Kennzeichnung der Messung, während `hoeg` das verwendete Kupferpulver bezeichnet. `oxi_400` steht für eine Oxidationstemperatur von 400 °C, `red_300` für eine Reduktionstemperatur von 300 °C und `400sccm` für einen Gasvolumenstrom von 400 sccm.

Bei reinen Oxidationsmessungen entfallen die Angaben zur Reduktionstemperatur und zum zugehörigen Gasvolumenstrom. Der Zusatz `virgin` kennzeichnet eine zuvor unbehandelte Ausgangsprobe. Eine abschließende Ziffer gibt an, um die wievielte Oxidation derselben Probe es sich handelt.

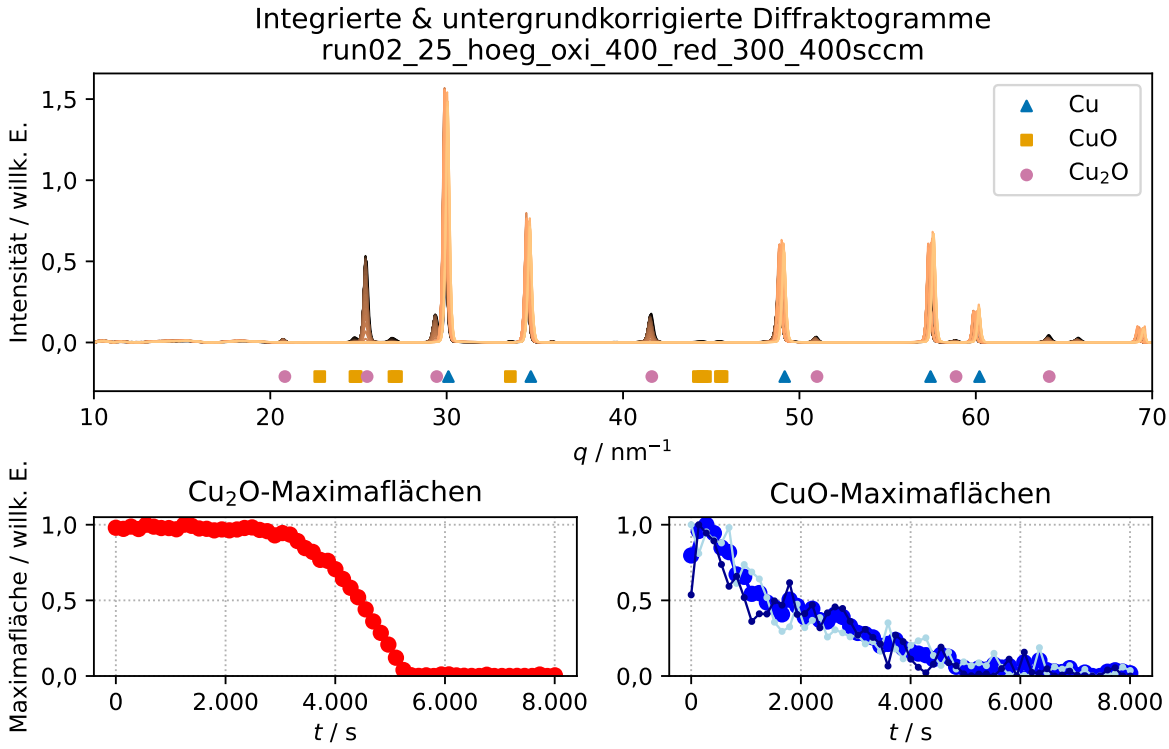

Abbildung A.10.: Zeitaufgelöste Reduktion bei 300 °C eines im Muffelofen bei 400 °C oxidierten Kupferpulvers unter Ar/H_2 Atmosphäre. Der Gasfluss wurde auf 400 sccm eingestellt.

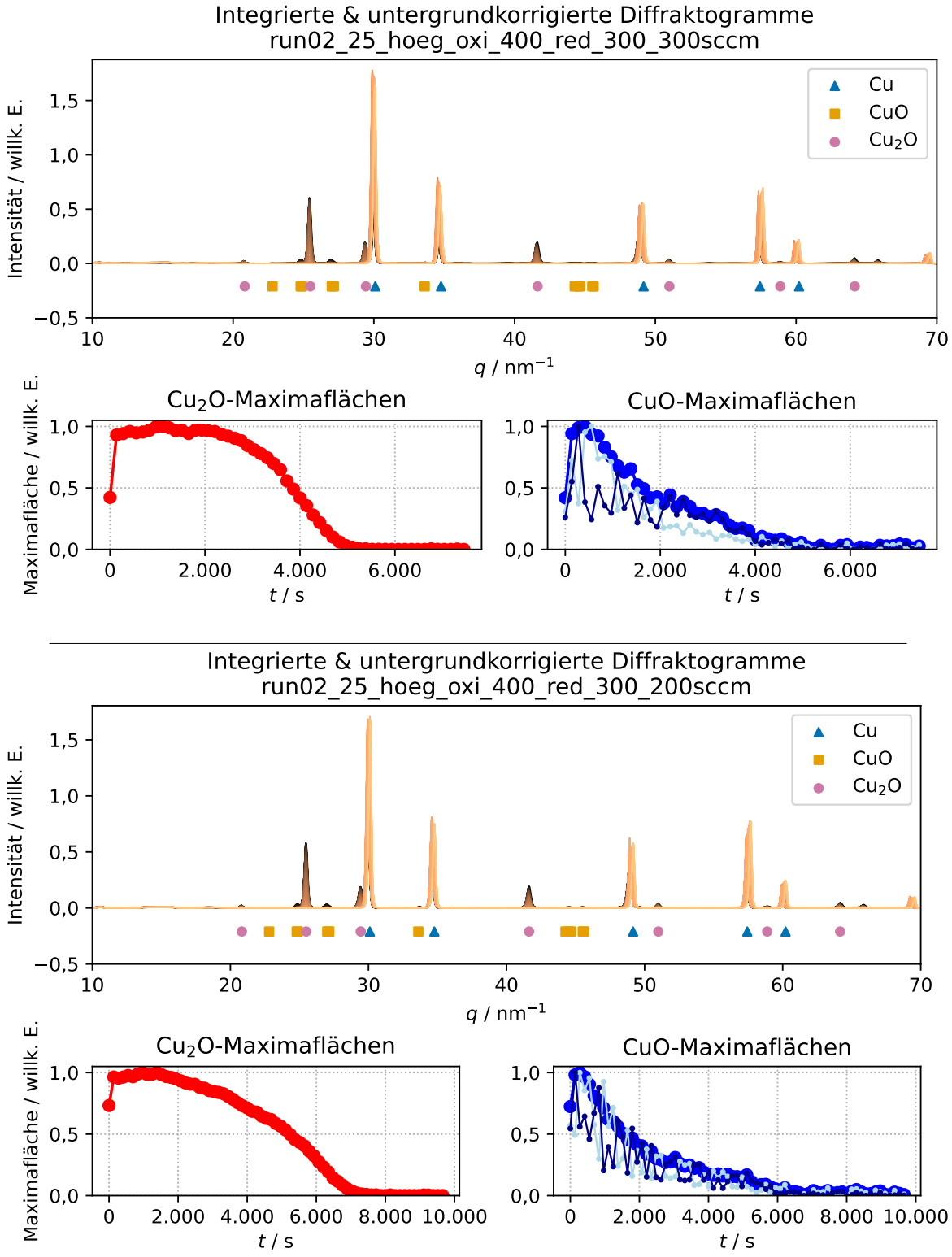

Abbildung A.11.: Zeitaufgelöste Reduktion bei 300 °C eines im Muffelofen bei 400 °C oxidierten Kupferpulvers unter Ar/H_2 Atmosphäre. Der Gasfluss wurde auf 300 sccm/200 sccm eingestellt.

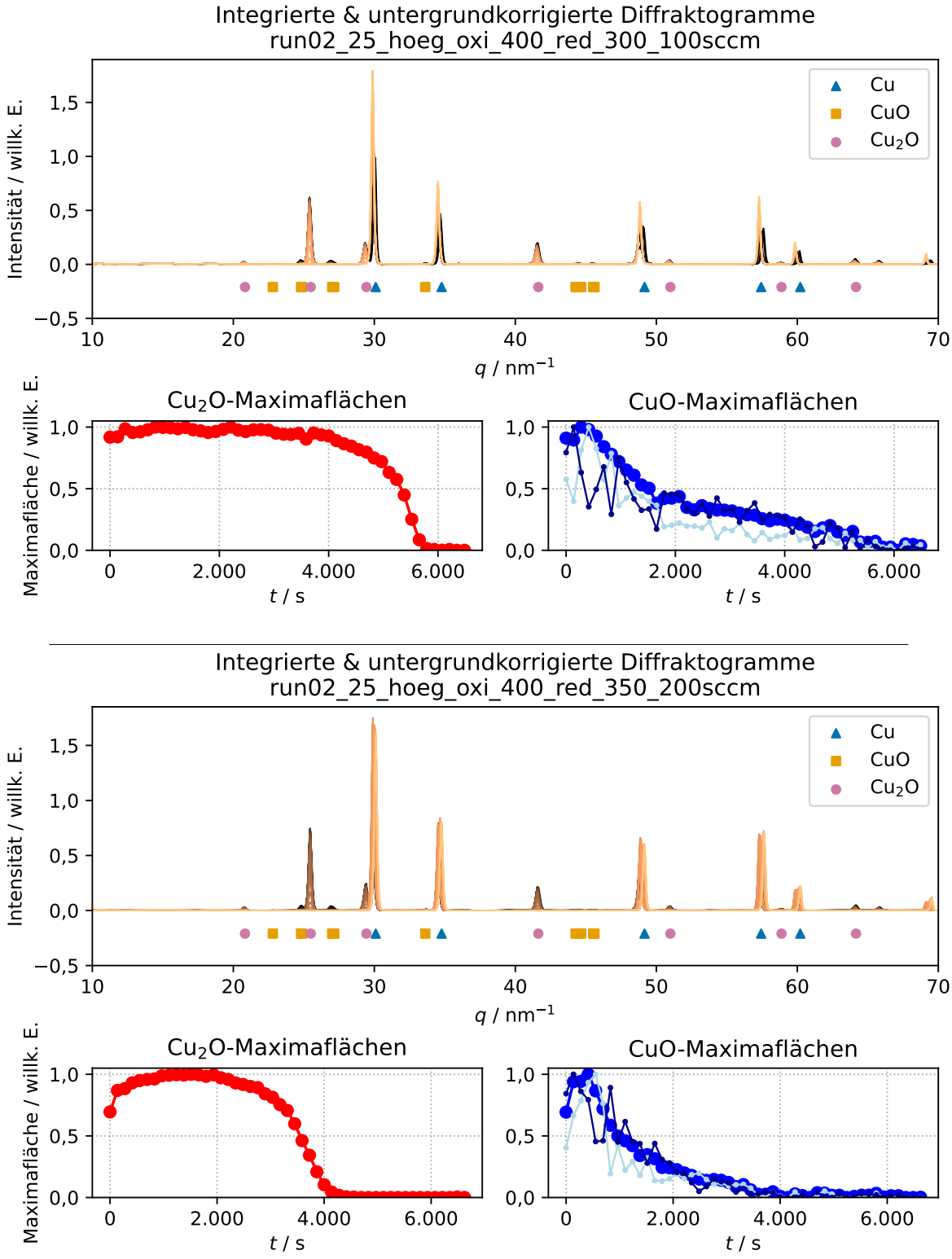

Abbildung A.12.: Zeitaufgelöste Reduktion bei 300 °C/350 °C eines im Muffelofen bei 400 °C oxidierten Kupferpulvers unter Ar/H_2 Atmosphäre. Der Gasfluss wurde auf 100 sccm/200 sccm eingestellt.

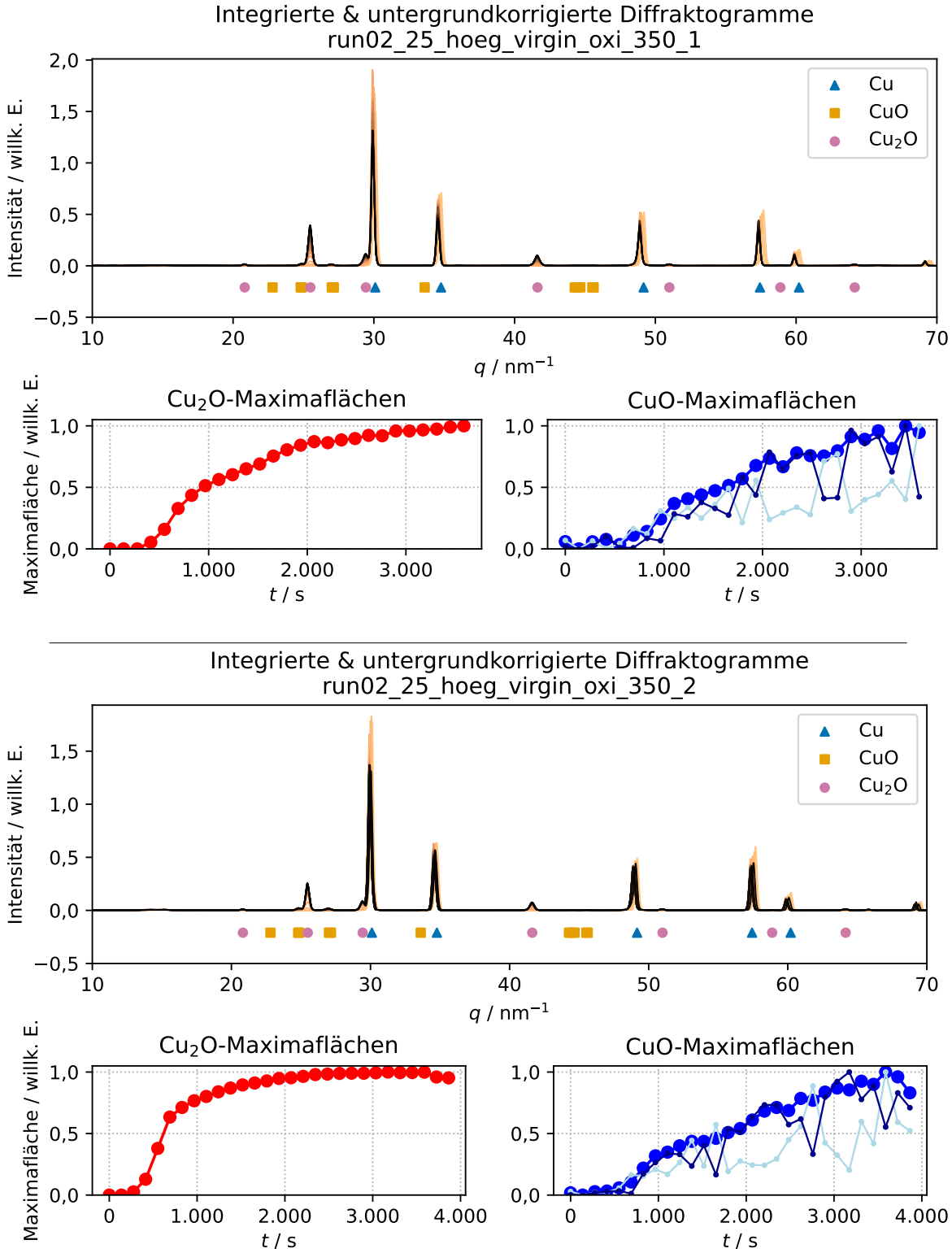

Abbildung A.13.: Zeitaufgelöste Oxidation bei 350 °C eines zyklisch oxidierten und reduzierten Kupferpulvers.

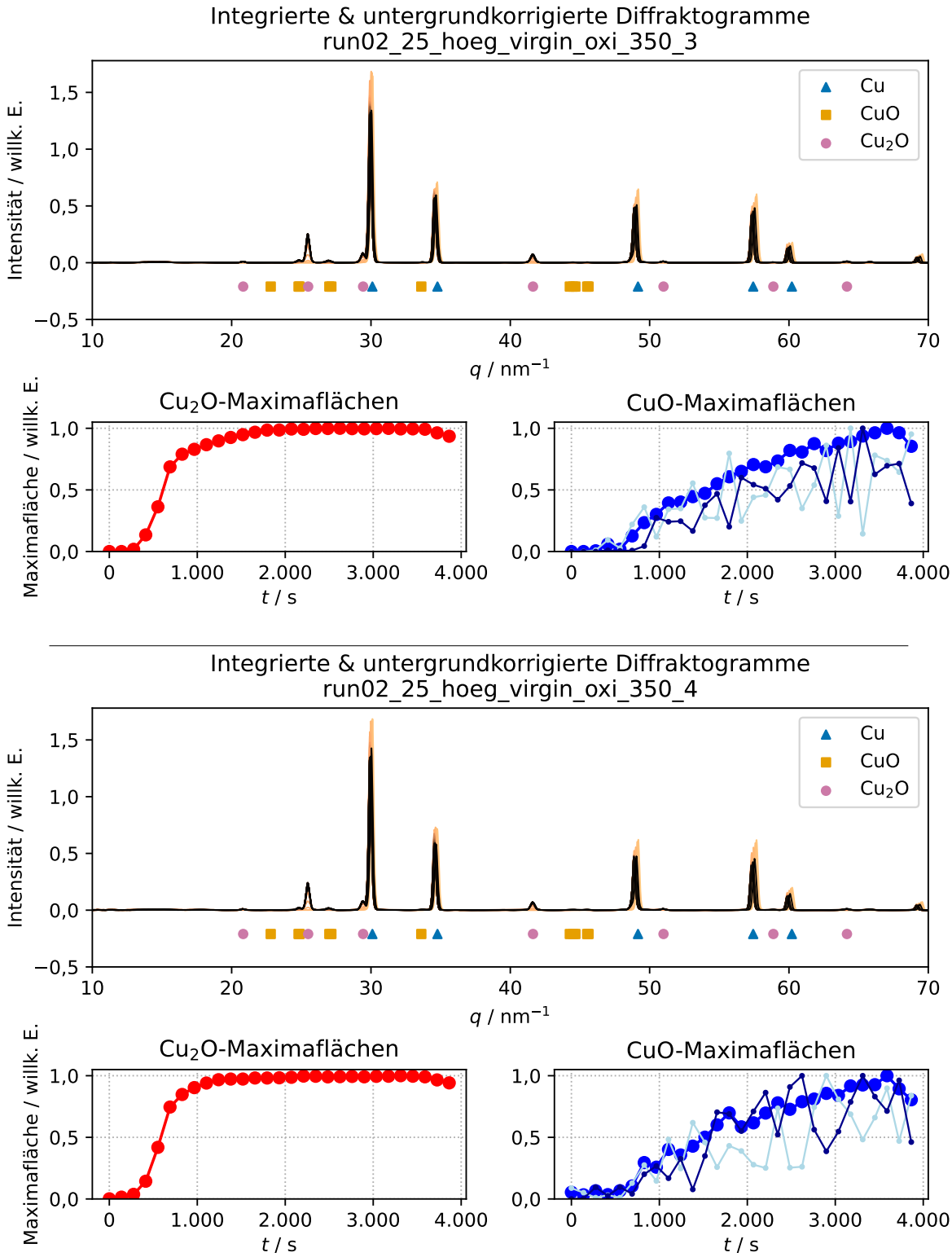

Abbildung A.14.: Zeitaufgelöste Oxidation bei 350 °C eines zyklisch oxidierten und reduzierten Kupferpulvers.

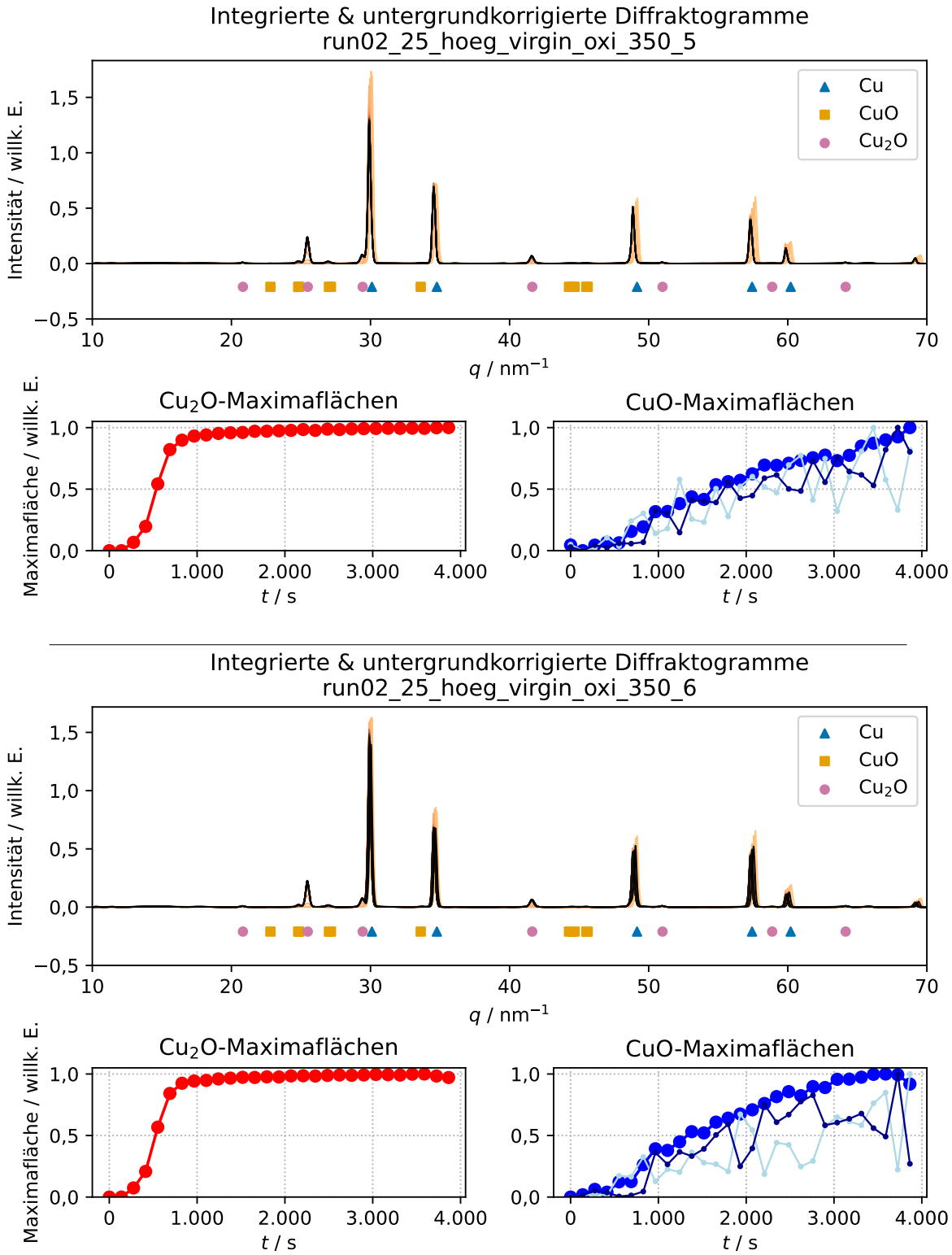

Abbildung A.15.: Zeitaufgelöste Oxidation bei 350 °C eines zyklisch oxidierten und reduzierten Kupferpulvers.

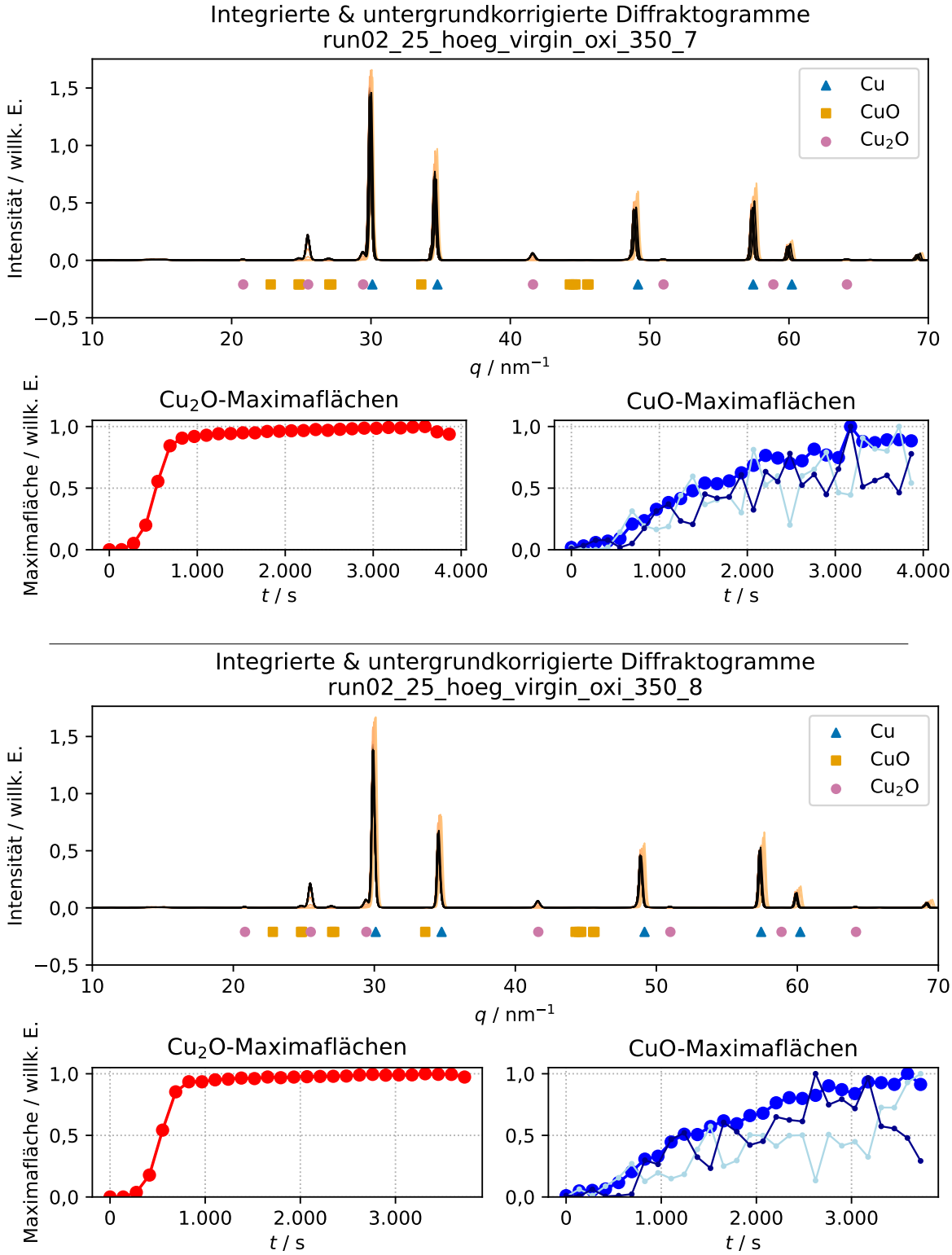

Abbildung A.16.: Zeitaufgelöste Oxidation bei 350 °C eines zyklisch oxidierten und reduzierten Kupferpulvers.

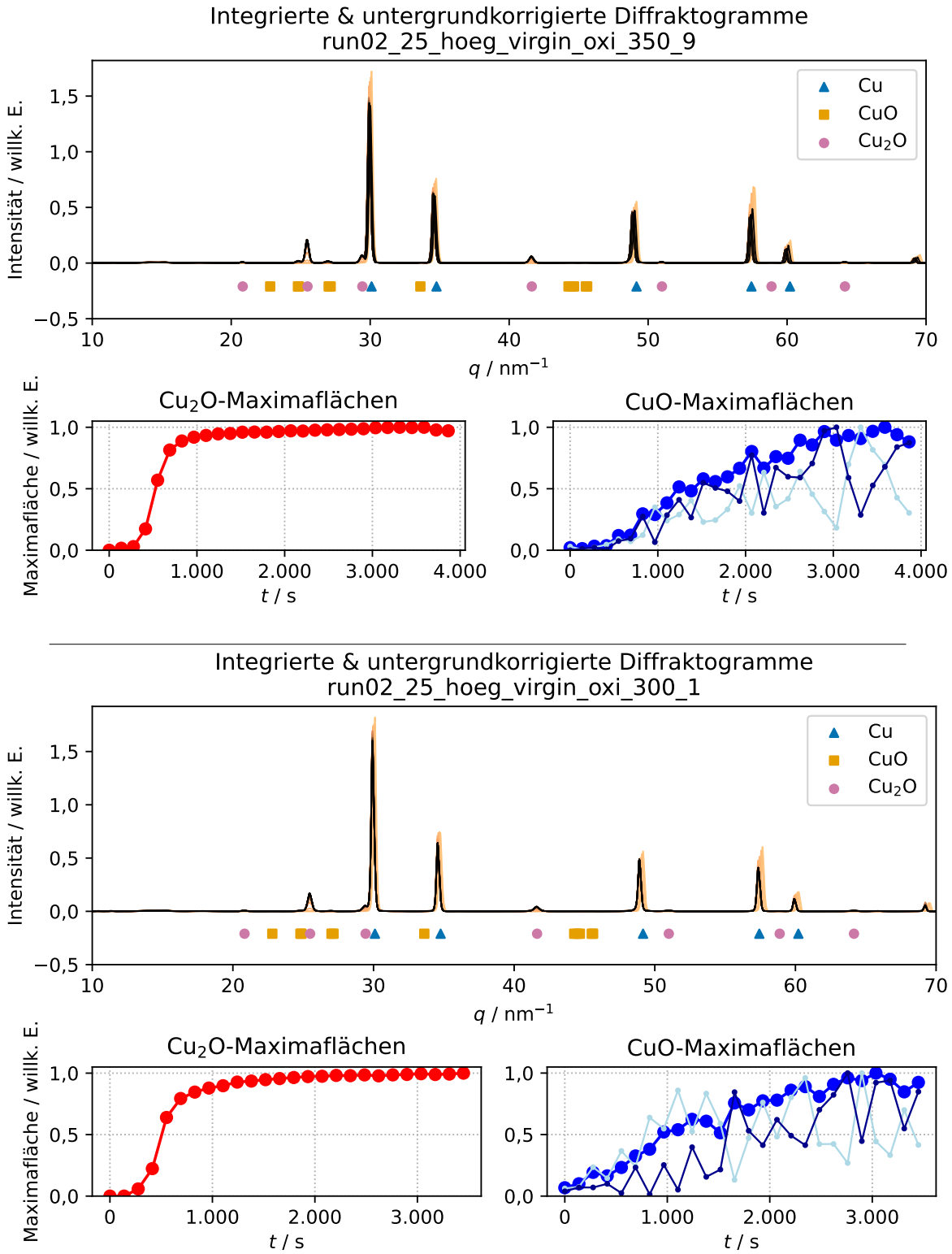

Abbildung A.17.: Zeitaufgelöste Oxidation bei 300 °C/350 °C eines zyklisch oxidierten und reduzierten Kupferpulvers.

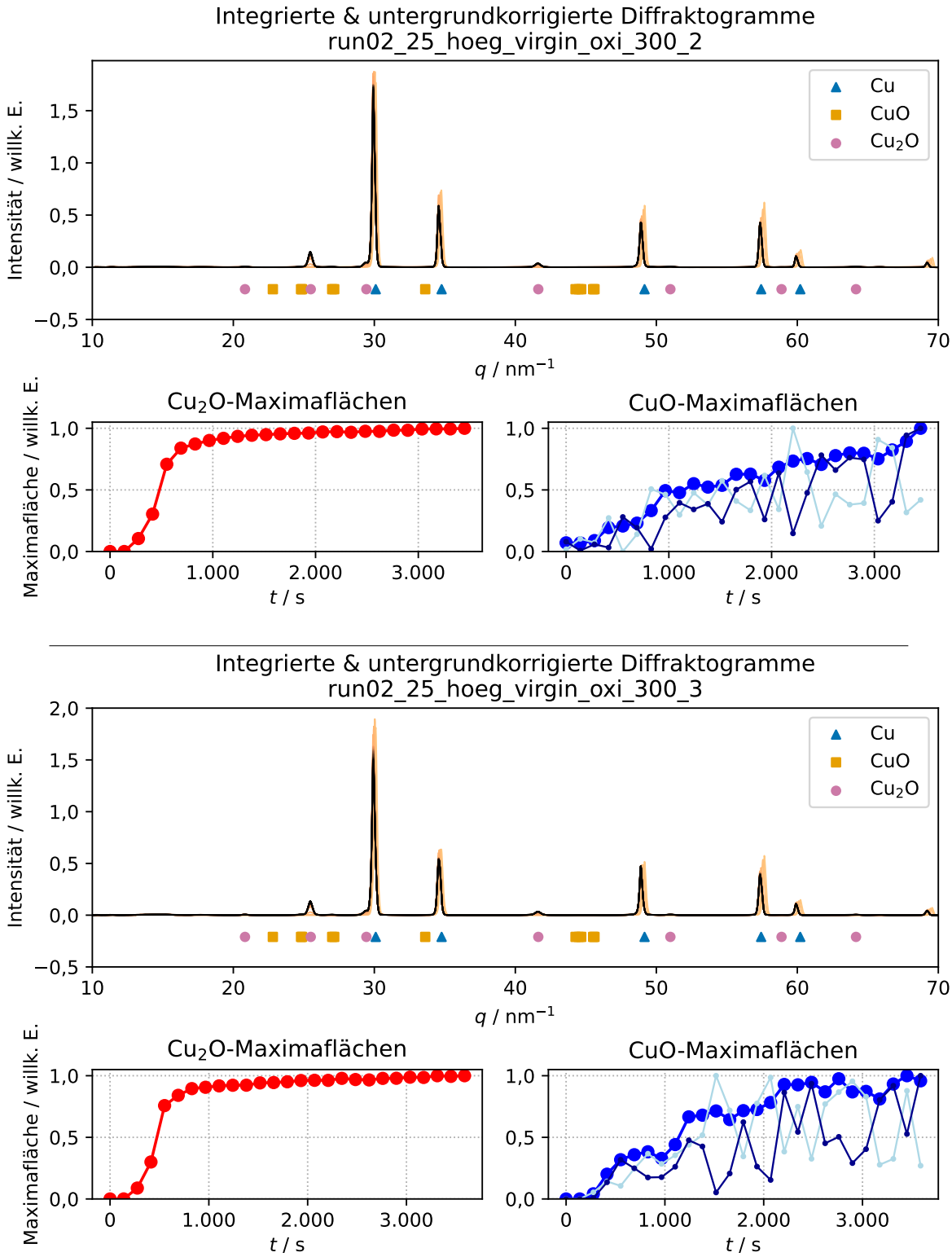

Abbildung A.18.: Zeitaufgelöste Oxidation bei 300 °C eines zyklisch oxidierten und reduzierten Kupferpulvers.

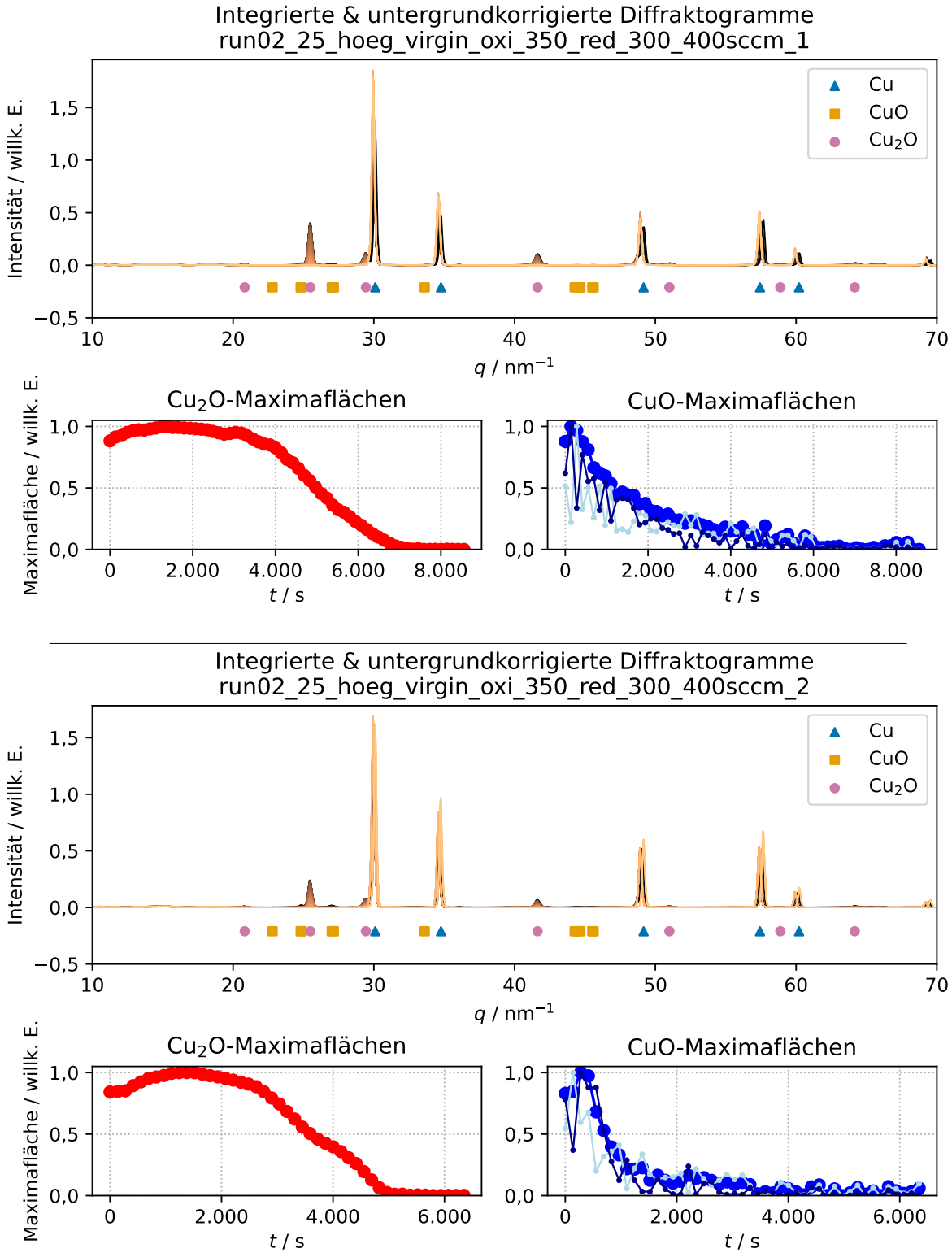

Abbildung A.19.: Zeitaufgelöste Reduktion bei 300 °C eines zyklisch bei 350 °C oxidierten und unter Ar/H_2 Atmosphäre reduzierten Kupferpulvers. Der Gasfluss wurde auf 400 sccm eingestellt.

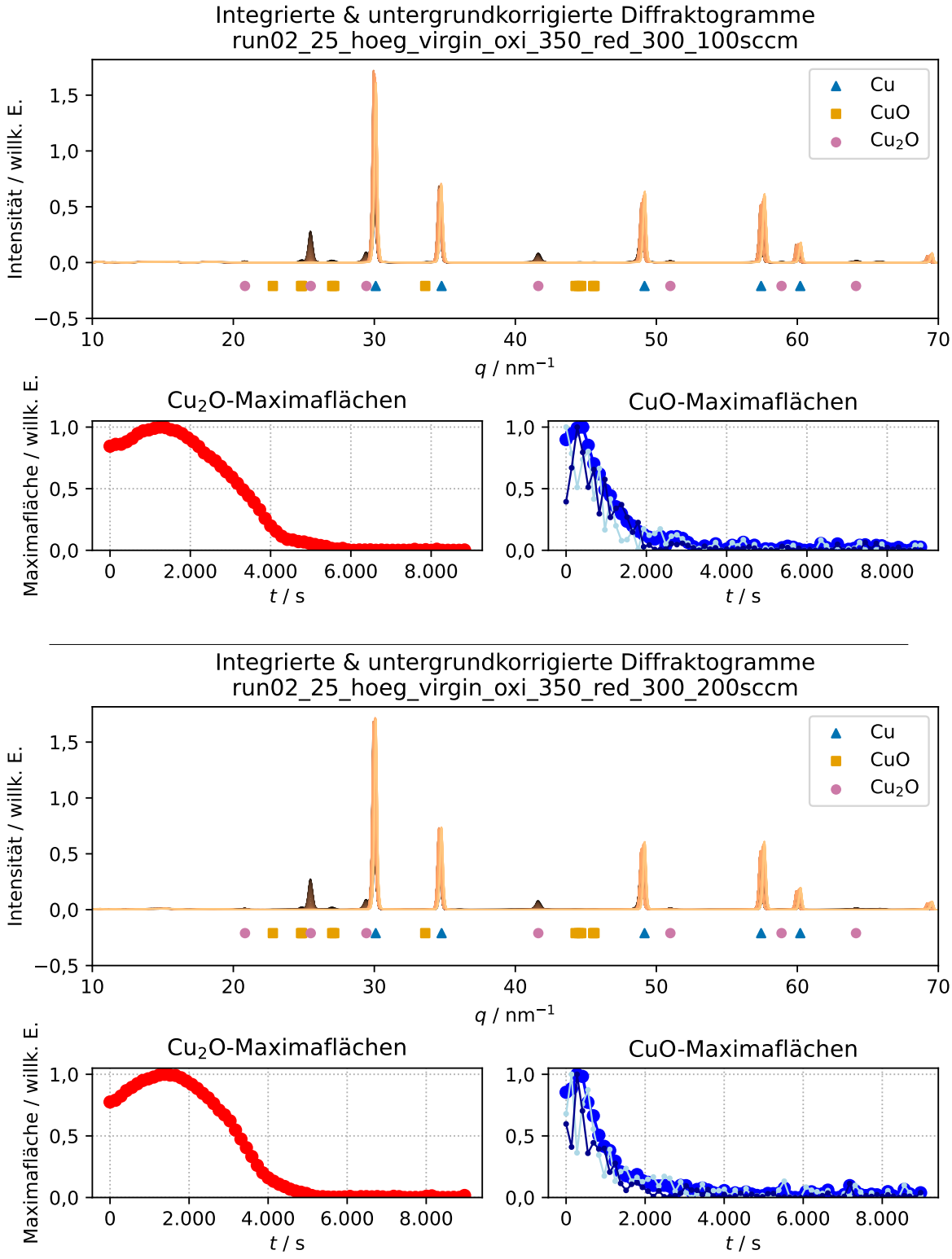

Abbildung A.20.: Zeitaufgelöste Reduktion bei 300 °C eines zyklisch bei 350 °C oxidierten und unter Ar/H_2 Atmosphäre reduzierten Kupferpulvers. Der Gasfluss wurde auf 100 sccm/200 sccm eingestellt.

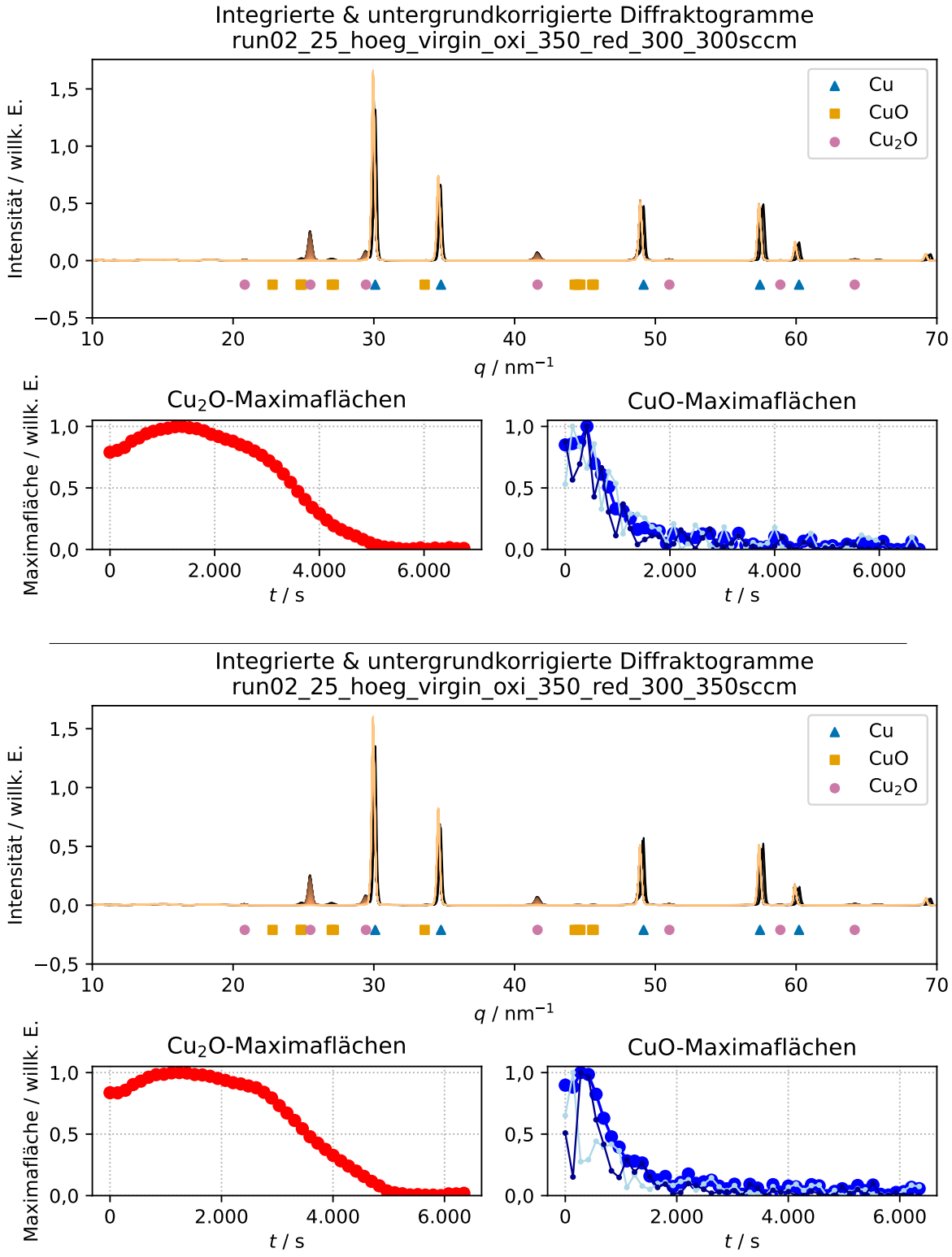

Abbildung A.21.: Zeitaufgelöste Reduktion bei 300 °C eines zyklisch bei 350 °C oxidierten und unter Ar/H_2 Atmosphäre reduzierten Kupferpulvers. Der Gasfluss wurde auf 300 sccm/350 sccm eingestellt.

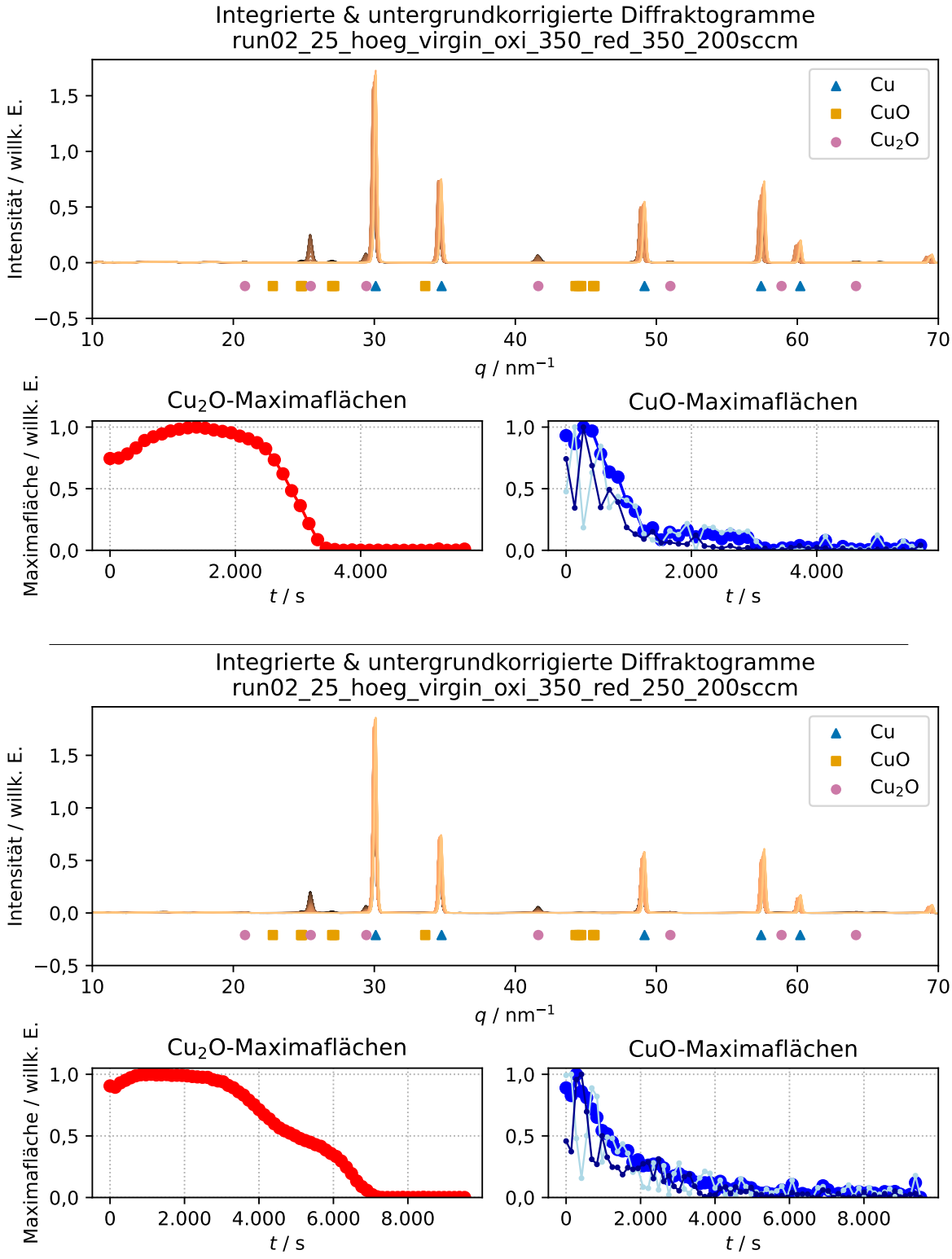

Abbildung A.22.: Zeitaufgelöste Reduktion bei 250 °C/350 °C eines zyklisch bei 350 °C oxidierten und unter Ar/H_2 Atmosphäre reduzierten Kupferpulvers. Der Gasfluss wurde auf 200 sccm eingestellt.

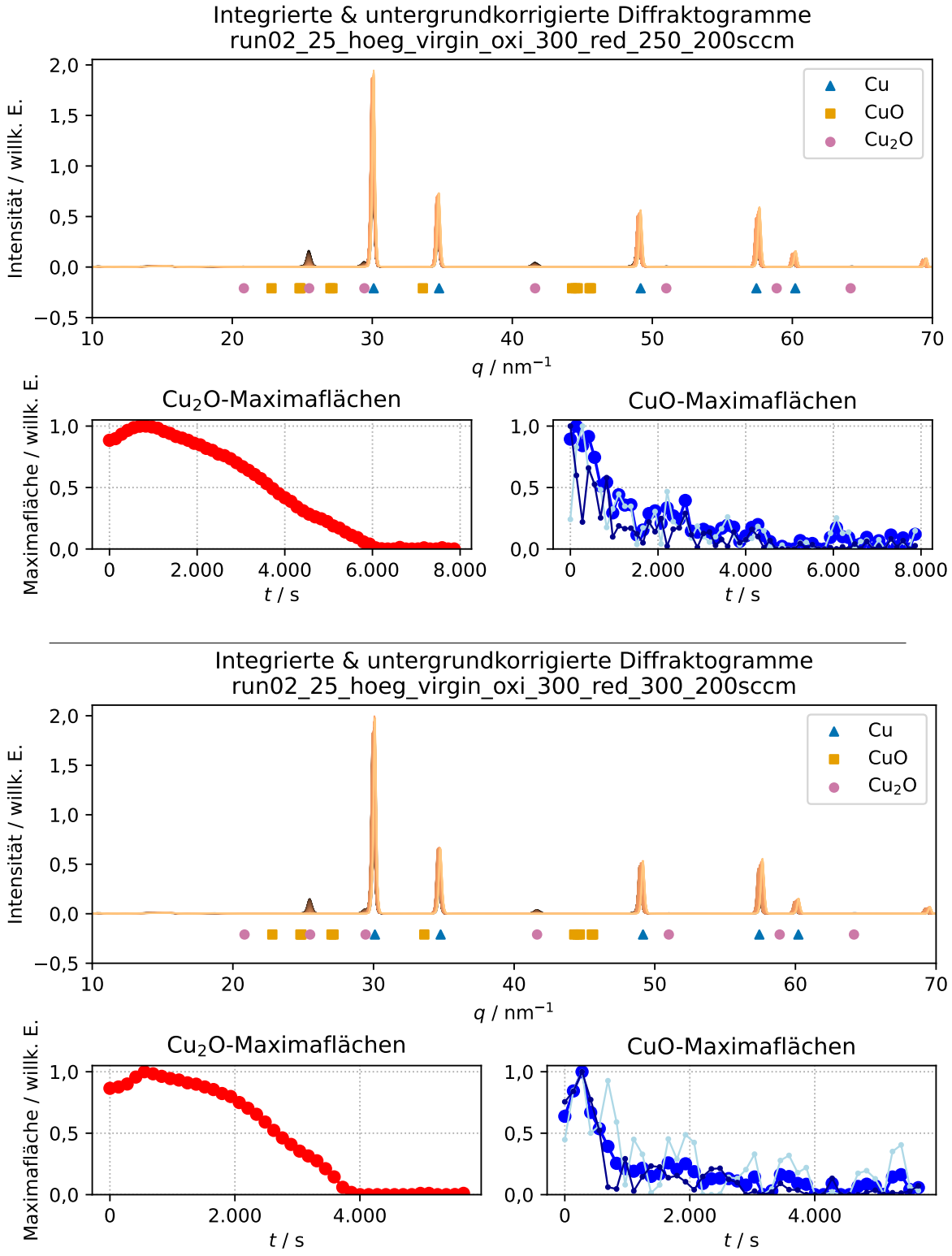

Abbildung A.23.: Zeitaufgelöste Reduktion bei 250 °C/300 °C eines zyklisch bei 300 °C oxidierten und unter Ar/H_2 Atmosphäre reduzierten Kupferpulvers. Der Gasfluss wurde auf 200 sccm eingestellt.

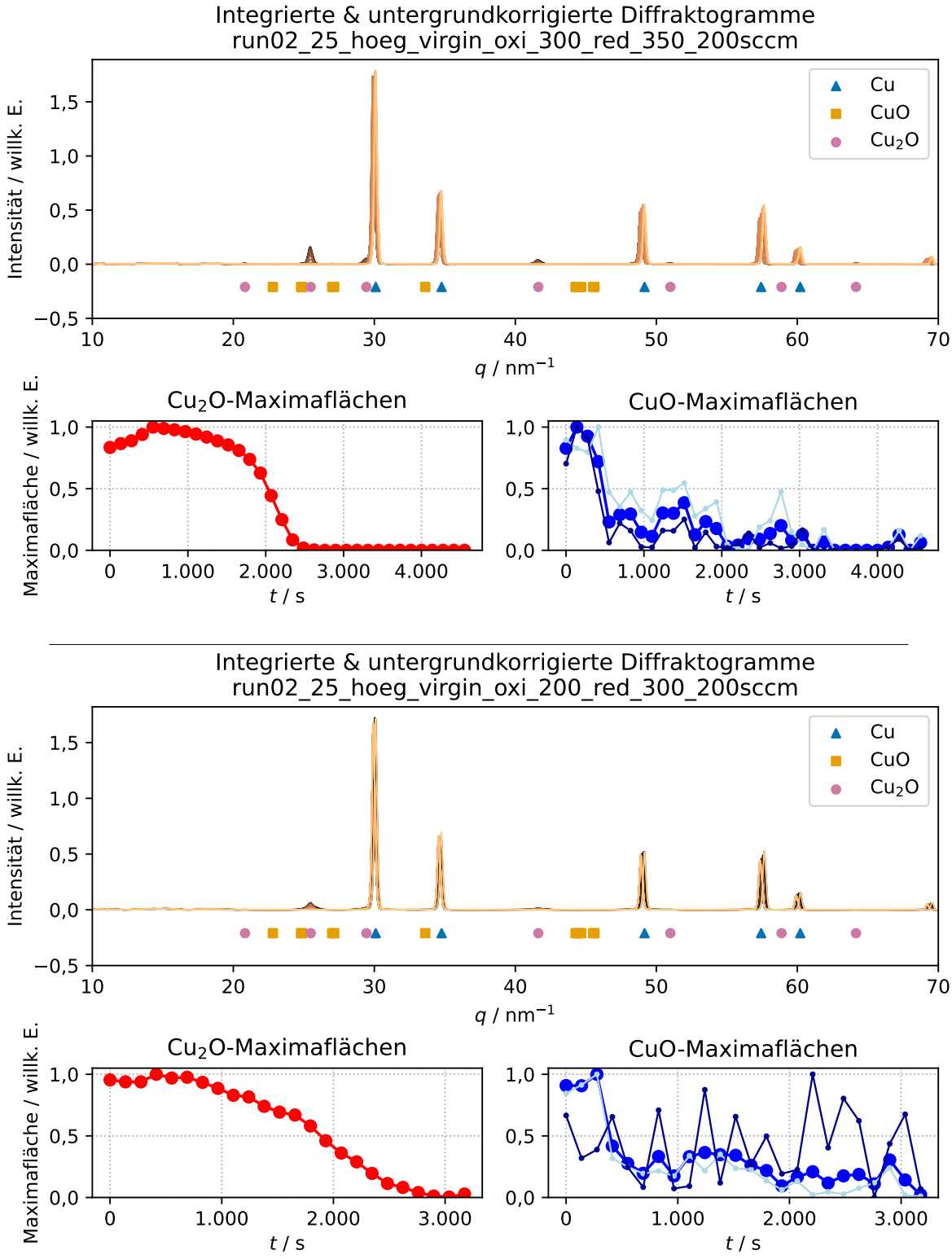

Abbildung A.24.: Zeitaufgelöste Reduktion bei 300 °C/350 °C eines zyklisch bei 200 °C/300 °C oxidierten und unter Ar/H_2 Atmosphäre reduzierten Kupferpulvers. Der Gasfluss wurde auf 200 sccm eingestellt.

Literatur

[1] Joerg Vetter u. a. „Quo Vadis: AlCr-Based Coatings in Industrial Applications“. In: *Coatings* 11.3 (2021). ISSN: 2079-6412. DOI: 10.3390/coatings11030344. URL: https://www.mdpi.com/2079-6412/11/3/344.

[2] R. Franz u. a. „Influence of phase transition on the tribological performance of arc-evaporated AlCrVN hard coatings“. In: *Surface and Coatings Technology* 203.8 (2009), S. 1101–1105. ISSN: 0257-8972. DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.003. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897208009729.

[3] S. Domínguez-Meister u. a. „Role of Y in the oxidation resistance of CrAlYN coatings“. In: *Applied Surface Science* 353 (2015), S. 504–511. ISSN: 0169-4332. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.099. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215014439.

[4] N. Fateh u. a. „Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behaviour of TiN and VN coatings“. In: *Wear* 262.9 (2007), S. 1152–1158. ISSN: 0043-1648. DOI: https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.11.006. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164806004509.

[5] Robert Franz und Christian Mitterer. „Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review“. In: *Surface and Coatings Technology* 228 (2013), S. 1–13. ISSN: 0257-8972. DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.04.034. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897213003782.

[6] Ian Gibson u. a. *Additive Manufacturing Technologies*. 3. Aufl. Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2021. ISBN: 978-3-030-56126-0. DOI: 10.1007/978-3-030-56127-7.

[7] Eric Punzel u. a. „Comparison of different system technologies for continuous-wave laser beam welding of copper“. In: Bd. 94. Sep. 2020. DOI: 10.1016/j.procir.2020.09.081.

[8] „Laser powder bed fusion: a state-of-the-art review of the technology, materials, properties & defects, and numerical modelling“. In: *Journal of Materials Research and Technology* 20 (2022), S. 2109–2172. ISSN: 2238-7854. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.121.

[9] Suraj Dinkar Jadhav u. a. „Mechanical and electrical properties of selective laser-melted parts produced from surface-oxidized copper powder“. In: *Material Design & Processing Communications* 2.2 (2020). e94 MDPC-2019-045.R1, e94. DOI: https://doi.org/10.1002/mdp2.94. eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/mdp2.94. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mdp2.94.

[10] Rui Nan Gu u. a. „Intentional Oxidation and Laser Remelting of Highly Reflective Pure Cu for Its High-Quality Additive Manufacturing“. In: *Advanced Engineering Materials* 25.5 (2023), S. 2101138. DOI: https://doi.org/10.1002/adem.202101138. eprint: https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adem.202101138. URL: https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adem.202101138.

[11] K. Weinert u. a. „Dry Machining and Minimum Quantity Lubrication“. In: *CIRP Annals* 53.2 (2004), S. 511–537. ISSN: 0007-8506. DOI: https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)60027-4. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0007850607600274.

[12] Kuan-Ming Li und Steven Y. Liang. „Modeling of Cutting Temperature in Near Dry Machining“. In: *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 128.2 (Okt. 2005), S. 416–424. ISSN: 1087-1357. DOI: 10.1115/1.2162907. eprint: https://asmedigitalcollection.asme.org/manufacturingscience/article-pdf/128/2/416/6753142/416_1.pdf. URL: https://doi.org/10.1115/1.2162907.

[13] Florian Rovere und Paul Mayrhofer. „Impact of yttrium on structure and mechanical properties of Cr-Al-N thin films“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 25 (Sep. 2007), S. 1336–1340. DOI: 10.1116/1.2753842.

[14] O Banakh u. a. „High-temperature oxidation resistance of Cr1-xAlxN thin films deposited by reactive magnetron sputtering“. In: *Surface and Coatings Technology* 163-164 (2003). Proceedings of the 29th International conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, S. 57–61. ISSN: 0257-8972. DOI: https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00589-3. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897202005893.

[15] A. Sugishima, H. Kajioka und Y. Makino. „Phase transition of pseudobinary Cr–Al–N films deposited by magnetron sputtering method“. In: *Surface and Coatings Technology* 97.1 (1997), S. 590–594. ISSN: 0257-8972. DOI: https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00402-7. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897297004027.

[16] Y. Makino und K. Nogi. „Synthesis of pseudobinary Cr-Al-N films with B1 structure by rf-assisted magnetron sputtering method“. In: *Surface and Coatings Technology* 98.1 (1998). Papers presented at the Fifth International Conference on Plasma Surface Engineering, S. 1008–1012. ISSN: 0257-8972. DOI: https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00391-5. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897297003915.

[17] R. Kaindl u. a. „Structural investigations of aluminum-chromium-nitride hard coatings by Raman micro-spectroscopy“. In: *Thin Solid Films* 515.4 (2006), S. 2197–2202. ISSN: 0040-6090. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.144. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609006009667.

[18] Koichi Momma und Fujio Izumi. „VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data“. In: *Journal of Applied Crystallography* 44.6 (Dez. 2011), S. 1272–1276. DOI: 10.1107/S0021889811038970. URL: https://doi.org/10.1107/S0021889811038970.

[19] Illustrae. *Professional Scientific Illustration Platform*. https://illustrae.co. KI-gestützte Plattform zur Erstellung wissenschaftlicher Illustrationen; Zugriff am 1. Juni 2026. 2026.

[20] Thomas Reeswinkel, Denis Music und Jochen M Schneider. „Ab initio calculations of the structure and mechanical properties of vanadium oxides“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.14 (März 2009), S. 145404. DOI: 10.1088/0953-8984/21/14/145404. URL: https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/14/145404.

[21] R. Franz, J. Neidhardt, B. Sartory u. a. „High-temperature low-friction properties of vanadium-alloyed AlCrN coatings“. In: *Tribology Letters* 23 (2006), S. 101–107. DOI: 10.1007/s11249-006-9064-1.

[22] O.E. Hudak u. a. „Improved corrosion resistance of cathodic arc evaporated Al0.7Cr0.3-xVxN coatings in NaCl-rich media“. In: *Corrosion Science* 221 (2023), S. 111376. ISSN: 0010-938X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111376. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X23004183.

[23] H. Najafi u. a. „Structure and electronic properties of AlCrOxN1-x thin films deposited by reactive magnetron sputtering“. In: *Thin Solid Films* 572 (2014). The 41st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, S. 176–183. ISSN: 0040-6090. DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.07.066. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609014008232.

[24] M. Stüber u. a. „Magnetron sputtering of hard Cr–Al–N–O thin films“. In: *Surface and Coatings Technology* 203.5 (2008). Proceedings of the 35th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, S. 661–665. ISSN: 0257-8972. DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.083. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897208003204.

[25] Zhe R. Liu, Jian W. Du und Li Chen. „Influence of oxygen content on structure, thermal stability, oxidation resistance, and corrosion resistance of arc evaporated (Cr, Al)N coatings“. In: *Surface and Coatings Technology* 432 (2022), S. 128057. ISSN: 0257-8972. DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.128057. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897221012317.

[26] Peter M. Martin, Hrsg. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Oxford: William Andrew / Elsevier, 2010. ISBN: 978-0-8155-2031-3.

[27] J. T. Gudmundsson u. a. „High power impulse magnetron sputtering discharge“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 30.3 (März 2012), S. 030801. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.3691832. eprint: https://pubs.aip.org/avs/jva/article-pdf/doi/10.1116/1.3691832/16666381/030801_1_online.pdf. URL: https://doi.org/10.1116/1.3691832.

[28] Jon Gudmundsson. „Physics and technology of magnetron sputtering discharges“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 29 (Nov. 2020). DOI: 10.1088/1361-6595/abb7bd.

[29] Anas Ghailane u. a. „Design of hard coatings deposited by HiPIMS and dcMS“. In: *Materials Letters* 280 (2020), S. 128540. ISSN: 0167-577X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128540. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X20312465.

[30] X. Wang, X. Gong und K. Chou. „Review on powder-bed laser additive manufacturing of Inconel 718 parts“. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture* 231 (Sep. 2017), S. 1890–1903. DOI: 10.1177/0954405415619883.

[31] Mahmoud El-Sayed u. a. „Optimization of SLM process parameters for Ti6Al4V medical implants“. In: *Rapid Prototyping Journal* 25 (Nov. 2018). DOI: 10.1108/RPJ-05-2018-0112.

[32] Jarosław Piekło und Aldona Garbacz-Klempka. „Use of Maraging Steel 1.2709 for Implementing Parts of Pressure Mold Devices with Conformal Cooling System“. In: *Materials* 13.23 (2020). ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma13235533. URL: https://www.mdpi.com/1996-1944/13/23/5533.

[33] Ville-Pekka Matilainen u. a. „Characterization of Process Efficiency Improvement in Laser Additive Manufacturing“. In: *Physics Procedia* 56 (Aug. 2014), S. 317–326. DOI: 10.1016/j.phpro.2014.08.177.

[34] Neng Li u. a. „Progress in additive manufacturing on new materials: A review“. In: *Journal of Materials Science & Technology* 35.2 (2019). Recent Advances in Additive Manufacturing of Metals and Alloys, S. 242–269. ISSN: 1005-0302. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.002. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030218301786.

[35] Vi Ho u. a. „Powder Bed Fabrication of Copper: A Comprehensive Literature Review“. In: *Metals* 15.10 (2025). ISSN: 2075-4701. DOI: 10.3390/met15101114. URL: https://www.mdpi.com/2075-4701/15/10/1114.

[36] Mikhail N. Polyanskiy. „Refractiveindex.info database of optical constants“. In: *Scientific Data* 11 (2024), S. 94. DOI: 10.1038/s41597-023-02898-2.

[37] P. B. Johnson und R. W. Christy. „Optical Constants of the Noble Metals“. In: *Physical Review B* 6.12 (1972), S. 4370–4379. DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370.

[38] Sebastian Engler, Reiner Ramsayer und Reinhart Poprawe. „Process Studies on Laser Welding of Copper with Brilliant Green and Infrared Lasers“. In: *Physics Procedia* 12 (2011), S. 339–346. DOI: 10.1016/j.phpro.2011.03.142.

[39] Martin Haubold u. a. „Laser Welding of Copper Using a High Power Disc Laser at Green Wavelength“. In: *Procedia CIRP* 74 (2018), S. 446–449. DOI: 10.1016/j.procir.2018.08.161.

[40] Matteo Colopi u. a. „Limits and solutions in processing pure Cu via selective laser melting using a high-power single-mode fiber laser“. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 104 (Okt. 2019). DOI: 10.1007/s00170-019-04015-3.

[41] Zhongfa Mao u. a. „Manufacturing Feasibility and Forming Properties of Cu-4Sn in Selective Laser Melting“. In: *Materials* 10.4 (2017). ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma10040333. URL: https://www.mdpi.com/1996-1944/10/4/333.

[42] S. Scudino u. a. „Additive manufacturing of Cu–10Sn bronze“. In: *Materials Letters* 156 (2015), S. 202–204. ISSN: 0167-577X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.076. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X15007983.

[43] Robert Bidulsky u. a. „Coated Metal Powders for Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) Processing: A Review“. In: *Metals* 11.11 (2021). ISSN: 2075-4701. DOI: 10.3390/met11111831. URL: https://www.mdpi.com/2075-4701/11/11/1831.

[44] Suraj Jadhav u. a. „Influence of selective laser melting process parameters on texture evolution in pure copper“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 270 (Feb. 2019), S. 47–58. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2019.02.022.

[45] H.-A Kuhn u. a. „Properties of High Performance Alloys for Electromechanical Connectors“. In: März 2012. ISBN: 978-953-51-0160-4. DOI: 10.5772/35148.

[46] Suraj Dinkar Jadhav u. a. „Mechanical and electrical properties of selective laser-melted parts produced from surface-oxidized copper powder“. In: *Material Design & Processing Communications* 2.2 (2020). e94 MDPC-2019-045.R1, e94. DOI: https://doi.org/10.1002/mdp2.94. eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/mdp2.94. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mdp2.94.

[47] F. P. Koffyberg und F. A. Benko. „A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO“. In: *Journal of Applied Physics* 53.2 (Feb. 1982), S. 1173–1177. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.330567. eprint: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/53/2/1173/18395227/1173_1_online.pdf. URL: https://doi.org/10.1063/1.330567.

[48] CARL G. RIBBING und ARNE ROOS. „Copper Oxides (Cu2O, CuO)“. In: *Handbook of Optical Constants of Solids*. Hrsg. von EDWARD D. PALIK. Boston: Academic Press, 1998, S. 875–882. ISBN: 978-0-12-544422-4. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-055630-7.50054-7. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080556307500547.

[49] Lothar Spieß u. a. „Beugung von Röntgenstrahlung“. In: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019, S. 41–94. ISBN: 978-3-8348-8232-5. DOI: 10.1007/978-3-8348-8232-5_3. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-8348-8232-5_3.

[50] Jens Als-Nielsen und Des McMorrow. *Elements of modern X-ray physics*. 2. ed. Chichester, West Sussex: Wiley, 2011. ISBN: 9781283405669.

[51] J. J. Rehr und R. C. Albers. „Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure“. In: *Reviews of Modern Physics* 72.3 (2000), S. 621–654. DOI: 10.1103/RevModPhys.72.621.

[52] D C Koningsberger und R Prins. *X-ray absorption: Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. John Wiley und Sons Inc.,New York, NY, 1988. URL: https://www.osti.gov/biblio/5927479.

[53] Takashi Yamamoto. „Assignment of Pre-Edge Peaks in K-edge X-ray Absorption Spectra of 3d Transition Metal Compounds: Electric Dipole or Quadrupole?“ In: *X-Ray Spectrometry* 37 (2008), S. 572–584. DOI: 10.1002/xrs.1103.

[54] Gabriele Giuli u. a. „V oxidation state and coordination number in silicate glasses by XAS“. In: *American Mineralogist* 89 (2004), S. 1640–1646.

[55] J. Wong u. a. „K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds“. In: *Physical Review B* 30.10 (1984), S. 5596–5610.

[56] Wolfgang Tillmann u. a. „Investigation on the oxidation behavior of AlCrVxN thin films by means of synchrotron radiation and influence on the high temperature friction“. In: *Applied Surface Science* 427 (2018), S. 511–521. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.09.029.

[57] Wolfgang Tillmann u. a. „Temperature-Induced Formation of Lubricous Oxides in Vanadium Containing Iron-Based Arc Sprayed Coatings“. In: *Coatings* 9 (2019), S. 18. DOI: 10.3390/coatings9010018.

[58] Melvin Avrami. „Kinetics of Phase Change. I. General Theory“. In: *The Journal of Chemical Physics* 7.12 (1939), S. 1103–1112. DOI: 10.1063/1.1750380.

[59] Melvin Avrami. „Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei“. In: *The Journal of Chemical Physics* 8.2 (1940), S. 212–224. DOI: 10.1063/1.1750631.

[60] Melvin Avrami. „Granulation, Phase Change, and Microstructure: Kinetics of Phase Change. III“. In: *The Journal of Chemical Physics* 9.2 (1941), S. 177–184. DOI: 10.1063/1.1750872.

[61] Sara Nilsson u. a. „Unravelling Competing Oxidation Mechanisms in Single Cu Nanoparticles“. In: *Research Square* (2022). Preprint. DOI: 10.21203/rs.3.rs-1148708/v1.

[62] Alok Sarkar, Elias Trondsen Dahl und Jafar Safarian. „Hydrogen Reduction Behavior and Kinetic Modeling of a High-Barium Manganese Ore: Effect of Calcination“. In: *Metals* 16.4 (2026). ISSN: 2075-4701. DOI: 10.3390/met16040434. URL: https://www.mdpi.com/2075-4701/16/4/434.

[63] John W. Cahn. „The Time Cone Method for Nucleation and Growth Kinetics on a Finite Domain“. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings*. Bd. 398. Materials Research Society, 1996, S. 425–435.

[64] Christina Krywka u. a. „The small-angle and wide-angle X-ray scattering set-up at beamline BL9 of DELTA. Erratum“. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 14.4 (Juli 2007), S. 391. DOI: 10.1107/S0909049507020729. URL: https://doi.org/10.1107/S0909049507020729.

[65] D. Lützenkirchen-Hecht u. a. „The multi-purpose hard X-ray beamline BL10 at the DELTA storage ring“. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 21.4 (Juli 2014), S. 819–826. DOI: 10.1107/S1600577514006705. URL: https://doi.org/10.1107/S1600577514006705.

[66] Yeukuang Hwu und Giorgio Margaritondo. „Synchrotron radiation and X-ray free-electron lasers (X-FELs) explained to all users, active and potential“. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 28.3 (Mai 2021), S. 1014–1029. DOI: 10.1107/S1600577521003325.

[67] Jörg Falta und Gerd Möller, Hrsg. *Forschung mit Synchrotronstrahlung*. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2012. ISBN: 978-3-642-23673-0. DOI: 10.1007/978-3-642-23674-7.

[68] Anton Paar GmbH. *Datenblatt: DHS 1100 – Heating Stage for High-Temperature Applications*. https://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=2055&L=1. Datenblatt, Zugriff am 16. Mai 2025. 2025.

[69] Anton Paar GmbH. *Offizielle Webseite der Anton Paar GmbH*. Zugriff am 16. Mai 2025. 2025. URL: https://www.anton-paar.com (besucht am 16. 05. 2025).

[70] Fei Xia u. a. „Thermal transition behaviors of vanadium pentoxide film during post-deposition annealing“. In: *Surface and Coatings Technology* 405 (2021), S. 126637. ISSN: 0257-8972. DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126637. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897220313074.

[71] marXperts GmbH. *Offizielle Webseite der marXperts GmbH*. Zugriff am 16. Mai 2025. 2025. URL: https://www.marxperts.com (besucht am 16. 05. 2025).

[72] N. Gavara. „A beginner's guide to atomic force microscopy probing for ...“ In: *J. Microsc.* (2016). DOI: 10.1002/jemt.22776.

[73] Rohit Goyal u. a. „A review on Atomic Force Microscopy: instrumentation, procedure, and applications in textiles“. In: (Apr. 2024).

[74] Jérôme Kieffer u. a. „New tools for calibrating diffraction setups“. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 27 (Feb. 2020), S. 558–566. DOI: 10.1107/S1600577520000776.

[75] Stefan Brückner. „Estimation of the background in powder diffraction patterns through a robust smoothing procedure“. In: *Journal of Applied Crystallography* 33.4 (2000), S. 977–979. DOI: 10.1107/S0021889800003617.

[76] Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR. *Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction*. Version unbekannt. Bonn, Germany, 2025. URL: https://www.crystalimpact.de/match.

[77] David Nečas und Petr Klapetek. „Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis“. In: *Open Physics* 10.1 (2012), S. 181–188. DOI: 10.2478/s11534-011-0096-2. URL: https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2 (besucht am 30. 03. 2026).

[78] Wolfgang Tillmann u. a. „Comparative investigation of the structure and mechanical properties of AlCrN and AlCrVYN thin films deposited by dcMS, HiPIMS, and hybrid dcMS/HiPIMS“. In: *Hybrid Advances* 5 (2024), S. 100120. ISSN: 2773-207X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100120. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2773207X23001033.

[79] Ralph Walter Graystone Wyckoff. *Crystal Structures*. 2. Aufl. Bd. 1. New York: Interscience Publishers, 1963.

[80] E. Perret u. a. „Fitting of 2D WAXD data: Mesophases in polymer fibers“. In: *Journal of Applied Crystallography* (2021).

[81] J. J. Hermans u. a. „Quantitative Evaluation of Orientation in Cellulose Fibres from the X-Ray Fibre Diagram“. In: *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 65 (1946), S. 427–447. DOI: 10.1002/recl.19460650605.

[82] Konstantin D. Litasov u. a. „Pressure-volume-temperature equation of state of tungsten carbide to 32 GPa and 1673 K“. In: *Journal of Applied Physics* 108.5 (2010), S. 053513. DOI: 10.1063/1.3478702.

[83] B. Ravel und M. Newville. „ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT“. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 12.4 (Juli 2005), S. 537–541. DOI: 10.1107/S0909049505012719. URL: https://doi.org/10.1107/S0909049505012719.

[84] Wolfgang Tillmann u. a. „Temperature-Induced Formation of Lubricous Oxides in Vanadium Containing Iron-Based Arc Sprayed Coatings“. In: *Coatings* 9.1 (2019). ISSN: 2079-6412. DOI: 10.3390/coatings9010018. URL: https://www.mdpi.com/2079-6412/9/1/18.

[85] Wolfgang Tillmann u. a. „Structural and tribo-mechanical properties of AlCrVYON thin films with varying O contents sputtered from either AlCrVY or AlCrY and V targets“. In: *Surface and Coatings Technology* 497 (Feb. 2025), S. 131736. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2025.131736.

[86] Eric Schneider u. a. „Oxidation Behavior of Vanadium in Annealed AlCrVY(O)N Thin Films Characterized by X-ray Absorption Spectroscopy“. In: *physica status solidi (a)* 222 (Dez. 2024). DOI: 10.1002/pssa.202400682.

[87] Arne Röttger u. a. „Fundamental investigation on the impact of Cu powder oxidation states on processability by powder bed Fusion-Laser Beam/Metal (PBF-LB/M)“. In: *Materials & Design* 262 (2026), S. 115394. ISSN: 0264-1275. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.115394. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127525018155.

[88] Ke Xu u. a. „Recent Development of Peakforce Tapping Mode Atomic Force Microscopy and its Applications on Nanoscience“. In: *Nanotechnology Reviews* 7 (Okt. 2018). DOI: 10.1515/ntrev-2018-0086.

[89] Bruker AFM Probes. *NCHV-A Tapping Mode AFM Probe*. 2026. URL: https://www.brukerafmprobes.com/p-3364-nchv-a.aspx (besucht am 30. 03. 2026).

[90] N. Pauly, S. Tougaard und F. Yubero. „Determination of the Cu 2p primary excitation spectra for Cu, Cu2O and CuO“. In: *Surface Science* 620 (2014), S. 17–22. ISSN: 0039-6028. DOI: https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.10.009. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602813003051.

[91] Juan Han u. a. „Mechanistic investigation on tuning the conductivity type of cuprous oxide (Cu2O) thin films via deposition potential“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 43.30 (2018). Special Issue on The 8th International Conference on Hydrogen Production (ICH2P-2017), S. 13764–13777. ISSN: 0360-3199. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.121. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918305883.

[92] T. Ghodselahi u. a. „XPS study of the Cu@Cu2O core-shell nanoparticles“. In: *Applied Surface Science* 255.5, Part 2 (2008), S. 2730–2734. ISSN: 0169-4332. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.110. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433208018254.

[93] Patrick Keil, Dirk Luetzenkirchen-Hecht und Ronald Frahm. „Investigation of Room Temperature Oxidation of Cu in Air by Yoneda-XAFS“. In: *AIP Conference Proceedings* 882 (Feb. 2007), S. 490–492. DOI: 10.1063/1.2644569.

[94] Shao-Kuan Lee, Hsiu-Ching Hsu und Wei-Hsing Tuan. „Oxidation Behavior of Copper at a Temperature below 300 °C and the Methodology for Passivation“. In: *Materials Research* 19.1 (2016), S. 51–56. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0139.

[95] John W. Tukey. *Exploratory Data Analysis*. Reading, MA: Addison-Wesley, 1977.

[96] J. P. Neumann, T. Zhong und Y. A. Chang. „The Cu–O (Copper-Oxygen) System“. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5 (1984), S. 136–140. DOI: 10.1007/BF02868948.

[97] Sumita Choudhary u. a. „Oxidation Mechanism of Thin Cu Films: A Gateway towards the Formation of Single Oxide Phase“. In: *AIP Advances* 8.5, 055114 (2018). DOI: 10.1063/1.5028407.

[98] Eric Bojestig, Yu Cao und Lars Nyborg. „Surface chemical analysis of copper powder used in additive manufacturing“. In: *Surface and Interface Analysis* 52.12 (2020), S. 1104–1110. DOI: https://doi.org/10.1002/sia.6833. eprint: https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sia.6833. URL: https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.6833.

[99] José A. Rodriguez u. a. „Reduction of CuO in H2: In Situ Time-Resolved XRD Studies“. In: *Catalysis Letters* 85.3 (2003), S. 247–254. ISSN: 1572-879X. DOI: 10.1023/A:1022110200942. URL: https://doi.org/10.1023/A:1022110200942.

[100] Yeliz Unutulmazsoy u. a. „Reduction of thermally grown single-phase CuO and Cu2O thin films by in-situ time-resolved XRD“. In: *Applied Surface Science* 588 (2022), S. 152896. ISSN: 0169-4332. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152896. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433222004718.

[101] Javier S. Blázquez u. a. „A Review of Different Models Derived from Classical Kolmogorov, Johnson and Mehl, and Avrami (KJMA) Theory to Recover Physical Meaning in Solid-State Transformations“. In: *physica status solidi (b)* 259.6 (2022), S. 2100524. DOI: https://doi.org/10.1002/pssb.202100524. eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.202100524. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.202100524.

[102] M. Fanfoni und M. Tomellini. „The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model: A brief review“. In: *Il Nuovo Cimento D* 20.7–8 (1998), S. 1171–1182. DOI: 10.1007/BF03185527.

[103] Jian Li, K. N. Tu und J. W. Mayer. „Nucleation and Growth kinetics of Cu2O During Reduction of CuO Thin Films“. In: *MRS Online Proceedings Library*. Bd. 230. 1992, S. 339–344. DOI: 10.1557/PROC-230-339.

[104] J. C. Yang, D. Evan und L. Tropia. „From nucleation to coalescence of Cu2O islands during in situ oxidation of Cu(001)“. In: *Applied Physics Letters* 81.2 (Juli 2002), S. 241–243. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1492007. eprint: https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/81/2/241/18568365/241_1_online.pdf. URL: https://doi.org/10.1063/1.1492007.

[105] Yeliz Unutulmazsoy u. a. „In situ oxidation studies of Cu thin films: Growth kinetics and oxide phase evolution“. In: *Journal of Applied Physics* 127.6 (Feb. 2020), S. 065101. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.5131516. eprint: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/doi/10.1063/1.5131516/15242826/065101_1_online.pdf. URL: https://doi.org/10.1063/1.5131516.

[106] R. Nakamura u. a. „Hollow oxide formation by oxidation of Al and Cu nanoparticles“. In: *Journal of Applied Physics* 101.7 (Apr. 2007), S. 074303. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.2711383. eprint: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/doi/10.1063/1.2711383/13497833/074303_1_online.pdf. URL: https://doi.org/10.1063/1.2711383.

[107] Zbigniew Grzesik und Monika Migdalska. „Oxidation Mechanism of Cu2O and Defect Structure of CuO at High Temperatures“. In: *High Temperature Materials and Processes* 30 (2011), S. 277–287. DOI: 10.1515/HTMP.2011.046.

[108] Sara Nilsson u. a. „Resolving single Cu nanoparticle oxidation and Kirkendall void formation with in situ plasmonic nanospectroscopy and electrodynamic simulations“. In: *Nanoscale* 11.43 (Nov. 2019), S. 20725–20733. ISSN: 2040-3364. DOI: 10.1039/c9nr07681f. eprint: https://pubs.rsc.org/nr/article-pdf/11/43/20725/6750069/c9nr07681f.pdf. URL: https://doi.org/10.1039/c9nr07681f.

[109] Víctor-Hugo Castrejón-Sánchez u. a. „Thermal oxidation of copper over a broad temperature range: towards the formation of cupric oxide (CuO)“. In: *Materials Research Express* 6.7 (2019), S. 075909. DOI: 10.1088/2053-1591/ab1662.

Danksagung

Zu Beginn möchte ich Prof. Dr. Metin Tolan herzlich danken – sowohl dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, zunächst meinen Masterabschluss und anschließend meine Promotion in dieser großartigen Arbeitsgruppe zu absolvieren, als auch für die vielen ebenso unterhaltsamen wie allgemeinbildenden Gespräche über Fußball. Jürgen Sparwasser wird mir dadurch wohl für immer im Gedächtnis bleiben.

Mein herzlicher Dank gilt außerdem Dr. Michael Paulus und Dr. Christian Sternemann, die mich als Betreuer auf diesem langen Weg begleitet haben und mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem besten Freund Kevin Lehninger, der mich bereits seit der Oberstufe begleitet. Er hat mein Leben durch neue Perspektiven und gemeinsame Erlebnisse, durch spannende Diskussionen und unzählige humorvolle Momente bereichert. Ohne ihn würde ich heute vermutlich nicht hier sitzen und diese Zeilen schreiben.

Ebenso möchte ich mich bei meiner Arbeitsgruppe E1a für das großartige menschliche und kollegiale Umfeld bedanken. Die gegenseitige Unterstützung und die große Hilfsbereitschaft, insbesondere während der zahlreichen Messzeiten, waren für mich keineswegs selbstverständlich. Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle Jaqueline Savelkouls, die mich bei nahezu jeder Messzeit unterstützt hat und auf deren Hilfe ich mich stets verlassen konnte.

Auch meiner Familie gilt mein tief empfundener Dank. Sie hat mich sowohl in guten als auch in schwierigen Zeiten unterstützt, mir Rückhalt gegeben und stets hinter mir gestanden.

Zuletzt möchte ich meinem Freund von Herzen danken. Besonders während der intensiven Schreibphase hat er immer wieder wertvolle mentale Aufbauarbeit geleistet, mir den Rücken freigehalten und versucht, möglichst viele Sorgen und Probleme von mir fernzuhalten. Seine Geduld, sein Verständnis und seine Unterstützung haben entscheidend dazu beigetragen, dass ich diese Arbeit abschließen konnte.