

Hochleistungsschichten – maßgeschneidert in atomaren Dimensionen

Von Jörg Vetter, Georg Erkens, Jones Alami, Jürgen Müller, Martin Fromme und Urs Baier, Bergisch Gladbach

Hochleistungsschichten zum Verschleißschutz und zur Reibungsminderung werden in einer Vielzahl von Architekturen dargestellt, die Aspekte des atomaren Designs berücksichtigen. Als Beschichtungsverfahren werden hauptsächlich die beiden PVD-Verfahren CVA (Cathodic Vacuum Arc Deposition) und MS (Magnetron Sputtering) sowie das CVD Verfahren PE-CVD (Plasma Enhanced CVD) eingesetzt. Neben der Beschichtung von Werkzeugen werden zunehmend Komponenten beschichtet. Das dafür notwendige Schichtportfolio umfasst klassische Hartstoffschichten, hochtemperaturbeständige Hartstoffschichten, reaktionsträge Hartstoffschichten sowie die Schichtfamilie der harten Kohlenstoffschichten.

High-performance coatings for wear protection and reduction of friction are found in a multitude of applications where their design rests on considerations of the atomic level. Such coatings are mainly applied using the two PVD variants, CVA (Cathodic Vacuum Arc Deposition) and MS (Magnetron Sputtering) as well as CVD processes such as PE-CVD (Plasma Enhanced CVD). In addition to coatings for tools, an increasing number of components are also coated with similar materials. The range of coating materials available includes the classical hard material coatings as well as hard coatings with resistance to high temperatures, reactive hard materials and last but not least, the family of carbon-based hard coatings.

Seit mehr als 20 Jahren werden Hartstoffschichten für die Oberflächenveredelung von Werkzeugen und Komponenten sowie zur Dekoration eingesetzt. Alles begann mit den goldfarbenen Titanitridschichten (TiN), die mittels CVD-Verfahren (Chemische Abscheidung aus der Dampfphase) bei Temperaturen um 1000 °C abgeschieden wurden.

Bald folgten die PVD-Verfahren (Physikalische Abscheidung aus der Dampfphase), die Beschichtungstemperaturen um 450 °C und darunter ermöglichen, so dass ohne Anlasseffekte auch HSS (Schnellarbeitsstahl) sowie Kalt- und Warmarbeitsstähle beschichtbar wurden. Schließlich gelang es, Temperaturen von 200 °C zu realisieren, so dass auch Kugellagerstähle und karburierte Stähle beschichtet werden konnten. Die wichtigsten zurzeit eingesetzten PVD- und CVD-Verfahren sind:

- CVA (Cathodic Vacuum Arc Deposition);
- MS (Magnetron Sputtering);
- PE-CVD (Plasma Enhanced CVD) [1, 2].

Mit diesen Verfahren werden meist Schichten im Dickenbereich von 1 µm bis 10 µm abgeschieden. In jüngster Zeit wurden aber auch Komponentenbeschichtungen mit Schichtdicken bis zu 50 µm industriell umgesetzt.

Neben den verfahrenstechnischen Weiterentwicklungen entstanden neue Schichtkonzepte, die unterschiedliche funktionelle Forderungen bedienen können, welche das Titanitrid (TiN) auf Grund der intrinsischen Eigenschaften nicht liefern kann.

Die höchste Flexibilität zur Darstellung von maßgeschneiderten Schichten ist in Hybridanlagen gegeben, welche die Vorteile der kathodischen Vakuumbogenverdampfung (Arc-Verdampfung) mit den Vorteilen des Magnetronspatters verbindet (Abb. 1). Dies wird in dem Anlagenkonzept *DOMINO* realisiert werden [3].

Der Zwerg ist der Trumpf

In den letzten zehn Jahren setzte eine industrielle Revolution in der Materialwissenschaft und Dünnschichttechnologie für tribologische Anwendungen ein – die Nanotechnologie. Nano kommt vom griechischen Wort *nanos* = *der Zwerg* und steht bei Messgrößen für den Milliardensten Teil einer physikalischen Einheit. Diese Nanowelt wurde möglich, da vorrangig getrieben durch die Mikroelektronik, die analytischen Werkzeuge (Elektronenmikroskopie wie TEM – Transmissionselektronenmikroskopie, Mikro-Raman und andere) hinreichend kostenop-

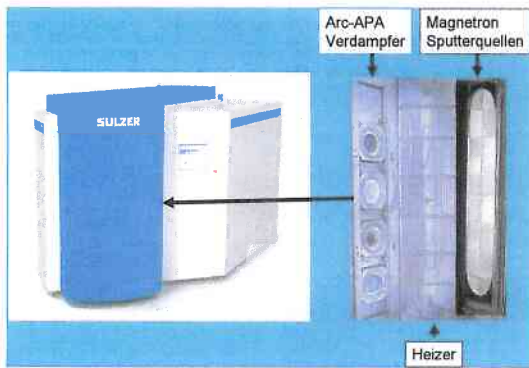


Abb. 1: Hybridanlage zur Abscheidung maßgeschneiderter Schichtarchitekturen als Kombination von Arc-Verdampfern (APA: Advanced-Plasma-Assisted) und Sputterquellen

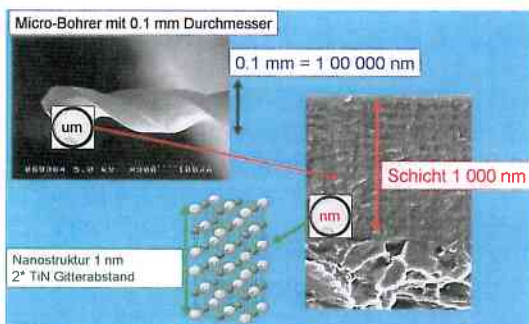


Abb. 2: Definition von Nano unter dem Blickwinkel der Werkzeugbeschichtung

timiert bereitgestellt wurden, um Informationen im Nanometerbereich über festkörperphysikalische Strukturen herauszufinden. (CPUs in Computern basieren auf der 45-nm-Technologie.)

Abbildung 2 zeigt einen Bohrer mit dem Durchmesser von 0,1 mm. Die darauf aufgebrachte Hartstoffschicht hat eine Dicke von etwa 1 µm. Man muss weiter um den Faktor 1000 kleiner auflösen, um in die Nanodimensionen zu kommen, die gezielt eingestellt werden soll, um Leistungspotentiale freizusetzen.

Die Schichtarchitekturen – das Werkzeug für kreative Schichtdesigner

Im Laufe der Schichtentwicklungen standen Forderungen an, die Schichten mit Eigenschaften aus-

zustatten, die den klassischen PVD-Schichten (z.B. TiN, CrN) überlegen sind. Zahlreiche Schichtparameter werden dazu zeitabhängig im Schichtvolumen durch Prozessparameter verändert. Die wesentlichen Schichtkenngrößen, die je nach Schichtsystem beeinflussbar sind, sind in *Abbildung 3* dargestellt. Als Beispiel der Strukturänderung ist eine TEM-Aufnahme gezeigt, die den Effekt der Änderung der Intensität des Ionenbeschusses zeigt. Die obere, feinere Schicht ist durch einen intensiveren energetischen Beschuss entstanden.

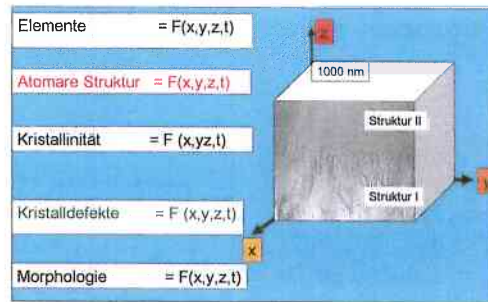


Abb. 3: Schichtkenngrößen, die beim Nanodesign von Schichten zeitabhängig im Volumen verändert werden können

Durch die gezielte Beeinflussung werden funktionelle Schichteigenschaften, wie beispielsweise die Schichthärte, die Phasenstabilität und die tribologischen Eigenschaften, eingestellt. Mit Hilfe der in *Abbildung 3* dargestellten Methoden sind verschiedene Basisarchitekturen erforscht und entwickelt worden, die in *Abbildung 4* gezeigt sind. Grundlage der gezeigten Klassifikation ist dabei ein 2D-Modell hinsichtlich der Elementverteilung.

Homogene Einlagenschicht

Schichten, die über die Schichtdicke aus einer Phase bestehen, bei PVD-Schichten fast ausschließlich Nitride und Karbonitride, die meist eine NaCl-Struktur aufweisen. Beispiele: traditionelle Schichten wie TiN, CrN, die im täglichen Einsatz bei verschiedenen Werkzeugen und Komponenten sind.

Gradientenschicht

Veränderung der Schichtzusammensetzung beziehungsweise Eigenschaften über die Schichtdicke:

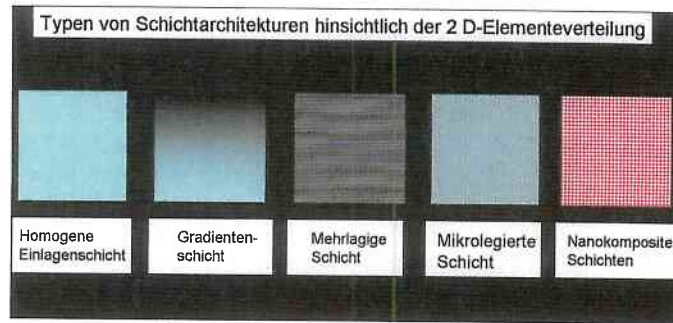


Abb. 4: Schichtarchitekturen hinsichtlich der 2D-Verteilung der Elemente

Beispiel: TiSiNC – Kohlenstoffzunahme in Richtung der Schichtoberfläche bei TiSiCN.

Mehrlagige Schicht

Schichten, die aus mehreren Einzelschichten bestehen. Falls die Dicke der Einzelschichten im Nanometerbereich liegt, wird von Nanomultilagen (Nml) gesprochen. Ein spezieller Fall sind die Superlatticestrukturen, die Einzelschichtdicken im Bereich von 2 nm bis 5 nm aufweisen. Beispiel: CrNml – Zweilagigkeit durch Stickstoffmodulation im Beschichtungsprozess, so dass ein Lagensystem Cr/CrN entsteht.

Mikrolegierte Schicht

Schichten, in denen geringe Anteile von zusätzlichen Elementen eingebracht sind, ohne dass diese eine eigenständige Phase ausbilden, aber zur signifikanten Veränderung der Eigenschaften führen. Die Elemente sind fein verteilt in den Körnern vorhanden beziehungsweise befinden sich an den Korngrenzen. Beispiel: CrSiN mit Siliziumgehalten bis circa 3 Atom%.

Nanokomposite

Schichten, die verschiedene Phasen enthalten, deren funktionale Dimensionen im Nanometerbereich liegen. Beispiele: a-C:H:W – Wolframkarbide in amorpher a-C:H-Matrix.

Zur Verdeutlichung des komplexen Aufbaus von Schichten wird in *Abbildung 5* eine Schicht im Nanomaßstab dargestellt. Die FIB-Aufnahme (Focused Ion Beam) zeigt die Kornstruktur der Schicht deutlich. Durch das Schichtwachstum vergrößern sich die Körner in Richtung der Schichtoberfläche. Bei hinreichend großen Vergrößerungen wird dann erst der nanolagige Schichtaufbau deutlich.

Neben diesen nanolagigen Schichten sind Nanokompositstrukturen von besonderem Interesse. Gerade im Bereich der reibungsmindernden Kohlenstoffschichten (auch DLC-Schichten genannt) sind diese Nanokomposite dominierend. In einer amorphen Kohlenstoffmatrix sind Nanokarbide eingelagert, die im System a-C:H:W aus Wolframkarbid bestehen.

In der Praxis werden oft die unterschiedlichen Konzepte kombiniert. Beispielsweise werden mikrolegierte Schichten TiSiXN als nanolagige Multilayer mit anderen Schichten kombiniert, wie dies in *Abbildung 5* der Fall ist. Eine weitere Kombination spezifischer Schichteigenschaften wird dadurch erreicht, dass funktionelle Deckschichten auf einer stützenden Unterschicht aufgebracht werden. Beispielsweise wird auf eine klassische Nitridschicht (z.B. CrN) eine DLC-Schicht (z.B. a-C:H:W) aufgebracht, um eine reibungsmindernde Oberfläche bereitzustellen.

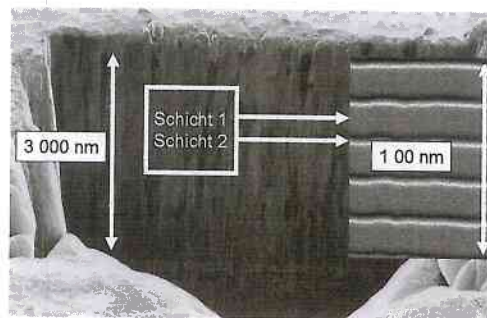


Abb. 5: FIB-Aufnahme einer Arc-Hartstoffschicht und Darstellung des nanolagigen Aufbaus. Schicht 1: AITiN, Schicht 2: TiSiN

Das Resultat des Schichtdesigns überzeugt

Durch die maßgeschneiderten Nanoschichten können die für die jeweiligen Anwendungen erforderlichen funktionellen Eigenschaften eingestellt werden (Abb. 6). Das Schichtportfolio umfasst Schichten, die auf die geforderten Eigenschaften optimiert sind, wie zum Beispiel niedrige Oxidationsrate, hohe Phasenstabilität, niedriger Abrasionsverschleiß, niedrige Reibungszahl bei Festkörperreibung, geringe Adhäsionsneigung gegenüber Kunststoffen und hohe Zähigkeit. Ausgewählte Schichten sind im Eigenschaftsfeld Härte-Trockenreibung in *Abbildung 7* dargestellt.

Die Schichtpalette reicht von reibungsmindernden a-C:H:W-Schichten, deren Härten in etwa denen

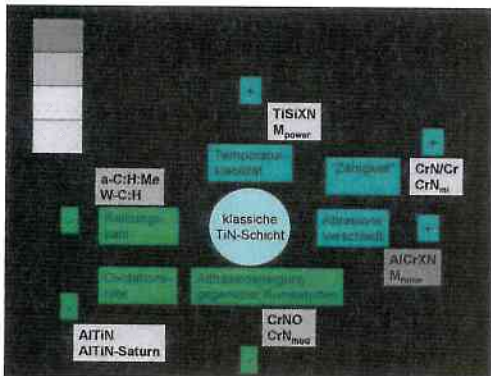


Abb. 6: Nanoschichten mit maßgeschneiderten funktionellen Eigenschaften

der Hartmetalle entsprechen und die beispielsweise bei der Zahnradbeschichtung zum Einsatz kommen, bis hin zu extrem oxidationsbeständigen Schichten des Typs TiSiXN (*Mpower* von *Sulzer Metaplas*, X Mikrolegierungselement), die bei zahlreichen Zerspanungsaufgaben ihre Leistung beweisen.

Makroskopische Eigenschaften der Nanoschichten – die Anwendungen

Die Oberflächenveredelung von Werkzeugen mit PVD-Schichten hat einen enormen Durchdringungsgrad erreicht. Beispiele sind in *Abbildung 8* aufgeführt. Häufig können Werkzeuge erst durch die PVD-Beschichtung für Bearbeitungsoperationen eingesetzt werden. Herausragendes Beispiel ist dabei die trockene Zerspanung gehärteter Stähle, die für Kunststoffwerkzeuge eingesetzt werden (Härten von 55 HRC und mehr). Bei dieser Anwendung setzt das mikrolegierte mehrlagige Schichtsystem *Mpower* Maßstäbe.

Neben den spanenden Werkzeugen werden auch die verschiedensten Umformwerkzeuge und Werkzeuge für die Kunststoffverarbeitung beschichtet. Gerade bei Gesenken, deren Oberflächen extrem belastet werden, sind Nanoschichten – zum Beispiel die Multilayerschicht CrN/Cr – unumgänglich. Häufig wird bei Umformwerkzeugen auch eine gezielte Nitrierung vor der Beschichtung durchgeführt, um eine Stützwirkung der PVD-Hartstoffschichten zu gewährleisten. Beispiele sind in *Abbildung 9* gezeigt.

Neben den Werkzeugbeschichtungen nimmt die Komponentenbeschichtung für Motorenteile (z.B.

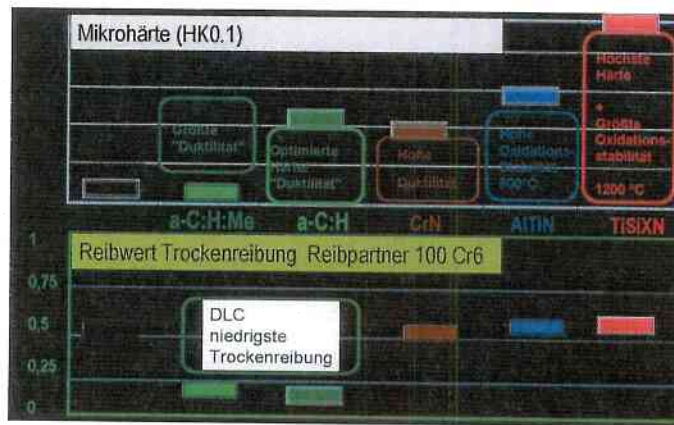


Abb. 7: Ausgewählte PVD-Schichten im Eigenschaftsfeld Härte-Trockenreibung



Abb. 8: Auswahl von spanenden Werkzeugen mit klassischen Schichten und Nanoschichten



Abb. 9: Auswahl von Umformwerkzeugen und Plastifizierschnecken mit klassischen Schichten und Nanoschichten

Tassenstößel, Kolbenringe), für die Hydraulik (z.B. Kolben, Steuerscheiben), die Antriebstechnik (z.B. Zahnräder, Zahnradwellen) und für den allgemeinen Maschinenbau (Führungsbahnen, Verbindungselemente) einen hohen Stellenwert ein [4]. Häufig kommen dafür die nanostrukturierten mehrlagigen

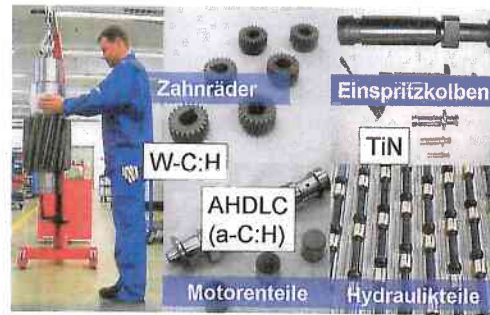


Abb. 10: Auswahl von beschichteten Komponenten, bei denen häufig zur Reibungsminderung die mehrlagigen Nanoschichten W-C:H zum Einsatz kommen

W-C:H-Schichten und AHDLC-Schichten (a-C:H) zum Einsatz [5]. Beispiele dafür sind in *Abbildung 10* aufgeführt.

Die in den *Abbildungen 7, 8* und *9* dargestellten Beispiele zeigen auf, dass die PVD-Technologie für größere Bauteile eingesetzt werden kann. Beschichtungslängen bis zu vier Meter sind durchaus üblich.

Literatur

- [1] B. Rother, J. Vetter: Plasmabeschichtungsverfahren und Hartstoffschichten; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1992
- [2] J. Vetter: in: Handbook of Thermoprocessing Technologies; editors A. von Starck, A. Mühlbauer, C. Kramer, Vulkan-Verlag, Essen 2005 ISBN 3-8027-2933-1
- [3] J. Vetter, G. Barbezat: Hart, korrosionsfest, reibungsmindernd; Sulzer Technical Review 1/2007
- [4] G. Barbezat, A. Refke, J. Vetter, M. Nestler: Oberflächenlösungen für die Anforderungen der Zukunft; Sulzer Technical Review 4/2007
- [5] J. Vetter, O. Kayser, M. Fromme: Auswahl harter Kohlenstoffschichten für industrielle Anwendungen: von der Umformung bis zum Pumpenelement; EFDS Workshop Kohlenstoffschichten – tribologische Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung, Dortmund, der Oberflächenzentrum, 2004

CVD-Beschichtungstechnik

Von D. Pritzlaff und V. Lautner. Erste Auflage 1997. 224 Seiten. € 45,- inkl. 7 % MwSt. und Versand in Deutschland. ISBN 3-87480-133-0.

Die CVD-Technik ist die derzeit wohl am meisten verwendete Methode zur Herstellung von Hartstoffschichten vor allem auf Werkzeugen als Verschleißschutz. Um ein optimales Beschichtungsergebnis zu erhalten, sind jedoch bestimmte Anforderungen an das Grundmaterial zu stellen und aus einer großen Zahl von CVD-Varianten die geeignete auszuwählen. Das vorliegende Buch bietet durch eine übersichtliche Darstellung der Techniken, Möglichkeiten und Entwicklungen in der CVD-Technik dem Anwender eine unerlässliche Hilfestellung. Neben den technischen Details ist eine Marktuntersuchung unter den deutschen CVD-Anwendern und Lieferanten von Anlagen und Zusatzeinrichtungen für CVD-Technik enthalten, die den Stand und die Zukunftsaussichten der Branche darstellt.

Eugen G. Leuze Verlag KG

Karlstraße 4 · D-88348 Bad Saulgau · Tel. 0 75 81/48 01-0 · Fax 0 75 81/48 01-10
buchbestellung@leuze-verlag.de · www.leuze-verlag.de