

Über die Vorteile gepulster Plasmen zur Abscheidung innovativer tribologischer Hochleistungsschichten auf Lagerkomponenten

G. Erkens¹, T. Rasa¹, J. Müller¹, Ch. Brecher², G. Spachtholz²

¹CemeCon AG, Adenauerstr., 20 B1, D-52146 Würselen, Germany

²Werkzeugmaschinenlabor RWTH Aachen, Lehrstuhl für Werkzeugmaschinen, Steinbachstraße 53, D-52074 Aachen, Germany

KURZFASSUNG

Der Forderung nach steigender Produktivität und Fertigungsqualität durch die Hochgeschwindigkeits- und Hochleistungsbearbeitung (HSC, HPC) konnte in den zurückliegenden Jahre durch die forcierte Entwicklung auf dem Gebiet der Schneidstoffe und deren Beschichtungen nachgekommen werden. Im Hinblick auf die HSC- und HPC-Bearbeitung ist das hoch belastete System Spindel-Lagerung der Werkzeugmaschine der begrenzende Faktor. Es liegt in der Natur der Sache, dass die Realisierung der funktionellen Aufgabe des Spindel-Lager-Systems mit Reibungs- und Verschleißprozessen verbunden ist. Diese Verlustfaktoren stellen derzeit die leistungsbegrenzenden Kriterien dar. Insbesondere die Reibungsverluste führen zu einer erhöhten thermischen Belastung von Spindel, Lager und Schmierstoff. Eine Erhöhung der Drehzahlkennwerte und eine Verbesserung der Notlaufeigenschaften ist ohne eine Modifikation des Werkstoffs und der Grenzflächeneigenschaften oder eine Werkstoffsubstitution nur begrenzt zu erreichen. Die innovative PVD-Beschichtungstechnik (Physical Vapor Deposition) bietet hier neue Möglichkeiten, die Grenzflächeneigenschaften der Lagerlaufbahnen den steigenden Anforderungen durch tribologische Schichten optimal anzupassen.

Die moderne DC Sputtertechnik mit dichten, hochenergetischen Plasmen und das gepulste DC - Sputtern im Besonderen eröffnen die Möglichkeit, ein Gasionen dominiertes Plasma in ein Metallionen dominiertes zu überführen. Ein Werkstoff muss dann beschichtet werden, wenn dieser zwar aus Fertigungs-, Festigkeits-, Steifigkeits- und Kostengründen bestimmten Anforderungen genügt, seine natürliche Oberfläche den auftretenden Beanspruchungen aber nicht gewachsen ist [1]. Das Sputtern mittels gepulster, ultradichter Plasmen ermöglicht es, selbst bei Prozess-temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur des meistverwendeten Lagerstahls 100Cr6 von 160°C, kompakte und nano-kristalline Hochleistungsschichten auf die Laufflächen zu applizieren. Sputtern mittels hochenergetischer gepulster DC Plasmen, u.a. in Kombination mit MF-PACVD (Mittelfrequenz Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition), führt auf unterschiedlichen Substratmaterialien selbst

bei niedrigen Beschichtungstemperaturen zu nano-strukturierten Schichten mit hoher Adhäsion und bester Oberflächengüte.

Nachfolgend wird die Puls-Sputtertechnologie beschrieben, die zur Niedertemperaturabscheidung von nano-strukturierten und gradierten tribologischen Beschichtungen auf Funktionsflächen eingesetzt wird. Es werden die tribologischen Hochleistungsbeschichtungen und ihre Eigenschaften unter Berücksichtigung der steigenden Anforderungen an moderne Komponenten, Maschinenteile und besonders Hybrid-Spindellager (beschichtete Stahl Laufbahnen, keramische Wälzkörper (Si_3N_4 Kugeln)) vorgestellt.

SCHLÜSSELWÖRTER: nano-strukturierte Schichten, tribologische Beschichtung, Hochpräzisionsspindellager, DC gepulstes Plasma, a-C:H (DLC), a-C:H:W (WC/C), High Ionisation Pulsing (H.I.P.™), Niedertemperaturbeschichtung

1. EINLEITUNG

Zerspanwerkzeuge für die innovative Fertigung unterliegen höchsten Beanspruchungen. Adhäsiver und abrasiver Verschleiß, Oxidation und Tribooxidation treten gleichermaßen in den verschiedenen Applikationen auf, wenn auch mit unterschiedlicher Ausprägung. Durch die Beschichtung soll die Oberfläche optimal an die Anforderungen der jeweiligen Anwendung angepasst werden. Dies geschieht immer unter der Vorgabe, die Verlustfaktoren Reibung und Verschleiß zu reduzieren. Hohe Druck- und Scherfestigkeit, hohe Diffusionsbeständigkeit, hohe thermische und chemische Stabilität, hohe Härte, hohe Warmhärte und gutes Reibverhalten sind Anforderungen, die an Schichten für die Hart-, Trocken-, und Hochgeschwindigkeitsbearbeitung sowie andere innovative Fertigungsverfahren gestellt werden. Die Gewichtung der einzelnen Merkmale innerhalb eines Schichtsystems wird durch die jeweilige Applikation bestimmt. Um den unterschiedlichen Anforderungsprofilen gerecht zu werden, wurden im Bereich der Beschichtungstechnik die verschiedensten Entwicklungen vorangebracht. Harte, mehrlagige, nano-strukturierte Verschleißschutzschichten sowie Gradientenschichten mit und ohne integrierten reibmindernden Festschmierstoffschichten, sowie komplexe, oxidationsbeständige Schichten und metastabile Systeme zählen zu diesen Entwicklungen. Sputterprozesse mit hochenergetischen Plasmen wie das High Ionization Sputtering (H.I.S.) und High Ionization Pulsing (H.I.P.) eröffnen ein weites Feld an neuen Schichtwerkstoffklassen, Schichtwerkstoffen und Werkstoffkombinationen, das bisher mit konventioneller PVD-Technik nicht erschlossen werden konnte. Kristalline PVD-Oxidschichten in anwendungsspezifischer Modifikation werden erstmals mit metastabilen Hartstoffsystemen zu neuen, leistungsfähigeren Systemen der Zukunft kombiniert werden können.

Die moderne Sputtertechnik mit dichten, hochenergetischen Plasmen, bietet für zukünftige Entwicklungen ein weites Feld möglicher Materialkombinationen, die simultan oder sequentiell auch reaktiv abgeschieden werden können. Oxidische Schichten wie untexturiertes kristallines PVD- Al_2O_3 , γ -kristallines ZrO_2 , die Hochtemperaturphase, oder andere Oxide auch unter Zulegierung weiterer Elemente wie Cr, Si, V, Hf und Y werden hier zukünftig eine wichtige Rolle spielen können. Kristallin und nano-kristallin abgeschieden zeigen sie sehr gute Haftung, gutes Verschleißverhalten und hohe thermische und chemische Stabilität. Alle Eigenschaften, die diese Schichten für Anwendungen in innovativen Fertigungsprozessen interessant machen. So wird Werkzeugherstellern und Endanwendern zukünftig eine breite Palette an Schichtwerkstoffen, Prozesstechniken und Vor- und Nachbehandlungsmethoden für ihre Hochleistungswerkzeuge zur Verfügung stehen, um auch in modernsten Fertigungsanwendungen bestehen zu können.

Diese Entwicklungen resultieren allerdings auch in steigenden Anforderungen an das Leistungsvermögen moderner Werkzeugmaschinen. Die Anforderungen an moderne Werkzeugmaschinen sind durch steigende Leistungsfähigkeit und die Notwendigkeit hoher Kosteneffizienz in der Produktion gekennzeichnet. Denkbare Maßnahmen zur Effizienzsteigerung sind eine Verschlankeung der Produktion und eine Senkung der Fertigungszeit bei gleichzeitiger Verbesserung des Qualitätsniveaus. Eine Reduktion der Maschinen bezogenen Kosten durch Senkung der Rüst- und Nebenzeiten, die Einsparung von Kühlschmiermitteln und die Reduzierung der Hauptzeit durch Erhöhung der Schnittparameter und der Zeitspanvolumina hat signifikanten Einfluss auf die Erhöhung der Produktivität. Dies führt unter anderem zu stetig steigenden Zerspanvolumina sowie höheren Zerspankräften, Schnittgeschwindigkeiten und maschinenseitig zu höheren Antriebsleistungen und Drehzahlen der Hauptspindel /2/. Die speziellen Anforderungen an die HSC- und HPC-Zerspannung (High Speed Cutting und High Performance Cutting) sind von Friemuth und Andrae /3/ detailliert beschrieben worden. Folglich müssen Werkzeugmaschinen, besonders aber deren Spindel-Lager-Systeme, immer höheren Belastungen standhalten. Dies setzt die Verwendung von hochgeschwindigkeitstauglichen Spindel-Lagersystemen voraus, die in der Regel mit axial vorgespannten Spindellagern realisiert werden. Die Lebensdauer der Spindellager wird begrenzt durch den Verschleiß an der Oberfläche der Laufbahn, der negative Auswirkungen auf das Lauf- und Reibungsverhalten des Lagers hat und damit langfristig zu einer sinkenden Bearbeitungsgenauigkeit führt. Mögliche Ansätze zur Minimierung des Verschleißes sind neben einer Optimierung des Schmierstoffs und dem Einsatz neuer Werkstoffe für Wälzkörper und Lagerringe die Beschichtung der Laufflächen. So können Schichten von wenigen Mikrometer Dicke ohne eine wesentliche Änderung der Lagergeometrie den Verschleißwiderstand der Laufbahn erhöhen, die Reibung im Wälzkontakt reduzieren und die Notlaufeigenschaften signifikant verbessern.

2. VORTEILE DER H.I.P.™ -TECHNOLOGIE

In den meisten Fällen sind Maschinenelemente aufgrund geforderter mechanischer Eigenschaften, der Werkzeughistorie, gewachsener Erfahrungen und Produktionslinien sowie einer unter Kostenaspekten durchaus zurückhaltenden Haltung gegenüber neuen, aber notwendigen Entwicklungen im Werkstoffbereich aus Materialien, die in der Regel nur bei niedrigen Temperaturen beständig sind, wie beispielsweise 100Cr6 Stahl. Hieraus ergibt sich die Forderung, die Beschichtungstechnik an die Restriktionen des zu beschichtenden Materials anzupassen. Betrachtet man die historische Entwicklung der Beschichtungstechnik, so ist diese eng mit der Reduzierung der Prozesstemperaturen verbunden. Erst die Weiterentwicklung der plasmagestützten PVD-Verfahren erlaubte unter anderem reaktiv ablaufende Prozesse bei niedrigen Prozesstemperaturen ($T < 200^{\circ}\text{C}$) und eröffnete somit ein breites Spektrum an Oberflächenbeschichtungs- und Behandlungsverfahren mit vielfachen Differenzierungsmöglichkeiten und hoher Flexibilität. So lassen sich die Prozessparameter an die jeweils gewünschten Schichteigenschaften zielgerecht anpassen. Neue Stähle, die von den Lagerherstellern für Einsatzfälle mit extremen Anforderungen an die Lebensdauer, Verschleißfestigkeit bzw. auch Drehzahleignung angeboten werden (z.B. Chronidur von FAG), würden eine Erhöhung der Beschichtungstemperatur und damit eine Erweiterung des Parameterfensters, ermöglichen, sind allerdings auch deutlich teurer.

Die geringe zulässige Beschichtungstemperatur der 100Cr6 Innen- und Außenringe von Hybridlagern (i.d.R. 160°C Anlasstemperatur) erfordert jedoch völlig neue Konzepte der Prozessführung, will man vermeiden, dass an den zu beschichtenden Bauteile durch Gefügeveränderungen Maßabweichungen und Härteverluste auftreten und eine nachträgliche Bearbeitung und erneute Wärmebehandlung notwendig werden.

Die daraus resultierende Forderung nach Niedertemperaturprozessen führt in der Regel zu Beschichtungszyklen mit wesentlich reduzierten Leistungsgrenzen, einem Verlust an Ionisation und generell einer eingeschränkten Möglichkeit der Parametervariation.

Im Hinblick auf steigende Anforderungen an Grenzflächen ist es erforderlich, auch über neue Konzepte zur Herstellung von Hochleistungsschichtsystemen nachzudenken. Zu diesem Zweck wurden neuartige Sputtertechniken mit hochenergetischen ultradichten Plasmen entwickelt (H.I.S.™ (High Ionization Sputtering), H.I.P.™ (High Ionization Pulsing)).

Neben den typischen Anforderungen an Schutzschichten, wie z.B. hohe Härte, chemische Stabilität und Verschleißresistenz, wird die Auswahl an möglichen Elementkombinationen durch die homologe Temperatur T_S/T_M (T_S Abscheidetemperatur, T_M Schmelztemperatur des Materials), die Kristallstruktur und die elektrische Leitfähigkeit des Schichtsystems eingeschränkt. Entsprechend dem Strukturzonenmodell von Thornton bilden sich dichte, feinkörnige PVD-Schichten

bei einer homologen Temperatur von $T_S/T_M = 0,25$ aus /4/. Aus diesem Grund kann die bestmögliche Synthese von Hochtemperaturphasen nicht mit konventionellen PVD-Methoden realisiert werden. Darüber hinaus ist es klar ersichtlich, dass für die Diffusion kondensierter Atome zur Bildung einfacher kristallographischer Strukturen weniger Energie aufgewendet werden muss als für die Bildung komplexerer Gitterstrukturen /5/. Beide Aspekte führen zur Forderung nach dichteren Plasmen und höherer Ionenenergie, um dünne Schichten mit der gewünschten Struktur und Morphologie auch bei geringen Prozesstemperaturen abzuscheiden. Aus ökonomischen Gründen insbesondere im Hinblick auf erhöhte Abscheideraten, werden im Wesentlichen DC-Plasmaprozesse für die industrielle Dünnschichtsynthese eingesetzt. Andererseits ist diese Methode auf elektrisch leitfähige Schichten beschränkt, da die Abscheidung von nicht leitenden Schichten den DC-Plasmaprozess zum Erliegen bringt /2,6/.

Alle genannten Einschränkungen können mit Hilfe der High Ionization Pulsing (H.I.P.TM)-Technologie, besonders zur Abscheidung von Hochleistungsschichten (z.B. (Ti,Al)N, (Al,Ti)N, CrN, (Cr,Al)N, (Al,Cr)N, a-C, a-C:H, a-C:H:Me, (Ti,Al,X)N mit X=Si, Hf, Y, Cr, Zr etc.) auch bei niedrigeren Prozesstemperaturen (<200°C), überwunden werden. Dieses Prozessmodul ermöglicht die Abscheidung von leitenden und nicht leitenden Dünnschichten in nahezu jeder gewünschten Zusammensetzung und Morphologie im Temperaturbereich von ca. 150°C bis 650°C. Außerdem ermöglichen die ultradichten, bipolar gepulsten Plasmen die Abscheidung kristalliner Hochtemperatur-Modifikationen wie kristallines Al₂O₃ oder auch γ -ZrO₂, etc. /7,8/. Hierdurch ergibt sich erstmals die Möglichkeit, metastabile Schichtsysteme wie (Ti,Al)N mit z.B. kristallinem Al₂O₃ zu neuen High Performance Schichtsystemen zu kombinieren. Dies war so bis dato nicht möglich, da aufgrund der hohen Temperaturen bei der Abscheidung der unterschiedlichen kristallinen Modifikationen des Al₂O₃ mittels Hochtemperatur CVD metastabile Mischphasen wie das (Ti,Al)N nicht auftreten. Dem Hersteller und Anwender eröffnen sich hierdurch völlig neue Horizonte durch neue, bisher nicht existente Schichtwerkstoffkonzepte und die Möglichkeit, unterschiedlichste Materialien sowie Geometrien zu beschichten, da die Synthese von z.B. kristallinen Oxydschichten nicht mehr auf die CVD Verfahrenstechnik beschränkt ist. Auch die Beschichtung von Keramiken ist mittels gepulster Plasmen sicher zu beherrschen. Diese kann zukünftig auch für die Beschichtung der keramischen Wälzkörper von Hybridwälzlagern von großem Interesse sein, z.B. die Beschichtung der Si₃N₄ Rollen eines Hybrid-Zylinderrollenlagers.

Die charakteristischen Merkmale der H.I.P.TM Technik sind höchste Ionisationsgrade, ultradichte Plasmen, die Möglichkeit der Abscheidung von leitenden und nicht leitenden sowie nano-strukturierten Schichten und eine gegenüber reinen DC Prozessen erhöhte Abscheiderate. Abb. 1 verdeutlicht diesen Sachverhalt am Beispiel von Messungen der Plasmadichte auf Höhe der Substratposition mittels energiewahliger Massenspektrometrie während der Abscheidung von (Ti,Al)N. Der H.I.P.TM-Prozess liefert unter gleichen Randbedingungen eine höhere Ionisie-

nung am Substrat als konventionelle DC oder konventionell gepulste DC-Prozesse. Die hoch-energetischen Ti^+ -Ionen tragen maßgeblich zu einem dichten Plasma und, daraus resultierend, zu optimierten Eigenschaften und zur Nano-Strukturierung der abgeschiedenen Schichten bei /6, 9, 10/.

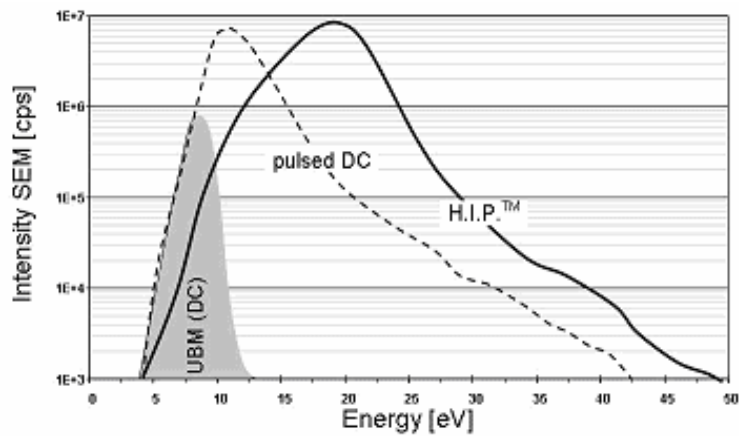


Abb. 1: Vergleich der Energieverteilung der Ti^+ -Ionen in einem Plasma mit konventioneller DC und H.I.P.™ -Technologie (CC800®, 4 TiAl Targets, 16 kW, Ar/N₂ Atmosphäre) /11/.

Die treibende Kraft zur Nutzung gepulster Plasmen beim Puls-Magnetron-Sputtern ist die Möglichkeit, den Anteil an ionisiertem gesputtertem Material wesentlich zu erhöhen und die Schichten und deren Eigenschaften zu optimieren. Kouznetsov et al /12/ zeigten, dass die Erhöhung der Leistungsdichte am Magnetron um einige Größenordnungen von typischerweise $<50W/cm^2$ auf $2kW/cm^2$ zu einer signifikanten Erhöhung der Ionisation von abgetragenen Schichtmaterial führte. Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn die Energie der schichtbildenden Spezies über die Biasspannung kontrolliert und gesteuert wird. Hierdurch können Schichteigenschaften gezielt eingestellt werden.

Der Vorteil von gepulsten Plasmen ist, dass man quasi weitere „Potentiometer“ zur Modulation des Plasmas und zur Optimierung des Prozesses und der Schichten durch veränderte Plasma-parameter erhält. Gepulste Plasmen z.B. beim gepulsten Magnetron Sputtering erlauben es, Schichten weiter vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt abzuscheiden, als es die konventionellen Prozesse ermöglichen. Dies ist wohl der wichtigste Effekt von gepulsten Plasmen neben der Tatsache, dass kurzfristig im Puls extreme Plasmaparameter erreicht werden können.

Wenn wir an ein gepulstes System denken, dann erscheinen neue Parameter wie die Pulsdauer und der „duty cycle“, also das Puls-Pause Verhältnis. Andere Parameter ändern sich signifikant verglichen mit reinen ungepulsten DC Systemen. So kann z.B. die Amplitude des Stroms um Größenordnungen größer sein, was kurzzeitig zu wesentlich höherer Leistung und damit auch höherer Teilchenenergie, höherem Ionisationsgrad des Plasmas und anderen Effekten führt. Man muss unterscheiden zwischen Werten während des Pulses und während der Pulspause oder zwischen Spitzenwerten (Peak-Werten) und Mittelwerten. Pulsen ermöglicht es, z.B. hohe

Spannungen und hohe Leistungen während des Pulses zu realisieren und gleichzeitig die Mittelwerte in einem moderaten Bereich zu halten (z.B. im Hinblick auf die Substrattemperatur). Dies wird schon seit längerem beim Substratbias eingesetzt. Der Substratbias ist üblicherweise von negativer Polarität, um die positiven Ionen des Plasmas in Richtung Substrat zu beschleunigen. Neben den möglichen o.g. extremen Parametereinstellungen verhindert der gepulste Substratbias das Auftreten von Überschlügen am Substrat, das s.g. Arcing /13, 14, 15/.

Die Verwendung ultradichter gepulster Plasmen erlaubt jedoch eine Steigerung der Leistungsdichte ohne gleichzeitige Erhöhung der Beschichtungstemperatur. Kurzzeitige, extreme Plasmaparameter bewirken, dass sich die Abscheidecharakteristik von einem partiell zu einem voll ionisierten und von einem gas- zu einem Metallionen dominierten Plasma verändert. Im Prozess können hohe Pulsleistungen (Peak-Leistung) eingestellt werden, die zu einer erhöhten Menge an hochenergetischem und ionisiertem Schichtmaterial im Plasma führen. Diese kurzzeitigen extremen Plasmaparameter können dadurch zu wesentlich verbesserten Schichteigenschaften führen, auch bei niedrigen Prozesstemperaturen /15/.

Um z.B. den sp³ Anteil in tätragonalem amorphen Kohlenstoff (ta-C) zu erhöhen, muss die Schicht beim Puls-Magnetron-Sputtern nicht bei erhöhter Prozesstemperatur, sondern bei kurzzeitig extrem veränderten Plasmaparametern abgeschieden werden. Dies ist ein weiterer wesentlicher Vorteil von gepulsten Plasmen, nämlich die Möglichkeit, die Temperatur während der Abscheidung gering zu halten, z.B. durch Anpassen des „duty cycle’s“ /15/.

Durch die Verwendung von gepulsten Plasmen beim Hochionisationssputtern wird die Abscheidung von qualitativ hochwertigeren PVD-Dünnschichten bei Prozesstemperaturen unter 200°C ermöglicht. Diese Technik wird auch im H.I.P.[™]-Verfahren (High Ionization Pulsing) der CemeCon AG zur Abscheidung von nano-strukturierten Schichten, Nanolaminaten und Nanocomposites mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, optimaler Adhäsion und glatten Oberflächen verwendet. Die mechanischen Eigenschaften der hier präsentierten nano-strukturierten Niedertemperaturschichten werden mit denen konventioneller, im Standard-DC-Betrieb abgeschiedener Schichtsysteme verglichen, speziell für die Anwendung in Präzisionsspindellagern.

3. VERSUCHSAUFBAU

Die a-C:H:W und a-C:H Schichten (im veralteten Sprachgebrauch WC/C und DLC genannt /16/) wurden in einer CemeCon CC800/9[®]MLT PVD-Beschichtungsanlage (Abb. 2) abgeschieden. Die Targets wurden mit gepulsten Leistungsversorgungen betrieben und als Substratbias konnten Hochfrequenz (13,65MHz), Mittelfrequenz (0-350kHz), DC und deren Überlagerungen verwendet werden. Die Möglichkeit, PVD und PACVD (Plasma Assisted CVD) Prozesse zu Hybridprozessen zu kombinieren, eröffnet dem Entwickler ein breites Spektrum abzuschheidender tribologischer Schichtsysteme. Durch den direkten Einsatz einer Produktionsanlage für die Pro-

zessanpassung wird der Übergang vom Labormaßstab zur industriellen Produktion vereinfacht und beschleunigt. Hierdurch kann der immer stärker werdenden Forderung nach verkürzten Innovationszyklen in konsequenter Weise Rechnung getragen werden.



Abb. 2: CC800/9[®]MLT PVD-Beschichtungsanlage

Nach Abscheidung eines Bondlayers wurde der Kohlenstoffgehalt der genannten Schichten vom Interface zur Schichtoberfläche hin gradiert angehoben, um die tribologischen Eigenschaften der Schichten im Hinblick auf reduzierte Reibung im Einsatz zu verbessern. Die Kohlenstoffdotierung bis hin zur reinen a:C oder a:C:H Deckschicht wurde durch Sputtern vom Kohlenstofftarget und der Zugabe eines Kohlenstoffträgergases bis hin zur reinen PACVD (Plasma Assisted CVD) Abscheidung erreicht. Die Schichten wurden bei maximalen Prozesstemperaturen von 150°C abgeschieden. Beschichtet wurden jeweils in einem Zyklus Testscheiben aus 100Cr6, so genannte „Triboscheiben“, sowie Hochpräzisions-Spindellager (Typ HC7014E, Innen- und Außenring aus 100 Cr6, Si₃N₄ Kugeln). Zur Untersuchung der Leistungsfähigkeit der beschichteten Komponenten kam ein Tribometer sowie ein Spindellager-Prüfstand wie in Abb. 4 dargestellt zum Einsatz. Die Triboscheibe wurde auf eine Testspindel mit Riemenantrieb gespannt. Die Lastaufbringung erfolgte über eine axial bewegliche Einheit mit Außenring und Stahl - Wälzkörpern. Die Geometrie der Triboscheiben ist so gewählt, dass der Wälzkontakt im Lager, abgesehen von der Rillenform der Laufbahn, möglichst realitätsnah nachgebildet wird. Dieser Test ermöglichte es, ein erstes Ranking durchzuführen, nach dem entschieden werden konnte, welche Schichten dann nachfolgend im aufwendigeren Lagerprüfstandtest auf ihr Leistungspotential hin überprüft werden sollten (Abb. 3A). Die aufwendigeren Testläufe beschichteter Spindellager wurden auf einem Hochgeschwindigkeitsprüfstand mit Direktantrieb für Drehzahlen bis 40.000 U/min durchgeführt (Abb. 3B). Dazu wurde jeweils ein Testlager auf einer Spindel montiert und durch eine Hydraulikeinheit mit einer axialen Last beaufschlagt. Die Au-

ßenringtemperatur des Testlagers wurde aufgezeichnet. Im Fall der Überschreitung eines Temperaturgrenzwertes von 70°C wurde der Test automatisch abgebrochen. Die Testprogramme sind in Tabelle 1 kurz aufgelistet.

Tabelle 1: Verfahren für Tribometer- und Spindellagertest /6/.

Teststand	Last	Drehzahl	Zeit
Tribo Scheibe	1,600 / 2,600 MPa	3,000 U/min	12h (6h/6h)
Spindellager	max. 1,300 MPa	steigend: Start 8,000 - Ende 30,000 U/min Stufen von 2,000 bis 20,000 U/min Stufen von 1,000 über 20,000 U/min	34 h

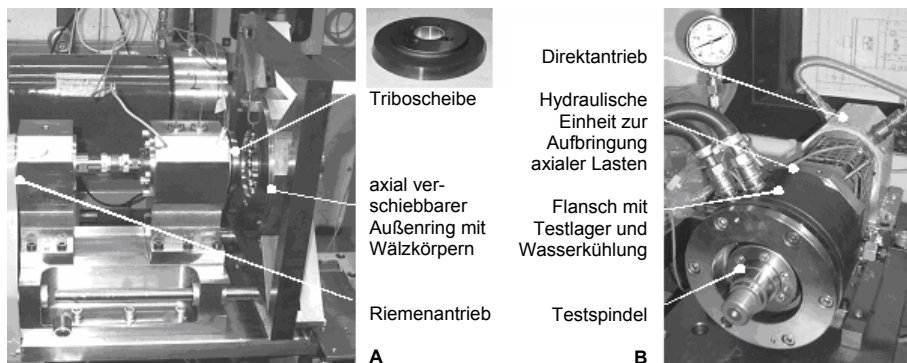


Abb. 3: Sicht auf das Tribometer (A) und den Spindellagerteststand (B) /17/.

Nach 6 h wurden die Triboscheiben auf makroskopische Schäden hin untersucht. Der Test wurde fortgeführt, wenn keine offensichtlichen Schichtablösungen festgestellt werden konnten. Die Oberflächenmorphologie und die Verschleißmarken wurden nach Abschluss des Testprogramms mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Profilometrie analysiert. Die gleichen Untersuchungen wurden an beschichteten Lagern durchgeführt, bei denen auch noch die Temperatur als Funktion der Drehzahl, der Vorspannung und der Zeit gemessen wurde.

3. WAHL DER SCHICHTSYSTEME

Mit der Verwendung gepulster Plasmen eröffnen sich dem Anwender eine ganze Reihe von neuen Prozessparametern, die eine gezielte Beeinflussung der Schichteigenschaften gestatten. Als wichtigste Parameter sind hier die Pulsdauer, das Tastverhältnis und die Amplitude zu nennen. Im Vergleich zum konventionellen DC- ergibt sich beim gepulsten Prozess ein signifikanter Unterschied zwischen den zeitlich gemittelten und den einstellbaren elektrischen Spitzenwerten an der Quelle, wodurch extreme Plasmaparameter während der Pulsdauer erreicht werden können. Der Abscheideprozess kann kurzzeitig bei sehr hohen Leistungsdichten betrieben werden, was zu einer Erhöhung der energiereichen und ionisierten Teilchen im Plasma führt. Diese extremen Plasmaparameter führen selbst bei niedrigen Abscheidetemperaturen zu stark verbesserten Schichteigenschaften. Die Entwicklung der Schichtmorphologie wird in den folgenden

REM-Aufnahmen anhand von Ausschnitten einer gradierten a-C:H Schicht mit einer metallnitridischen Zwischenschicht dargestellt. Im konventionellen DC-Sputterprozess zeigen die Zwischenschicht und die Kohlenstoff Gradientenschicht eine feinkolumnare Struktur, die zu einer dichten und relativ glatten Oberfläche führt (Abb. 4). Die a-C:H Beschichtung wurde bei einer Leistung von 4 kW an den Kathoden und 1,4 kW RF-Bias am Substrattisch abgeschieden. Die gradierte Deckschicht weist eine sehr gute Haftung auf der CrN Basisschicht auf.

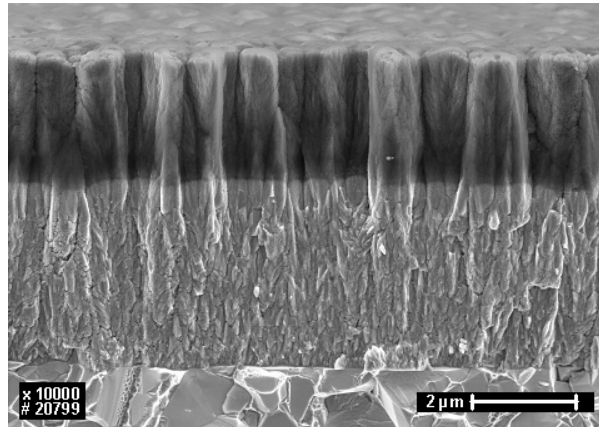


Abb. 4: Gradierte a-C:H Schicht auf 100Cr6, max. Abscheidetemp. 150°C, DC-Kathode 4 x 1kW, RF bias 1400W (Typ DLC 3000).

Mit Hilfe der Pulstechnik kann die Spitzenleistung im Sputterprozess unter Verwendung eines Tastverhältnisses von 50 % und einer Frequenz von 50 kHz ohne Änderung der Durchschnittsleistung auf 8 kW erhöht werden. Die am Substrattisch anliegende MF-Bias-Spannung wurde schrittweise von 150 auf 250 V erhöht mit zunehmendem C₂H₂ Gehalt und kontinuierlicher Reduzierung der Leistung an der Kohlenstoff Sputterquelle. Durch den Pulsbetrieb der Sputterquellen und den MF-Bias konnte die Schichtmorphologie erheblich verbessert werden, wie in Abb. 5 zu sehen ist. Die rein metallische Zwischenschicht besitzt immer noch eine feinkolumnare Struktur, während mit Zugabe von Stickstoff im Verlauf der Beschichtung dieses dendritische Wachstum verloren geht. Der gradierte Übergang zur reinen a-C:H Deckschicht, die mittels MF PACVD hergestellt wurde, ist stetig und die Nanostrukturierung resultiert in einer für den beabsichtigten Einsatzfall ideal glatten Oberfläche.

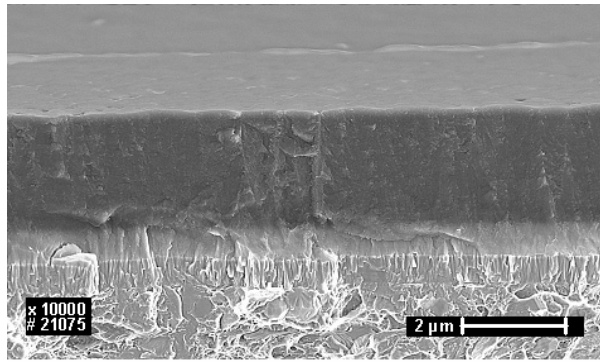


Abb. 5: Gradierte a-C:H:Me Schicht auf 100Cr6, max. Abscheidetemp. 150°C, gepulstes Sputtern 4 x 2kW, 50% Tastverhältnis, 50 kHz, MF Bias (Typ Super DLC).

Durch die generelle Prozessführung (simultanes Sputtern von Me (Cr, WC) und Kohlenstoff, unter Zugabe von C₂H₂ sowie schrittweise Reduzierung der Kathodenleistungen bis auf 0 und Übergang zur reinen PACVD Abscheidung) können z.B. Wolfram und Chrom Nanokarbide in der amorphen Kohlenstoffmatrix eingebaut werden, welche die Schichteigenschaften signifikant verändern. Aus den Arbeiten zu den Nanocomposites nc-TiN/a-Si₃N₄ /18/ und nc-TiC/a-C /19/ lassen sich nachfolgende allgemeine Prinzipien zur Ausbildung von Nanocomposites mit verbesserten mechanischen Eigenschaften ableiten. Eine Phase muss ausreichende Härte aufweisen, um die Last aufzunehmen. Dies ist normalerweise gegeben bei den Nitriden und Karbiden der Übergangsmetalle und bei einigen Oxiden. Die andere Phase muss ausreichend strukturelle Flexibilität aufweisen, um als Binder für die Nanokristallite zu dienen. Amorph aufwachsende Systeme wie Si₃N₄, a-C, a-C:H und andere sind hervorragend geeignet für diesen Zweck /20/.

In die amorphe Matrix eingebrachte Nanokristallite (3 - 10nm) schränken die Versetzungsbeweglichkeit ein, lenken Risse um und dienen als Rissbegrenzer. Große Korngrenzenanteile geben dem System eine Makro-Duktilität durch Korngrenzengleitung über Nanoporen und Nanorissnetzwerke, die sich entlang den Korngrenzen öffnen. Dadurch kann man Schichten mit einer relativ hohen Zähigkeit erhalten.

Entstehende Kräfte aufgrund der wachstumsbedingten inneren Spannungen (intrinsische Spannungen) können im Interface Schicht/Substrat oder Basisschicht/Deckschicht relativ hohe Werte erreichen und die Haftungsgrenze überschreiten. Durch Gradierung der Schichten werden die Kräfte über den Gradienten verteilt und das Interface signifikant entlastet. /21/

Diese mit der DC Pulssputtertechnik abgeschiedenen Gradientenschichten wurden dann auf die verschiedensten Komponenten appliziert, getestet und auf die Anwendung optimiert.

4. ZUSAMMENHANG ZWISCHEN OBERFLÄCHENPRÄPARATION UND SCHICHTQUALITÄT

Nach ersten Untersuchungen an nicht weiter präparierten beschichteten Triboscheiben aus X30 wurde der signifikante Einfluss eines riefenförmigen Oberflächenprofils deutlich erkennbar. Die durch den Hartdrehprozess erzeugten Riefen führten zu starkem Schichtverschleiß an den Drehprofilspitzen.

Um den grundsätzlichen Einfluss der Oberflächentopographie bei wälzender Beanspruchung zu untersuchen, wurden die Oberflächen der Triboscheiben unterschiedlich vorbehandelt. Es kamen Prüfkörper aus zwei Substratmaterialien 100Cr6 und X30 CrMoN 15.1 zum Einsatz. Aufgrund unterschiedlicher Fertigungsmethoden sind zudem in Abhängigkeit von dem verwendeten Material unterschiedliche Oberflächenprofile erzeugt worden. Die Scheiben aus 100Cr6 waren geschliffen, die aus X30 hartgedreht worden. Jeweils nach 6 Stunden Versuchszeit wurden die Versuche gestoppt und das makroskopische Aussehen der beschichteten Scheibe begutachtet. Traten sichtbare Schädigungen auf, wurde der Versuch abgebrochen.

Im Folgenden wurden die Laufflächen der Triboscheiben vor dem Beschichtungsprozess durch Glasstrahlen, Nassstrahlen und Polieren präpariert. Die drei behandelten Scheiben und eine zusätzliche Referenzscheibe wurden in einer Charge mit a-C:H:W beschichtet, um vergleichbare Ausgangsbedingungen zu schaffen, und anschließend im Tribometer untersucht. Die erhaltenen Oberflächenqualitäten und deren Einfluss auf die Verschleißmuster sind in Abb. 7 dargestellt.

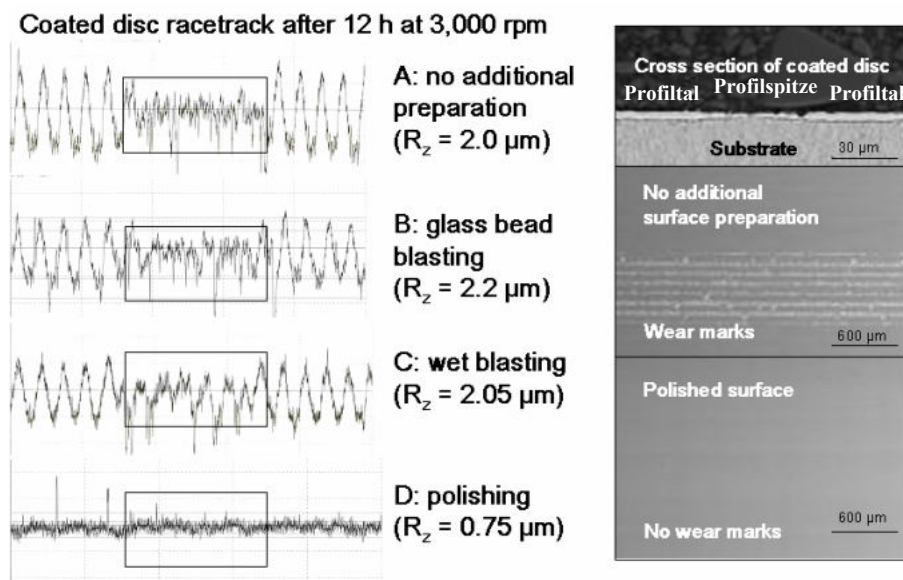


Abb. 6: Oberflächenqualität und deren Einfluss auf das Verschleißverhalten von beschichteten Tribo-Scheiben /17/.

Nach einem 12 h Test bei 3000 U/min zeigte die unbehandelte Scheibe (Abb. 6A: $R_z = 2.0 \mu\text{m}$) Verschleißmuster entlang der Drehprofilspitzen, die auf die verwendeten Zerspanparameter des Herstellungsprozesses (Harddrehen) zurückgeführt werden konnten. Der Schichtverschleiß beruht offensichtlich auf einer plastischen Verformung des Profils in der gekennzeichneten Umgebung der Lauffläche auf Grund einer hohen Flächenpressung bei zu kleinem Traganteil der Oberfläche (Fließglättung). Die Oberflächentopografien der glasgestrahlten und nassgestrahlten Triboscheiben (Abb. 6B / 6C: $R_z = 2.2 / 2.05 \mu\text{m}$) sind ähnlich und zeigen keinerlei bedeutende Verbesserungen der Oberflächengüte. Im Gegensatz dazu zeigte die polierte Triboscheibe (Abb. 6D: $R_z = 0.75 \mu\text{m}$) erwartungsgemäß die besten Ergebnisse. Diese Topographie weist keinerlei Rillen mehr auf und keine Welligkeit. Die beschichtete Oberfläche ist glatt und zeigt keine Schichtablösungen. Die Aufnahmen rechts in Abb. 6 zeigen die Oberflächen der Scheiben A und D. Darüber hinaus zeigt die Querschnittsaufnahme der beschichteten Scheibe die verschlissene Schicht an einer Spitze des Rauigkeitsprofils. Deutlich zu erkennen ist die verringerte, verbleibende Schichtdicke im Bereich der Profilspitze infolge des stärkeren Verschleißes im Vergleich den weniger stark belasteten Profiltälern rechts und links.

Die Testreihe erbrachte das Ergebnis, dass die polierten Oberflächen mit einem R_z -Wert von $0,73 \mu\text{m}$ die günstigsten Voraussetzungen für eine qualitativ hochwertige und haltbare Beschichtung bieten. Es ist den Profilen in Abb. 6 dargestellt deutlich zu entnehmen, dass nur eine Oberfläche ohne extreme Rauigkeitsspitzen eine gleichmäßige Verteilung der aus der Wälbeanspruchung resultierenden Oberflächenpressungen ermöglicht und somit eine ausreichende Haftung und Lebensdauer der Beschichtung sicherstellt. Bei allen anderen verglichenen Oberflächenprofilen trat eine ausgeprägte Fließglättung im Bereich der Laufbahn auf. Profilspitzen der Mikrorauigkeit verursachen eine extrem hohe lokale Hertz'sche Pressung, wodurch ein hoher Schichtverschleiß in diesem Bereich durch die höhere Belastung entsteht.

Die Oberflächenqualität der Spindellager entspricht der der polierten Proben, daher ist ein dem Beschichtungsprozess vorgeschalteter weiterer Präparationsschritt, auch im Sinne eines effizienten späteren Produktionsdurchlaufs, nicht notwendig.

5. ERGEBNISSE DER SPINDELLAGERTESTS

Nach erfolgreichen Vorversuchen am Tribometer-Prüfstand wurden die metallischen Komponenten von Hybridspindellagern (Typ: HC7014E) mit a-C:H:W beschichtet und mit Keramikugeln aus Si_3N_4 ersten Testläufen unterzogen. Da beschichtete Präzisionsspindellager kommerziell nicht erhältlich sind und somit auch keine Betriebs- und Grenzdaten verfügbar waren, wurden die ersten Testläufe mit stufenweiser Steigerung der Drehzahl durchgeführt, um zunächst deren Laufverhalten zu studieren. Die Lager wurden fettgeschmiert. Es wurden mehrere beschichtete Lager bei verschiedenen Lasten im Bereich von 450 N bis 800 N untersucht. Eine

Bewertung der Spindellagergüte erfolgte durch die Berechnung des jeweiligen Drehzahlkennwertes (Drehzahlkoeffizienten), der sich aus dem Produkt des Teilkreisdurchmessers und der Drehzahl ergibt. Die unbeschichteten Lager erreichten maximale Drehzahlkennwerte von $2,5 \times 10^6$ mm/min, während die beschichteten Lager geringfügig höhere Werte von $2,6 \times 10^6$ mm/min aufweisen konnten. Des Weiteren konnte an den beschichteten Lagern keinerlei Oberflächenabnutzung (signifikanter Schichtverschleiß) über die gesamte Versuchsdauer von bisher mehr als 600 Stunden festgestellt werden.

Spindellagerversagen und – in der Folge – Spindelausfälle sind häufig auf Betriebszustände mit unzureichender Schmierung zurückzuführen. Dies kann z.B. bei Ausfall der Öl-Luft-Minimalmengen-Schmierung auftreten. Bei Spindellagern ohne zusätzlichen Oberflächenschutz tritt nach Zusammenbruch des Schmierfilms, der die Kontaktflächen im Wälzkontakt von einander trennt, eine drastisch erhöhte Oberflächenbeanspruchung auf, die im Extremfall zur Zerstörung des Lagers führt. Die Beschichtung der Lagerauflflächen führt zu einer Reduktion des Reibkoeffizienten und somit zu einer Verringerung des Oberflächenverschleißes im Fall von Mangelschmierung. Dies wirkt sich direkt positiv auf die Lebensdauer aus und kann ein Lagerversagen hinauszögern oder sogar vermeiden. Abb. 7 zeigt den Test eines mit gepulstem a-C:H:W beschichteten Spindellagers (Typ HC7014E) im Gegensatz zu einem unbeschichteten Spindellager mit minimaler Schmierung. Beide wurden mit einer Last von 800 N beaufschlagt. In diesem Test wurden bei dem unbeschichteten Referenzlager die kritischen Laufbedingungen durch eine extreme Minimierung der Schmiermittelmenge herbeigeführt (1 mm^3 Fett, weniger als 0.1 g – normal 5 g). Das beschichtete Lager wurde vollständig ohne Schmierstoff betrieben. Es wurden wiederum Tests mit stufenweise ansteigender Geschwindigkeit durchgeführt.

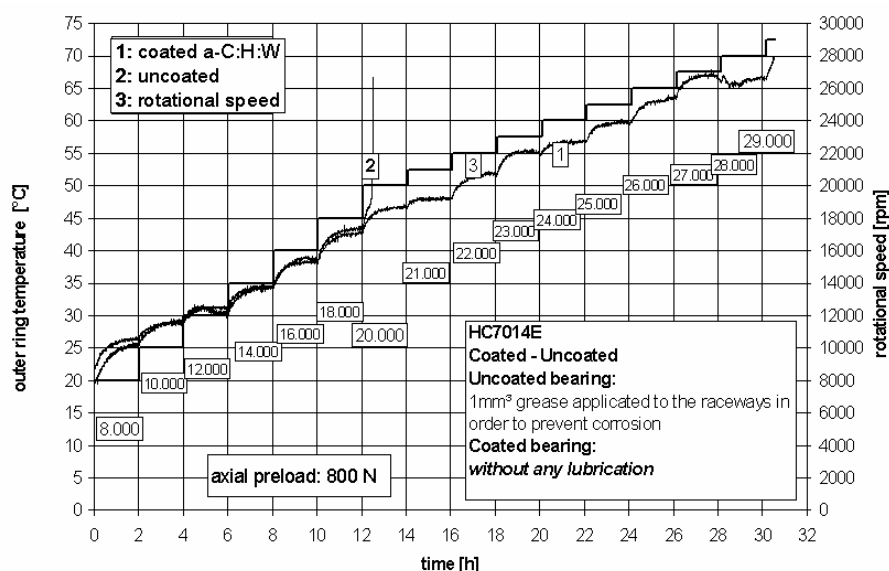


Abb. 7: Test mit schrittweiser Erhöhung der Geschwindigkeit, Lagertyp HC7014E, axiale Vorspannung 800 N, unbeschichtet mit 1 mm^3 Schmiermittel (Fett) und gepulste a-C:H:W Schicht ohne Schmiermittel /17/.

Das beschichtete Spindellager zeigte sehr gutes Verhalten in allen Geschwindigkeitsbereichen bis 29.000 U/min. Die Temperatur des äußeren Ringes stieg auf einen moderaten Wert von 70°C. Das unbeschichtete Referenzlager versagte durch einen Bruch des Lagerkäfigs bereits nach 12 h im Test während der Beschleunigung auf 20.000 U/min. Die unzureichende Schmierung der Kontaktpaarung Käfig – äußerer Ring führte zu einer extrem hohen Wärmeentwicklung. Diese wiederum zog eine kritische Ausdehnung des Käfigs nach sich, wodurch die Käfigrotation verhindert wurde. Die in diesem Fall stark steigenden Kräfte der Kugeln auf die Stege des Käfigs führten schließlich zum Bruch, wie aus Abb. 8 ersichtlich wird.

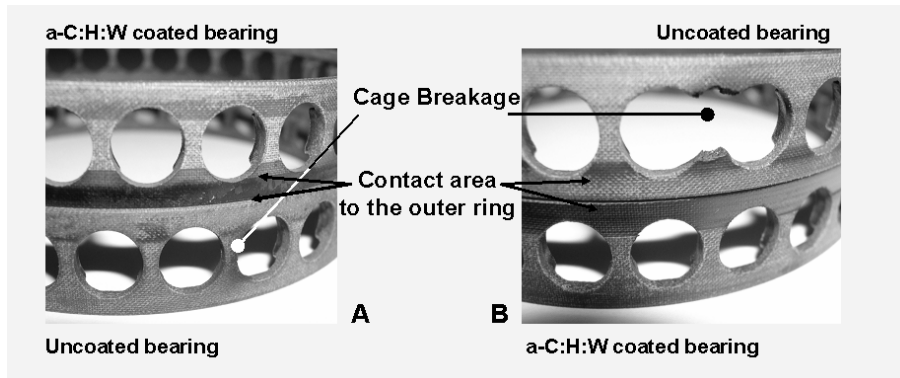


Abb. 8: Blick auf ein unbeschichtetes und ein a-C:H:W beschichtetes Lager, A: nach erster Testserie, B: nach zweiter Testserie /17/.

Diese Ergebnisse konnten in einer zweiten Testreihe bestätigt werden. Das unbeschichtete Lager versagte wieder aufgrund von Käfigbruch und stark angestiegener Temperatur des Außenringes. Anschließend wurden dieselben Lager mit konstanter Geschwindigkeit von 23.500 U/min unter ähnlichen Last- und Schmierbedingungen als Funktion der Zeit getestet. Das beschichtete Lager überstand die gesamte Versuchszeitdauer von 250 h ohne Schäden. Das unbeschichtete Lager war nach seinem Ausfall nicht mehr funktionsfähig, selbst bei Montage eines neuen Käfigs. Die Aufnahmen in Abb. 9 zeigen die Oberflächen der beiden Lager. Die unbeschichtete Lauffläche ist nach 23 Stunden so stark zerrüttet, dass sie nicht mehr funktionsfähig ist. Die Lauffläche des a-C:H:W beschichteten Lagers zeigt, abgesehen von vereinzelt auftretenden kleinen Verschleißspuren mit 10-30 µm Durchmesser, selbst nach 250 Versuchsstunden keine signifikanten Verschleißspuren. Darüber hinaus stellte sich im Langzeitversuch eine Temperatur des Außenringes von ca. 50°C ein.

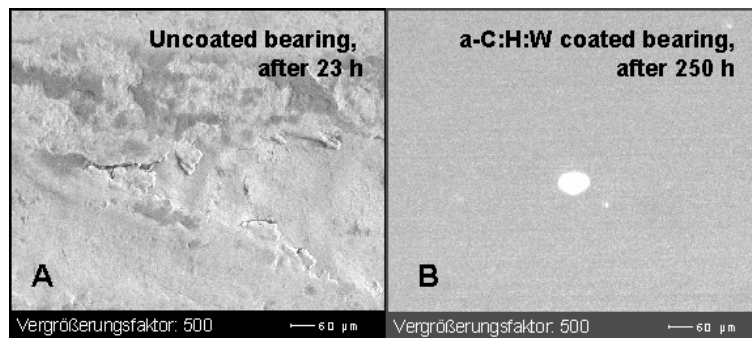


Abb. 9: Test eines Hybridlagers, Axialkraft 800 N, max. Hertzdruck 1.450 N, A: unbeschichtete Lauffläche nach 23 h, B: a-C:H:W beschichtete Lauffläche nach 250 h /17/.

Die bisher getestete gepulste gradierte a-C:H:W Beschichtung ist offensichtlich bestens dazu geeignet, im Fall einer Mangelschmierung den Verschleiß in Hochgeschwindigkeitsspindellagern zu reduzieren, Käfigbruch zu vermeiden und somit durch optimierte Reibeigenschaften in den Tribokontakten die Lebensdauer des Lagers zu verlängern und verbesserte Notlaufeigenschaften sicherzustellen.

Für weitere Untersuchungen von Hartstoffbeschichtungen und Beschichtungssystemen mit Schmiereigenschaften für Spindellageranwendungen sind Ball on Disk Tests mit modifizierten Varianten u.a. von a-C:H Beschichtungen, abgeschieden mittels Mittelfrequenz PACVD (MF Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) durchgeführt worden. Die Reibungskoeffizienten gegen 100Cr6 bei 10 N Last, 0,5 m/s Gleitgeschwindigkeit sowie bei 0% Feuchte (Trockenbetrieb) sind in Abb. 10 dargestellt.

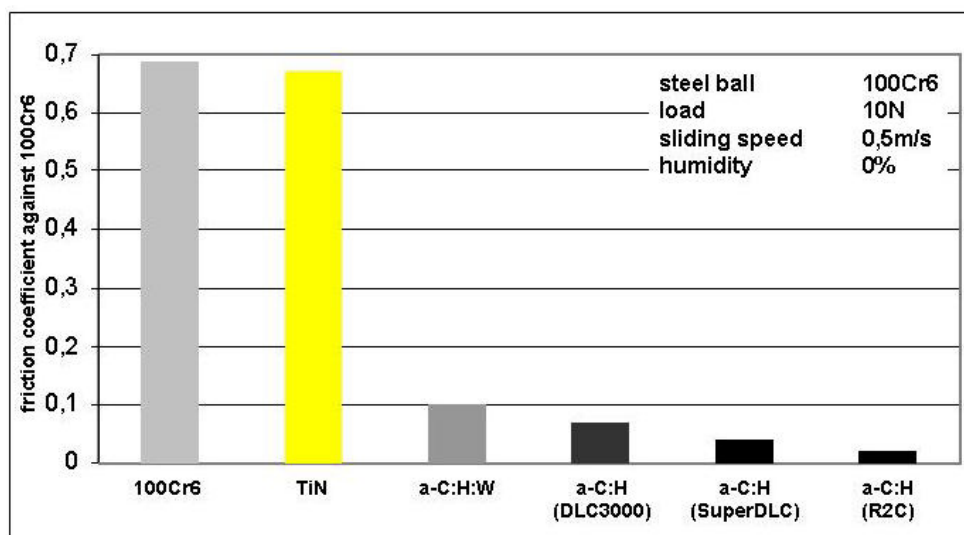


Abb. 10: Ball-On-Disc Test, Last 10 N, Stahlkugel, Gleitgeschwindigkeit 0.5 m/s, Feuchte 0%.

Die mittels DC Pulstechnik abgeschiedene a-C:H:W Gradientenschicht besitzt schon einen sehr geringen Reibungskoeffizienten von 0,1. Andere a-C:H Varianten, besonders MF gepulste Schichten, zeigen einen noch geringeren Reibungskoeffizienten im Bereich von 0,02. Diese

Messungen geben einen ersten Hinweis auf das enorme Potential von schmierfähigen Verschleißschutzschichten für reibungsbehaftete Maschinenelemente am allgemeinen und besonders für die weitere Optimierung des Kollektivs beschichtetes Präzisionshochgeschwindigkeits-spindellager.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Harte und schmierfähige a-C:H:W Gradientenschichten wurden auf den Innen- und Außenringen von Präzisionshochgeschwindigkeitsspindellagern aus 100Cr6 abgeschieden, um die Lebensdauer zu verlängern, Reibungsverluste sowie Verschleiß zu reduzieren und die Notlaufreserven zu erhöhen. Zu diesem Zweck wurde die High Ionization Pulsing Technologie (H.I.P.™) der CemeCon AG für die Abscheidung von Schichten mit niedriger Reibung auf temperaturempfindlichen Substraten eingesetzt. Die Prozessparameter wurden an eine Vielzahl von Anforderungen der Kugellager, wie z.B. Geometrie, Schichtdickenverteilung, gute Haftung und Oberflächenqualität, angepasst. In Versuchsreihen auf Lagerprüfständen wurde nachgewiesen, dass das nano-strukturierte Gradientenschichtsystem a-C:H:W mit a-C:H Decklage, abgeschieden mittels gepulster Plasmen bei maximalen Prozesstemperaturen von 150°C, den Verschleiß signifikant reduziert, exzellente tribologische Eigenschaften bietet und die Notlaufreserven wesentlich erhöht. Es ist zudem möglich, den entwickelten Beschichtungsprozess mit geringem Aufwand auf die industriell notwendige Serienproduktion hoch zu skalieren und beschichtete Präzisionslager mit beschichteten Laufbahnen auf dem Markt einzuführen. Die erarbeiteten Ergebnisse zum Potential der DC-Puls-Sputtertechnik bei geringen Beschichtungstemperaturen sind auch für weitere Bereiche des Maschinenbaus mit reibungsbehafteten Maschinenteilen und Komponenten relevant. Es ist zudem noch Potential für weitere Optimierungen sowie die Verringerung von Reibungsverlusten und Verschleiß vorhanden, wie die Reibungskoeffizientenmessungen von modifizierten a-C:H Schichten zeigen. Die DC-Puls-Sputtertechnik, auch in prozesstechnischer Kombination mit Mittelfrequenz-Plasma-CVD, bietet über einen weiten Temperaturbereich das größte Entwicklungspotential bzgl. neuer, zukünftiger Hochleistungsschichtsysteme und Materialkombinationen zur Verringerung der Verlustfaktoren Reibung und Verschleiß für die unterschiedlichsten Werkzeuge, Komponenten und Funktionsbauteile in den verschiedensten Anwendungen.

7. DANKSAGUNG

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung des Projektes „Zuverlässige Hochleistungskugellager“ (HWL) sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung des Sonderfor-

schungsbereiches (SFB) 442 „Umweltverträgliche Tribosysteme durch geeignete Werkstoffverbunde“.

8. LITERATUR

- /1/ O.Knotek, Grundlegende Eigenschaften PVD-abgeschiedener Schichten; In: Plasma-gestützte Verfahren der Oberflächentechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf (1989)
- /2/ Erkens G., Cremer R., Hamoudi T., Rambadt S., Wirth I., Bouzakis K.-D., About the de-velopment of novel high performance coatings for HPC applications; In: Proceedings of the 4th International Conference on Metal Cutting and High Speed Machining, Darmstadt, Germany (2003)
- /3/ Friemuth Th., Andrae P., Leaving the standard tool behind – High performance machin-ing of wrought aluminum alloys; In: Company Magazine CemeCon Facts 11 (2000)
- /4/ Thornton J.A., Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the struc-ture and topography of thick sputtered coatings; In: Journal of Vacuum Science and Technology 11, 4 (1974)
- /5/ P. Villars, L.D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American
- /6/ Erkens G., Cremer R., Hamoudi T., Bouzakis K.-D., Mirisidis I., Hadjiyiannis S., Skorda-ris G., Asimakopoulos A., Kombogiannis S., Anastopoulos J., Efstathiou K., Properties and performance of high aluminum containing (Ti,Al)N based supernitride coatings in in-novative cutting applications; In: Surf. Coat. Technol. 177-178 (2004)
- /7/ F.Fitzke, K.Goedicke, W.Hempel, The deposition of hard crystalline Al₂O₃ layers by means of bipolar pulsed magnetron sputtering; In: Surf. Coat. Technol. 86/87 (1996)
- /8/ Ch. Täschner, B. Ljungberg, V. Alfredsson, I. Endler, A. Leonhardt, Deposition of hard crystalline Al₂O₃ coatings by bipolar pulsed d.c. PACVD; In: Surf. Coat. Technol. 108-109 (1998)
- /9/ Cremer R. et al., CC 800[®]/9 sinOx H.I.P.[™]-Neue Lösungen in der Werkstoffforschung; In: CemeCon Facts Science 2 (2002)
- /10/ Cremer R. et al., Sensation through Supernitrides-H.I.P.[™]-CemeCon's new technology creates a revolutionary coating; In: Company Magazine CemeCon Facts Tools 16 (2002)
- /11/ Lugscheider E., Bobzin K., Papenfuß-Janzen N., Erkens G., Cremer R., Rambadt S., Energy resolved ion mass spectroscopy of (Ti,Al)N hard coatings by bipolar pulsed mag-netron sputtering, PSE 2002, 09.-13.09.2002, Garmisch-Partenkirchen
- /12/ (V.Kouznetsov, K.Macak, J.M.Schneider, U.Helmersson, I.Petrov; In: Surf. Coat. Tech-nol. 122 (1999)

- /13/ Schneider J.M., Anders A., Brown I.G., Hjörvarsson B., Hultman L., Temporal development of the plasma composition of a pulsed aluminum plasma stream in the presence of oxygen; In: Applied Physic Letters 75 5 (1999)
- /14/ Anders A., Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review; In: Surface and Coatings Technology 93 2-3 (1997)
- /15/ Anders A., Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation & Deposition (PIII & D), Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, Sep. 2000
- /16/ Verein Deutscher Ingenieure, Richtlinie Nr. 2840, Kohlenstoffschichten – Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften, Beuth-Verlag GmbH, Berlin (2005)
- /17/ Spachholz G., Lehrstuhl für Werkzeugmaschinen, WZL der RWTH Aachen (2005)
- /18/ S.Veprek, S.Reiprich, L.Shizhi; In: Appl. Phys. Lett. 1995, 66
- /19/ A.A.Voevodin, S.V.Prasad, J.S.Zabinski; J. Appl. Phys. 1997, 82
- /20/ R.Hauert, J.Patscheider, From alloying to nanocomposites – Improved performance of hard coatings, Advanced Engineering Materials 2000, 2, No.5
- /21/ Mo Forum für die Oberflächentechnik, Metalloberfläche Mo, Jahrg.56, 11-12, 42