

BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL

Oberflächenmodifikation additiv prozessierter Einsatzstähle durch ein Schichtsystem aus Nickel- und amorphen Kohlenstoffschichten

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

in der

Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik

der

Bergischen Universität Wuppertal

vorgelegt von

Jonas Hankel

aus Wuppertal

Wuppertal 2023

Dissertation eingereicht am: 13.03.2023

Tag der mündlichen Prüfung: 09.08.2023

1. Gutachter: Frau Prof. Dr.-Ing. Friederike Deuerler

2. Gutachter: Herr Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber

Kurzfassung

Additiv gefertigte Bauteile aus Metall bieten sich zum Einsatz in tribologischen Systemen wie Lagern oder Getrieben an, da sie eine höhere Designfreiheit und mehr Leichtbaupotential bieten. Die Oberflächenqualität additiv gefertigter Bauteile genügt dabei allerdings nicht den Anforderungen, die an tribologisch belastete Oberflächen gestellt werden, was maßgeblich durch die vorliegende Rauheit und Porosität verursacht wird. Insbesondere eignen sich diese Oberflächen daher nicht für eine Deposition von Dünnschichten aus amorphem Kohlenstoff, die eingesetzt werden, um den Verschleiß und die Reibung tribologischer Systeme maßgeblich zu reduzieren.

In dieser Arbeit wurde der mittels selektivem Laserstrahlschmelzen (PBF-LB/M) prozessierte und einsatzgehärtete Stahl 20MnCr5 hinsichtlich seiner Oberflächenqualität analysiert, tribologisch geprüft und mit einem PBF-LB/M prozessierten X2CrNiMo17-12-2 sowie einem warmgewalzten und einsatzgehärteten 20MnCr5 verglichen. Beide Varianten des 20MnCr5 wurden anschließend in unterschiedlichen Oberflächenzuständen durch die anodische Lichtbogenabscheidung mit amorphen Kohlenstoffschichten versehen und tribologisch geprüft, wobei unterschiedliche Zwischenschichten aus Nickel bzw. Nickel-Legierungen zum Einsatz gekommen sind. Zusätzlich wurden die Abscheideparameter der amorphen Kohlenstoffschichten in einem fest gewählten Bereich variiert und analysiert.

Zur Bewertung der unterschiedlichen Substrate und Schichtsysteme fanden tribologische Prüfungen im trockenen Reibverschleiß mit Wolframcarbid-Hartmetallkugeln, sowie Nanoritzversuche statt. Die Substrat- und Schichtoberflächen wurden durch Mittel der Werkstoffanalyse, wie Rasterelektronen-, Rastersonden- und Laserscanningmikroskopie, Profilometer, Vickers-Härtemessung und Nanoindentation ausgewertet. Unterstützend wurde ein Simulationsmodell eines vereinfachten tribologischen Systems aufgebaut. Des Weiteren wurden die amorphen Kohlenstoffschichten durch Ramanspektroskopie analysiert, um tribologische Eigenschaften auf die Schichtstruktur zurückzuführen.

Es zeigte sich, dass die Rauheit (R_z = 124 µm) und die relative Oberflächendichte (98,5 %) des additiv gefertigten 20MnCr5 deutlich schlechtere Werte aufweißt als der verglichene X2CrNiMo17-12-2. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der additive Fertigungsprozess Auswirkungen auf die lokale wie globale chemische Zusammensetzung und die Einsatzhärtung hat. Die galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten zeigten bei geringerer Härte ein vergleichbares abrasives Verschleißvolumen wie die additiv gefertigten Substrate. Bei einer Nickel-Schichtstärke von etwa 80 µm wurden Rauheit und relative Oberflächendichte der Substratkörper maßgeblich positiv beeinflusst, so dass diese Oberflächen

mit amorphen Kohlenstoffschichten versehen werden konnten. Auf Basis der Ramanspektroskopie und dem H/E_r-Verhältnis wurde eine ideale BIAS-Spannung von $-500\,V$ und $-1000\,V$ (250 Hz, 40 % Pulsweite) für die Abscheidung der amorphen Kohlenstoffschichten bestimmt. Diese Schichten weisen eine Schichtstärke von etwa maximal 1,6 µm mit einer Härte von 19 GPa bzw. 18 GPa und ein reduziertes Elastizitätsmodul von 87 GPa ($H/E_r = 21$ bzw. 20) auf. Durch die Applikation des Schichtsystems konnte der Reibungskoeffizient im geprüften System auf bis zu 0,07 reduziert werden. Insbesondere in der Haftung der amorphen Kohlenstoffschichten konnte ein Optimierungspotential identifiziert werden, was insbesondere durch eine geringere Sauerstoffkontamination der Haftvermittlerschichten realisiert werden kann. Außerdem bietet sich eine Übertragung und Prüfung des Schichtsystems auf andere Werkstoffe und auf Getriebe und Lagerbauteile an.

Abstract

Additively manufactured metal components are well suited for use in tribological systems such as bearings or gears, as they offer greater design freedom and more lightweight potential. However, the surface quality of additively manufactured components does not meet the requirements for tribologically loaded surfaces, which is mainly caused by the roughness and porosity. In particular, these surfaces are therefore not suitable for the deposition of amorphous carbon thin coatings, which are used to significantly reduce the wear and friction of tribological systems.

In this work, a powder bed fusion (PBF-LB/M) processed and case-hardened 20MnCr5 steel was analyzed with regard to its surface quality, tribologically tested and compared with a PBF-LB/M processed X2CrNiMo17-12-2 and a hot-rolled and case-hardened 20MnCr5. Both variants of 20MnCr5 were then coated with amorphous carbon layers in different surface conditions by anodic arc deposition and tribologically tested, using different interlayers of nickel or nickel alloys. In addition, the deposition parameters of the amorphous carbon layers were varied and analyzed in a selected range.

Tribological tests in dry frictional wear with tungsten carbide hard metal balls, as well as nanoscratch tests, were carried out to evaluate the different substrates and coating systems. The substrate and coating surfaces were evaluated by means of materials analysis, such as scanning electron, scanning probe and laser scanning microscopy, profilometer, Vickers hardness measurement and nanoindentation. In support, a simulation model of a simplified tribological system was built. Furthermore, the amorphous carbon films were analyzed by Raman spectroscopy to attribute tribological properties to the film structure.

It was shown that the roughness ($R_z = 124\,\mu m$) and the relative surface density (98,5 %) of the additively manufactured 20MnCr5 steel had significantly worse values than the compared X2CrNiMo17-12-2 steel. Furthermore, it could be shown that the additive manufacturing process has effects on the local as well as global chemical composition and case hardening. At lower hardness, the electrodeposited nickel layers showed a comparable abrasive wear volume to the additively manufactured substrates. At a nickel layer thickness of about 80 µm, roughness and relative surface density of the substrates were significantly positively influenced, so that these surfaces could be coated with amorphous carbon layers. Based on Raman spectroscopy and the H/E_r ratio, an ideal BIAS voltage of $-500\,V$ and $-1000\,V$ (250 Hz, 40 % pulse width) was determined for the deposition of the amorphous carbon layers. The films exhibit a film thickness of about 1,6 µm maximum with a hardness of 19 GPa

and 18 GPa, respectively, and a reduced elastic modulus of 87 GPa (H/E_r = 21 and 20, respectively). Application of the coating system reduced the coefficient of friction in the tested system to as low as 0,07. In particular, optimization potential was identified in the adhesion of the amorphous carbon layers, which can be realized in particular by reducing oxygen contamination of the adhesion promoting layers. In addition, a transfer and testing of the coating system to other materials and to gear and bearing components is desirable.

Danksagung

Die Danksagung ist aus Datenschutzgründen nur in der gedruckten Version enthalten.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur **IX**

1 Einleitung **1**

1.1 Motivation und Stand der Forschung . . . 3

1.2 Wissenschaftliche Fragestellungen . . . 5

2 Grundlagen **6**

2.1 Metallbasierte additive Fertigung . . . 6

2.1.1 Fertigungsprozess PBF-LB/M . . . 7

2.1.2 Charakteristische Herausforderungen . . . 8

2.2 Tribologie . . . 11

2.2.1 Reibung . . . 11

2.2.2 Verschleiß . . . 13

2.2.3 Oberflächenschutzschichten . . . 14

2.3 Methoden der Galvanotechnik . . . 16

2.3.1 Außenstromlose Nickelabscheidung . . . 17

2.3.2 Galvanische Abscheidung von Nickel und anderen Metallen . . . 19

2.4 Dünnschichten . . . 21

2.4.1 Amorpher Kohlenstoff . . . 22

2.4.2 Depositionsverfahren . . . 24

2.4.3 Schichtcharakterisierung durch die instrumentierte Eindringprüfung . . . 29

3 Substratwerkstoffe und Schichtabscheidung **33**

3.1 Substrate . . . 33

3.1.1 Substratmaterial . . . 33

3.1.2 Substratpräparation . . . 34

3.2 Nickelabscheidung . . . 35

3.2.1 Außenstromlose Nickelabscheidung . . . 35

3.2.2 Galvanische Nickelabscheidung . . . 35

3.3 Dünnschichtdeposition 36
3.3.1 Haftvermittler 36
3.3.2 Lichtbogen-Beschichtungsanlage 36
3.3.3 Beschichtungsprozess 37
3.3.4 Untersuchung der Prozesstemperatur 38

4 Methoden der Prüfung und Charakterisierung 39
4.1 Tribologische Prüfungen 39
4.2 Computergestützte Modellierung des tribologischen Systems 40
4.3 Analytische Methoden 41
4.3.1 Dichte- und Porenanalyse 41
4.3.2 Oberflächentopographieanalyse 43
4.3.3 Mechanische Untersuchungen 44
4.3.4 Ramanspektroskopie 46
4.3.5 Laserscanningmikroskopie 48
4.3.6 Lichtmikroskopie 48
4.3.7 Rasterelektronenmikroskopie 49
4.3.8 Chemische Analyse 50

5 Ergebnisse 53
5.1 Substrateigenschaften 53
5.1.1 Dichte und Porengrößenverteilung 53
5.1.2 Oberflächenrauheit 54
5.1.3 Einsatzhärte und Gefüge 54
5.1.4 Tribologische Eigenschaften 56
5.2 Nickel-Zwischenschicht 56
5.2.1 Außenstromlose Nickelabscheidung 57
5.2.2 Galvanische Nickelabscheidung 59
5.3 Modellierung der Kontaktspannungen zwischen amorpher Kohlenstoffschicht und Gegenkörper 64
5.4 Amorphe Kohlenstoffdünnschicht 65
5.4.1 Thermischer Einfluss des Prozesses auf das Substrat 65
5.4.2 Morphologie 65
5.4.3 Strukturuntersuchung 66
5.4.4 Schichtdicke 66
5.4.5 Härte / E-Modul 67

5.4.6 Reibungskoeffizient 67
5.4.7 Haftfestigkeit 68
5.5 Tribologische Prüfungen der Schichtsysteme 69
5.5.1 Schichtsystem: Substrat - amorphe Kohlenstoffschicht 69
5.5.2 Schichtsystem: Substrat - Glanznickelschicht - amorphe Kohlenstoffschicht . . . 70

6 Diskussion **72**
6.1 Potential zur Oberflächenmodifikation von PBF-LB/M verarbeitetem Einsatzstahl . . 73
6.1.1 Oberflächenqualität 73
6.1.2 Auswirkungen des PBF-LB/M-Prozesses auf Mikrostruktur, Härte und Tribologie 77
6.2 Maßnahmen der Oberflächenmodifikation zur Reduktion von Rauheit und Porosität . 82
6.2.1 Außenstromlose Nickelabscheidung 84
6.2.2 Galvanische Matt- und Glanz-Nickelabscheidung 86
6.3 Im anodischen Lichtbogen abgeschiedene amorphe Kohlenstoffschichten und ihre Eigenschaften 92
6.3.1 Abscheidetemperatur 93
6.3.2 Schichtmorphologie 94
6.3.3 Schichtanalyse durch Ramanspektroskopie 95
6.3.4 Schichtanalyse durch Nanoindentation 98
6.4 Beurteilung des erzeugten Schichtsystems auf PBF-LB/M Einsatzstahl 103
6.4.1 Modellierung eines statischen Lastfalles 103
6.4.2 Tribologische Prüfungen der amorphen Kohlenstoffschichten auf unterschiedlichen Substraten und Zwischenschichten 105

7 Zusammenfassung und Ausblick **110**

Abbildungen **114**

Tabellen **177**

Literaturverzeichnis **177**

Nomenklatur

Symbole

η	elastische Erholung	-
λ	Wellenlänge	m
μ	Reibungskoeffizient	-
ν	Poisson-Zahl	-
ρ	Dichte	g/dm^3
A	Kontaktfläche	m^2
$A_1 + A_2$	Querschnittsfläche der Ritzfurchenaufwerfungen	m^2
A_V	Querschnittsfläche der Ritzfurche	m^2
d_{max}	Eindringtiefe bei maximaler Last	m
d_{res}	verbleibende Eindringtiefe	m
E	Elastizitätsmodul	GPa
E_r	reduzierter Elastizitätsmodul	GPa
f_{ab}	Kennwert für abrasiven Verschleiß	-
F_H	Haftreibung	N
F_N	Normalkraft	N
F_R	Gleitreibung	N
H	Härte	GPa
h_c	Kontakthöhe	m
HV	Vickershärte	HV
L_C	kritische Last	mN
R_a	mittlere Rauheit	m
R_q	quadratische mittlere Rauheit	m
R_z	Rautiefe	m
s	Strecke	m
S	Steifigkeit	$\frac{N}{mm}$
W_V	Verschleißvolumen	m^3

Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
aC bzw. a-C	amorphous Carbon, amorpher Kohlenstoff
AF	As Fabricated
AFM	Atomic Force Microscopy, Rasterkraftmikroskopie
AM	Additive Manufacturing, Additive Fertigung
BF	Brightfield, Hellfeld
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMFT	Bundesministerium für Forschung und Technologie
BSE	Back Scattered Electrons, Rückgestreute Elektronen
CAD	Computer-aided Design, Computergestütztes Design
CLSM	Confocal Laser Scanning Microscopy, Konfokales Laserrastermikroskop
CoF	Coefficient of Friction, Reibungskoeffizient
CT	Computer Tomographie
CVD	Chemical Vapour Deposition, Chemische Gasphasenabscheidung
DC	Direct Current, Gleichstrom
DED-EB/M	Directed Energy Deposition-Electron Beam/Metal
DI-Kontrast	Differentialinterferenzkontrast
DIN	Deutsches Institut für Normung
DLC	Diamand-like Carbon, Diamantähnlicher Kohlenstoff
D-Peak	Disordered-Peak
DSI	Depth-sensing Indentation, Tiefensensitive Indentation
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy, Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FDM	Fused Deposition Modelling
FEM	Finite Elemente Methode
G-Peak	Graphitic-Peak
HF	High Frequency, Hochfrequenz
HIP	Heißisostatisches Pressen
HV	Härte nach Vickers
ICAN	Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale
ISE	Indentation Size Effect
Konv	Konventionell
LA-UNSNM	Laser Assisted Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification
LoF	Lack of Fusion, unzureichende Verschmelzung

Ma.-%	Masseprozent
Me	Metall
ND	Niederdruck
NiP	Nickel-Phosphor
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PBF-LB/M	Powder Bed Fusion-Laser/Metal
PE	Primary Electrons, Primärelektronen
PLA	Polylactid
PSE	Periodensystem der Elemente
PVD	Physical Vapour Deposition, Physikalische Gasphasenabscheidung
R	Reduktionsmittel
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SE	Secondary Electrons, Sekundärelektronen
SLM	Selective Laser Melting
SPM	Scanning Probe Microscopy
STL	Standard Tesselation Language
WB	Wärmebehandlung
WC	Wolframcarbid
WG	Warmgewalzt
XRD	X-ray diffraction analysis, Röntgendiffraktometrie

1 Einleitung

Dünnschichten aus den unterschiedlichsten Elementkombinationen kommen in der Werkstofftechnik zum Einsatz, um die Oberflächen von Bauteilen zu modifizieren und ihnen somit andere technische Eigenschaften zu geben. Dies können optische Eigenschaften, wie Transmission, Reflexion und Emission, oder mechanische Eigenschaften, wie Härte, Abrasionswiderstand und Rauheit, aber auch elektrochemische Eigenschaften, wie Korrosionsverhalten und elektrische Leitfähigkeit sein [1]. Die Anforderungen, die an die Oberfläche eines technischen Bauteils gestellt werden, unterscheiden sich meist massiv von den Anforderungen, die vom Kern des Bauteiles erfüllt werden müssen. Mit Hilfe der Dünnschichttechnik können die Oberflächeneigenschaften unabhängig vom Bauteilkern an die jeweiligen Anforderungen flexibel angepasst werden.

Aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften haben sich insbesondere Dünnschichten aus Kohlenstoff seit Beginn der 1970er Jahre als ein Beschichtungsmaterial mit hohem Potential etabliert [2] und spielen seither eine wichtige Rolle in technischen Anwendungen. In Form von amorphem Kohlenstoff (engl. amorphous carbon; aC, in der Literatur teilweise auch a-C abgekürzt) können die Schichten mechanisch sehr hart, chemisch inert oder optisch transparent sein, als Gasbarriere eingesetzt oder in breitbandigen Halbleitern verwendet werden. Da aC-Schichten in ihren Eigenschaften Diamant ähneln können, werden bestimmte aC-Schichten auch als diamantähnliche Kohlenstoffschichten (engl. diamondlike-carbon; DLC) bezeichnet. In tribologischen Systemen zeichnen sich diese durch einen extrem niedrigen Reibwert und eine herausragende Verschleißbeständigkeit aus.
Kohlenstoff kann mittels Prozessen der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. Physical Vapour Deposition; PVD) oder der chemischen Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapour Deposition; CVD) auf unterschiedlichsten Substraten in Form von aC-Schichten abgeschieden werden. Die Eigenschaften dieser aC-Schichten lassen sich dabei durch die Variation der Prozessparameter oder die parallele Deposition weiterer Elemente in einem äußerst weiten Spektrum an die jeweiligen Anforderungen anpassen. [3–5]
Die Deposition von aC-Schichten ist unter anderem durch den Einsatz von Haftvermittlerschichten auf einer Vielzahl an Substratmaterialien möglich. Zur Optimierung tribologischer Systeme und dem Verschleißschutz können aC-Schichten z.B. auf unterschiedlichen Stahlsorten, wie den Werkzeug- oder

Einsatzstählen, Anwendung finden. Neben den konventionell prozessierten Varianten dieser Stähle, bietet sich auch eine Beschichtung von additiv gefertigten Stählen an.

Der Begriff 3D-Druck, Freiform-Fertigung oder additive Fertigung (engl. Additive Manufacturing; AM) fasst laut DIN EN ISO 52900 [6] alle Technologien zusammen, die auf Grundlage einer geometrischen Darstellung Gegenstände durch die sukzessive Zugabe von Material erzeugen, wobei das Rohmaterial häufig als Pulver oder in Strangform vorliegt. Die Weiterentwicklung der Technologien ermöglicht es, dass AM-Prozesse nicht mehr nur für die Fertigung von Prototypen, sondern auch zur Fertigung von funktionalen Bauteilen in Serie eingesetzt werden können. Mit einigen Verfahren, wie dem selektiven Laserstrahlschmelzen (engl. Powder Bed Fusion-Laserbeam/Metal; PBF-LB/M) oder dem Elektronenstrahlschmelzen (engl. Directed Energy Deposition-Electronbeam/Metal; DED-EB/M), lassen sich auch Bauteile aus Metallen, wie Eisen-, Aluminium- und Titanbasislegierungen, erzeugen. [7]
Der Fertigung mittels solcher AM-Technologien werden unter anderem folgende Potentiale zugesprochen: Direkte Umsetzung vom Design in das physikalische Bauteil, hohe Bauteilindividualisierung, Fertigung von komplexen inneren Strukturen in einem Bauteil, Leichtbaupotential durch Gitterstrukturen, endformnahe Fertigung mit geringer Nachbearbeitung und hohe Materialausbeute. [8]

Für den vollumfänglichen Nutzen der Metall-AM müssen jedoch einige Herausforderungen angegangen werden. So verhalten sich die Bauteile je nach Fertigungsprozess z.B. teils stark anisotrop. Durch die zahlreichen Aufschmelz- und Erstarrungszyklen, die die einzelnen Schichten lokal erfahren, sind auch die Mikrostruktur und innere Spannungen im Bauteil eine Herausforderung [7]. Des Weiteren ist es unumgänglich, die im Verhältnis zu konventionellen Formgebungs-/Urformverfahren schlechte Oberflächenbeschaffenheit von AM-Bauteilen zu untersuchen, da diese einen direkten Einfluss auf z.B. die Dauerfestigkeit hat [9]. Die tribologischen Kenngrößen, wie Reibung und Verschleiß, spielen dann eine Rolle, wenn AM-Technologien benutzt werden sollen, um mechanisch belastete Bauteile oder ganze Systeme, wie beispielsweise ein Getriebe, zu fertigen. Die Untersuchungen unterschiedlicher, mittels selektivem Laserstrahlschmelzen gefertigter, Eisen-, Aluminium- und Titanbasislegierungen zu dem tribologischen Verhalten haben Zhu et al. zusammengefasst [10], wobei solchen Bauteilen im mechanisch nachbearbeiteten Zustand ein großes Potential zugesprochen und die Minimierung der auftretenden Restporosität als eine entscheidende Herausforderung identifiziert wurde.

1.1 Motivation und Stand der Forschung

Die Oberflächenbeschaffenheit, wie Rauheit, Härte und chemische Komposition tribologisch belasteter Bauteile entscheidet maßgeblich über wichtige Eigenschaften, wie den Verschleiß, die Reibung oder das Abrasionsverhalten. aC-Schichten finden zum Verbessern dieser Eigenschaften bereits in vielen Gebieten Anwendung. So kommen sie z. B. in der Werkzeugindustrie auf Schneiden, im Automobilbau in Lagern, im Ventiltrieb und für Einspritzsysteme oder in der Medizintechnik für Gelenke zum Einsatz [11, 12]. In der Industrielandschaft ist ein starkes Interesse an der Fertigung von Bauteilkomponenten mittels AM zu erkennen, weshalb Bauteile, wie sie eben beschrieben wurden, in Zukunft auch mittels AM-Verfahren produziert werden könnten.

Die Oberfläche der beschichteten Teile in diesen Anwendungsbeispielen unterscheidet sich jedoch maßgeblich von der Oberfläche additiv gefertigter Bauteile. Diese haben aufgrund des Schicht-für-Schicht Verfahrens eine sehr raue und teils poröse Oberfläche, worauf nicht aufgeschmolzene Metallpartikeln angesintert sind. Die Nachbehandlung dieser Oberflächen durch spanende Verfahren ist zwar möglich, aber aufwändig. Ein gängiges Verfahren der simplen Oberflächennachbehandlung ist das Kugelstrahlen, wodurch anhaftende Metallpartikel gelöst oder in die Oberfläche eingeschlagen werden [13]. Die Oberflächenrauheit verringert sich dadurch, hat jedoch weiterhin ein hohes Niveau und es ist nicht klar, ob sich diese Oberflächen eignen, um funktionale Dünnschichten aufzubringen. Auch bei einer mechanischen Nachbearbeitung in Form von Schleif- und Polierprozessen können additiv gefertigte Bauteile andere Beschichtungseigenschaften aufweisen, als dies von konventionell gefertigten Bauteilen bekannt ist. Dies ist insbesondere auf die Restporosität zurückzuführen [14]. An der Oberfläche liegende Poren erzeugen Kanten, an denen Dünnschichten aufgrund lokaler Spannungsmaxima delaminieren können [15]. Die besondere Herausforderung wird darin liegen, diese Oberflächen mit funktional sinnvollen und langlebigen Schichten zu versehen.

Tribologische Kenngrößen additiv prozessierter Metalllegierungen, insbesondere von PBF-LB/M gefertigten Bauteilen, wurden in den letzten Jahren in diversen Untersuchungen erhoben [10, 16, 17]. Der Einsatz von Dünnschichten, insbesondere aC-Schichten, um tribologische Systeme hinsichtlich Reibung und Lebensdauer positiv zu beeinflussen, ist für die Sparte der additiven Fertigung noch weitgehend unbehandelt. In einigen Arbeiten wurden AlTiN- bzw. TiN-Dünnschichten mit Schichtstärken bis zu 5 µm auf PBF-LB/M prozessierten Metalllegierungen appliziert [18–21]. Bei den dort verwendeten Substraten handelte es sich um 1.4404 [18, 19] oder Titanlegierungen [20, 21] und es wurden stets verbesserte Oberflächeneigenschaften im Vergleich zum unbeschichteten Substrat festgestellt. Allerdings geben diese Untersuchungen keine Informationen über Oberflächenporositäten

der Substrate und die Wechselwirkungen dieser Porosität mit der Dünnschicht an und es werden ausschließlich polierte Substrate beschichtet. Weiterhin bieten sich der vorrangig untersuchte 1.4404-Stahl nicht für tribologische Anwendungen an.
Untersuchungen über das Beschichten von PBF-LB/M prozessierten Einsatzstählen, insbesondere mit aC-Schichten, gibt es zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit keine. Es existieren keine Untersuchungen über mögliche Anwendungsfälle, das Adhäsionsverhalten, die Beeinflussung der Topografie oder die Einflüsse von Poren auf das Versagensverhalten der Schicht. Dementsprechend ist die Motivation dieser Arbeit, das Beschichtungsverhalten und die daraus resultierenden tribologischen Eigenschaften von aC-Dünnschichten auf additiv gefertigten Bauteiloberflächen zu erforschen. Für Schichten, die nicht mehr den Dünnschichten zuzuordnen sind, wurden bereits vielversprechende Arbeiten geleistet. In der Arbeit von Zhang et al. wurde eine bis zu 700 µm dicke Keramikschicht mittels atmosphärischem Plasmaspritzen auf unbehandelten, mittels PBF-LB/M gefertigten Oberflächen aufgebracht, was zu einer Reduktion der Rauheit und einer Verbesserung der Einsatzeigenschaften führte. [22]
Wird das gleiche Konzept auf Dünnschichten angewandt, ist aufgrund der hohen Ausgangsrauheit der Bauteile davon auszugehen, dass zumindest eine einfache Oberflächenvorbehandlung durchzuführen ist, um die Rauheit zu reduzieren. In der Arbeit von Gordon et al. wurde eine Vielzahl an Oberflächenbehandlungsverfahren für AM-Bauteile zusammengefasst [23]. Auch kann eine verhältnismäßig dicke metallische Zwischenschicht vorgesehen werden, die neben der Verbesserung des Adhäsionsverhaltens der aC-Schicht zu einer Einebnung der Substratoberfläche führen könnte. Solche Zwischenschichten haben bereits insbesondere bei der Beschichtung von PBF-LB bzw. FDM prozessierten Kunststoffen [24–28] und auch Aluminium-, Eisen- und Titanlegierungen [29–32] vielversprechende Beeinflussungsmöglichkeiten der Oberfläche bewiesen und teils zu verbesserten mechanischen Eigenschaften oder Korrosionsverhalten geführt.

Sollte sich der Ansatz Zwischenschichten zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften von AM-Substraten einzusetzen als erfolgversprechend erweisen, können aC-Schichten das Anwendungsspektrum von AM prozessierten Bauteilen verbessern. Dabei wären neben den offensichtlichen Vorteilen, wie der Verbesserung der Oberfläche auf freiliegenden Strukturen, auch Schichten in schwer erreichbaren oder gar geschlossenen Räumen denkbar, indem der additive Fertigungsprozess unterbrochen und eine Beschichtung eingeschoben wird. Auch die Beschichtung offenporöser, additiv gefertigter Bauteile für z. B. die Verbesserung von Durchflusseigenschaften ist denkbar, soll aber zunächst nicht im Zentrum der Arbeit stehen.

1.2 Wissenschaftliche Fragestellungen

Aus der Motivation und der Recherche zum aktuellen Stand der Forschung im Gebiet der Oberflächenmodifikation von AM verarbeiteten Metalllegierungen durch die Applikation einer verschleißhemmenden Dünnschicht lassen sich für diese Arbeit folgende wissenschaftliche Fragestellungen ableiten:

1. Welche Einschränkungen gelten bei der Verwendung von PBF-LB/M Einsatzstahl für tribologische Systeme im Gegensatz zu konventionell verarbeitetem, dichten Material der gleichen Güte?
2. Können dünne Verschleißschutzschichten dazu beitragen, die tribologischen Eigenschaften des PBF-LB/M Einsatzstahls zu verbessern?
3. Wie kann die aC-Verschleißschutzschicht über die Variation der Abscheideparameter an das gegebene System angepasst werden?
4. Wie kann das Interface bzw. die Substratoberfläche durch eine Deposition von Zwischenschichten modifiziert werden, um diese für die Beschichtung mit einer aC-Schicht vorzubereiten?
5. Welche Verfahren eignen sich für eine einfache Vorbehandlung der Oberflächen und inwiefern verbessern sie die Beschichtungsfähigkeit?
6. Wie verhält sich das System aus Substrat, Zwischenschicht und Verschleißschutzschicht im tribologischen Einsatz und ist dieser Einsatz eine sinnvolle Methode, um die Einsatzeigenschaften eines PBF-LB/M prozessierten Einsatzstahls zu verbessern?

Diese Fragestellungen sollen im Rahmen der Arbeit beantwortet werden. Dazu wird ein PBF-LB/M prozessierter und einsatzgehärteter 20MnCr5-Stahl hinsichtlich seiner Oberflächenqualität analysiert, tribologisch geprüft und mit einem PBF-LB/M prozessierten X2CrNiMo17-12-2-Stahl sowie einem warmgewalzten und einsatzgehärteten 20MnCr5 verglichen. Beide Varianten des 20MnCr5 werden in unterschiedlichen Oberflächenzuständen durch die anodische Lichtbogenabscheidung mit amorphen Kohlenstoffschichten versehen und tribologisch geprüft, wobei unterschiedliche Zwischenschichten aus Nickel bzw. Nickel-Legierungen zum Einsatz kommen sollen. Zusätzlich werden die Eigenschaften der aC-Schichten durch Variation der BIAS-Spannnung während des Abscheideprozesses beeinflusst.
Zur Bewertung der unterschiedlichen Substrate und Schichtsysteme finden tribologische Prüfungen im trockenen Reibverschleiß und Nanoritzversuche statt, die durch ein vereinfachtes Simulationsmodell unterstützt werden. Die Substrat- und Schichtoberflächen werden durch Methoden der Werkstoffanalyse ausgewertet und für die Strukturanalyse der aC-Schichten kommt die Ramanspektroskopie zum Einsatz.

2 Grundlagen

2.1 Metallbasierte additive Fertigung

Die additive Fertigung grenzt sich schon im Namen klar von den klassischen, subtraktiven Fertigungsmethoden wie dem Drehen, Fräsen oder Schleifen ab. Unter AM ist im Allgemeinen ein durch sukzessive Zugabe von Material gekennzeichneter Prozess gemeint, um dreidimensionale Bauteile auf Grundlage eines geometrischen Modells schichtweise aufzubauen. Dieser schrittweise Aufbau zerlegt die komplexe dreidimensionale Geometrie eines Bauteiles in eine Vielzahl an deutlich simpleren zweidimensionalen Schritten. So können Bauteile beinahe beliebiger Geometrie ohne bauteilspezifische Formen oder Werkzeuge gefertigt werden. Als prozessierbare Materialien stehen u.a. Polymere, Keramiken und Metalle zur Verfügung, wobei diese meist in Pulver-oder Strangform vorliegen. Gewisse Materialien können in AM Prozessen auch direkt aus der Flüssigphase über UV-Prozesse ausgehärtet werden oder in Folienform laminiert werden, auf die hier aber nicht weiter eingegangen wird. Als Energiequelle können bspw. ein Laser, ein Elektronenstrahl oder ein Plasmabogen eingesetzt werden. [6, 7, 33]

Die Vorteile von AM-Prozessen liegen vor allem in einer hohen geometrischen Fertigungsfreiheit und Flexibilität der Bauteile. AM-Prozesse ermöglichen zudem ein besseres Leichtbaupotential durch Umsetzung komplexer Topologie- und Strukturoptimierungen, wie innen liegenden Hohlräumen mit Stützstruktur. Zudem kann der Entwicklungsprozess bis zur Fertigung durch den Wegfall von zu fertigenden Werkzeugen deutlich beschleunigt werden und auch durch nachträgliche Änderungen oder Varianten eines Bauteiles können Mehrkosten reduziert werden. Bei Betrachtung der reinen Produktionszeit sind AM-Prozesse um einige Zehnerpotenzen weniger produktiv, als es spanende Fertigungsverfahren sind [34]. Zudem skaliert der Bauteilpreis nicht mit der Loszahl, was es ermöglicht auch kleine Stückzahlen zu produzieren. Daraus ergibt sich andererseits, dass AM-Prozesse im Allgemeinen nicht für die Produktion von sehr großen Stückzahlen geeignet sind, wenn nicht andere Randbedingungen die Nutzung eines AM-Prozesses zwingend erforderlich machen. [35]

Ihre Ursprünge hat die AM im Aufbau von schnell zu fertigenden Prototypen ohne strukturelle Funktion, vorwiegend für Designzwecke, dem Rapid Prototyping, und existiert in dieser Form seit über 30 Jahren [14]. Insbesondere die metallbasierte AM findet mittlerweile auch Anwendung für sicherheits-

kritische Bauteile in der Luft- und Raumfahrt, für medizinische Implantate oder den Werkzeugbau. Aus der Kombination von unterschiedlichen Energiequellen, sowie Form und Typ des Ausgangsmaterials hat sich eine Vielzahl von AM-Fertigungsverfahren entwickelt, für die sich eine Vielzahl an Unterteilungsmöglichkeiten ergibt. Nach ASTM Standard F2792 [36] können diese Verfahren grundsätzlich in Directed Energy Deposition (DED) und Powder Bed Fusion (PBF) eingeteilt werden, wobei diese Verfahren anschließend noch über die Art der Energiequelle unterschieden werden können. Dabei kommen dann die Bezeichnung LB für Laser- oder EB für Elektronenstrahl zum Einsatz. DED Verfahren zeichnen sich im Allgemeinen dadurch aus, dass das Ausgangsmaterial erst zum Zeitpunkt des Aufschmelzens bereitgestellt wird. So wird zum Beispiel bei der DED-LB die Substratfläche aufgeschmolzen, während über eine Düse das pulverförmige Ausgangsmaterial in den Schmelzbereich gefördert wird. Beim DED-EB Verfahren wird das Ausgangsmaterial typischerweise über einen Draht bereitgestellt, der in den Schmelzbereich gefördert wird, wobei der Energieeintrag durch einen gebündelten Elektronenstrahl geschieht. [14]
Das in dieser Arbeit zur Erzeugung der metallenen Substrate verwendete Verfahren gehört zu den PBF-Verfahren, auf welches im folgenden Abschnitt genauer eingegangen wird.

2.1.1 Fertigungsprozess PBF-LB/M

Beim PBF-LB/M werden aus einem Pulverbett mittels eines fokussierten Laserstrahles in einem schichtweisen Prozess metallische Bauteile erzeugt. Wie andere AM Verfahren auch, folgt PBF-LB/M dabei einer Prozessroute, die sich in Pre-, In- und Postprozess unterteilen lässt (Abb. 1). Zum Preprozess gehören alle Schritte, die vor der tatsächlichen Erzeugung des Bauteils stattfinden. Ausgehend von einem Computer Aided Design (CAD) Datensatz wird das Volumenmodell des Bauteils mittels Triangulation in ein sogenanntes „Standard Tesselation Language“-Modell (STL-Modell) überführt. In diesem Format wird die Oberfläche des Bauteiles durch eine Vielzahl an Dreiecken beschrieben, von denen jeweils der Normalenvektor sowie die Koordinaten der Eckpunkte im Datensatz hinterlegt und somit vollständig beschrieben sind. Das virtuelle Bauteil wird dann ausgerichtet und im Druckbett positioniert, wobei bei der Entscheidung der Ausrichtung unter anderem die Druckbarkeit, Oberflächengüte und Bauraumkapazität eine Rolle spielen. Anschließend wird bestimmt, an welchen Stellen Stützstruktur vorgesehen werden soll. Diese dient im Allgemeinen der mechanischen Unterstützung von Überhängen oder Hinterschneidungen, kann sich aber auch positiv auf die Wärmeableitung im Druckprozess auswirken. Das positionierte, ausgerichtete Bauteil inkl. Stützstruktur wird nun im Slicing-Prozess von seiner dreidimensionalen Form auf zweidimensionale Scheiben reduziert, wobei diese eine festgelegte Schichtstärke haben, also nicht wirklich zweidimensional sind. Sie sind parallel zur Bauplattform ausgerichtet und stellen somit die Schichten dar, die im Druckprozess fortlaufend

hintereinander verarbeitet werden. Für diese Schichten wird im Hatching-Prozess nun eine Scanstrategie des Lasers erarbeitet, in der festgelegt wird, wie der Laser auf jeder Schichtebene verfahren soll, um das Material aufzuschmelzen. [37]
Erst unter Berücksichtigung dieser Informationen kann der eigentliche Druckprozess beginnen. Beim PBF-LB/M Verfahren wird dabei die erste Pulverschicht auf das Druckbett aufgetragen und an den gewünschten Stellen verfestigt, indem diese Bereiche durch den Laser aufgeschmolzen werden. Nachdem die Bauplattform um die Schichtstärke der Slices herabgesenkt wurde, wird erneut eine Pulverlage aufgetragen und der Prozess bis zur Fertigstellung des Bauteiles wiederholt (Abb. 2). Die Verfahrensschritte des Postprozesses beginnen mit dem Ablösen des Bauteils von der Bauplattform, der Entfernung von Stützstrukturen und der Reinigung von anhaftenden Pulverpartikeln, sind aber nicht darauf beschränkt. Zur Verbesserung der technischen Eigenschaften kann der Postprozess auch eine Nachverdichtung, Wärmebehandlung oder Optimierung der Oberflächeneigenschaften beinhalten.
Das gerade beschriebene Verfahren kann im Groben durch die Variation der Parameter Laserleistung, Fokuslage, Scangeschwindigkeit, Scanroute und die Schichtdicke gesteuert werden und muss u.a. an das verwendete Pulver und die Bauteilkomplexität angepasst werden, um Zielgrößen wie die Mikrostruktur, die relative Dichte oder die Oberflächenqualität zu optimieren [14]. Da sich der PBF-LB/M-Prozess stark von konventionellen Prozessen unterscheidet, weist auch das verarbeitete Material immer charakteristische Eigenschaften mit technischer Relevanz auf, die unter anderem durch die hohen Aufheiz- und Abkühlraten zu erklären sind. Auf diese charakteristischen Eigenschaften wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

2.1.2 Charakteristische Herausforderungen

Additiv verarbeitete Materialien weisen aufgrund ihrer Fertigungshistorie teils sehr charakteristische Eigenschaften auf. So werden im PBF-LB/M-Prozess die aufgeschmolzenen und wieder verfestigten Bereiche der Bauteile während des Fertigungsprozesses einer komplexen Wärmebehandlung (WB) unterzogen. Dieser besteht aus einem zunächst sehr schnellen Erhitzen in den schmelzflüssigen Bereich, durch die Absorption der Laserenergie, und dem abschließenden sehr schnellen Abkühlen in die feste Phase, sobald der Laser nicht mehr an der Position verweilt. Da der Laser lokal kleine Volumina aufschmilzt, kühlen diese auch sehr schnell wieder ab. Durch das Auftragen der nächsten Schicht erfahren diese Volumina erneut eine WB, die sich aus einer schnellen Erhitzung und schnellen Abkühlung zusammensetzt. Dieser Prozess wiederholt sich für eine Vielzahl von Schichten, in denen die darunter liegenden Volumina mehrfach einen Wärmezyklus erfahren, weshalb sich typischerweise eine feine Mikrostruktur im meta-stabilen Zustand bildet. Die exakten Temperaturgradienten der WB sind von einer Vielzahl an Parametern wie der Energiedichte, dem Material, der Slice-Schichtdicke,

dem Zustand des umliegenden Materials (aufgeschmolzen und wieder verfestigt oder pulverförmig), der Bauraumtemperatur und auch der Geometrie des Bauteiles abhängig, weshalb die gezielte Steuerung der Mikrostruktur eine große Herausforderung darstellt. [38, 39]
Durch die hohen Temperaturgradienten im Bauteilvolumen haben PBF-LB/M-Bauteile hohe Eigenspannungen, die unter anderem durch eine hohe Vorheizung der Bauplatte verringert werden können [40]. Weitere Herausforderungen, die insbesondere im Rahmen dieser Arbeit eine Rolle spielen, sind die im allgemeinen schlechte Oberflächenqualität in Form von hoher Rauheit und Restporosität, die sich beide negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Bauteile auswirken können.
Für die Oberflächenqualität lassen sich zwei Hauptursachen identifizieren. Zum einen entsteht durch die Nachbildung eines Volumenkörpers durch dünne Schichten, immer ein Treppenstufeneffekt [41], wobei dieser Faktor der Rauheit durch die Slice-Schichtdicke und durch den Winkel der Oberfläche zur Baurichtung beeinflusst wird. In Abbildung 3 kann nachvollzogen werden, dass zur Optimierung der Rauheit eine geringe Schichtdicke und ein kleiner Winkel der Oberfläche zur Baurichtung angestrebt werden sollte [41, 42]. Zum anderen wirkt sich das unvollständige Aufschmelzen von Pulverpartikeln und der Balling-Effekt, bei dem es zu keiner guten Benetzung des schmelzflüssigen Materials an die erstarrte Oberfläche gekommen ist, negativ auf die Oberflächenqualität aus [43–45]. Diese Probleme können durch einen erhöhten Energieeintrag in Form von höherer Laserleistung und langsamerer Scangeschwindigkeit [46, 47] und der Verwendung von feinerem Pulver [46, 48, 49] verringert werden. Die Rauheit kann durch eine Vielzahl von Parametern weiter optimiert werden, allerdings sind je nach verarbeitetem Material maximale Rauheitsspitzen von $R_z = 100\,\mu m$ nicht unüblich und so ist in vielen Anwendungsfällen eine Nachbearbeitung unumgänglich [7]. Diese Nachbearbeitung kann durch chemische bzw. elektrochemische Polierprozesse [50–52], mechanisch durch Schleif- und Polierprozesse [53, 54], durch Laser- oder Wasserstrahlbearbeitung [55–57] oder durch Heißisostatisches Pressen (HIP) [58, 59] geschehen.
Durch einige Prozesse, wie dem HIP oder der Laser Assisted Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification (LA-UNSM) [60] wird neben der Verringerung der Rauheit ebenfalls eine Reduktion der Porosität bzw. Oberflächenporosität erzielt. Diese wirkt sich ebenso wie eine hohe Rauheit negativ auf die mechanischen Eigenschaften wie Ermüdung oder Verschleißverhalten aus, da sie ungewollte Spannungspitzen an der Oberfläche und im Inneren des Bauteils erzeugen. Debroy et. al [14] nennen drei Mechanismen für die Bildung von Poren in AM prozessierten Bauteilen.
Zum ersten kann es durch sehr hohe Laserleistungen bei kleiner Spotgröße dazu kommen, dass die Größe des Schmelzvolumens nicht mehr durch Wärmeleitprozesse des umliegenden festen Materials bestimmt wird. Der zu hohe Energieeintrag führt zu einer Verdampfung des Materials, wodurch eine Gaskavität entsteht, welche die Absorption der Laserenergie erhöht und dafür sorgt, dass die Schmelze sich in tiefere Bereiche des Bauteiles ausbreitet. Es wird dabei dann vom Übergang des

Wärmleitungsmodus in den Keyhole-Modus gesprochen. Das Kollabieren der Gaskavitäten, sobald der Laserspot weiter gefahren ist, kann Poren hinterlassen [61, 62].
Zweitens kann es bereits bei der Pulverherstellung zum Einschluss von Prozessgasen im Pulverkorn kommen. Ebenso können Prozessgase im AM-Prozess im Bauteil eingeschlossen werden. Diese Arten der Porosität können zum Beispiel durch die Verwendung eines im Metall löslichen Gases wie Stickstoff oder der Verarbeitung im Vakuum verringert oder komplett verhindert werden, wobei beide Methoden nur für eine Auswahl an AM-Prozessen und Materialien geeignet sind [63, 64].
Drittens kann es durch unzureichende Verschmelzung (engl. Lack of Fusion, LoF) zu massiven Anbindungsfehlern kommen, wenn die Größe des Schmelzvolumens nicht ausreicht, um die obere Schicht materialschlüssig mit der darunterliegenden zu verschmelzen. Während die Poren im ersten und zweiten Fall eine beinahe runde Form aufweisen und wenige Mikrometer groß sind, sind die Poren im dritten Fall meist länglicher, irregulärer Erscheinung und häufig größer (Abb. 4). Diese Makroporen können meist an scharfen Kanten erkannt werden und sorgen im Lastfall für deutliche Spannungspitzen an der Oberfläche [65]. Im Prozess direkt können diese Poren durch ein geeignetes Verhältnis zwischen der Tiefe des Schmelzvolumens und der Ebenen-Schichtstärke vermindert oder verhindert werden.

Neben den bereits beschriebenen Post-Prozess-Methoden wie dem HIP oder dem LA-UNSM gibt es auch Bemühungen die Oberflächeneigenschaften (Rauheit und Oberflächenporosität) durch Beschichtungsprozesse oder eine Kombination aus mechanischen Prozessen und Beschichtungsprozessen zu verbessern. Von Cheng et al. [31, 32] wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem eine Nickelbeschichtung durch eine Kombination aus "Jet Electrochemical Machining“ und „Jet Electrodeposition“ auf 316L-Stahl appliziert wird und somit zu einer glatten, geschlossenen Oberfläche führt. Tezel [29] konnte durch eine Nickelschicht das Ermüdungsverhalten von AM prozessierten Aluminiumlegierungen verbessern, indem die Nickelschicht die Oberflächenrauheit reduziert hat. Ähnliche Beschichtungsprozesse fanden auch an AM prozessierten Kunststoffbauteilen statt, um Oberflächen zu metallisieren, Rauheiten zu reduzieren und mechanische Eigenschaften zu verbessern [24–28, 66]. Zusätzlich zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften wie dem Ermüdungsverhalten oder der Zugfestigkeit, können solche Beschichtungsansätze auch dazu beitragen, die tribologischen Eigenschaften metallischer AM-Bauteile zu verbessern [30], wobei im nächsten Abschnitt 2.2 eine Einführung in das Thema der Tribologie vorgesehen ist.

2.2 Tribologie

Aus Einsatzstählen werden Zahnräder, Bolzen, Kugellager oder Wellen gefertigt. Diese Bauteile und deren Werkstoffe sind also für einen Einsatz in tribologischen Systemen konstruiert und entwickelt. Das Feld der Tribologie wird von der Gesellschaft für Tribologie (wörtlich aus dem Griechischen: Reibungslehre) wie folgt definiert: „Tribologie ist die Wissenschaft und Technik von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung. Sie umfasst das Gesamtgebiet von Reibung und Verschleiß, einschließlich Schmierung, und schließt entsprechende Grenzflächenwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen ein.“ [67] Die wirtschaftliche und ökologische Bedeutung dieses Feldes ist spätestens seit den 1980er Jahren belegt. Eine Studie des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (BMFT) ergab, dass durch Reibung, Verschleiß und Korrosion zusammen etwa 4,5% des Bruttosozialproduktes aller Industrieländer aufgebracht wird, was für die BRD zu Verlusten von 35 Mrd.€/Jahr insbesondere in Form von Rohstoffen und Energie führte [68]. 2018 schätzte das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) die durch Verschleiß entstehenden Kosten für Industriestaaten auf etwa 2% des Bruttoinlandsproduktes [69]. Die stete Relevanz dieses Forschungsfeldes beinahe 40 Jahre später wird an der weiterhin aktiven Forschung insbesondere im Bereich von verschleißhemmenden, komplexen Dünnschichtsystemen deutlich, welche Reibungswerte von Tribosystemen verringern und Bauteillebenszeiten verlängern können. [70–74]

Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über die technische Bedeutung von Reibung, Verschleißmechanismen und -arten, sowie Bemühungen, den Verschleiß durch Einsatz von Oberflächenschichtsystemen zu minimieren.

2.2.1 Reibung

Die Wechselwirkung zwischen zwei getrennten sich beeinflussenden Stoffbereichen, durch welche die Relativbewegung beeinflusst wird, nennt sich Reibung. Es kann zwischen der inneren und der äußeren Reibung unterschieden werden. Die innere Reibung bezeichnet die Widerstände innerhalb eines Volumens bzw. Körpers und spiegelt sich beispielsweise in fluiden Substanzen, in denen Strömungsprozesse stattfinden, als Viskosität wider. Bei Prozessen mit äußerer Reibung gehören die Stoffbereiche zwei unterschiedlichen Körpern mit Relativbewegung zueinander an. Reibungs- und dementsprechend auch Verschleißeigenschaften stellen also keine stoffabhängige Kenngröße dar, sondern sind stets eine systembezogene Größe. Dieses tribologische System (auch Tribosystem) kann über die zwei Körper hinaus noch das Umgebungsmedium und einen Zwischenstoff mit einbeziehen, wie in Abbildung 5 dargestellt [67]. Die Körper des Tribosystemes sind nicht zwangsweise beides Festkörper, so kann zwischen Festkörper-, Flüssigkeits-, Gas- und Mischreibung differenziert werden,

wobei Mischreibung im Allgemeinen jede Reibung zwischen zwei Medien von unterschiedlichem Aggregatszustand beschreibt. [75]

Darüber hinaus ist eine Klassifizierung unterschiedlicher Reibungen nach der Bewegungsart der Körper angebracht. Die Coulombsche Reibung ist in Haft- und Gleitreibung unterteilt, wobei von Haftreibung (auch statische Reibung) gesprochen wird, solange die wirkenden Kräfte nicht ausreichen, um eine Relativbewegung zwischen den zwei in direktem Kontakt stehenden Körpern auszulösen, die Reibkraft also gleichgroß ist, wie die von außen wirkende Kraft: $F_{aussen} = F_H$. Der Betrag der Haftreibung ist dabei proportional zur auf den Körper wirkenden Normalkraft $F_H = \mu \cdot F_N$, wobei der Proportionalitätsfaktor als Reibungskoeffizient (engl. Coefficient of Friciton, CoF) μ definiert ist. Steigt die von außen wirkende Kraft über die Haftreibung hinaus an, kommt es zu einer Relativbewegung beider Körper an der Berührungsfläche. Die nun wirkende Gleitreibung (F_R) ist bei konstanter Geschwindigkeit gleich groß wie die von außen wirkende Kraft und meist kleiner als die Haftreibung. Ein technisches Beispiel sind Gleitlager. [75, 76]

Von Rollreibung wird gesprochen, wenn sich zwei berührende Körper zwar gesamtheitlich in Relativbewegung zueinander befinden, die Geschwindigkeitsdifferenz am Berührungspunkt aber Null beträgt. Der Rollreibungswiderstand kommt u.a. durch die meist rein elastische Deformation beider Körper zustande. Diese lässt sich in Mikroschlupf-, Adhäsions-, Deformations- und Hysteresekomponenten aufteilen, wobei in praktischen Anwendungen immer eine Überlagerung mehrerer Komponenten stattfindet. Durch den Schlupf bzw. Mikroschlupf der in technischen Systemen wie Zahnradantrieben, Kugellagern und Reifensystemen vorkommt und einen überlagerten Gleitreibungsprozess darstellt, spricht man auch von Wälzreibung. [67, 75]

Neben den genannten Reibungen sind weiterhin noch die Bohrreibung und die Stoßreibung definiert, wobei erstere dadurch definiert ist, dass mindestens einer der Körper eine Drehbewegung ausführt, deren Achse senkrecht im Zentrum der Berührungsfläche steht und letztere dadurch definiert ist, dass ein Körper senkrecht oder schräg auf einen anderen Körper trifft und sich wieder entfernt. [75]

Diese Reibungsprozesse erfordern aus physikalischer Sicht einen Energieaufwand, wobei die eingebrachte Energie nicht nur in die Aufrechterhaltung der Bewegung umgesetzt wird, sondern neben Wärme u.a. auch in Deformations-, Adhäsions- und Furchungsprozesse oder Erzeugung von Eigenspannungen fließt. [77]

Die Reibung zwischen zwei Festkörpern geht also zwangsweise auch mit einem Verschleiß dieser einher, welcher im Folgenden näher beleuchtet wird.

2.2.2 Verschleiß

Verschleiß bezeichnet den über die Einsatzdauer fortschreitenden Materialverlust aus der belasteten Oberfläche eines Festkörpers, wobei ein Gegenkörper mit beliebigem Aggregatszustand mechanisch über einen Kontakt und eine Relativbewegung auf diese Oberfläche einwirkt. Diese tribologische, meist wertmindernde, Belastung kann durch unterschiedliche physikalische und chemische Prozesse oder einem Zusammenspiel dieser hervorgerufen werden [67]. Verschleiß, der durch kräftemäßige bzw. energetische Wechselwirkungen zu Rissbildung und Stoffabtrennungen führt, wird unter den Verschleißmechanismen Abrasion und Ermüdung zusammengefasst. Verschleißerscheinungen, die durch atomare und molekulare Wechselwirkungen zwischen den Körpern und Beteiligung des Umgebungsmediums entstehen, werden durch die Verschleißmechanismen Adhäsion und tribochemische Reaktion beschrieben [75]. Vereinfacht sind die Erscheinungsformen dieser Mechanismen in Abbildung 5 dargestellt.

Abrasion tritt vorrangig auf, wenn die beiden Körper im Tribosystem stark unterschiedliche Härten und Rauheiten aufweisen. Durch die Mikroprozesse Mikropflügen, -ermüden, -spanen und/oder -brechen kommt es zu Furchenbildung. Mikropflügen beschreibt dabei eine rein plastische Verformung des duktilen Festkörpers durch ein deutlich härteres Abrasiv. Dabei tritt kein Materialabtrag auf. Erst durch wiederholt zyklische mikropflügende Belastung tritt ein Materialabtrag durch Werkstoffermüdung auf, weshalb dieser Prozess auch Mikroermüden genannt wird. Das ideale Mikrospanen beschreibt hingegen den reinen Materialabtrag durch das Abrasiv ohne plastische Verformung des duktilen Körpers. Spröde Materialien können auch durch Mikrobrechen hervorgerufene Verschleißerscheinungen zeigen, bei der Risse und Materialausbrüche auftreten. Durch die Gleichung

$$f_{ab} = \frac{A_V\text{-}(A_1+A_2)}{A_V} \tag{2.1}$$

kann der relative Anteil der Prozesse Mikrospanen und -pflügen abgeschätzt werden. A_V stellt die Geometrie dar Verschleißfurche dar, während A_1 und A_2 für das neben der Furche plastisch aufgeworfene Material stehen. $f_{ab} = 1$ kennzeichnet dementsprechend einen idealen Mikrospanprozess, während $f_{ab} = 0$ sich bei idealen Mikropflügprozessen ergibt. Nach Zum Gahr [78] kann das Verschleißvolumen über die Beziehung

$$W_V = f_{ab} \cdot A_V \cdot s \tag{2.2}$$

ermittelt werden, wobei s den Abrasivweg beschreibt. [75, 78, 79]

Die Ermüdung oder auch Oberflächenzerrüttung wird durch die in Tribosystemen meist auftretende periodische Belastung der tatsächlichen Mikrokontaktstellen hervorgerufen. Es kommt zu einer Schadensakkumulation in Form von Gitterverzerrungen und -fehlern durch zyklische Zug- und Druck-

spannungen in dem oberflächennahen Materialvolumen. Die Erscheinungsformen ähneln denen von klassischen Ermüdungsschäden wie Schwingstreifen oder Rastlinien. Es bilden sich zunächst Mikrorisse, die über die Zeit anwachsen und zu herausgebrochenen Partikeln führen. [67, 79]
Adhäsion entsteht, wenn an Orten hoher lokaler Pressung schützende Oberflächenschichten wie Oxidschichten zerstört werden und es zu einer lokalen Grenzflächenbildung und somit zu einer chemischen Verbindung zwischen den Kontaktpartnern kommt, wie es auch bei der Kohäsion der einzelnen Partner der Fall ist. Die Festigkeit dieser Bindung kann stärker sein als die Bindung zum ursprünglichen Kontaktpartner, wodurch es in Verbindung mit einer Relativbewegung zur Abtrennung von Material auf der einen Seite und zum Materialaufbau auf der anderen Seite kommt. [67, 75]
Kommt es durch tribologische Beanspruchung eines Systems zu chemischen Reaktionen zwischen den beteiligten Körpern und dem Zwischenstoff und/oder dem Umgebungsmedium, wird von einer tribochemischen Reaktion gesprochen. Die Körperoberflächen reagieren mit der Umgebung und durch die tribologische Belastung wird das entstehende Reaktionsprodukt dabei abgerieben, wodurch fortwährend eine blanke Metalloberfläche freigelegt wird, die nun wieder mit der Umgebung reagiert und schließlich abgerieben wird. Durch den Energieeintrag in die Oberflächen an den Mikrokontaktstellen, und die dadurch entstehende Wärme und die Erhöhung von Gitterfehlern, wird das Metall in erhöhte chemische Reaktionsbereitschaft versetzt, wodurch sich an Metallen spröde Oxidinseln mit begrenzter Fähigkeit zu plastischer Deformation bilden, die nach Erreichen einer kritischen Dicke ausbrechen und als freie und harte Verschleißpartikel im Tribosystem wirken und so den Verschleiß erhöhen. Sie können allerdings auch als Trennmedium zwischen zwei metallischen Partnern dienen und die Neigung zur Adhäsion vermindern, wenn die Schichten haften, geschlossen sind und die Bedingungen des Tribosystems geeignet sind. [75]
Die beschriebenen Verschleißmechanismen und ihre Auswirkungen können sowohl konstruktiv als auch schmierungs- oder werkstofftechnisch vermindert werden, wobei aus der Werkstofftechnik gerade die Anwendung von Oberflächenschutzschichten eine große Rolle spielt.

2.2.3 Oberflächenschutzschichten

Die Beanspruchung der Bauteile in einem Tribosystem findet primär an der Oberfläche und den oberflächennahen Bereichen statt. Um Verschleiß werkstoffseitig zu minimieren, bieten sich daher Oberflächenmodifikationen an, wodurch geeignete Paarungen im Tribosystem erzeugt werden können. Nachfolgend wird ein Überblick über ausgewählte Verfahren für den Oberflächenschutz gegeben.
Thermochemische Diffusionsverfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass keine zusätzliche Schicht auf das Bauteil aufgebracht wird, sondern oberflächennahe Bereiche gezielt in ihrer chemischen Zusammensetzung so beeinflusst werden, dass sich durch eine anschließende thermische Behandlung

lokal hohe Härten im Randschichtbereich einstellen lassen. Der Bauteilkern behält dabei seine Duktilität. Für Eisenbasiswerkstoffe kommen dafür Kohlenstoff, Stickstoff oder eine Kombination beider Elemente zum Einsatz. Diese Elemente diffundieren unter den richtigen Bedingungen bis zu einer eingestellten Diffusionsweite in den Stahl hinein und bilden entweder chemische Verbindungen mit Legierungselementen oder sorgen in Kombination mit einer WB durch eine Gitterverzerrung für einen härteren Martensit.
Das Nitrierverfahren beruht u.a. auf der Bildung von Nitriden insbesondere mit reaktiven Legierungselementen wie Al, Cr, V oder Mo und sorgt für eine effiziente Härtesteigerung der Randschicht auf bis zu 1200 HV, geringere Adhäsionsneigung in Kombination mit Metallgegenpartnern, da die Randschicht einer Keramik ähnelt, und eine korrosionsbeständige, passive Oberfläche. Klassische Gasnitriervorgänge finden bei etwa 400 °C bis 650 °C unter Anwendung von Ammoniak als Reaktivgas, welches sich an der Werkstoffoberfläche spaltet, mit einer Behandlungsdauer von bis zu 100 Stunden statt, wobei Nitriertiefen von max. 0,8 mm erreicht werden. [80, 81]
Neben dem Gasnitrieren gibt es auch noch weitere Verfahren z.B. unter Verwendung von Plasma oder in Kombination mit Kohlenstoff, um u. a. die Behandlungsdauern zu verkürzen. Da die in dieser Arbeit eingesetzten Substrate allerdings ausschließlich mit den im Folgenden beschriebenen Einsatzhärten behandelt worden sind, wird auf eine ausführlichere Beschreibung des Nitrierens an dieser Stelle verzichtet.

Einsatzhärten beschreibt gesamtheitlich den thermochemischen Prozess vom Austenitisieren, Randschichtaufkohlen, Härten durch Abschrecken und abschließendem Anlassen von Stählen mit einem geringen globalen Kohlenstoffgehalt. Es entsteht ein diffusionsbedingtes Kohlenstoffprofil und dementsprechend ein vom Rand abfallender Härteverlauf. Aufgekohlte Werkstücke erzielen so Randschichthärten von etwa 700 HV bis 900 HV, wobei die Dicke der aufgekohlten Schicht meist <3 mm ist. Um die maximal erreichbare Härte in der Randschicht zu erhalten, wird bei z.B. chromlegierten Einsatzstählen ein max. Kohlenstoffgehalt von 0,9 Ma.−% im Rand angestrebt, um eine unerwünschte Karbidbildung und damit Austenitstabilisierung zu verhindern. Zur Einbringung des Kohlenstoffs in die Randschicht kommen unterschiedliche Verfahren zum Einsatz, wobei Holzkohlegranulate, cyanidhaltige Salzbäder oder kohlenstoffhaltige Gase wie Methan-, Ethylen-, Propan- oder Acetylengas als Kohlenstoffspender dienen. Das Verfahren des Niederdruckaufkohlens (ND-Aufkohlen) bietet zudem den entscheidenden Vorteil, dass durch fehlenden Sauerstoff die Oxidation der Randschicht bei hohen Temperaturen verhindert wird und zudem die Behandlungsdauer verkürzt werden kann. Das ND-Aufkohlen findet, nach Evakuierung des Prozessraumes auf etwa $1 \cdot 10^{-2}$ mbar, bei Gasdrücken von etwa 50 mbar - 400 mbar und T=900 °C - 1100 °C statt. Die Aufkohlungsphase wird durch sogenannte

Diffusionsphasen, in denen die Prozesskammer bei gehaltener Temperatur evakuiert wird, unterbrochen, um eine Überkohlung und Bildung von Karbiden im äußersten Randbereich zu vermeiden und dem Kohlenstoff die Möglichkeit zu geben, sich in Richtung Bauteilkern zu verteilen. Durch dieses Verfahren lassen sich sowohl geringe Aufkohlungstiefen von 100 µm als auch hohe Aufkohlungstiefen von mehreren Millimetern erzielen. Auch für komplizierte Geometrien kann mit dem ND-Aufkohlen eine gleichmäßige Aufkohlung erzielt werden, wohingegen beim klassischen Gasaufkohlen der Zustromfluss von Frischgas von der Werkstückgeometrie behindert werden kann. [80, 81]
Eine Weiterentwicklung des ND-Aufkohlens stellt das Plasmaaufkohlen dar, wobei meist ein Gasgemisch aus Methan und Wasserstoff, Argon oder Stickstoff ionisiert wird, um den Kohlenstoffstrom in die Bauteiloberfläche besser steuern zu können [82].
Diese Diffusionsverfahren stellen im klassischen Sinne allerdings keine Schichten dar, da sie nicht auf der Bauteiloberfläche aufwachsen, sondern nur die oberflächennahen Bereiche verändern. Mit den folgend beschriebenen Depositionsverfahren für Schichten (Abschnitt 2.3 und 2.4) kann eine Vielzahl an zusätzlichen Schutzschichten aufgebracht werden, deren grundlegende Eigenschaften sich teils drastisch vom Grundmaterial unterscheiden. Auch eine Kombination der gerade beschriebenen Diffusionsschichten und der im folgenden beschriebenen Depositionsschichten wird angewandt, um z.B. eine bessere Haftung der Depositionsschicht zu erzielen, oder für die mechanische Tragfähigkeit des Grundkörpers zu sorgen.

2.3 Methoden der Galvanotechnik

Von der Gütegemeinschaft Galvanotechnik e.V. sind die Galvanotechnik und ihre Aufgaben wie folgt definiert: „Unter Galvanotechnik sind alle Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen und Nichtmetallen zu verstehen, die zur Herstellung metallischer Überzüge aus Elektrolytlösungen und Salzschmelzen unter Ausnutzung eines Transportes von Ionen und Elektronen dienen. Die Schichteigenschaften werden dabei durch Vorbehandlung, Galvanisieren und Nachbehandlung definiert eingestellt."[83]
Die Galvanotechnik beschreibt im Allgemeinen das Niederschlagen von metallischen Schichten auf Bauteilen, wobei die metallischen Schichten in der Regel aus wässrigen Elektrolyten heraus abgeschieden werden. Diese Metallsalzlösungen enthalten die aufgespaltenen Salze des abzuscheidenden Metalls, die also in Form von Ionen im flüssigen Elektrolyten vorliegen. Mit Hilfe dieser Verfahren kann eine Vielzahl von metallischen Werkstoffen wie Fe-, Al-, Mg-, Ni-, Co-, Ti-Legierungen oder auch Kunststoffe mit metallischen Überzügen beschichtet werden. Gebräuchliche Schichten bestehen u.a. aus Kupfer, Nickel, Chrom, Gold, Zinn, Zink oder Legierungen dieser, wobei in dieser Arbeit in erster Linie Nickelschichten (Ni-Schichten) auf Stahlsubstraten untersucht werden. [84, 85]

Anwendungsgebiete von Ni-Schichten lassen sich grob in drei Gebiete aufteilen: Dekorative Veredelung für einen metallischen Glanz z.B. auch auf Kunstoffen und (in Kombination mit Cr-Schichten) Anlaufbeständigkeit metallischer Flächen, Elektroformung von komplexen, dünnwandigen drei-dimensionalen Bauteilen mit Hilfe von Dornformen und funktionale Schichten zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit, Veränderung magnetischer oder elektrischer Eigenschaften und als Verschleißschutz. [86]

Zur Reduktion der Ionen aus dem Elektrolyten an der Grenzfläche des zu beschichtenden Substrates kann eine von außen zugeführte Spannungsquelle - in diesem Fall spricht man von elektrochemischer bzw. galvanischer Abscheidung - oder ein Reduktionsmittel - wobei hier von chemischer bzw. außenstromloser Metallabscheidung die Rede ist - genutzt werden. [84]

2.3.1 Außenstromlose Nickelabscheidung

In der außenstromlosen Metallabscheidung geschieht die Deposition von Schichten über im Elektrolyt vorliegende Metallionen und Reduktionsmittel. Die Oberfläche des Substrates dient hierbei zunächst als Katalysator. Nachdem sich eine geschlossene Metallschicht gebildet hat, dient diese abgeschiedene Metallschicht als Katalysator. Es wird dann von einem autokatalytischen Prozess gesprochen. Über diesen Prozess kann theoretisch eine Vielzahl an Metallen abgeschieden werden [87], wobei Schichten aus NiP/B, Cu und Ag diejenigen sind, die die größte technische Relevanz innehaben. Aufgrund der mechanischen Eigenschaften sind im Rahmen dieser Arbeit insbesondere die NiP/B-Schichten interessant.

Chemisch kann dieser Prozess wie folgt beschrieben werden: An der Oberfläche des Substrates oxidiert das Reduktionsmittel, wobei Elektronen freiwerden. An der Substratoberfläche befindliche Metallionen werden mittels der freigewordenen Elektronen zu Metallatomen reduziert. Da die Metalloberfläche hier die Funktion der Elektronenübertragung übernimmt, schlagen sich die Metallatome in Verbunden auf dem Substrat nieder (Gl. 2.3). [87]

$$R^{n-} + Me^{z+} \rightarrow R^{(n+z)+} + Me \tag{2.3}$$

Da neben Metallionen und Reduktionsmittel auch Wasser im Elektrolyten vorhanden ist, wird an der Substratfläche außerdem Wasserstoff in Form von Wasserstoffgas freigesetzt. Dies wird anhand der folgenden Reaktionsgleichung zur Abscheidung von Ni-Schichten aus wässrigen Elektrolyten mit Nickelsulfat und Natriumhypophosphits deutlich (Gl. 2.4). [87]

$$Ni^{2+} + 2\ H_2O + 2\ [H_2PO_2]^- \rightarrow Ni + 2\ [H_2PO_3]^- + 2H^+ + H_2. \tag{2.4}$$

Schematisch ist das Wachstum der Ni-Schicht in Abbildung 6 dargestellt. Neben dieser Hauptreaktion

laufen verschiedene Nebenreaktionen ab, darunter lässt sich auch die Reaktion des Phosphits mit an der Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff mit der Gleichung 2.5 beschreiben. [88]

$$H_2PO_2^- + H_{ads} \rightarrow H_2O + P + OH^- \tag{2.5}$$

Die entstehenden Schichten bestehen dabei also nicht aus reinem Nickel, sondern enthalten, neben geringen Mengen an Sauerstoff, bis zu 15 Ma −% Phosphor [89]. Diese katalytische bzw. autokatalytische Reaktion bedarf allerdings einer Energie, die beim außenstromlos Abscheiden durch Wärmeenergie hinzugeführt wird. Typische Prozesstemperaturen für den Elektrolyten betragen dabei etwa 60 °C bis 90 °C. [90]

Neben den Salzen und dem Reduktionsmittel enthält der Elektrolyt Stabilisatoren, Komplexbildner und Benetzungsmittel, die für die Einstellung des pH-Wertes sorgen, eine spontane Ausscheidung von Metallverbindungen im Elektrolyten verhindern und die Benetzungsfähigkeit des Substrats unterstützen. Prozess- und Schichteigenschaften wie die chemische Zusammensetzung, Schichtdicke, Wachstum oder Morphologie lassen sich im Prozess über pH-Wert des Elektrolyten, Abscheidetemperatur und -dauer steuern. [87]

Das außenstromlose Vernickeln stellt u.a. wegen des Einsatzes von teuren und umweltkritischen Reduktionsmitteln und Additiven ein recht kostenintensives Verfahren dar und die Abscheideraten sind meist geringer als beim galvanischen Vernickeln [84]. Dem gegenüber stehen allerdings u.a. die Vorteile einer gleichmäßigen, geometrieunabhängigen Schichtdickenverteilung sowie die Möglichkeit, auch komplexe Teile gleichmäßig und flächendeckend zu beschichten. Als weiterer Vorteil wird, insbesondere für die Nutzung von Nickelschichten als tribologische Schicht, der Einfluss des Phospors in NiP-Schichten genutzt. Bei dem Prozess kommt es zur Co-Deposition von Phospor (bzw. Bor), welches in die Schicht eingebaut wird. Der Gehalt schwankt etwa zwischen 2 Ma.−% bis 15 Ma.−%, wobei die Schichten unterhalb von 9 Ma.−% nach dem Abscheiden kristallin und oberhalb von 9 Ma.−% amorph sind [91]. Je nach Phosphorgehalt weisen diese Schichten bereits nach dem Abscheiden Härten von 500 HV0,1 bis 700 HV0,1 auf [92]. Im abgeschiedenen Zustand liegt die Legierung in einem übersättigten Zustand vor. Durch eine Wärmebehandlung zwischen 250 °C und 400 °C, die zur Ausscheidung von Nickelphosphiden führt, kann die Härte der NiP-Schicht auf bis zu 1050 HV gesteigert werden. Maximale Härte und ideale WB-Temperatur sind dabei maßgeblich abhängig vom Phosphorgehalt. Wegen der Morphologie der Schicht, die in der Literatur oft als „Cauliflower“-like bezeichnet wird, weist die Schicht auch gute Reibungseigenschaften auf. In Kombination mit der hohen Härte bietet sich diese Schicht also hervorragend als Verschleißschutzschicht in tribologischen Anwendungen an. [93]

Der Einsatz von außenstromlos abgeschiedenen NiP/B-Schichten ist insbesondere als Zwischenschicht zwischen Stahlsubstrat und amorpher Kohlenstoffschicht interessant, um Defekte zu schließen, die

Oberflächenerscheinung zu verbessern und trotzdem eine gute Lasttragekapazität durch eine hohe Härte aufzuweisen.

So haben Staia et al. NiP-Schichten auf Aluminium 2000er-Legierungen genutzt, um die Lasttragekapazität zu erhöhen, und DLC-Schichten als obenliegende Verschleißschutzschicht nutzbar zu machen [94]. Lanzoni et al. nutzten NiP-Schichten mit dem gleichen Ziel auf AISI 1040 Stahl [95].

Auf PBF-LB/M gefertigten AlSi10Mg Bauteilen wurde von Inberg et al. ein Mehrschichtsystem aus außenstromlos abschiedenem NiP und einer ebenfalls außenstromlos abgeschiedenen Gold-Silber Legierung zur Oberflächenveredlung von Münzen, Schmuck o.ä. abgeschieden. Zudem wurde eine leichte Reduktion der Oberflächenrauheit durch die Schichtabscheidung ermittelt [96–98]. Diese Untersuchungen hatten jedoch nicht das Ziel die Oberflächenqualität des additiv gefertigten Substrates hinsichtlich der tribologischen Eigenschaften zu beeinflussen. In Zusammenhang mit additiv gefertigten Bauteilen aus Stahl fanden bis dato nur wenige Untersuchungen statt [99].

Neben dem außenstromlos abgeschiedenem Nickel bieten sich auch bestimmte galvanisch abgeschiedene Nickelschichten zum Einsatz als Zwischenschichten mit Potential zur Nivellierung von Oberflächenrauheiten und ausreichender Lasttragekapazität an.

2.3.2 Galvanische Abscheidung von Nickel und anderen Metallen

Unter der galvanischen Abscheidung von Metallen versteht man im Allgemeinen das Abscheiden einer Metallschicht auf einem leitfähigen Substrat in einer leitfähigen, wässrigen Lösung, die die Salze des abzuscheidenden Metalls enthält. Dies geschieht, indem von außen ein Potential zwischen dem Substrat (Kathode) und der Spenderelektrode (Anode) aufgebaut wird. Über die wässrige Lösung entsteht ein Stromfluss. Das Metall der Anode löst sich auf und reichert die wässrige Lösung mit positiv geladenen Metallionen an. An der Kathode kommt es parallel zu einem Reduktionsprozess der im Wasser gelösten Ionen. Die Oberfläche der Kathode fungiert als Elektronenspender, was dazu führt, dass die Metallionen als Metalle auf der Kathode, also dem Substrat, ausfallen und aufwachsen (Abb. 7).

Die Zusammensetzung des Elektrolyten und die idealen Abscheideparameter unterscheiden sich vom vorgesehenen Einsatzzweck, wobei für funktionale Schichten mit guter Härte und Verschleißwiderstand Variationen des Watt's Elektrolyten [100] und Sulfamat Elektrolyten zum Einsatz kommen. Der pH-Wert, die Temperatur, die Stromdichte, der Chloridgehalt und weitere Additive beeinflussen die Eigenspannungen, die Korngröße oder die Porosität und mechanische Eigenschaften wie die Härte und die Zugfestigkeit. [85]

Neben den mechanischen Eigenschaften unterscheiden sich galvanisch und außenstromlos abgeschie-

dene Nickelschicht auch im Aufwachsverhalten und der Geometrie- sowie Morphologieabhängigkeit. Die Menge an aufwachsendem Metall pro Zeit für galvanische Nickelschichten ist dabei direkt abhängig von der lokalen Stromdichte an der Oberfläche des Substrates und dementsprechend abhängig von der geometrischen Beschaffenheit dieser auf Makro- und Mikroskala. Abbildung 8 verdeutlicht dies anhand von zwei Oberflächenmerkmalen. Bei Beschichtung eines Gewindeganges ist die Stromdichte am Gewindegrund niedriger als an den Gewindespitzen. Dies führt zu einer erhöhten Schichtwachstumsgeschwindigkeit an den Gewindespitzen, während die Schichtwachstumsgeschwindigkeit im Gewindegrund verringert ist. Die Beschichtung verläuft also nicht konturgetreu und geometrieunabhängig, wie es bei der außenstromlosen Vernickelung generell der Fall ist. Auf einer deutlich kleineren Skala sind diese Effekte auch an Schleifriefen oder Poren auf der Substratoberfläche zu beobachten. So scheidet sich das Metall vorzugsweise an Rauheitsspitzen und nicht an den Rauheitstälern ab, was im Allgemeinen dazu führt, dass sich die Rauheit durch eine galvanische Beschichtung erhöht. Für den Fall von geometrischen Merkmalen kann die Stromlinien-Verteilung zwischen Anode und Kathode durch eine geschickte Positionierung der Anode oder zusätzliche Hilfsanoden beeinflusst werden. Für die Beeinflussung der Schichtdickenverteilung im Bereich des Mikroprofils, also im Größenbereich von Poren und Oberflächenrauheiten, liegt die Möglichkeit im Einsatz von Additiven, die einen Einebnungseffekt haben. Diese meist organischen Additive werden vorzugsweise an Mikrospitzen adsorbiert, wodurch lokal an dieser Stelle der Widerstand für einen elektrischen Stromfluss steigt. Dadurch steigt die Stromdichte in den Mikrotälern vergleichsweise an und es entsteht ein einebnender Effekt [101]. Die Möglichkeiten dieses Effektes sind in Abbildung 9 dargestellt. Insbesondere Nickelelektrolytlösungen weisen teilweise exzellente Einebnungseigenschaften auf. [84, 85] Der Einsatz von einebnenden Additiven ist auch ein Mittel, um die Härte der Schichten zu erhöhen, wobei dies meist auf eine Kornfeinung der Nickelschicht und Einbau von Fremdatomen zurückgeführt wird, wodurch sich aber auch die Eigenspannungen der Schicht erhöhen [85].

Aufgrund der Möglichkeit dichte, korrosionsbeständige, verschleißbeständige und einebnende Schichten abzuscheiden, bietet sich die galvanische Abscheidung von Metallen, insbesondere von Nickel, als Postprocessing-Anwendung für additiv gefertigte Bauteile sowohl auf Kunststoffbasis als auch auf Metallbasis an. Für Kunststoffbauteile wurde in den vergangenen Jahren vielfach gezeigt, dass sich Oberflächenrauheit, Härte, Zugfestigkeit und Korrosionswiderstand durch galvanische Beschichungsprozesse verbessern lassen [25, 27, 28, 66, 102–104]. Auch für den Einsatz an additiv gefertigten Metallbauteilen auf Ti-, Al- und Fe-Basis wurden bereits Bemühungen unternommen, um die funktionalen Eigenschaften von mechanisch belasteten Bauteilen zu verbessern. Tezel hat 2021 gezeigt, dass sich die Dauerfestigtkeit von SLM gefertigtem AlSi10Mg durch 10 µm und 20 µm dicke Ni-Schichten verbessert. Da hier kein Elektrolyt mit einebnendem Effekt verwendet wurde, sinkt die Oberflächenrauheit

nur gering, und es wird darauf hingewiesen, dass durch den Einsatz von einebnenden Elektrolyten die Rauheit deutlich stärker gesenkt und damit die Dauerfestigkeit weiter verbessert werden könnte [29]. Cheng et al. nutzten eine Kombination von Jet Electrochemical Machining und Jet Electrodeposition, um die Oberflächenmorphologie und die Korossionsbeständigkeit von SLM gefertigtem 316L mit einer Ni-Schicht zu verbessern [31, 32] und Wang et al. schieden Ni-Schichten mit bis zu 548 HV auf einer gedruckten Titan-Legierung ab, um die Verschleißeigenschaften zu verbessern [30].

Im Umfeld des Verschleißschutzes werden galvanische Nickelschichten mit hohen Schichtstärken von 125 µm oder mehr eingesetzt. Aber auch die Dünnschichttechnologie, wobei dabei im Allgemeinen Schichten beschrieben werden, die eine Schichtstärke von < 10 µm aufweisen, bietet Schichtsysteme für den Verschleißschutz an, wobei u.a. besonders amorphe Kohlenstoffschichten interessant sind, da sie in vielen Systemen extrem geringe Reibungskoeffizienten aufweisen und eine hohe Härte besitzen.

2.4 Dünnschichten

Der Einsatz von Dünnschichten im Allgemeinen, also Schichten, die eine Schichtstärke von < 10 µm aufweisen, ist in tribologischen Systemen von hohem Interesse. Dies ist durch die Erkenntnis begründet, dass durch den Einsatz solcher Schichten das Volumenmaterial nach Anforderungen an die Verarbeitbarkeit, Strukurintegrität, generelle mechanische Eigenschaften und im Sinne einer Kostenoptimierung gewählt werden kann, während die applizierte Schicht an Anforderungen wie Korrosionsbeständigkeit oder Verschleißschutz und Reibverhalten gezielt angepasst werden kann [105].
Die chemische Zusammensetzung dieser Dünnschichten kann durch unterschiedlichste Depositionsprozesse beinahe beliebig gesteuert werden. In der Werkzeug- und Schneidwarenindustrie finden derzeit insbesondere harte Dünnschichten aus Titannitrid, Titancarbid, Aluminiumoxid, Chromnitrid, Diamant oder amorphe Kohlenstoffschichten industrielle Anwendung, wobei die Schichteigenschaften durch zum Beispiel Elementgradierung oder Multilagenbau weiter angepasst und für die Anwendung verbessert werden können. Eine weitere Anwendung dieser Dünnschichten liegt in sich bewegenden Maschinenelementen wie Lagern, Getriebeteilen oder Ventilen. Insbesondere aufgrund ihrer Kombination aus hoher Härte und exzellenten Reib- und Verschleißeigenschaften sind die amorphen Kohlenstoffschichten seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung und finden Anwendung in der Industrie.

2.4.1 Amorpher Kohlenstoff

Zum ersten Mal wurde 1953 von Schmellenmeier [106] festgestellt, dass sich unter bestimmten Bedingungen eine harte, amorphe Kohlenstoffschicht (aC-Schicht) auf Wolfram-Kobalt-Substraten abgelegt hat, nachdem diese einer Acetylen-Atmosphäre (C_2H_2) ausgesetzt waren. Er erkannte, dass diese Schichten aus Bereichen ohne Fernordnung und teilweise aus Kristallen bestanden die sich durch Röntgenstrahlbeugung als Diamant identifizieren ließen [106, 107]. 1971 wurde erstmalig der weit bekannte Begriff Diamond-like carbon (DLC) geprägt, als Aisenberg und Chabot [2, 108] solche Schichten mittels eines Ionenstrahls aus C- und Ar-Ionen auf Substraten bei Raumtemperatur abschieden und sich herausstellte, dass diese Schichten kratzfest, elektrisch isolierend, chemisch inert sind und ein sehr gutes Reibungsverhalten aufweisen. Seitdem gab und gibt es diverse Fortschritte in diesem Feld der Forschung, so wurden nach Bewilogua und Hofmann im Jahr 2014 [109] über 100 Millionen beschichtete Bauteile pro Jahr für die Automobilindustrie und andere Wirtschaftszweige produziert. Auch in der Öffentlichkeit sind DLC-Schichten zum Beispiel durch den Einsatz auf Rasierklingen für den häuslichen Gebrauch bekannt. Dieses immense Interesse an dem Nutzen des Elementes Kohlenstoff für den Dünnschichteinsatz in vielen Anwendungen lässt sich durch seine verschiedenen Erscheinungsformen mit unterschiedlichen Eigenschaften erklären, auf die im folgenden Abschnitt kurz eingegangen wird.

Modifikationen des Kohlenstoff

Das Element Kohlenstoff gehört im PSE der 4. Hauptgruppe an, besitzt 4 Valenzelektronen in der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ und kann durch die Hybridisierung der Valenzelektronen in unterschiedlichen Modifikationen vorkommen [110]. Die unterschiedlichen Hybridisierungen bestimmen über die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, wodurch sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften signifikant verändern. Die daraus entstehenden kristallinen Modifikationen sind Graphit und Diamant. Des Weiteren kann Kohlenstoff in amorpher Form ohne Fernordnung auftreten.
Hybridisieren zwei der drei p-Orbitale mit dem 2s-Orbital, bilden sich 3 sp^2-Orbitale, die in einer Ebene ausgerichtet sind und in einem 120 ° Winkel zu einander stehen (Abb. 10). Das übrige p-Orbital steht dann senkrecht zu dieser Ebene. Kohlenstoff in dieser Form ist als Graphit bekannt. Die sp^2 hybridisierten Atome gehen mit anderen solchen Atomen starke kovalente Bindungen ein und bilden in Form von einer flachen Ebene eine ringförmige, hexagonale Struktur, die auch als Graphen bekannt ist. Jedes Atom hat dabei drei Nachbaratome mit einem geringen Abstand von 0,142 nm. Graphit besteht aus einer Vielzahl dieser Schichten, wobei zwischen diesen Schichten nur schwache van der-Waals Kräfte wirken (Abb. 10). Zwischen den Schichten beträgt der Abstand 0,333 nm. Die Bindungsenergie innerhalb der Ebenen beträgt 4,3 eV, während diese zwischen den

Ebenen nur 0,07 eV beträgt. Daher hat Graphit seine bekannten anistropen Eigenschaften, die es parallel zu den Ebenen aufgrund des vierten noch freien Valenzelektrons zu einem guten Wärme- und elektrischen Leiter macht, aber senkrecht zu diesen isolierende Eigenschaften hat. Auch mechanisch hat es anisotrope Eigenschaften, da innerhalb der Graphenschichten eine sehr hohe Festigkeit herrscht, die einzelnen Schichten aber leicht von einander abscherbar sind. In dieser Anisotropie ist die schmierende Wirkung des Graphits begründet. Weiterhin ist Graphit chemisch beständig und hat eine gute Temperaturbeständigkeit. [111, 112]
Hybridisieren allerdings alle drei p-Orbitale mit dem 2s-Orbital, bilden sich vier sp^3-Orbitale, die tetraedrisch in einem Winkel von 109,5 ° zu einander angeordnet sind. Die Orbitale gehen jeweils eine kovalente Bindung mit den Orbitalen der Nachbaratome ein, so dass jedes Atom vier Nachbaratome hat und zu jedem einen Abstand von 0,154 nm aufweist (Abb. 10). In dieser Form wird Kohlenstoff als Diamant bezeichnet und ist für seine herausragenden Eigenschaften bekannt. Es ist das härteste bekannte Material, ein ausgezeichneter elektrischer Isolator, durch Phononenleitung aber auch ein herausragender Wärmeleiter und chemisch inert. Diamant kommt in natürlicher Form vor, kann aber auch synthetisiert werden und findet neben Schmuck in einer Vielzahl von abtragenden Anwendungen oder in dotierter Form als Halbleiter industrielle Anwendung. [112]

Die beiden unterschiedlichen Bindungsarten der sp^2- und sp^3-Hybridisierung können nicht nur in den gerade beschriebenen kristallenen Festkörpern, sondern auch in amorphen Festkörpern auftreten. Diese Bindungen bestehen dann allerdings nicht über eine große Anzahl von Atomen hinweg, sondern nur zwischen einzelnen, wenigen Atomen [113]. Bei diesen aC-Schichten bestimmt der Anteil dieser beiden Bindungsarten in einem großen Spektrum über die Eigenschaft der Schicht. Hierbei gilt im Allgemeinen, dass Schichten mit überwiegend sp^2-Bindungen weicher und Schichten mit überwiegend sp^3-Bindungen härter sind. Zusätzlich spielt bei amorphen Kohlenstoffschichten der Wasserstoffgehalt eine große Rolle, der bei bis zu 40 At.−% liegen kann, während reiner Graphit oder Diamant kaum Wasserstoff aufnehmen können. Ein höherer Wasserstoffgehalt reduziert den Vernetzungsgrad, wodurch die Schichten weicher werden. Aus den drei Parametern Wasserstoffgehalt, sp^2-Anteil und sp^3-Anteil, ergibt sich ein breites Spektrum an amorphen Kohlenstoffschichten, die von Ferrari et al. in einem ternären Diagramm erfasst wurden (Abb. 11) [114]. Über den Wasserstoffgehalt hinaus können die Eigenschaften der amorphen Kohlenstoffschichten weiter durch Beigabe von Metallen wie W oder Ti, sowie von Nichtmetallen wie Si oder N modifiziert werden, um das Haftungsverhalten auf dem Substrat sowie die Reibeigenschaften zu beeinflussen oder die Schichten elektrisch leitend zu machen [4, 113]. Die verschiedenen aC-Schichten lassen sich über ein breites Spektrum an Depositionsverfahren abscheiden, auf die im Folgenden eingegangen wird.

2.4.2 Depositionsverfahren

Depositionsverfahren von Dünnschichten lassen sich in Prozesse der Chemischen Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapour Deposition, CVD) und physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. Physical Vapour Deposition, PVD) unterteilen [1]. Weitere Depositionsverfahren für Dünnschichten bzw. Schutzschichten sind z.B. die Galvanotechnik, auf die in Abschnitt 2.3 ausführlich eingegangen wurde, oder das thermische Spritzen. Hier wird sich allerdings auf die Depositionsprozesse, bei denen im Allgemeinen die Schicht atomar, also in Form von einzelnen Atomen bzw. Molekülen auftragen wurde, konzentriert. In diesen Prozessen kondensieren zunächst einzelne Teilchen aus der Gasphase heraus auf der Substratoberfläche und dienen als Keimstelle für folgende Teilchen zum Schichtwachstum. In Abhängigkeit der Keimdichte und den Bindungskräften zwischen Substrat- und Schichtteilchen sowie zwischen den Schichtteilchen untereinander, kommt es im Folgenden entweder zu einem Inselwachstum ausgehend von den Keimstellen, oder einem Schichtwachstum, bei dem sich die Schichtteilchen gleichmäßig auf dem Substrat verteilen und eine geschlossene Schicht erzeugen. In der Praxis findet häufig eine Kombination beider Fälle statt.
Je nach Elementkombination und Energie der Teilchen entsteht an der Übergangszone eine Haftung zwischen Substrat und Schicht durch Verbindungsübergänge - bei Auftreten einer chemischen Reaktion -, Diffusionsübergänge, Monoschichtübergänge - wobei die Haftung durch van der-Waals Kräfte aufgebracht wird - oder durch rein mechanische Übergänge auf z.B. rauen Substratoberflächen [115, 116]. In der Praxis handelt es sich fast immer um eine Kombination dieser Haftungsübergänge. Um die Teilchen, mit denen das Substrat beschichtet werden soll, in die notwendige Gasphase mit ausreichender kinetischer Energie zu überführen, können diese mit physikalischen Prozessen aus dem Schichtmaterial in fester Form in die Gasphase überführt oder in chemischen Verbindungen als Reaktivgas der Beschichtungskammer zugeführt werden. Die Wahl des Prozesses entscheidet unter anderem über die abscheidbaren Schichten und die Prozesstemperatur.

Chemische Gasphasenabscheidung

In der CVD zersetzt sich ein flüchtiger Reaktand in Gas- bzw. Dampfform unter Energiezufuhr. Bei den dabei entstehenden chemischen Reaktionsprodukten handelt es sich um das gewünschte Depositionsprodukt und die flüchtigen Nebenprodukte sollen abgeleitet werden. Anhand der CVD Abscheidung von Silizium ist dieser Vorgang in Abbildung 12 zur Verdeutlichung dargestellt. Damit dieser chemische Zersetzungprozess vorrangig an der Substratoberfläche stattfindet, wird typischerweise die Substratoberfläche direkt selber erhitzt und liefert so die für den Zersetzungsprozess notwendige Energie [117]. Die notwendigen Temperaturen sind mitunter sehr hoch (z.B. etwa 800 °C bis 1350 °C um Si aus SiH_4 abzuscheiden [1]), wodurch diese Art der Abscheidung nur für geeignete Substrate möglich ist. Die

notwendigen Prozesstemperaturen an der Substratoberfläche können zum Beispiel reduziert werden, indem ein Inertgas wie Argon beigemischt wird, welches in der Prozesskammer genutzt wird, um ein Plasma zu erzeugen. Die Ar-Ionen wirken auf die Gasphase und tragen zusätzliche Energie ein, wodurch die notwendige Substrattemperatur verringert werden kann [115].
CVD-Prozesse haben den großen Vorteil, dass die Gasphase mit der gesamten Oberfläche des Substrates in Kontakt steht und sich somit auch komplex gestaltete Substrate und innen liegende Kammern und Hinterschneidungen beschichten lassen. Da die Reaktionen direkt an der Oberfläche stattfinden, können CVD-Prozesse außerdem bei hohen Drücken bis zu 1 mbar stattfinden. Neben Diamantschichten lassen sich mit CVD-Prozessen auch aC-Schichten abscheiden, die bei verhältnismäßig geringen Temperaturen von unter 200 °C entstehen können [118, 119]. In dieser Arbeit werden allerdings nur PVD-Prozesse zu Abscheidung der aC-Schichten verwendet. Daher soll hier nicht genauer auf CVD-Prozesse eingegangen werden.

Physikalische Gasphasenabscheidung

PVD-Prozesse sind dadurch definiert, dass das Beschichtungsmaterial (auch Target-Material) meist in fester Form vorliegt und einzelne Teilchen davon als Atom oder Molekül durch physikalische Prozesse innerhalb einer Prozesskammer gelöst werden und in die Gasphase übergehen. In der Prozesskammer liegt ein Vakuum ($1 \cdot 10^{-1}$ mbar bis zum Ultra-Hochvakuum) mit gas- bzw. plasmahaltiger Umgebung vor, durch das sich die gelösten Teilchen bewegen und schließlich auf dem Substrat als dünne Schicht kondensieren. Mittels PVD lassen sich beinahe beliebig Elemente und Legierungen oder chemische Verbindungen abscheiden. Letztere können durch die parallele Verwendung mehrerer Targets (Co-Deposition) oder den Einsatz reaktiver Gase abgeschieden werden. [116]
Je nach Anregungsart, die genutzt wird, um das Target-Material in die Gasphase zu überführen, lassen sich PVD-Prozesse in die drei Verfahrensarten Bedampfen, Zerstäuben (engl. Sputtern) und Ionenplattieren sowie eine Kombination dieser mit reaktiven Gasen unterscheiden [115]. Für die Abscheidung des Haftvermittlers und der aC-Schichten kommen in dieser Arbeit sowohl ein Zerstäubungsverfahren als auch ein Verdampfungsverfahren zum Einsatz, über die eine kurze Erläuterung nun folgen soll.

Zerstäuben Zerstäubungprozesse zeichnen sich in erster Linie durch einen ballistischen Prozess aus, in welchem ionisierte Atome mit hoher kinetischer Energie, die über der Bindungsenergie des Target-Materials liegt, auf die Oberfläche des Targets treffen und dort auf die Target-Atome einschlagen. Es kommt zu Stoßkaskaden im oberflächennahen Bereich des Targets und einige Atome werden aus der Targetoberfläche herausgeschlagen. In der Prozesskammer treffen diese freien Teilchen mit hoher kinetischer Energie auf das Substrat und kondensieren dort. Dazu wird zwischen Target

und Substrat oder Substratträger eine Spannung von meist einigen 100 V angelegt, wobei das Target die Kathode und das Substrat die Anode darstellt. Im Kammerraum dazwischen befindet sich ein Edelgas wie Argon bei einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-1}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-2}$ mbar. Freie Elektronen im Argon-Gas werden durch das elektrische Feld beschleunigt, stoßen mit Ar-Atomen zusammen und ionisieren diese teilweise. Es entsteht ionisiertes Gas, sogenanntes Plasma, was sich bei den passenden Bedingungen von Druck und Spannung durch Stoßionisation aufrechterhält. Diese schweren Argon-Ionen werden auf die Kathode beschleunigt und es kommt zu dem zu Anfang beschriebenen Prozess der Zerstäubung. Bei den oben beschriebenen Prozessdrücken von bis zu $1 \cdot 10^{-2}$ mbar haben die Argon-Atome eine mittlere freie Weglänge von nur 6,4 mm. Die aus dem Target ausgeschlagenen Atome müssen den gasgefüllten Raum zwischen Kathode und Anode durchqueren, der generell im cm-Bereich liegt, und auch für diese Atome kommt es zu vielen Stößen mit Ar-Atomen, wodurch sie an Energie verlieren und abgelenkt werden (Thermalisierung). Die Target-Atome kondensieren dann mit weniger Energie oder gar nicht auf dem Substrat, was sich negativ auf Schichtqualität, -haftung und Depositionsrate auswirken kann.
Indem der Ar-Gasdruck herabgesetzt wird, kann zwar die mittlere freie Weglänge erhöht werden, aber das Plasma kann nicht mehr aufrecht erhalten werden. Durch den Einsatz eines Magneten im Kathodenbereich können Ar-Ionen auf Bahnen in der Nähe des Targets konzentriert werden. So lässt sich auch bei Drücken im $1 \cdot 10^{-3}$ mbar-Bereich ein Ar-Plasma aufrecht erhalten. Neben der höheren freien Weglänge kann dadurch die Abscheiderate erhöht, die Beeinflussung des Substrates durch das Plasma und der Einbau von Argon-Atomen in das Substrat minimiert werden. Diese Variante des Sputtern nennt sich Magnetron-Sputtern, und hat die Sputtertechnik für eine Vielzahl von Anwendungen interessant gemacht. Ein schematischer Aufbau eines Magnetron-Sputterprozesses ist in Abbildung 13 gegeben. [1, 120]

Klassischerweise wird für das elektrische Feld eine Gleichspannung (engl. Direct Current, DC) angelegt. In diesem Aufbau können Elemente und Legierungen aber nur abgeschieden werden, wenn diese eine elektrische Leitfähigkeit besitzen, da sich das Target ansonsten auflädt und die Ar-Ionen abstößt, wodurch es zum Erliegen der weiteren Deposition kommt. Zur Abscheidung von Isolatoren und Halbleitern muss mit hochfrequenter Wechselspannung (HF) gearbeitet werden, deren technische Realisierung um einiges aufwendiger ist [1] und hier nicht weiter erläutert werden soll, da sowohl das als Haftvermittler eingesetzte Titan als auch Kohlenstoff mittels DC-Sputtern abgeschieden werden können.

Verdampfen Anders als bei Zerstäubungsprozessen nutzen Verdampfungsprozesse thermische Energie, um das Target-Material in die Gasphase zu überführen. Verdampfungsprozesse laufen im Hochvakuum von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ mbar oder weniger ab. Dies ist zum einen notwendig, um den für das abzuscheidende Material notwendigen Dampfdruck zu erreichen, sorgt aber zum anderen auch dafür, dass die freigesetzten Target-Atome ohne große Thermalisierung Richtung Substrat gelangen können und die Verunreinigung der Schicht durch Fremdatome möglichst gering ist. Das Target kann induktiv oder resistiv z.B. in einem Tiegel zur notwendigen Energiezufuhr erhitzt werden (Abb. 14), aber auch Systeme, die einen Elektronenstrahl zur Energiezufuhr nutzen, sind denkbar [1].
In dieser Arbeit werden die aC-Schichten durch die Technik des Lichtbogenverdampfen erzeugt. Dafür wird bei starken Strömen und einer kleinen Spannung ein Lichtbogen zwischen einer kathodischen und einer anodischen Elektrode erzeugt, wobei entweder das Kathoden- (sog. kathodische Lichtbogenverdampfung) oder Anodenmaterial (sog. anodische Lichtbogenverdampfung) verdampft und als Schicht abgeschieden wird. Das verdampfte Material zeichnet sich in diesem Prozess durch einen hohen Ionisationsgrad aus, der genutzt werden kann, um die ionisierten Atome durch Anlegen einer BIAS-Spannung in Richtung der Substratoberfläche zu beschleunigen, und somit Einfluss auf den Schichtaufbau und die -haftung zu nehmen [116]. Zur Erzeugung des Lichtbogens werden die Elektroden im Vakuum meist kurz in Kontakt gebracht oder es wird ein kurzer Hochspannungsimpuls gegeben, wodurch schlussendlich ein Plasma aus dem Elektrodenmaterial in Gasform entsteht, welches zwischen den Elektroden aufrecht erhalten wird. Die erste Ionisierungsenergie von Kohlenstoff beträgt etwas über 11 eV und so kann für Kohlenstoff ein Lichtbogen bei 14 V bis 17 V [121] aufrecht erhalten werden. Zur Abscheidung von Kohlenstoff ist grundsätzlich sowohl eine kathodische als auch anodische Abscheidung möglich. Bei der anodischen Abscheidung liegt der Ionisationsgrad bei 1 % bis 25 % [122], wodurch u.a. die Depositionsrate geringer ist als bei der kathodischen Abscheidung. Allerdings kommt es bei der kathodischen Abscheidung, anders als bei der anodischen Abscheidung, vermehrt zur Bildung von Makropartikeln (sog. Droplets), die mehrere 10 µm groß sein können, die Schicht verunreinigen und vor dem Substrat abgefiltert werden müssen [116, 122].

Aufgrund der geringen Drücke können mit der Lichtbogenverdampfung äußerst reine Schichten hergestellt werden und es lassen sich durch Abdeckung sehr scharfe Kanten erzeugen, da ein Großteil der ionisierten Atome auf dem Weg von Target zu Substrat keine Stöße erfährt und somit sehr geradlinig fliegt. Dies ist allerdings auch einer der größten Nachteile, da die Substrate nur durch eine Relativbewegung zum Target rundherum beschichtet werden können und Hinterschneidungen oder Löcher nicht bzw. nicht gleichmäßig beschichtet werden können.

Eigenschaften und Herausforderungen von amorphen Kohlenstoffschichten

Bereits in den 1970er Jahren wurde entdeckt, dass aC-Schichten zum einen hart sind, zum anderen sehr gute Reibeigenschaften aufweisen und quasi die herausragenden Eigenschaften des Diamanten mit denen des Graphits vereinen. Darüber hinaus lassen sich die Eigenschaften über das sp^2/sp^3-Verhältnis und Elementbeigaben an die technische Applikation anpassen. Sie können eine hohe Härte haben, chemisch inert und optisch transparent sein, als Gasbarriere dienen und in der Elektronik auch als Halbleiter mit großem Bandabstand fungieren [123]. Darüber hinaus haben sie hervorrangende Reib- und Verschleißeigenschaften, wobei die Reibeigenschaften zu einem großen Teil dem sp^2-Anteil der Schichten zugeschrieben werden [124]. Im trockenen Kontakt mit Stahl sind Reibungskoeffizienten erreichbar, die für Stahl-Stahl-Kontakte nur mit Flüssigschmierung erreicht werden können [125]. aC-Schichten verschiedenster Form werden daher als Schutzschichten auf magnetischen und optischen Speichermedien, optischen Gläsern, in biomedizinischen Anwendungen, mikroelektromechanischen Geräten und tribologischen Systemen in der Werkzeug- und Automobilindustrie, wie Getrieben, Lagern und Ventilen verwendet [109, 123, 124, 126].

Das grundsätzliche Problem harter aC-Schichten sind zum einen hohe intrinsische Eigenspannungen, wodurch die Schichten bei zu hoher Schichtdicke vom Substrat abplatzen, und zum anderen die geringe thermische Stabilität, da sich aC-Schichten ab 400 °C rapide in Graphit umwandeln, wodurch die Einsatztemperatur auf etwa 250 °C bis 300 °C beschränkt ist [126]. Die Eigenspannungen beschränken die maximale Schichtdicke, die in tribologischen Anwendungen generell möglichst hoch sein sollte, um ein langes Bauteilleben gewährleisten zu können. Für diese Eigenspannungen sind zwei Hauptursachen zu nennen. Die meisten Depositionsprozesse finden oberhalb von RT statt. Bei unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat entstehen thermische Spannungen bei Abkühlung auf RT. Weiterhin entstehen intrinsische Druckspannungen während des Schichtaufbaus, wenn schwere, energiereiche Teilchen (wie Sputtergasionen oder andere Fremdatome) in die Schicht mit eingebaut werden oder Schichtatome auf Zwischengitterplätze versetzen [115]. Um mit diesen Eigenspannungen umzugehen, können verschiedene Maßnahmen ergriffen werden. Zum einen kann die Adhäsion der Schicht auf dem Substrat maximiert werden, indem das Substrat z.B. einer Argon-Ionen-Reinigung unterzogen wird, um Adsorbate an der Oberfläche zu entfernen. Weiterhin bietet es sich an, Haftvermittlerschichten aus Ti, Cr, Si, Ta und anderen carbidbildenden Elementen einzusetzen, um die Bindungskräfte zu erhöhen [123, 127–129]. Andere weiche metallische Schichten mit carbidbildenden Eigenschaften können auch eingesetzt werden mit der weiteren Funktion, sich unter der Eigenspannung der aC-Schicht zu verformen und so die Spannungen aufzunehmen [123]. Um die Schichtspannungen innerhalb der Schicht abzubauen, können die Schichten gradiert werden oder Multilagenschichten eingesetzt werden [130, 131]. Insbesondere lassen sich Eigenspannungen durch

den Einsatz von siliziumhaltigen aC-Schichten reduzieren [123]. Auch über die Steuerung verschiedener Beschichtungsparameter, die sich z.B. auf die Härte und den E-Modul auswirken, kann eine Verringerung der Eigenspannungen erzielt werden. Im folgenden Abschnitt wird eine Einleitung in die mechanischen Charakterisierungsmethoden, um Schichteigenschaften wie die Härte und das E-Modul zu bestimmen, gegeben.

2.4.3 Schichtcharakterisierung durch die instrumentierte Eindringprüfung

Die Nanoindentation gehört in der Werkstoffprüfung zu den Eindringprüfungen. Eindringprüfungen werden genutzt, um unbekannte mechanische Eigenschaften eines Materials zu bestimmen, indem ein Material mit bekannten Eigenschaften eingesetzt und mit dem zu vermessenden Material in mechanischen Kontakt gebracht wird. Dieses Vorgehen hat seinen Ursprung in der bereits 1822 entwickelten Mohs-Skala [132]. Materialien wurden dabei auf einer Skala von 1 - 10 bewertet, indem getestet wurde, ob sie auf bereits bewerteten Materialien einen permanenten Ritz hinterließen, wobei Diamant der Wert 10 zugewiesen wurde. Heute eingesetzte Verfahren nach Vickers, Knoop, Rockwell oder Brinell basieren auf dem gleichen Grundgedanken, ein Material mit einem anderen Material in Kontakt zu bringen und den verbleibenden Eindruck an der Kontaktfläche zu untersuchen. Als Prüfkörper mit bekannten Eigenschaften dienen meist Diamant oder Hartmetalle, da diese eine besonders hohe Härte besitzen und so die elastische und plastische Verformung im Bereich der Kontaktfläche auf Seite des zu prüfenden Materials liegt. Die Form der Eindringkörper variiert dabei von Kugeln über Kegel hin zu spitzen Pyramiden.

Solche Eindringprüfungen können nach den Längendimensionen des erzeugten Abdruckes in Makro-, Mikro- und Nanoindentation unterteilt werden. Demnach beschreibt die Nanoindentation grundsätzlich das gleiche Verfahren zur Ermittlung von mechanischen Werkstoffkennwerten, wie es auch in der Makro- bzw. Mikroindentation mit Verfahren nach zum Beispiel Rockwell oder Vickers Anwendung findet. Die Längeneinheit der Eindrücke wird dabei lediglich nicht in Mikro- (10^{-6} m) oder Millimetern (10^{-3} m), sondern in Nanometern (10^{-9} m) gemessen. Dementsprechend befinden sich auch die aufgebrachten Eindringkräfte maximal im Bereich einiger Millinewton. Dies eröffnet eine Vielzahl an neuen Anwendungsgebieten. Aufgrund der geringen Größe der Eindrücke, werden Eigenschaften stark lokalisiert gemessen. Für multikristalline und mehrphasige Werkstoffe bedeutet dies, das Eigenschaften einzelner Kristallkörner oder einzelner Phasen isoliert gemessen werden können. Während in makroskopischen Untersuchungen Aussagen über das gesamte Volumen getroffen werden und lokale Unterschiede mechanischer Eigenschaften nicht getrennt erfasst werden, können durch mikroskopische Verfahren zum Beispiel Eigenschaftsänderungen durch lokale Elementanreicherungen gemessen werden. Die Nanoindentation erlaubt darüber hinaus die Vermessung einzelner Körner und Korngrenzen.

[133]
Neben der Vermessung kleiner Volumina, wird dadurch auch die Vermessung von Dünnschichten ohne einen großen Einfluss des Substrates ermöglicht, was eines der Hauptanwendungsgebiete für die Nanoindentation darstellt. Für die Vermessung einer Dünnschicht wird häufig die 10 %-Regel verwendet, um einen Einfluss des Substrates möglichst gering zu halten [134, 135]. Diese beschreibt, dass die Eindringtiefe maximal 10 % der Schichtstärke betragen darf. Dünnschichten liegen im Bereich weniger Atomlagen bis hin zu maximal 10 µm. Aufgrund der erforderlichen Eindringtiefe für die Auswertung, eignen sich Mikroprüfverfahren selbst für verhältnismäßig dicke Dünnschichten nur bedingt und ein Einfluss des Substrates, sowie die Gefahr des Versagens der Schicht, was eine optische Auswertung unmöglich macht, ist stets gegeben. In der Nanoindentation können Prüfungen mit Eindringtiefen von weniger als 100 nm ausgewertet werden, wodurch diese sich sehr gut eignet, um Aussagen über das mechanische Verhalten solcher Dünnschichten zu treffen. Die sich ergebende Herausforderung liegt in der Auswertung der Kontaktfläche.

Die Vermessung der Kontaktfläche stellt das eigentliche Unterscheidungsmerkmal zwischen den konventionellen Makro- bzw. Mikroprüfverfahren und den meisten Nanoprüfverfahren dar. In der Makro- und Mikroindentation wird der verbleibende Eindruck an der Kontaktfläche direkt, meist mittels Lichtmikroskopie, vermessen. Aufgrund der geringen Größenverhältnisse ist eine solche direkte Vermessung der Kontaktfläche allerdings im Bereich der Nanoindentation nicht sicher durchführbar. Stattdessen wird in Echtzeit und mit einer hohen Messfrequenz die Eindringtiefe des Prüfkörpers in die Oberfläche der Materialprobe in Abhängigkeit der aufgebrachten Kraft gemessen (Abb. 15). In Verbindung mit der bekannten Geometrie des Prüfkörpers kann so die Kontaktfläche indirekt bestimmt werden. Prüfverfahren der Nanoindentation werden dementsprechend auch unter dem Begriff depth-sensing indentation (DSI, deutsch: Tiefensensitive Indentation) oder instrumentierte Eindringprüfung zusammengefasst. Als Prüfkörper hat sich in der Nanoindentation der Berkovich-Indenter etabliert. Diese Indenterform hat das gleiche Verhältnis von projizierter Fläche zu Eindringtiefe wie ein Vickers-Indenter. Anders als die vierseitige Vickerspyramide, stellt der Berkovich-Indenter eine dreiseitige Pyramide mit einem Halbwinkel von 65,27 ° dar. Dies hat den Vorteil, dass die Spitze auf der Nanoskala deutlich präziser geschliffen werden kann, da sich drei Seiten leichter zu einer Spitze schleifen lassen als vier. [135]

Die entstehende Kraft-Eindring-Kurve ermöglicht eine werkstoffkundliche Auswertung des Eindruckes ohne die Notwendigkeit, den Eindruck optisch zu erfassen, und hat darüber hinaus den Vorteil, dass auch der Einfluss der elastischen Verformung berücksichtigt werden kann. Bei den Verfahren nach Vickers, Rockwell oder Brinell ist dies nicht der Fall, da nur die reine plastische Verformung nach

Durchführung der eigentlichen Prüfung erfasst wird. Neben der Härte lässt sich außerdem eine Vielzahl an anderen Aussagen über das Verhalten des geprüften Volumens treffen. Da das elastische Verhalten beim Entlasten der Prüfkraft auch aufgezeichnet wird, kann darüber auf den Elastizitätsmodul geschlossen werden.

Wie aus den Messdaten die Parameter Härte und Elastizitätsmodul bestimmt werden können, soll im Folgenden erläutert werden. Die Grundlagen, nach denen die meisten Auswertungen von instrumentierten Eindringprüfungen geschehen, basieren auf den Arbeiten von Oliver und Pharr aus dem Jahr 1992 [136].

Demnach wird die Härte H eines Materials aus der projizierten Kontaktfläche zwischen Indenter und Material bei maximaler Last P_{max} bestimmt (Gl. 2.6)

$$H = \frac{P_{max}}{A} \tag{2.6}$$

Wobei die Fläche A eine Funktion von der Kontakthöhe h_c zwischen Prüfkörper und Material ist:

$$A = F(h_c) \tag{2.7}$$

Der reduzierte Elastizitätsmodul E_r oder Indentationsmodul, wird aus den Daten des entlastenden Teils der Kurve gewonnen:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \tag{2.8}$$

S bezeichnet dabei die gemessene Steifigkeit. Oliver und Pharr [136] haben festgestellt, dass die Form der Entlastungskurve sich sehr gut durch eine simple Potenzgesetzgleichung beschreiben lässt:

$$P = A(h\text{-}h_c)^m \tag{2.9}$$

Die Steifigkeit $S = \frac{dP}{dh}$ im obersten Bereich der Entlastungskurve kann dann durch analytisches Differenzieren und Auswerten der Gl. 2.9 am Punkt maximaler Last und Verschiebung berechnet werden. Der reduzierte E-Modul E_r wird auch Indentationsmodul genannt, da bei diesem noch nicht der Einfluss des Prüfdiamanten sowie das Querkontraktionsverhalten des geprüften Volumens berücksichtigt wird. Für den Berkovich-Prüfdiamanten wird im allgemeinen $E_i = 1141\,\mathrm{GPa}$ und $\nu_i = 0,07$ angenommen. Ist die Poissonzahl ν des Prüflings bekannt oder kann abgeschätzt werden, ergibt sich aus

$$E = (1 - \nu^2) \left[\frac{1}{E_r} - \frac{1 - {\nu_i}^2}{E_i} \right]^{-1} \tag{2.10}$$

der bereinigte E-Modul des gemessenen Volumens.

Darüber hinaus lassen sich aus der Kraft-Eindring-Kurve weitere Material- oder Systemkennwerte erschließen. So wird die Bruchzähigkeit von Hartphasen bestimmt, indem durch eine Eindringprüfung

ein Aufbrechen dieser Hartphase provoziert wird, welches sich durch fortschreitende Risse, ausgehend vom Ort des Eindruckes, äußert. Dieses Versagen der Hartphase lässt sich in den Messdaten durch ein sogenanntes Pop-In Event identifizieren, bei dem die Kraft-Eindring-Kurve eine plötzliche Änderung bei Start des Risses aufweist. Auf die gleiche Art kann die Delamination einer Dünnschicht identifiziert werden, um so eine messbare Größe über das Haftungsverhalten unter mechanischer Beanspruchung zu erhalten. Neben der reinen Auswertung der Messdaten, kann das beanspruchte Volumen zusätzlich durch ein bildgebendes Verfahren wie die Rastersondenmikroskopie oder Rasterkraftmikroskopie topografisch ausgewertet werden. Dabei können z.B. Rissweiten und -richtungen oder Materialaufhäufungen am Randbereich des Eindruckes, die durch plastisches Fließen von Materie entstehen, untersucht und auf Material- oder Systemeigenschaften zurückgeführt werden.

Eine Variante der Nanonindentation stellen Nanoritzversuche dar. Der Normalkraft des Indenters wird dabei eine translatorische Bewegung überlagert. Diese Versuche können auch mit einem Berkovich-Indenter durchgeführt werden, wegen seiner Orientierungsabhängigkeit sind Indenter mit spherokonischer Geometrie allerdings meist besser geeignet. Während der translatorischen Bewegung kann die Normalkraft konstant gehalten werden oder kontinuierlich steigen. Solche Versuche können tribologische Prüfungen auf kleiner Skala darstellen und reproduzierbare Informationen über Reibungs- und Verschleißverhalten von Schichten oder mikrostrukturellen Bereichen liefern. Bei steigender Last kann zudem die Haftgrenze von Dünnschichten auf dem Substrat quantitativ in Anlehnung an DIN EN ISO 20502 gemessen werden [137].

3 Substratwerkstoffe und Schichtabscheidung

3.1 Substrate

In den folgenden Abschnitten werden die verwendeten Substratmaterialien, sowie die für Beschichtungs- und Analysezwecke durchgeführte Präparation dieser beschrieben.

3.1.1 Substratmaterial

Bei dem als Substrat eingesetzten additiv gefertigten Material handelt es sich um einen mittels PBF-LB/M verarbeiteten Einsatzstahl 20MnCr5 (PBF-LB/M-20MnCr5). Als Referenzmaterial für den additiv gefertigten 20MnCr5 Einsatzstahl kam ein warmgewalzter (WG) 20MnCr5-Einsatzstahl (Konv-20MnCr5) zum Einsatz. Dieser Einsatzstahl wird insbesondere zur Herstellung von Getriebebauteilen wie Zahnrädern, Nockenwellen oder in anderen tribologischen Systemen mit hoher Verschleißbeanspruchung genutzt. Die chemische Zusammensetzung beider Substrate ist in Tabelle 1 abzulesen.

Die gedruckten Substrate aus 20MnCr5 wurden auf einer PBF-LB/M-Anlage AM250 der Fa. Renishaw unter Stickstoffatmosphäre aus Pulver (Pulverkorngröße 15 µm bis 53 µm [138]) gefertigt, wobei für den Prozess ein volumetrischer Energieeintrag von 137 J/mm^3 und eine Pulverbetttemperatur von 170 °C gewählt wurden. Um Eigenspannungen der Substrate abzubauen, wurden diese zusammen mit der Bauplattform bei 550 °C für 2 Stunden spannungsarmgeglüht. Abschließend wurden lose auf der Oberfläche haftende Pulverpartikel durch eine Reiniungstrahlung mit Aluminiumoxidpartikeln entfernt. Im weiteren Verlauf wird dieser ungehärtete Zustand als „wie gefertigt“ (engl. as fabricated, AF) bezeichnet. Gefertigt wurde das Material in der Geometrie von Dauerschwingproben nach DIN EN ISO 3928 [139], dabei wurden Proben sowohl auf der Bauplattform stehend (90° zur Bauplattform) und liegend (0° zur Bauplattform) gedruckt. Die Proben wurden nicht direkt auf das Druckbett gedruckt, sondern auf eine vorab gefertigte Stützstruktur. Die finale Probengeometrie von 11 x 11 x 8 mm wurde aus diesen Probenkörpern mittels einer Feintrennmaschine herausgetrennt (Abb. 16).

Um einen vergleichbaren WB-Zustand zu erreichen, wurden die Probenkörper beider Fertigungsverfahren bei der Firma „ALD Vacuum Technologies GmbH“ ND-aufgekohlt und gehärtet. Bei einer Diffusionstemperatur von 950 °C und drei Acetylenpulsen lag die Kohlenstoffaufnahme einer jeweils

unabhängigen Begleitprobe für das Referenzmaterial bei 46 mg und für die Aufkohlung der additiv gefertigten Teile bei 43 mg - 47 mg. Die Anlasstemperatur betrug 180 °C für 80 Minuten. Dies resultierte in einem Randkohlenstoffgehalt von 0,56 Ma.−% für ein parallel aufgekohltes Referenzmaterial aus 20MnCr5. Mit dieser Wärmebehandlung wurde eine Einhärtungstiefe von CHD550 = 0,5 mm angestrebt. In Abbildung 17 sind die Substrate direkt vor dem Einsatzhärten auf einem Gitter mit Getriebezahnrädern aus dem gleichen Stahl dargestellt, die gemeinsam aufgekohlt worden sind.

Als Referenzmaterial standen zusätzlich in 90°-Orientierung gefertigte PBF-LB/M Probenkörper der gleichen Geometrie aus X2CrNiMo17-12-2-Stahl (PBF-LB/M-1.4404) zur Verfügung. Die Proben wurden mit zwei unterschiedlichen Prozessparametern (Standard- und Fast-Prozess) gefertigt, was insbesondere Einfluss auf die Oberflächenqualität hat.

3.1.2 Substratpräparation

Die Konv-20MnCr5-Substrate wurden vor dem ND-Einsatzhärten so geschliffen (180er, 250er, 500er, 1000er Mesh) und anschließend bis zu einer Korngröße von 1 µm mit Diamantsuspensionen poliert, dass eine plane, spiegelglatte Substratoberfläche entstand. Nach dem Härten wurden die Oberflächen abermals mit einer 1 µm Diamantsuspension poliert, um durch den Härteprozess entstandene Verunreinigungen zu entfernen.

Die additiv gefertigten Substrate lagen prozessbedingt bereits in ND-einsatzgehärteter Form mit unbehandelter, rauer Oberfläche vor. Diese Substrate wurden sowohl im unbehandelten Zustand wie auch im mechanisch nachbearbeiteten Zustand beschichtet und untersucht. Die mechanische Nachbearbeitung bestand aus eben den Schleif- und Politurschritten, die auch für den konventionell verarbeiteten Einsatzstahl angewandt wurden. Um eine möglichst geringe Abtragung der einsatzgehärteten Zone zu gewährleisten, wurden dafür ausschließlich die dem Druckbett zugewandten Seitenflächen von 0° orientierten PBF-LB/M-Substraten (vgl. Abb. 16) verwendet. Auf dieser Seitenfläche fand bereits vor dem ND-Einsatzhärten eine mechanische Bearbeitung statt, um die Stützstruktur zu entfernen, und die Oberflächenrauheit war an diesen Seitenflächen dementsprechend vorab reduziert.

3.2 Nickelabscheidung

Ni-Schichten wurden sowohl durch das außenstromlose Vernickeln, als auch durch das galvanische Vernickeln abgeschieden (vgl. Abschnitt 2.3). Dabei wurde die außenstromlose Vernickelung mit einem komerziellen Elektrolyten und Labormitteln durchgeführt, während die Nickel Elektrodeposition von der Fa. Kruse GmBH (Langenfeld, Deutschland) durchgeführt worden ist.

3.2.1 Außenstromlose Nickelabscheidung

Als Ni-Elektrolyt wurde ein im Handel erhältlicher Elektrolyt der Fa. Dr. Galva eingesetzt. Laut Hersteller-Datenblatt [140] hat dieser Elektrolyt einen pH-Wert von 5-6 bei 20 °C und enthält u.a. Nickelbisulfamidat, -sulfamat hydrat, -diacetat Tetrahydrat, -dichlorid, -sulfat, -II-Sulfat und Phosphorsäure. Das außenstromlose Vernickeln fand bei Prozesstemperaturen von 60 °C bis 95 °C statt. Für die außenstromlose Nickelabscheidung wurden die polierten und gereinigten (Spülung mit Aceton, Ultraschallreinigung in einem Isopropanolbad (5 min) und anschließende Trocknung durch Druck- und Heißluft) Proben wie folgt weiter präpariert: Immersion in warmer 40%- NaOH Lösung bei 60 °C für 30 s, Abspülen der Proben mit VE-Wasser, Immersion in 10%-HCL Lösung für 30 s, Abspülen der Proben mit VE-Wasser. Danach wurden die Proben unmittelbar in den warmen Ni-Elektrolyten überführt. Der Elektrolyt wurde zwecks höherer Agitation mittels eines Rührfisches mit 350 U/min in Bewegung gebracht. Oberhalb des Rührfisches wurde ein Gitter in das Becherglas eingehangen, auf dem das Substrat platziert werden konnte (Abb. 18). Je nach angestrebter Schichtstärke variierte die Abscheidezeit von 50 min - 360 min. Nach Entnahme aus dem Elektrolyten wurden die Proben unter fließendem VE-Wasser abgespült und danach für 5 min in einem Acetonbad ultraschallgereinigt.

3.2.2 Galvanische Nickelabscheidung

Das Vernickeln ausgewählter Proben fand in einem industriellen Galvanikbad bei der Fa. Kruse GmbH statt. Für die Beschichtung stand sowohl ein Bad mit Matt-Nickel als auch ein Bad mit Glanz-Nickel zur Verfügung, wobei in dem Matt-Nickelbad die Substrate in drei verschiedenen Schichtstärken beschichtet wurden und im Glanz-Nickelbad insgesamt sechs verschiedene Schichtstärken erzeugt wurden. Die Schichtstärken variieren in einem Bereich von etwa 5 µm bis 85 µm. Alle Proben wurden abschließend mit einer galvanischen Cr-Schicht als Haftvermittler für die aC-Schichten von einer Stärke <1 µm versehen. Die Eigenschaften und Anwendungen von galvanisch abgeschiedenen Ni- und Cr-Schichten variieren in einem großen Bereich und sind u.a. maßgeblich von den Elektrolytzusätzen, der Temperatur, sowie der Stärke und Beschaffenheit der Stromversorgung abhängig und seit vielen Jahren Bestandteil eines eigenständigen Forschungsgebietes (vgl. Abschnitt 2.3). Die Zusammensetzung der

von Fa. Kruse GmbH verwendeten Elektrolytbäder, die Abscheideparameter und der Prozessablauf sind daher nicht bekannt.

3.3 Dünnschichtdeposition

Die aC-Schichten wurden auf Substraten mit und ohne Zwischenschichten deponiert. Zur Präparation wurden die Proben zunächst mit Aceton gereinigt, anschließend in einem Isopropanolbad für 5 min ultraschallgereinigt und mittels Druck- und Heißluft getrocknet. Danach wurden die Proben je nach Versuchsreihe in die DC-Sputterkammer oder direkt in den Rezipienten zur Beschichtung mit einer aC-Schicht überführt.

3.3.1 Haftvermittler

Substrate, die ohne eine Ni-Zwischenschicht mit einer amorphen Kohlenstoffdünnschicht beschichtet worden sind, wurden nach der Präparation (Abschnitt 3.1.2) in einer modifizierten DC-Sputterkammer des Typs SEM Coating Unit E5000 der Fa. Polaron Equipment LTD für Goldschichten mit einer Haftvermittlerschicht aus Titan versehen. Dazu wurde das Gold-Target durch ein reines Ti-Target ausgetauscht. Die Beschichtung fand nach mehrmaligen Spülprozessen mit Ar bei 0,1 mbar Argonatmosphäre und einer DC-Spannung von 1,3 kV statt, wodurch sich ein Stromfluss von etwa 15 mA ergab. Die Beschichtungsdauer betrug 15 min.

3.3.2 Lichtbogen-Beschichtungsanlage

Die zur anodischen Lichtbogenabscheidung genutzte Beschichtungsanlage stammt ursprünglich aus der AG Dünnschicht von Prof. Dr. Volker Buck der Universität Duisburg-Essen und wurde 2013 der Bergischen Universität überlassen. Dort wurde die Anlage u.a. um eine automatisierte Anodennachführung erweitert [141]. Der Rezipient hat eine würfelähnliche Geometrie und weist eine Mehrzahl an Flanschen zur Installation von Bauteilen zur Prozessdurchführung und -überwachung auf, die im Folgenden beschrieben werden. Der Rezipient verfügt über einen Deckel mit Schauglas an einem CF-200-Flansch, der zur Bestückung der Kammer mit den Substraten sowie der Installation der Graphitelektroden dient. Während des Prozesses kann der Lichtbogen durch das Schauglas beobachtet werden. Zur Evakuierung der Kammer kommt ein zweistufiges Pumpensystem zum Einsatz, welches über ein gewinkeltes Rohr mit der Rezipientenkammer verbunden ist. Das Pumpensystem besteht aus einer Turbomolekularpumpe des Typs TPU-240 mit dem Frequenzwandler TCP 121 der Fa. Pfeiffer Vacuum. Für die Erzeugung des Vorvakuums sorgt eine Drehschieberpumpe des Typs Trivac D 16B der Fa. Leybold. Die Pumpen sind zudem durch ein feines Drahtgitter, welches sich an dem gewin-

kelten Rohr befindet, vor einer Beschädigung durch Makropartikel geschützt. Zur Druckmessung sind mehrere Messsysteme an dem Rezipienten installiert, darunter eine Penningröhre, eine Piraniröhre und zwei Ionisationsvakuumeter (Abbildung 19). Im Inneren des Rezipienten sind zwei Graphitelektroden an sich gegenüberliegenden, elektrisch vom Rezipienten isolierten Durchführungen angebracht. Während des Beschichtungsprozesses werden beide Durchführungen durch eine Wasserkühlung gekühlt. An der starren Durchführung ist die Kathode mit einem Durchmesser von 17 mm installiert. Die Durchführung, an der die Anode mit einem Durchmesser von 6,5 mm angeschlossen ist, lässt sich von außerhalb des Rezipienten verfahren, um den Abstand zwischen den Elektroden einzustellen, da die Anode während des Beschichtungsprozesses kontinuierlich verdampft und somit kürzer wird. Als Gleichspannungsquelle dienen zwei in Reihe geschaltete Drehstromtransformatoren des Typs TCR Power Supply der Fa. Electronic Measurements Inc.. Im Zuge einer vorangegangenen Arbeit wurde die Nachführung der Kathode mit Hilfe eines Schrittmotors und einem Mikrocontroller automatisiert, um eine konstante Spannung von 20 V bei einem Strom von 80 A zwischen den Elektroden aufrecht zu erhalten [141].
Direkt mittig oberhalb des zu zündenden Lichtbogens befindet sich ein kupferner Kühlkörper mit einem Gewindebolzen, an dem der kupferne Probenhalter samt Substraten installiert werden kann. Zwischen Substratkörpern und Lichtbogen ergibt sich ein Abstand von etwa 13 cm. Durch die Kühlung des Substrates soll der Eigenspannungsaufbau während der Schichtdeposition reduziert werden, die nach unten zeigende Aufhängung sorgt zudem dafür, dass sich keine Staubpartikel auf der Substratoberfläche ablagern. Die Kühlleitung und der Kühlkörper übernehmen außerdem auch die Weiterleitung der BIAS-Spannung an die Substrate. Für die Versorgung der BIAS-Spannung steht ein modifiziertes Netzteil der Fa. Ehrkamp GmbH zur Verfügung, mit welchem BIAS-Gleichspannungen von bis zu -1200 V darstellbar sind. Darüber hinaus lässt sich die Biasspannung sowohl unipolar als auch bipolar mit Frequenzen von 150 Hz bis 5 kHz und Pulsweiten von 20 % bis 80 % abgreifen. Eine schematische Darstellung der verwendeten Lichtbogenanlage ist in Abbildung 19 zu finden.

3.3.3 Beschichtungsprozess

Nach der Präparation der Proben wurden bis zu vier Proben gleichzeitig auf einem angefertigten Probenhalter aus reinem Kupfer kraftschlüssig fixiert und am Kühlkörper im Vakuumrezipienten montiert (Abb. 20). Anschließend wurden die Elektroden an die Durchführungen geschraubt. Auf der Kathodenseite wurde ein Graphitrundstab mit einem Durchmesser von 17 mm eingesetzt, während auf der Anodenseite ein Graphitrundstab mit einem Durchmesser von 6,5 mm eingesetzt wurde. Nachdem die Elektroden manuell auf einen minimalen Abstand zueinander gebracht worden sind, wurde der Rezipient geschlossen und evakuiert. Dies geschah bis zu einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Nach Erreichen

des Basisdruckes wurden die Vakuummesssysteme, die Penningröhre und die Ionisationsvakuumeter durch Schließen der vorgelagerten Ventile vom Rezipienten abgekapselt, um eine Beschädigung dieser während der Beschichtung zu verhindern. Anschließend wurde das BIAS-Netzteil eingestellt und die BIAS-Spannung, -Frequenz und -Pulsweite gewählt.
Es wurden Schichten mit 0 V, −250 V, −500 V, −750 V, −1000 V und −1200 V bei einer konstanten Frequenz von 250 Hz und 40 % Pulsweite abgeschieden. Über den Mikrocontroller wurde eine Beschichtungszeit von 3 min gewählt und der Prozess nach Einschalten der Leistungselektronik mit Hilfe des Mikrocontrollers gestartet. Nach Abschluss der Beschichtung wurden Elektroden und Substrathalter noch etwa 30 min lang gekühlt, bevor der Probenhalter und die Elektroden dem Rezipienten entnommen wurden.

3.3.4 Untersuchung der Prozesstemperatur

Zum Zeitpunkt der hier durchgeführten Arbeiten wurden an der Lichtbogenanlage noch keine wärmebehandelten Einsatzstähle beschichtet und es war unbekannt, welchem Temperaturprofil die Oberfläche der Substrate während eines Beschichtungsprozesses ausgesetzt ist. Da es inbesondere für einsatzgehärtete Stähle vermieden werden sollte, diese nachträglich und unkontrolliert anzulassen, um einen Härteverlust im Randbereich zu vermeiden, wurde in einem getrennt durchgeführten Versuch ein Temperaturprofil für einen Beschichtungsprozess aufgenommen. Dafür wurde an einem Flansch eine elektrische Durchführung installiert. An diese wurde auf der Rezipienteninnenseite ein, mittels Glasseide isolierter, Temperaturfühler des Typs K mit einem Durchmesser von 0,25 mm installiert und mit einer metallischen Klammer auf der Oberfläche eines Substrates fixiert (Abb. 20). An der Außenseite der elektrischen Durchführung wurde ein übliches Temperaturmessgerät installiert. Nun wurde ein wie im vorherigen Abschnitt 3.3.3 beschriebener Beschichtungsprozess gestartet. Um eine Beschädigung des Temperaturfühlers und -messgerätes zu verhindern, wurde die BIAS-Spannung auf 0 V gestellt. Die Beschichtungsdauer betrug für diesen Versuch 4 min.

4 Methoden der Prüfung und Charakterisierung

4.1 Tribologische Prüfungen

Für tribologische Untersuchungen wurde das Tribometer TRM-1000 der Fa. Wazau Mess- +Prüfsysteme GmbH, sowie ein Bruker UMT3 verwendet. Alle tribologischen Prüfungen wurden als Trockenverschleißprüfungen durchgeführt. Das TRM-1000 eignet sich für Rotationsverschleißprüfungen mit Stift/Kugel-Scheibe bzw. Scheibe-Scheibe Kombinationen bei Normalkräften von 5 N bis 1000 N. Dabei kann mittels Drehmomentmesswelle kontinuierlich der Reibkoeffizient aufgezeichnet werden. Mittels eines laseroptischen Wegmesssystems kann zusätzlich der Verschleiß in Form eines Längenwertes parallel zur Drehachse ermittelt werden.
Für diese Arbeit kam maßgeblich ein Kugel-Scheibe Aufbau zum Einsatz. Die Proben wurden dabei kraftschlüssig in einem Probenadapter an die luftgelagerte Welle, die mit dem Antriebsmotor verbunden ist, montiert. Als Gegenkörper kamen polierte Hartmetall-Kugeln aus Wolframcarbid in einer Kobalt-Bindung (WC-Kugeln) zum Einsatz, deren Eigenschaften in Tabelle 2 aufgeführt sind. Diese Gegenkörper wurden exzentrisch zur Drehachse der beschichteten Substrate positioniert. Durch den Liftmotor wurden beide Körper in Kontakt gebracht und die gewünschte Normalkraft über den unter der Feder positionierten Kraftsensor eingestellt. Abbildung 21 verdeutlicht den Aufbau schematisch. Die für die Versuche gewählten Parameter sind Tabelle 3 zu entnehmen. Es wurden sowohl unbeschichtete als auch beschichtete Proben geprüft. Für das gewählte Tribosystem musste das Tribometer, welches sich durch seinen Aufbau besser für Versuche mit großen Kontaktflächen und hohem Verschleiß eignet, im niedrigsten Lastbereich bei 5 N betrieben werden. In diesem Bereich kam es allerdings zu großen Abweichungen in der Normalkraft und somit zu einem nicht verwertbaren aufgenommenem Drehmoment, auf dem die Berechnung des Reibkoeffizienten beruht. Weiterhin zeigte sich, dass sich dadurch auch das Lasersystem nicht eignet, um einen Verschleiß der Schichtsysteme aufzunehmen. Zusätzlich fanden daher vereinzelt Versuche im Scheibe-Scheibe-Aufbau bei höherer Last am TRM-1000 mit unbeschichtetem PBF-LB/M-20MnCr5 statt (Parameter s. Tab. 3).

Im späteren Verlauf der Arbeit konnte auf das im folgenden beschriebene Mikrolasttribometer zurück-

gegriffen werden, welches einen deutlich geeigneteren Normalkraftbereich aufweist. Das Tribometer UMT3 der Fa. Bruker eignet sich für Verschleißprüfungen im Mikrolastbereich von 0,5 N - 5 N. An dem verwendeten Gerät ist ein Lineartisch installiert, mit dem das beschichtete Substrat oszillierend bewegt wird und von oben eine eingespannte WC-Kugel eine Verschleißspur hinterlässt. Anders als bei dem oben beschriebenen Wazau-Tribometer liegt der Normalkraftbereich deutlich niedriger und es kann der Verlauf der Reibungskoeffizienten über die Versuchszeit aufgenommen werden, um Rückschlüsse auf das Verschleißverhalten der unterschiedlichen Schichtsysteme zu ziehen. Die Prüfparameter sind ebenfalls Tabelle 3 zu entnehmen.

4.2 Computergestützte Modellierung des tribologischen Systems

Offene Poren an planaren Oberflächen stellen tribologisch betrachtet eine Schwachstelle dar und insbesondere an den Kanten kann es zu lokalen Spannungsüberhöhungen und zur Rissbildung kommen, wobei auch geschlossene Poren als Hohlräume unter der Schicht zu Spannungsspitzen führen können. Um ein Verständnis über die wirkenden Spannungen zu erlangen, wurde der technische Fall eines Kugel-Scheibe Tribosystems mit einer harten WC-Kugel und einer Fe-Basis Oberfläche mit einer offenliegenden Pore durch Finite Elemente Analyse (FEM) untersucht. Zur Modellierung kam die Software Abaqus 2016 der Fa. Dassault Systèmes zum Einsatz. Die Komplexität des Systems wurde dabei auf ein zweidimensionales Problem in einem statischen Fall bei rein elastischer Verformung reduziert. Die den Materialien zugewiesenen Materialeigenschaften sind Tabelle 4 zu entnehmen. Die Kennwerte für die E-Moduln der Ni-Schichten, der aC-Schicht und des Stahlsubstrates wurden aus Messergebnissen der Nanoindenation ermittelt. Für die aC-Schicht mussten die Dichte ρ und die Poisson-Zahl ν abgeschätzt werden, da diese je nach Struktur variieren können.
Der Modellaufbau besteht aus einem Teilstück einer WC-Kugel mit einem Radius von $r_{Kugel} = 5\,mm$, einer 1,25 µm dicken aC-Schicht, der Ni-Schicht mit variabler Schichtstärke und dem Stahlsubstrat, in dem eine offenliegende Pore mit einem Öffnungsdurchmesser von $d_{Pore} = 20\,µm$ vorgesehen wurde. Diese Pore wurde in drei unterschiedlichen Variationen dargestellt, um Kanten an der Oberfläche mit den Winkeln 90°, 31° und 153° abzubilden. Weiterhin fand eine Variation der Schichtstärke der Ni-Zwischenschicht von 5 µm bis 100 µm in 5 µm Schritten statt. Der Aufbau und die geometrischen Variationen der Modellierung können in Abbildung 22 nachvollzogen werden.

Der zweidimensionale Aufbau wurde mit einer Länge von 600 µm und einer Höhe aller Komponenten von insgesamt maximal 321 µm konstruiert. Der Substratkörper wurde fixiert, indem dieser an der Bodenlinie in alle rotatorischen und translatorischen Freiheitsgrade gesperrt wurde. Zwischen dem

Substrat und der Zwischenschicht, sowie zwischen den Schichten selber wurden „Tie-Constraints“ gebildet. Zwischen Gegenkörper und der aC-Schicht wurde ein Oberflächenkontakt hergestellt. Für den Gegenkörper selber wurden die Freiheitsgrade in X- und Y-Richtung gesperrt und auf der Oberseite eine Flächenlast von 0,83 mN/µm eingestellt, wobei sich durch die Länge von 600 µm eine Last von 500 mN ergibt. Die Bauteile wurden im Bereich der Pore partitioniert, um in diesen Bereichen ein feineres Netz zu generieren, für das die Seed-Punkte in einem Abstand von 1 µm gelegt worden sind. Das Netz besteht aus vorwiegend viereckigen Elementen und teils dreieckigen Elementen des Elementtyps CPS4R bzw. CPS3. Der Zusammenbau des für die Simulation genutzten Modells ist in Abbildung 23 dargestellt. Ausgewertet wurden die entstehenden maximalen Kontaktspannungen zwischen Gegenkörper und aC-Schicht.

4.3 Analytische Methoden

4.3.1 Dichte- und Porenanalyse

Archimedisches Prinzip

Zur Messung der absoluten Substratvolumendichte kam unter anderem eine Dichtemessung nach dem archimedischen Prinzip zum Einsatz. Verwendet wurde dazu eine Präzisionsfeinwaage des Typs ABJ 220-4NM da Fa. KERN + SOHN GmbH mit einem Aufbau für Auftriebsmessungen. Nach dem Archimedischen Prinzip erhält ein fester Körper in einer Flüssigkeit soviel Auftrieb, wie Masse der Flüssigkeit durch sein Volumen verdrängt wird. Zur Bestimmung der absoluten Dichte des festen Körpers muss demnach sowohl die Dichte der Flüssigkeit als auch die Masse des Körpers bekannt sein. Ist auch die Materialdichte des Körpers bekannt, kann so die relative Dichte bzw. Porosität bestimmt werden. Für die Messungen wurde die Temperatur des Wassers bestimmt, um eine möglichst genaue Wasserdichte für die Berechnungen zu verwenden und als Materialdichte wurde ein Wert von 7,75 g/cm^3 [142] verwendet. Die Dichtebestimmung fand an drei etwa 10 mm x 10 mm x 6 mm großen Quadern statt, die aus den Dauerschwingproben herausgetrennt worden sind und anschließend bis zu einer 1200er Maschenweite von allen Seiten geschliffen wurden. Die Proben wurden vor der Gewichtsmessung im trockenen Zustand nicht mit einem feuchten Tuch abgetupft.

Micro-CT

Zur Untersuchung von Hohlräumen im Inneren und dem Verlauf von an der Oberfläche offen liegenden Poren ins Innere, wurde die Computerröntgentomographie (CT) angewandt. Eingesetzt wurde dazu ein Micro-CT des Typs EasyTom 160 der Fa. RX Solutions. Die Nanofokus-Röntgenröhre in diesem CT arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 160 kV bei einem Heizstrom von 66 µA. Für die

Micro CT Messungen musste das Substratmaterial auf eine Zylinderform mit etwa 1,5 mm Durchmesser abgedreht werden, um die Röntgenröhre möglichst nah an das Objekt heranfahren zu können und somit die Auflösung zu verbessern. Das gesamte vermessene Volumen beträgt etwa 4,8 mm^3 bei einer Auflösung von 1,14 µm/Voxel, wobei das vermessene Probenvolumen etwa 3,2 mm^3 betrug. Aus 1665 Projektionen des Probenkörpers konnte ein dreidimensionaler Datensatz gewonnen werden. Zur Auswertung der Porosität wurde die Freeware ImageJ in der Version 1.53c genutzt.

Schliffbildanalyse

Die Porositätsmessung der zu beschichtenden Substratoberflächen fand an lichtmikroskopisch aufgenommenen, polierten Substratoberflächen statt. Da dies lediglich einen zweidimensionalen Eindruck der Poren vermittelt, lässt sich hierüber nur bedingt auf die tatsächliche Volumendichte der Substrate schließen. In dieser Arbeit spielen aber insbesondere die an der Oberfläche liegenden Poren bzw. Defekte eine Rolle für die Zwischenschichten und Hartschichten, die auf ebendiesen Oberflächen abgeschieden werden, weshalb über diese Methode eine gute Aussage über die Oberflächenporosität getroffen werden kann.

Die Aufnahmen wurden zunächst in ein 8-bit Graustufenbild umgewandelt, um anschließend eine Binarisierung des Bildes vorzunehmen, wodurch dann diskret zwischen Pore und dichtem Material unterschieden werden kann. Der Schwellwert für die Binarisierung wurde jeweils manuell eingestellt. Die manuelle Wahl des Schwellwertes bringt allerdings einen Messfehler in die Auswertung mit ein. Daher wurde das Verhältnis von Poren zu dichtem Material nicht über die Analyse der Flächenverhältnisse durchgeführt, sondern eine Punktanalyse gewählt. Dabei wird ein Punktraster auf das zu analysierende Bild gelegt, wobei darauf geachtet werden muss, dass die Dichte an Punkten im Größenbereich der zu messenden Bereiche liegt (hier der Größenbereich der Poren). Anschließend wird für jeden Punkt abgefragt, ob er auf Klasse I (dichtes Material) oder Klasse II (Pore) liegt und daraus das Verhältnis gebildet. Diese Methode ist weniger anfällig für den eingebrachten Messfehler durch die manuelle Wahl des Schwellwertes, da eine leicht größere bzw. leicht kleinere Darstellung einer Pore sich zwar auf das Ergebnis einer Flächenanalyse direkt auswirkt, bei einer Punktanalyse allerdings nur, wenn der Punkt genau in dem Randbereich zwischen Pore und dichtem Material liegt, der durch den Schwellwert verändert wird.

Da es sich gezeigt hat, dass die Porengröße sich über einen großen Bereich erstreckt, wurde zusätzlich zur reinen Oberflächenporosität auch die kumulierte Porengrößenverteilung bestimmt. Dazu wurden die Poren der Aufnahmen identifiziert, nummeriert und ihre Fläche gemessen. Anschließend wurden diese Poren in Klassen von 1 µm bis 1000 µm mit einer Schrittweite von 1 µm eingeteilt. Die Vorkommenshäufigkeit jeder Klasse wurde aufgenommen und als kum ulierte, normierte Dichteverteilung

dargestellt.
Zu dieser Schliffbildanalyse wurden Aufnahmen mit einer Auflösung von 2048 Pixel x 1536 Pixel erzeugt, die einen Bereich von 2403,76 µm x 1802,82 µm abgelichtet haben, woraus sich eine Auflösung von 1,17 µm ergibt. Für die Punktanalyse wurde ein Raster von 50 x 50 Punkten und 100 x 100 Punkten gewählt. Von jedem zu analysierenden Zustand bzw. jeder Variation wurden an drei Proben jeweils fünf Aufnahmen an zufällig gewählten Stellen erzeugt. Die zur Bildbearbeitung und Auswertung der Poren gewählte Software war die Freeware ImageJ in Version 1.53c.

4.3.2 Oberflächentopographieanalyse

Taktile Verfahren

Für die Bewertung von Oberflächen wurden unter anderem taktile Verfahren eingesetzt. Dabei rastert eine Sonde im Kontaktmodus über die zu analysierende Oberfläche und durch die gewonnenen Höheninformationen können Abbildungen dieser Oberfläche ausgegeben werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Sonde, bedingt durch ihre Geometrie, die Oberfläche nicht zwangsweise korrekt abbildet. Dies geschieht zum Beispiel, wenn die Sonde nicht bis zum Grund eines Tales reichen kann oder Hügel zu breit dargestellt werden, dadurch dass die Messsonde nicht am Hügel im Kontakt mit der Oberfläche steht, sondern an der Seitenfläche (vgl. Abbildung 24). Bei der Auswertung und Auswahl an taktilem Verfahren und zu analysierender Oberfläche muss dies mitbedacht werden.
Im Rahmen von Rauheitsanalysen wurden mit dem Profilometer SJ301 der Fa. Mitutoyo zweidimensionale Profile von verschiedenen, nicht geschliffenen AM Oberflächen, sowohl beschichtet als auch unbeschichtet aufgenommen. Das Gerät arbeitet nach JIS B 0601-2001 [143] und ermittelt aus den aufgenommenen Profilen die Rauheitskennwerte R_a, R_z und R_q.
Für die Morphologieanalyse der abgeschiedenen Dünnschichten sowohl direkt auf polierten PBF-LB/M-20MnCr5-Substraten als auch mit Einsatz einer Zwischenschicht kam die Messspitze des später in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen TriboIndent-900 zum Einsatz. Neben dem Einsatz zur Nanoindentation kann das Gerät als Rastersondenmikroskop (engl. Scanning Probe Microscopy; SPM) verwendet werden, wobei die Nanonindentationsspitze als Messsonde dient. Das Verfahren gleicht der Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy; AFM), die Wechselwirkung zwischen der Sonde (also der Indenterspitze) und der Oberfläche ist allerdings rein taktil und hat dementsprechend keine Auflösung in atomarer Größenordnung. Dies liegt daran, dass die Messspitze und deren Lagerung, anders als beim AFM, steif ausgelegt ist, um plastische Eindrücke auf der Probe hinterlassen zu können, wenn das Gerät für die Nanoindentation angewandt wird. Die Sonde kann also nicht, anders als ein AFM, im Nicht-Kontakt Modus über van-der-Waals Kräfte zwischen Oberfläche und Sonde ausgelenkt werden. Im SPM Modus kann das Gerät eine Z-Auflösung von bis zu 0,04 nm erzielen. Für die

Morpholgieanalyse der aC-Schichten wurde eine Scankraft von 1 µN und ein Scanbereich von 5 µm^2 bis 10 µm^2 gewählt.

4.3.3 Mechanische Untersuchungen

Nanoindentation

Zur Bestimmung verschiedener Dünnschicht-, Zwischenschicht- und Substrateigenschaften wie Härte oder Elastizitätsmodul bzw. reduzierter Elastizitätsmodul wurde die Nanoindentation angewandt, deren Grundlagen in Abschnitt 2.4.3 abgehandelt wurden.

Verwendet wurde dazu ein TriboIndent-900 der Fa. Hysitron. Die Prüfkammer besteht dabei aus einer aktiv schwingungsgedämpften Basis aus Granit, auf der sich sowohl die XY-Stage als auch die Z-Stage mit dem Indenter und einem Objektiv für die lichtmikroskopische Grobausrichtung befindet. Unterhalb der Prüfkammer ist das Controller-Rack installiert. Wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, ist die Nanoindentation zu den instrumentierten Eindringprüfungen zu zählen. Im verwendeten Gerät findet die Messung der Eindringtiefe über einen 3-Platten-Kondensator statt, wobei die äußeren zwei Platten fixiert sind während der Indenter an der mittleren Platte befestigt ist. Durch zwei zu 180° phasenversetzte Wechselspannungen an den äußeren Platten entsteht ein elektrisches Feld, dessen Potential in der Mitte Null beträgt und sein Maximum jeweils an den Platten hat. Durch das gemessene Potential an der mittleren Platte kann so die Verschiebung dieser bestimmt werden. Die zur Indentation notwendige Kraft auf den Indenter wird durch eine hohe Gleichstrom-BIAS-Spannung (Offset) auf einer der äußeren Platten realisiert, wodurch die mittlere Platte mit dem Indenter entweder abgestoßen oder angezogen wird.
Die Kraftauflösung beträgt bis zu 1 nN und die Wegauflösung in z-Richtung bis zu 0,04 nm bei einem thermischen Drift von <0,05 nm/sec bei optimalen Bedingungen. Die maximale applizierbare Kraft beträgt etwa 12 000 µN. Die Feinpositionierung der Indenterspitze findet durch eine 3-Achsen Piezoröhre statt, wodurch auch eine Bildgebung nach Rastersondenverfahren ermöglicht wird (vgl. Abschnitt 4.3.2). Der gesamte Aufbau des Gerätes kann in Abbildung 25 nachvollzogen werden.

Die Genauigkeit der Indentationsmessungen ist stark abhängig von der Kalibrierung der tatsächlichen projizierten Fläche in Abhängigkeit der Eindringtiefe (A(h)). Die Kalibrierung dieser projizierten Fläche A(h) fand so statt, dass Messungen mindestens einen 40 nm tiefen Eindruck in der Probe hinterlassen müssen, um im kalibrierten Bereich zu liegen. Als Eindringkörper kam für alle Versuche ein Berkovich-Indenter zum Einsatz. Vor jeder Messreihe fand eine Kalibrierung an einem Quarz-

Einkristall statt, um eine unbemerkte Abnutzung der Spitze zu verhindern. Zur Analyse der Versuche wurde die Kraft mit aktiver Lastregelung über eine Dauer von 5 s linear aufgebracht, für 2 s gehalten und für 5 s wieder abgebaut.
Für die Messungen, die am Substrat durchgeführt wurden, wurde der E-Modul unter Anwendung der in Abschnitt 2.4.3 beschriebenen Korrekturformel mit $\nu = 0,3$ aus dem reduzierten E-Modul bestimmt. Da ν insbesondere für die aC-Schichten nicht genau bekannt ist, und in der Literatur zur Messung von Dünnschichten meist nur der reduzierte Elastizitätsmodul angegeben wird, wurde für die Messungen an den Schichten auch nur der reduzierte Elastizitätsmodul angegeben. Zudem wurde die elastische Erholung η der Schichten ermittelt.

$$\eta = \frac{d_{max} - d_{res}}{d_{max}} \tag{4.1}$$

d_{max} kennzeichnet hierbei die Eindringtiefe bei maximaler Last und d_{res} die verbleibende Eindringtiefe nach Entfernen der Last. Weiterhin wurde aus der Härte und dem (reduzierten) E-Modul das H/E_r-Verhältnis gebildet, um Aussagen über das erwartbare Verschleißverhalten treffen zu können.

Vickershärte

Die Vickershärte wurde für die Analyse des Härteverlaufes von der Oberfläche zum Kern der einsatzgehärteten Substrate und teilweise zur Härtemessung der Ni-Schichten eingesetzt. Bei Härtemessungen nach DIN EN ISO 6507-1 [144] wird eine vierkantige Vickerspyramide mit einer voreingestellten Prüfkraft und -dauer in die polierte Probenoberfläche eingedrückt, um anschließend den bleibenden Eindruck des Prüfkörpers in der Probe zu vermessen und in die Vickershärte umzurechnen. Die Prüfungen fanden im Mikrolastbereich von HV0,05 bis HV1 an einem HMV-2000 der Fa. Shimadzu statt. Vor den Messungen wurde der Zustand des Prüfkörpers durch Kalibrierungsmessungen an einem Messstandard geprüft. Für die Härteverläufe wurden pro Tiefenposition jeweils drei Messungen vorgenommen.

Nanoritzversuche

Ein Nanoritztester der Fa. CSEM kam für die Bestimmung von Schichthaftungen, Verschleißuntersuchungen und des Reibkoeffizienten zum Einsatz. Das Gerät wurde auf einem schwingungsdämpfenden Wägetisch mit Granitplatte installiert und alle Versuche fanden bei Raumtemperatur statt. In Nanoritzversuchen wird eine auf einem Hebel (Cantilever) gelagerte Diamantspitze an die Probenoberfläche geführt und in Kontakt mit dieser gebracht. Durch ein Verfahren der Probe und einer Normalkraft, welche über die Diamantspitze auf die Probe aufgebracht wird, entsteht eine Ritzspur auf der Probenoberfläche. Der Kraftverlauf kann dabei konstant, progressiv oder periodisch verlaufen. Ähnlich wie in der Nanoindentation, wird die Eindringtiefe der Diamantspitze über die Auslenkung

des Cantilever aufgezeichnet. Weiterhin kann die Querkraft über einen Sensor auf dem Probenhalter aufgezeichnet werden. Im Bereich der Dünnschichtanalyse können bei Ritzversuchen mit konstanter Last so Reibungskoeffizienten aufgezeichnet werden.
Ritzversuche stellen darüber hinaus bei progressiver Last eine gute Methode mit hoher Reproduzierbarkeit dar, um Schichthaftungen von harten Schichten auf dem Substrat zu beurteilen und quantitativ mit anderen Schichten zu vergleichen. Dabei können sowohl Änderungen im Verlauf des Reibkoeffizienten als auch in der vertikalen Auslenkung des Cantilevers genutzt werden, um ein Schichtversagen einer konkreten Last zuzuordnen.

Der eingesetzte HL-318-Cantilever verfügt über eine Steifigkeit von 87 600 mN/µm, einen Lastbereich von 0,88 mN bis 1600 mN und einen Dz-Koeffizienten bei 100 µm von 11,180 µm/V. Der am Cantilever installierte Ritzkörper ist eine sphero-konische Diamantspitze mit einem Radius von 10 µm und einem Winkel von 60° der Fa. Anton Paar.

Ritzversuche bei konstanter Last zur Bestimmung des Reibkoeffizienten wurden bei 100 mN und 200 mN durchgeführt. Zur Bestimmung der Schichthaftung wurden Ritzspuren mit einer Normalkraft von 10 mN bis 500 mN über eine Länge von 400 µm und einer Ritzgeschwindigkeit von 179,8 µm/min erzeugt, woraus sich eine Lastrate von 220,5 mN/min ergibt. Das Schichtversagen wurde anhand der charakteristischen Änderung des Reibkoeffizienten ermittelt. An jeder Probe wurden die Messungen zur Schichthaftung dreimal durchgeführt. Zusätzlich wurden die Ritzspuren sowohl lichtmikroskopisch (Abschnitt 4.3.6) als auch mittels CLSM (Abschnitt 4.3.5) ausgewertet.

4.3.4 Ramanspektroskopie

Zur Strukturanalyse der abgeschiedenen aC-Schichten wurde die Ramanspektroskopie angewandt, um über die Intensität und Position von einzelnen Raman-Peaks Informationen über den Anteil an sp^2- und sp^3-Bindungen zu erhalten. Über diese Informationen können dann wiederum Schichteigenschaften abgeschätzt werden. [113]
Wird Materie mit monochromatischem Licht angeregt, kommt es zu Wechselwirkungen der Photonen mit den Molekülen bzw. Atomen der Materie. Während etwa 99,99 % des Lichtes durch einen Festkörper reflektiert, absorbiert oder transmittiert (insbesondere für sehr dünne Proben) werden, kommt es für einige Photonen zur elastischen und inelastischen Streuung. Bei der elastischen Streuung kommt es für die Photonen lediglich zu einer Änderung der Bewegungsrichtung ohne einen Übertrag von Energie, was als Rayleigh-Streuung bezeichnet wird [145]. Da es zu keiner Energieübertragung kommt, hat die emittierte Strahlung die gleiche Wellenlänge wie die des Anregungslasers. Bei etwa 10^{-6} % der

Photonen kommt es zu einer inelastischen Streuung und somit zu einer molekülspezifischen Energieübertragung aufgrund der Polarisierbarkeit der Moleküle [146]. Die emittierte Strahlung dieser inelastischen Streuprozesse kann entweder eine kürzere oder längere Wellenlänge als die Anregungstrahlung haben. Im ersten Fall befindet sich das streuende Molekül auf einem niedrigeren Energieniveau als vor dem Streuprozess und die Energie des gestreuten Photons ist damit höher als die des einfallenden Photons. Dies wird als Anti-Stokes-Raman-Streuung bezeichnet, geschieht in der Regel nur für thermisch angeregte Moleküle und daher bei Raumtemperatur nur selten. Im anderen Fall befindet sich das streuende Molekül nach dem Prozess auf einem höheren Energieniveau und das gestreute Photon hat weniger Energie als das eingefallene Photon, was als Stokes-Raman-Streuung bezeichnet wird. Die Verschiebung der Photonenwellenlänge ist für beide Fälle symmetrisch, daher reicht es aus, die deutlich häufiger vorkommende Stokes-Raman-Streuung zu betrachten. Die Frequenzverschiebung zwischen dem einfallenden Photon und dem gestreuten Photon ist charakteristisch für das streuende Molekül. Über ein Spektrum der auftretenden Frequenzunterschiede (in Relation zur gewählten Laserfrequenz), was auch als Raman-Shift bezeichnet wird, können somit Informationen über die Molekülgruppen der untersuchten Materie entnommen werden. [146, 147]
Zur Auswertung der Ramanspektren von Kohlenstoffschichten haben Ferrari et al. ausführliche Untersuchungen durchgeführt und veröffentlicht [114, 148, 149]. So ist zum einen das ternäre sp^3-sp^2-H-Diagramm (Abb. 11) zur Einordnung der verschiedenen Schichten, als auch das 3-Phasen-Modell (Abb. 26) zur Abschätzung des sp^3-Gehaltes auf ihre Arbeiten zurückzuführen.

Die Messungen wurden am Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale (ICAN) der Universität Duisburg-Essen mit dem konfokalen Ramanmikroskop InVia der Fa. Renishaw durchgeführt. Ausgewählte Proben mit aC-Schichten wurden dort an jeweils fünf Positionen mit einem Laser von 532 nm Wellenlänge und einem Laser von 633 nm Wellenlänge analysiert. Um die für aC-Schichten zu erwartenden Peaks zu treffen, wurde das Spektrum von $600\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $2300\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei vierfacher Akkumulation und 20 Sekunden Belichtungszeit aufgenommen. Die Laserleistung wurde jeweils so gewählt, dass die in die Schicht eingebrachte Energie nicht zu einer Veränderung der Schichtstruktur führt.
Aus den erhaltenen Spektren wurde jeweils ein gemitteltes Spektrum gebildet, sowie die Baseline ermittelt und abgezogen. An die gemittelten und bereinigten Datensätze wurden anschließend für die Auswertung der Graphitic- und Disordered-Peaks (G- und D-Peaks) Gaußkurven gefittet [148]. Es wurden Fittings aus zwei und drei Gaußkurven (2- bzw. 3-Peak-Fitting) gebildet [150]. Für das 2-Peak-Fitting wurden die Positionen $1580\,\mathrm{cm}^{-1}$ (G-Peak), $1350\,\mathrm{cm}^{-1}$ (D-Peak) als initiale Stützstellen gewählt, während für das 3-Peak-Fitting die Positionen $1580\,\mathrm{cm}^{-1}$ (G-Peak), $1350\,\mathrm{cm}^{-1}$ (D_1-Peak), $1100\,\mathrm{cm}^{-1}$ (D_2-Peak) gewählt wurden. Das I(D)/I(G)-Verhältnis wurde aus den Intensitäten des D- und G- bzw D_1- und G-Peak gebildet.

Bei Variation der Wellenlänge kann immer eine Verschiebung der Peaks in den gemessenen Spektren beobachtet werden [114]. Die Betrachtung der Dispersion $D = (Pos(1_{\lambda 1}) - Pos(1_{\lambda 2}))/\lambda_2 - \lambda_1$ erlaubt weitere Rückschlüsse auf die Strukturbeschaffenheit der untersuchten Schichten. Für die hier untersuchten aC-Schichten wurde die Dispersion des mittels 3-Peak-Fitting bestimmten G-Peaks ausgewertet.

4.3.5 Laserscanningmikroskopie

Für die dreidimensionale topografische Auswertung von Nanoritzversuchen in PBF-LB/M- und Konv-20MnCr5 sowie Ni-Schichten kam das konfokale Laserscanningmikroskop (CLSM) VK-X250 der Fa. Keyence zum Einsatz. Diese Mikroskope nutzen einen Laser, um die zu detektierende Fläche Punkt für Punkt zu rastern. Detektiert wird die Intensität des reflektierten Lichtes oder der angeregten Fluoreszenzstrahlung. Vor dem Detektor befindet sich eine Lochblende, die konfokal zum bestrahlten, fokussierten Punkt der untersuchten Fläche steht. Es kommt also nur das Licht aus dem sich im Brennpunkt befindlichen Bereich an den Detektor. Durch Einsatz eines z-Motors von Objektiv oder Probentisch, kann so eine Vielzahl an z-Schnittbildern aufgenommen werden, aus der ein dreidimensionales Bild mit quantitativen Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit errechnet wird. Durch den verwendeten violetten Halbleiter-Laser mit einer Wellenlänge von 404 nm beträgt die Höhenauflösung 0,5 nm, weitere optische Informationen der analysierten Flächen werden über eine zusätzliche Weißlichtquelle gewonnen. Aus den dreidimensionalen Datensätzen wurden unter Einsatz der Software Keyence Multifileanalyzer Quer- und Längsschnitte von Ritz- bzw. Verschleißspuren und verschiedene Oberflächenrauheitswerte gewonnen.

4.3.6 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie wurde zur Auswertung von Oberflächenporositäten, Querschliffen sowie Verschleiß- und Ritzspuren genutzt. Während für die Porositätsuntersuchungen und Querschliffe die Aufnahmen maßgeblich im Auflicht-Hellfeld (engl. Brightfield; BF) erstellt wurden, konnten unter Einsatz von Interferenz- und Polarisationsfiltern Aufnahmen im Differentialinterferenzkontrast (DI-Kontrast) aufgenommen werden. Durch das polarisierte Licht können unterschiedliche optische Weglängen am betrachteten Objekt in Helligkeitsunterschieden dargestellt werden. Dadurch entsteht ein Topografiekontrast, der dem einer Hellfeld- oder Dunkelfeldaufnahme überlegen ist. Eine quantitative Auswertung der Topografie ist hiermit jedoch nicht möglich. Zum Einsatz kam das DM2700M der Fa. Leica Microsystems GmbH, mit einem Objektivrevolver von 50- bis 1000-facher Vergrößerung.

4.3.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein bildgebendes Verfahren für Oberflächen mit Topografie- oder auch Materialkontrast, welches sich neben einer hohen maximalen Vergrößerung insbesondere durch eine herausragende Schärfentiefe auszeichnet und daher in werkstoffkundlichen Bereichen ein großes Anwendungsspektrum findet.

Hierbei rastert ein Strahl stark gebündelter, fokussierter Elektronen über die auszuwertende Fläche. Die Erzeugung dieses Primärelektronenstrahles kann u.a. durch eine Kathode aus stark erhitztem Wolframdraht geschehen, andere Quellen sind LaB_6- oder Feldemissionkathoden. Die freigewordenen Elektronen werden durch einen Wehneltzylinder gebündelt, durch die Anode beschleunigt und durch eine Anordnung von elektrooptischen Spulen und Blenden geleitet, wodurch ein Elektronenstrahl von möglichst diskreter Beschaffenheit hinsichtlich Energie, Richtung und Strahlbreite auf die Probenoberfläche einwirkt. [151]
Innerhalb eines Anregungsvolumens kommt es zu Wechselwirkungsprozessen zwischen den beschleunigten Elektronen und den Atomen in diesem Volumen, wodurch es u.a. zu inelastischen und elastischen Elektronenstreuprozessen kommt. Dies führt dazu, dass einige Elektronen das Probenvolumen verlassen, wobei diese maßgeblich in Rückstreuelektronen (BSE, engl. Back Scattered Electrons) und Sekundärelektronen (SE) unterteilt werden. Erstere entstehen durch elastische Streuprozesse an den Atomkernen mit sehr geringem Energieverlust und treten häufig senkrecht zur Probenoberfläche aus dieser heraus, während letztere durch inelastische Streuprozesse entstehen, nur wenige Nanometer unterhalb der Oberfläche entstammen und in willkürlicher Richtung aus der Oberfläche heraustreten. Als SE werden alle rückgestreuten Elektronen definiert, die eine Energie $<50\,\mathrm{eV}$ haben. Diese SE werden mittels eines seitlich angebrachten durchlässigen Gitters, an dem eine geringe Beschleunigungsspannung anliegt, abgelenkt und detektiert. Über die Menge der detektierten SE an den unterschiedlichen Positionen des Rasters können so hochaufgelöste topografische Oberflächeninformationen gewonnen und in Bildinformationen umgewandelt werden. Ein Kontrast, basierend auf chemischen Eigenschaften, kann über SE nur bedingt erzeugt werden, hierfür eignet sich die Analyse der BSE deutlich besser, da das Verhältnis von eingestrahlten und rückgestreuten Elektronen von der Ordnungszahl der bestrahlten Atome abhängig ist. Alle gerade beschriebenen Prozesse finden unter Vakuum statt, um möglichst wenig unerwünschte Stoßprozesse der Elektronen mit Molekülen im Strahlenweg zu haben und ein sofortiges Zersetzen der Wolframkathode zu verhindern.[151]

In dieser Arbeit kam ein Vega 3 SBH der Fa. Tescan mit Wolframkathode, SE-, BSE- und EDX (s. Kap. 4.3.8)-Detektor zum Einsatz, um Oberflächentopografie und Verschleißspuren zu untersuchen. Für die Bildgebung im SE-Kontrast wurden Beschleunigungsspannungen zwischen 5 kV bis 10 kV bei

einem Arbeitsabstand von 15 mm genutzt.

4.3.8 Chemische Analyse

Energie dispersive Röntgenspektrometrie

In Abschnitt 4.3.7 wurde beschrieben, wie mittels eines auf die Materialoberfläche eingestrahlten Primärelektronenstrahls topografische und chemische Kontrastaufnahmen erzeugt werden können, indem die SE und BSE detektiert werden, die wieder aus der Materialoberfläche austreten.
Tritt ein Primärelektron (PE) in das Materialvolumen ein, kann es außerdem dazu kommen, dass die Energie oder ein Teil der Energie dazu aufgebracht wird, um Elektronen in der Atomhülle eines Atomes im Materialvolumen auf ein höheres, diskretes Energieniveau zu heben. Fällt dieses Elektron wieder auf das ursprüngliche Energieniveau, können dabei Auger-Elektronen oder Röntgenstrahlung emittiert werden. Die Wellenlänge dieser Röntgenstrahlung ist charakteristisch für die Elemente und lässt damit eindeutige Rückschlüsse auf das untersuchte Element zu und über das aufgenommene Röntgenspektrum kann der untersuchte Bereich chemisch quantifiziert werden. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) eignet sich dabei nicht für Elemente mit einer geringen Ordnungszahl wie z.B. Kohlenstoff. [152]

EDX-Untersuchungen fanden u.a. Anwendung für die Identifikation von Schichten und zur Untersuchung von Verschleißspuren und Verschleißprodukten statt. Sie wurden an einem Vega 3 SBH der Fa. Tescan durchgeführt, an dem ein Röntgendetektor XFlash 5030 installiert ist. Die Auswertung der Spektren fand mit der Software Esprit nach ZAF-Korrektur statt. Geometriebedingt wurde der Arbeitsabstand stets auf 15 mm gesetzt, während für die Beschleunigungsspannung 15 kV gewählt wurde, um die relevanten Elemente (C, O, Fe, Cr, Ni, W) messen zu können. Die gemessenen Elementanteile wurden dabei stets in Ma.-% angegeben und auf 100 Ma.−% normiert. Daher, und weil Elemente mit niedriger Ordnungszahl wie C und O mittels EDX-Analyse nur bedingt quantifizierbar sind, sind die Ergebnisse rein qualitativ zu verstehen.
Durch eine MonteCarlo-Simulation (Software: WinCasino v2.48) mit einer angenommenen aC-Schichtstärke von 1,6 µm und einer Dichte von 3 g/cm^3 wurde sichergestellt, dass die Anregungsbirne für eine Beschleunigungsspannung von 15 kV zu einem überwiegenden Teil innerhalb der aC-Schicht liegt.

Optische Emissionsspektrometrie

Um quantitative Aussagen über den Kohlenstoffgehalt der Fe-Basis Substrate im Randbereich zu erhalten, wurde die optische Emissionsspektrometrie (OES) angewandt.
Das Messprinzip beruht darauf, die Atome eines kleinen Volumenraumes der zu untersuchenden Probe energetisch so stark anzuregen, dass diese optische Strahlung emittieren, deren Wellenlänge für ein Element charakteristisch ist. Zur Anregung wird eine Funkenentladung genutzt, die zwischen Probe und einer Wolframelektrode gezündet wird, wodurch ein Volumen der Probe abgetragen und zerstäubt wird. Die entstehende Strahlung wird anschließend in ihre Spektralanteile zerlegt und detektiert. Bei dieser Art der Anregung ist das Verhältnis von tatsächlichem Elementgehalt und Messsignal nicht linear und meist höheren Grades. Daher kann der Elementgehalt nur in einem recht geringen Bereich um einen zuvor gemessenen Standard mit bekannter Zusammensetzung bestimmt werden. Im Verhältnis zur EDX können aber insbesondere Gehalte für Elemente mit geringer Ordnungszahl mit einer hohen Genauigkeit bestimmt werden. [153]

Für diese Arbeit wurde eine OES des Typs 3460B der Fa. ARL genutzt. Vor den Messreihen wurden fünf Kalibrierungsmessungen an einem bekannten, kohlenstoffhaltigen Fe-Basis Messstandard gemacht, wobei jede Messreihe aus fünf Einzelmessungen bestand.

Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. X-ray diffraction analysis) wird in der Materialforschung zur Strukturuntersuchung von kristallinen Phasen eingesetzt.
Das grundlegende Messprinzip beruht auf der Beugung von Wellen an Hindernissen. Da der Abstand zweier benachbarter Atome etwa in der Größenordnung 1 Angström liegt, kann Röntgenstrahlung an den Netzebenen von Ein- oder Mehrkristallen gebeugt werden. Durch die Reflexion der Röntgenstrahlung an unterschiedlichen Netzebenen kommt es zu einem Gangunterschied der gebeugten Strahlen. Je nach Einfallswinkel der Strahlung und Netzebenenabstand kommt es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz. [153]
Die Bedingung für eine konstruktive Interferenz wurde von Bragg [154] in Gleichung 4.2 beschrieben und wird grafisch in Abbildung 27 verdeutlicht.

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\Theta) \tag{4.2}$$

Demnach kann bei Einsatz einer monochromatischen Röntgenquelle mit der Wellenlänge λ und der Intensitätsmessung der entstehenden Strahlung unter Veränderung des Einfallwinkels Θ der Netzebenenabstand d ermittelt werden, und somit Rückschlüsse auf die vorliegenden kristallinen

Strukturen getroffen werden.

In dieser Arbeit wurde ein D2-Phaser der Fa. Bruker mit einer Kupferanode als Röntgenquelle genutzt. Ein Nickelfilter blockiert hier die CuK_{β}-Strahlung, so dass nur die $CuK_{\alpha 1}$ und $CuK_{\alpha 2}$ als Quellstrahlung dient. Der Siliziumstreifendetektor ist in der Bragg-Brentano Anordnung mit Θ-Θ Geometrie verbaut, die Position der Probe wird dabei während der Messung nicht verändert, während sowohl Detektor als auch Quelle sich gleichmäßig um die Probe drehen.

5 Ergebnisse

Die folgenden Abschnitte präsentieren die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen an den unterschiedlichen Substraten und Schichten sowie deren Abscheidung. Zunächst wird in Abschnitt 5.1 auf die Werkstoffeigenschaften der Substrate eingegangen, wobei die Dichte, die Rauheit, die Härte, der Verschleiß und die Mikrostruktur betrachtet werden. Der Abschnitt 5.2 stellt die Ergebnisse der Abscheidung von galvanisch und außenstromlos abgeschiedenen Ni-Zwischenschichten sowie deren mechanischen und physikalischen Eigenschaften dar. Der Abschnitt 5.3 präsentiert die Erkenntnisse aus der Modellierung des vereinfachten tribologischen Systems. Im Abschnitt 5.4 wird die Deposition und Analyse der amorphen Kohlenstoffschicht als Verschleißschutzschicht behandelt, während Abschnitt 5.5 die tribologische Prüfung der Substrate und erzeugten Schichtsysteme behandelt.

5.1 Substrateigenschaften

5.1.1 Dichte und Porengrößenverteilung

Abbildung 28 stellt vergleichend die polierte Oberfläche des PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess) und die Oberfläche des PBF-LB/M-20MnCr5 dar. Erkennbar ist die erhöhte Porosität des Einsatzstahls, die zu einer relativen Dichte von $(98{,}50 \pm 1{,}89)\,\%$ führt, während für den PBF-LB/M-1.4404 eine relative Dichte von $(99{,}88 \pm 0{,}05)\,\%$ bestimmt wurde (Abb. 29). Die Poren im Werkstoff 20MnCr5 lassen sich qualitativ in drei Klassen unterteilen. Ein Teil der Poren ist irregulär geformt und hat im Schliffbild spitz erscheinende Ecken. Des Weiteren sind in diesen Poren Ansammlungen von nicht aufgeschmolzenen Pulverpartikeln auszumachen. Die zweite Klasse der Poren ist beinahe rund mit einer Fläche von etwa $60\,\mu m^2$ bis $70\,\mu m^2$. Schlussendlich lassen sich komplett runde Poren mit einer maximalen Fläche von etwa $10\,\mu m^2$ identifizieren.

Mit Anwendung des archimedischen Prinzips wurde für den 20MnCr5 Einsatzstahl eine Dichte von $(99{,}15 \pm 0{,}31)\,\%$ an $600\,mm^3$ großen Volumenkörpern bestimmt. Eine weitere Volumenanalyse fand mit der Auswertung der Micro-CT Daten statt. An einem auswertbaren Volumen von insgesamt $3\,mm^3$ konnte eine Dichte von $(99{,}05 \pm 0{,}50)\,\%$ ermittelt werden, indem das vermessene Volumen in 1630 Ebenen geschnitten und für jede Ebene eine Flächenanalyse durchgeführt wurde. Auch hier ist ins-

besondere das Vorkommen von mit Pulverpartikeln gefüllten Taschen im Volumeninneren sehr gut erkennbar (Abb. 30).

Aus Abbildung 31 wird ersichtlich, dass die Porengrößenverteilung des Einsatzstahles eindeutig hin zu größeren Poren tendiert. Beispielhaft liegen für den PBF-LB/M-1.4404 97,4 % aller Poren unter einer Größe von 100 µm^2, wohingegen bei dem unbeschichteten Einsatzstahl nur 86,2 % der Poren kleiner als 100 µm^2 sind. Oberhalb einer Porengröße von 200 µm^2 liegen für den Referenzstahl nur noch unter 1 % der Poren, während 6,1 % der Poren des Einsatzstahls größer als 200 µm^2 sind.

5.1.2 Oberflächenrauheit

Die Rauheit des PBF-LB/M-20MnCr5 wird in Abbildung 32 und Tabelle 5 mit der Rauheit des PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess) verglichen (AF-Zustand). Eine beispielhafte Darstellung der vermessenen Oberflächen ist in den Abbildungen 33 und 34 gegeben. Die Rauheit wurde taktil mit dem in Abbschnitt 4.3.2 beschriebenen Profilometer gemessen, und die Bezeichnungen der Orientierung können Abbildung 16 entnommen werden. Für den Referenzstahl ergeben sich, je nach Fläche und Messorientierung, R_a-Werte von $(3{,}54 \pm 0{,}67)$ µm bis $(4{,}28 \pm 0{,}47)$ µm, wohingegen der 20MnCr5-Einsatzstahl R_a-Werte zwischen $(14{,}20 \pm 1{,}43)$ µm und $(25{,}65 \pm 7{,}23)$ µm aufweist. Die durchschnittliche Rauheit des 20MnCr5 ist damit bis zu 6-mal so hoch wie die des PBF-LB/M-1.4404. Auch ist an der Standardabweichung zu erkennen, dass die Rauheit nicht nur im Betrag deutlich höher ist, sondern auch vom Mittel stärker abweicht.
Eine ähnliche Tendenz ist bei der Betrachtung der maximalen Rauheit R_z zu sehen. Während R_z für den PBF-LB/M-1.4404 Werte zwischen $(19{,}10 \pm 3{,}98)$ µm und $(22{,}28 \pm 2{,}66)$ µm aufweist, ergeben sich für den 20MnCr5 Einsatzstahl Werte zwischen $(67{,}50 \pm 7{,}35)$ µm und $(105{,}49 \pm 34{,}14)$ µm. Im gestrahlten Zustand weist der gedruckte 20MnCr5 Stahl also eine signifikant rauere Oberflächenbeschaffenheit an jeder Oberfläche und in jede Messrichtung auf. Für die XY orientierte Fläche der PBF-LB/M-1.4404 Proben konnten keine Werte gewonnen werden, da nur in 90° Richtung gedruckte Dauerschwingproben dieses Materials zur Verfügung standen und diese keine ebene Fläche in dieser Orientierung aufwiesen.

5.1.3 Einsatzhärte und Gefüge

In Abbildung 35 ist der mit HV1 gemessene Härteverlauf beider Einsatzstahl-Substrate von der Oberfläche ins Bauteilinnere dargestellt. Die Kernhärte beider Stähle ist, mit (402 ± 6) HV1 für das konventionell verarbeitete Material und mit (405 ± 3) HV1 für das PBF-LB/M Material, vergleichbar. An der Oberfläche ist der PBF-LB/M Stahl mit $(752{,}3 \pm 2{,}0)$ HV1 allerdings signifikant weicher als der konventionell verarbeitete Stahl, der eine Härte von (829 ± 4) HV1 an der Oberfläche aufweist.

Die CHD_{550} beträgt für den Konv- und PBF-LB/M-20MnCr5 etwa 0,5 mm, wobei für beide Stähle ab etwa 1,0 mm die Kernhärte erreicht wird.
Mittels OES wurde für beide Substrate eine chemische Zusammensetzung ermittelt, die in Tabelle 1 gegeben ist. Der C-Gehalt an der ND-einsatzgehärteten Oberfläche beträgt für den PBF-LB/M-20MnCr5 0,55 Ma.−%, während er für den Konv-20MnCr5 bei 0,54 Ma.−% liegt und somit lediglich 0,01 Ma.−% niedriger ist. Vor der ND-Einsatzhärtung wurde für die Substrate eine Differenz von 0,02 Ma.−% im C-Gehalt gemessen, wobei hier der PBF-LB/M-20MnCr5 mit 0,122 Ma.−% den niedrigeren C-Gehalt aufweist als der Konv-20MnCr5 mit 0,145 Ma.−%. In Abbildung 36 sind mit Nitalsäure präparierte Schliffbilder des Kern- sowie des Randgefüges für den Konv-20MnCr5 im ND-einsatzgehärteten Zustand dargestellt, während in Abbildung 37 das entsprechende Gefüge für den PBF-LB/M-20MnCr5 gezeigt wird. Auch hier ist eine Vergleichbarkeit des Gefügeverlaufes zum Werkstoffkern erkennbar. Eine XRD-Messung beider Stähle (Konv- und PBF-LB/M-20MnCr5), jeweils im warmgewalzten bzw. AF-Zustand als auch ND-einsatzgehärtet ist in Abbildung 38 gegeben, wobei für alle vier Proben ausgeprägte α-Fe Reflexe zu erkennen sind und nur im WG Zustand des Konv-20MnCr5 die Reflexe für γ-Fe sichtbar sind.

Für den PBF-LB/M-20MnCr5 wurde zusätzlich ein Härteverlauf beginnend an einer Defektstelle gemessen, da davon ausgegangen werden muss, dass auch die offenliegenden Poren während des ND-Einsatzhärtens mit Acetylen gefüllt waren und somit eine Aufkohlung auch dort stattgefunden haben kann. Die Messung wurde an einer polierten Oberfläche mittels der Nanoindentation durchgeführt. Für die Präparation wurde ein niedrig viskoses Einbettmittel mit hoher Volumenhaltigkeit eingesetzt, um die Pore zu füllen und den Bereich so zu stabilisieren. Es fanden sechs Messungen mit einer Distanz von 5 µm bis 38,5 µm zur Pore und eine Messung weit entfernt von porösen Strukturen statt. In Abbildung 39 ist die gewählte Pore und eine mittels SPM aufgenommene Nahaufnahme im Kantenbereich dargestellt.
Mittels Nanoindentation ergibt sich für die Härte im von Poren unbeeinflussten Bereich eine Härte von $(7{,}99 \pm 0{,}35)$ GPa und ein reduzierter E-Modul von $(187{,}19 \pm 1{,}74)$ GPa. Die Härte in 5 µm bis 38,5 µm Entfernung von der Pore ist mit 9,7 GPa bis 11,6 GPa deutlich höher. Im gemessenen Bereich scheint die Härte mit steigendem Abstand zur Pore zu steigen, befindet sich aber stets über dem Wert, der in großer Entfernung der Pore gemessen wurde. Der Messfehler ist, mit bis zu 2,60 GPa, groß. Die Messergebnisse des reduzierten E-Moduls im Porenbereich weisen eine eindeutige Tendenz auf, wobei der reduzierte E-Modul $(130{,}74 \pm 4{,}45)$ GPa in 5 µm Entfernung beträgt und auf $(167{,}86 \pm 3{,}27)$ GPa in 38,5 µm Entfernung ansteigt. Der prozentuale Messfehler des E-Moduls ist deutlich geringer als der Messfehler der Härte (Abb. 40).

5.1.4 Tribologische Eigenschaften

In Kugel-Scheibe Tribometerprüfungen am UMT-3 Prüfstand (Parameter s. Tab. 3) ist es über adhäsiven Verschleiß zur Bildung einer Triboschicht gekommen. EDX-Messungen an ausgewählten Bereichen (Abb. 41 und Tab. 13) zeigen, dass es sich um eine oxid- und wolframhaltige Schicht handelt. Diese Triboschicht findet sich sowohl auf dem Konv-20MnCr5 (Abb. 41 (a, c)) als auch auf dem PBF-LB/M-20MnCr5 (Abb. 41 (b, d)). Auffällig ist, dass es insbesondere an den Kanten der Poren, die nur in dem PBF-LB/M Substrat auftauchen, zu einer verstärkten Bildung der Triboschicht gekommen ist (Abb. 41). Insbesondere dort können auch Risse in der Triboschicht beobachtet werden (Abb. 41 (d)).

Bei Scheibe-Scheibe Tribometerprüfungen am TRM-1000 (Parameter s. Tab. 3) ist erkennbar, dass es an den Kanten der Poren zusätzlich zur verstärkten Bildung einer Triboschicht auch zu Materialermüdung in Form von Rissen und Materialabbruch gekommen ist (Abb. 42).

Tribologische Prüfungen in Form von Nanoritzversuchen ermöglichten es, das Verhalten der Materialien gegen abrasiven Verschleiß isoliert von dem Einfluss der Porosität betrachten zu können.
Abbildung 43 zeigt den mittels CLSM aufgenommenen Querschnitt eines Ritzes mit $F_N = 200\,mN$, jeweils im Konv- und PBF-LB/M-20MnCr5-Substrat, bei einer Ritzlänge von $s = 200\,µm$. Durch die Auswertung der Ritze zeigt sich, dass es in der Ritzspur des PBF-LB/M Materials zu 9,5 Vol.−% mehr Materialverschleiß gekommen ist. Der f_{ab}-Wert (Gl. 2.1, S. 13) ist mit 0,32 für beide Materialien gleich. Für das Verschleißvolumen nach Zum Gahr [78] (Gl. 2.2, S. 13) ergibt sich dementsprechend eine Differenz von 9,5 Vol.−% (Tab. 8). Zwischen der Diamantspitze und den Substraten stellt sich dabei ein CoF-Wert von $0{,}08 \pm 0{,}01$ für beide Materialien ein.

5.2 Nickel-Zwischenschicht

Die Ni-Zwischenschichten wurden eingesetzt, um die Oberfläche der PBF-LB/M-Substrate, mit besonderem Fokus auf Porosität und Rauheit, gezielt zu beeinflussen. So sollten die Substrate für die Beschichtung mit dünnen aC-Schichten vorbereitet werden, da Poren und Defekte an der Substratoberfläche eine Schwachstelle darstellen. In Vorversuchen wurde vom Leibniz-Institut für werkstofforientierte Technologien (IWT, Bremen) mittels einer Multi-Target Sputteranlage eine 11 µm starke CrN-Dünnschicht ($1850\,HV0,005$) auf PBF-LB/M gefertigten Substraten abgeschieden. Hierbei zeigte sich, dass es bei Dünnschichten, aufgrund ihrer intrinsischen Spannungen, an den Kanten der Poren zu Spannungsspitzen gekommen ist, die zu Rissen in der Schicht und Delamination führen (Abb. 44). Dort ist deutlich zu erkennen, wie die Risse insbesondere von spitzen Kanten der Pore aus starten (Abb. 44 (a)). Bei einem Netzwerk von Poren kann dies dann zum kompletten Versagen der Schicht führen (Abb. 44 (b)). Daher war es erforderlich, diese Porosität auch für die

Beschichtungsversuche mit aC-Schichten zu verringern.

Da galvanische Ni-Schichten mit den passenden Additiven sehr gute Einebnungseigenschaften aufweisen können und auch Anwendung als Verschleißschutzschichten finden, wurden diese als potentieller Kandidat für eine Zwischenschicht in diesem Kapitel untersucht. Zusätzlich wurden auch außenstromlos abgeschiedene Ni-Schichten betrachtet, da von diesen durch ihre Ausscheidungshärtbarkeit ein sehr gutes Verschleißverhalten zu erwarten war.

Nickel stellt allerdings keinen guten Haftvermittler für aC-Schichten dar, daher kam bei allen galvanisch abgeschiedenen Ni-Schichten abschließend eine weitere galvanische Schicht aus Chrom mit einer geringen Schichtstärke von <1 µm zum Einsatz. Aufgrund der industriell durchgeführten galvanischen Beschichtung von Ni- und Cr-Schichten, konnten die Oberflächen der galvanisch abgeschiedenen Ni-Schichten nicht isoliert von den Cr-Schichten analysiert werden. Auf die im Folgenden untersuchten außenstromlos abgeschiedenen Ni-Schichten wurde zunächst keine Haftvermittlerschicht appliziert.

5.2.1 Außenstromlose Nickelabscheidung

Außenstromlos abgeschiedene Ni-Schichten wurden auf PBF-LB/M-20MnCr5-Substraten deponiert. Dabei wurde die Auswirkung der Abscheidetemperatur auf die Schichtwachstumsgeschwindigkeit und die chemische Zusammensetzung der Schicht bestimmt. In einem weiteren Schritt wurden die Aushärtbarkeit der Schichten und der Einfluss des WB-Prozesses auf die Randhärte des Substrates ermittelt. Abschließend fand eine Bewertung des Vermögens zur Schichteinebnung und Porenschließung statt.

Schichtwachstum und -chemie

Zur Untersuchung der Depositionsgeschwindigkeit und des Phosphorgehaltes wurden Schichten bei konstanten Temperaturen zwischen 60 °C und 95 °C in 5 °C-Schritten auf PBF-LB/M 20MnCr5 Substraten abgeschieden. Die Abscheidezeit betrug dabei stets 50 min. Wie der Abbildung 45 (a) zu entnehmen ist, kann ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Abscheidetemperatur und der Schichtstärke nach 50 min Dauer bzw. des hinzugekommenen Gewichtes festgestellt werden. Das Maximum der Abscheidegeschwindigkeit ist allerdings bereits bei $T_{Deposition} = 90\,°C$ mit 8,4 µm/h erreicht und fällt bei $T_{Deposition} = 95\,°C$ auf 5,9 µm/h ab. Die temperaturabhängige Veränderung des Phosphorgehaltes in den Schichten wurde durch Auswertung von EDX-Punktspektren nachvollzogen (Abb. 45 b)). Der Phosphorgehalt in der Schicht steigt mit der Temperatur von P(T=60 °C) = 12,5 Ma.−% bis P(T=95 °C) = 15,7 Ma.−%, wodurch alle abgeschiedenen Schichten eindeutig zu den hochphos-

phorhaltigen NiP-Schichten gezählt werden können.

Aushärtung

Das Aushärtungspotential der amorph abgeschiedenen NiP-Schichten wird anhand von Abbildung 46 deutlich. Hierfür wurden NiP-Schichten bei T = 80 °C für 50 min abgeschieden und anschließend für jeweils 1 h bei 250 °C bis 400 °C unter Sauerstoffatmosphäre ausgehärtet. Parallel wurde jeweils ein unbeschichtetes PBF-LB/M Substrat der gleichen WB unterzogen. Die Härte der NiP-Schicht im abgeschiedenen Zustand (562 HV0, 1) konnte durch eine WB bei T = 350 °C um 47 % auf 825 HV0, 1 gesteigert werden. Bei diesen Parametern ist das Substrat allerdings von 715 HV1 auf 610 HV1 erweicht. Der Härteabfall des Substrates ist bis 250 °C gering, wird allerdings bei steigender Temperatur über 250 °C ausgeprägter. Bei der verringerten Temperatur von 250 °C weist die NiP-Schicht einen Härteanstieg um 17 % auf 660 HV0, 1 auf, und liegt somit noch unter der Härte des Substrates.

Einebnungs- und Porenschließungsvermögen

Die Morphologie der Oberfläche von NiP-Schichten lässt sich im Allgemeinen als Blumenkohl-Struktur beschreiben [93]. In Abbildung 47 (a) ist diese Blumenkohl-Struktur in einer sehr deutlichen Form zu erkennen. Die Präparation der Oberfläche weicht allerdings insofern von der in dieser Arbeit beschriebenen Route (Abschnitt 3.2.1) ab, als hier ein Aktivator verwendet wurde, durch den sich Palladiumkeime auf die Oberfläche setzen und als Keimstelle dienen. Daher dient diese Aufnahme nur der Darstellung der Morphologie. In Abbildung 47 (b) sieht man in einer deutlich höheren Vergrößerung die Oberfläche einer regulär abgeschiedenen NiP-Schicht, wobei hier anhand einer Fehlstelle, wo sich keine geschlossene Schicht gebildet hat, nachvollzogen werden kann, wie die Keimstellen zu einer geschlossenen Schicht zusammenwachsen. Da die in erster Linie untersuchten PBF-LB/M Substrate aus 20MnCr5 eine Ausgangsrauheit haben, die deutlich höher ist als die von anderen Stählen, die mittels PBF-LB/M verarbeitet werden, wurde eine quantitative Bewertung des Einebnungsvermögens zunächst an Substraten aus PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess) getestet. Im durchgeführten Versuch wurden durch Veränderung der Depositionsdauer unterschiedlich starke Schichten abgeschieden, um zu analysieren, ob und wie sich die Ausgangsrauheit über verschiedene Schichtstärken verändert. Abbildung 48 zeigt die Querschliffe von zwei Schichten, die für 130 min und 360 min bei 80 °C abgeschieden wurden. In beiden Fällen ist es offensichtlich, dass die Oberfläche des Substrates von der Schicht nachgebildet wurde und einige Rauheitsspitzen noch verstärkt wurden. Eine quantitative Auswertung mittels Profilometer (Abb. 49) zeigt dies deutlicher auf. Sowohl R_z als auch R_a weisen nach 130 min nur marginal geringere Rauheiten auf, und nach 360 min liegen beide Werte oberhalb des Ausgangszustandes. Eine positive Beeinflussung der Rauheit der PBF-LB/M 20MnCr5 Substrate war

demnach nicht zu erwarten und es fanden keine ausführlichen Untersuchungen zum Einebnungspotential auf diesem Substrat statt.
Dennoch wurde an diesen Proben untersucht, wie sich die Schichten an Substratporen polierter Oberflächen abscheiden und diese verschließen. Abbildung 50 zeigt zweimal dieselbe Position auf einer Probe jeweils vor und nach dem 50-minütigen Abscheiden einer NiP-Schicht. In der lichtmikroskopischen Aufnahme wirkt es so, dass die Poren nicht geschlossen werden konnten und darüber hinaus um die Poren herum kraterartige Vertiefungen gebildet wurden. Bei einer deutlich längeren Beschichtungsdauer von 360 min, was zu einer Schichtstärke von 35,4 µm geführt hat, scheint sich der Effekt der Kraterbildung weiter zu verstärken (Abb. 50). Querschliffe ausgewählter Poren (Abb. 51) zeigen, dass offen liegende Poren bei hoher Schichtstärke durchaus geschlossen werden. Dabei werden die Poren nicht gefüllt, verfügen aber teilweise über eine NiP-Schicht an der Porenwand. Diese Schicht bildet keine plane, geschlossene Oberfläche. Es zeigt sich vielmehr ein deutlicher Abdruck der Pore. Darüber hinaus kann mittels Abbildung 52 erkannt werden, dass es häufig zu einem verstärkten Schichtwachstum an den Kanten der Poren kommt, wodurch sich die Ebenheit der Schicht verschlechtert.

5.2.2 Galvanische Nickelabscheidung

Die galvanische Nickelabscheidung fand mit zwei unterschiedlichen Elektrolyten und in insgesamt sieben unterschiedlichen Schichtstärken sowohl am PBF-LB/M-20MnCr5 als auch am PBF-LB/M-1.4404 statt. Die tatsächliche Stärke der Schichten wurde nachträglich lichtmikroskopisch an Querschliffen vermessen und schwankt zwischen den Elektrolyten leicht. Repräsentativ sind Querschliffe zur Bestimmung der Schichtstärke für die Glanz-Ni-Schicht in Abbildung 53 dargestellt. Schichten mit den unterschiedlichen Schichtstärken wurden auf polierten und unbehandelten Oberflächen der Substrate abgeschieden. Welche Schichtvarianten auf welche Substrate appliziert worden sind, ist der Tabelle 9 zu entnehmen. In Abbildung 54 sind die Querschliffe von chemisch präparierten Glanz- und Matt-Ni-Schichten dargestellt. Die Schliffbilder wurden in einer wässrigen Lösung aus Salpetersäure und Eisessig zur Korngrenzenätzung präpariert, wodurch sich der Aufbau der Schicht während des Depositionsverhaltens im Nachhinein nachvollziehen lässt. Zudem ist die abschließende Cr-Schicht erkennbar, die an flachen Bereichen etwa die Zielschichtstärke von 1 µm hat, jedoch teilweise auch bis zu etwa 3 µm beträgt.

Einebnungsvermögen

PBF-LB/M-1.4404 Im Folgenden wird das Einebnungsvermögen der galvanischen Glanz-Ni-Schicht anhand von drei Schichtstärken, die auf dem PBF-LB/M-1.4404 (Standard- und Fast-Prozess) abgeschieden worden sind, betrachtet. Die Schichtstärken betragen in etwa 5 µm, 10 µm und 15 µm (vgl.

Tab. 9), als Bewertungsgrundlage dient die mittlere Rauheit R_a und die Rautiefe R_z, die taktil mittels Profilometer an den YZ-Flächen gemessen wurden (Tab. 6). Es ist festzustellen, dass sich R_a und R_z sowohl von der im Standard-Prozess gedruckten Probe, als auch der im Fast-Prozess gedruckten Probe deutlich verringern. Gemessen in YZ-Y-Richtung sinkt R_a von $(3{,}54 \pm 0{,}67)$ µm auf $(1{,}7 \pm 0{,}1)$ µm für den im Standard-Prozess gedruckten Stahl und von $(5{,}44 \pm 0{,}48)$ µm auf $(2{,}97 \pm 0{,}09)$ µm für den im Fast-Prozess gedruckten Stahl. Auch R_z zeigt für beide Ausgangsrauheiten eine sinkende Tendenz mit steigender Schichtstärke. Für den im Standard-Prozess gedruckten Stahl sinkt diese von $(22{,}28 \pm 2{,}66)$ µm auf $(10{,}22 \pm 1{,}61)$ µm und für den nach dem Fast-Prozess gedruckten Stahl von $(28{,}03 \pm 1{,}30)$ µm auf $(13{,}86 \pm 1{,}10)$ µm, jeweils gemessen in YZ-Y-Richtung. Für die Messungen in YZ-Z-Richtung ergeben sich vergleichbare Werte für beide Rauheitsparameter (Abb. 55). Eine optische Darstellung des Einebnungseffektes der unterschiedlichen Schichtstärken ist in Abbildung 56 durch ausgewählte Stellen an Querschliffen für den Standard-Prozess und in Abbildung 57 für den Fast-Prozess dargestellt. Unter Anwendung der Formel

$$E(t)=(R_z(t=0)-R_z(t))/(R_z(t=0) \cdot 100) \tag{5.1}$$

lässt sich die Einebnung E der galvanischen Ni-Schichten anhand der Rautiefe R_z in Abhängigkeit der Schichtstärke t bestimmen. Anhand der in Abbildung 58 dargestellten berechneten Einebnungswerte wurde eine lineare Funktion bestimmt. Unter Annahme, dass diese auch für Schichtstärken über 15 µm gültig ist, ergibt sich für den Fast-Prozess eine komplette Einebnung bei 17,6 µm Schichtstärke in Y-Richtung und 21,0 µm Schichtstärke in X-Richtung. Für den Standard-Prozess ergibt sich in Y-Richtung ein Wert von 21,53 µm und in X-Richtung ein Wert von 28,6 µm.

20MnCr5 Auf den deutlich raueren PBF-LB/M-20MnCr5-Substraten wurde das Vermögen zur Einebnung der Oberflächen für Schichten mit einer Schichtstärke von etwa 23 µm, 44 µm, 83 µm und 377 µm (Glanz-Ni) bzw. 17 µm, 49 µm, 84 µm (Matt-Ni) an in 90° Richtung gedruckten Substraten untersucht (vgl. Tab. 9). Gemessen wurden die Rauheitsparameter R_a und R_z mittels Profilometer an YZ-Flächen in Y- als auch in Z-Richtung (Tab. 7). Abbildung 59 stellt die Auswertung der Rauheit über R_a und R_z für beide galvanischen Ni-Zwischenschichten dar. Die in Y-Richtung gemessenen Werte liegen für beide Parameter im Allgemeinen leicht unter den Werten, die in X-Richtung gemessen wurden, der Verlauf über die unterschiedlichen Schichtstärken ist für beide Richtungen jedoch sehr ähnlich, weshalb im Folgenden nur die Z-Richtung angesprochen wird.
Abbildung 60 stellt exemplarisch Querschliffe von Oberflächen des PBF-LB/M-20MnCr-Substrats mit Glanz- und Matt-Ni-Schichten unterschiedlicher Schichtstärke dar. Die Matt-Ni-Schicht weist praktisch keine Einebnungseigenschaften auf und erhöht die Rauheit in einigen Schichtstärken sogar leicht. In YZ-Z Richtung verändert sich R_z von $(84{,}60 \pm 1{,}62)$ µm auf nur $(85{,}41 \pm 7{,}85)$ µm und R_a verringert

sich von $(18{,}64 \pm 0{,}49)$ µm auf $(17{,}41 \pm 2{,}02)$ µm bei einer Schichtstärke von 84 µm.
Die Glanz-Ni-Schicht hingegen zeigt ein deutlich höheres Potential zur Einebnung der rauen Oberfläche. Hier verringert sich R_z auf $(16{,}70 \pm 3{,}58)$ µm und R_a auf $(4{,}39 \pm 0{,}89)$ µm bei einer Schichtstärke von 83 µm. Eine deutliche Erhöhung der Schichtstärke auf 377 µm führt allerdings zu keiner komplett glatten Oberfläche, stattdessen steigt R_a wieder leicht auf $(6{,}15 \pm 0{,}49)$ µm und R_z auf $(27{,}05 \pm 2{,}64)$ µm. Die gleichen Aussagen lassen sich bei Betrachtung der Rauheit in YZ-Y Richtung treffen, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen werden soll.
Des Weiteren kann anhand Abbildung 60 qualitativ festgestellt werden, dass es für beide Ni-Schichttypen (Glanz- und Matt-Ni) sowohl dazu gekommen ist, dass ungefüllte Kavitäten an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat entstehen, als auch dazu, dass Kavitäten mit Schichtmaterial gefüllt wurden.

Porenschließung

Die Fähigkeit zum Schließen der Poren an der Substratoberfläche wurde ausschließlich für die Glanz-Ni-Zwischenschicht bewertet. Dies geschah vorrangig an lichtmikroskopischen Oberflächenaufnahmen. Schliffbilder ausgewählter Unebenheiten an polierten Oberflächen für die Glanz-Ni-Schichten von 5 µm bis 82 µm sind repräsentativ in Abbildung 61 dargestellt. Die Schließung der Poren kann qualitativ in Abbildung 62 nachvollzogen werden, wobei die Aufnahmen links im BF-Kontrast und rechts im DI-Kontrast dargestellt sind. Letzterer zeigt ein deutlich besseres Vermögen zur Darstellung der Topographie. Während bei einer Schichtdicke von 23 µm noch viele Poren offen erscheinen und die geschlossenen Poren vorrangig noch Vertiefungen aufweisen, sind bereits ab einer Schichtstärke von 44 µm im BF-Kontrast kaum noch Defekte zu erkennen, im DI-Kontrast wird jedoch klar, dass auch bereits geschlossene Poren noch Vertiefungen in der Oberfläche darstellen. Bei der höchsten Schichtstärke von 83 µm sind im BF-Kontrast kaum noch Defekte auszumachen, die allerdings im DI-Kontrast noch sichtbar sind. Zusätzlich zeigt sich in Abbildung 62 (f), dass es auch zu einer Hügelbildung gekommen ist.
Eine quantitative Auswertung der Oberflächen ist in Abbildung 63 gegeben. Ohne Glanz-Ni-Schicht weist der PBF-LB/M-20MnCr5 eine relative Dichte von 98,50 % bei einem hohen Fehler von 1,89 % auf. Durch die Abscheidung der Ni-Schicht ergibt sich hier nach 5 µm noch keine Verbesserung der Porosität. Für die Schichtstärken 10 µm und 15 µm erhöht sich die relative Dichte allerdings auf $(99{,}46 \pm 0{,}18)$ % bzw. $(99{,}27 \pm 0{,}66)$ %. Das Maximum ist bei 23 µm mit einer relativen Dichte von $(99{,}72 \pm 0{,}15)$ % erreicht, die nur noch 0,16 % unter der relativen Dichte des PBF-LB/M-1.4404 liegt. Auch ist es auffällig, dass die Standardabweichung generell durch die Schichtapplikation sinkt.
Eine Bewertung der Porengrößenverteilung (Abbildung 64) zeigt, dass sich nicht nur der Anteil an

poröser Fläche mit zunehmender Schichtstärke verringert, sondern auch die Poren mit wachsender Schichtstärke zunehmend kleiner werden. Ab einer Schichtstärke von 44 µm nähert sich der Verlauf der Porengrößenverteilungsdichte dem des PBF-LB/M-1.4404 an. Mit darüber hinaus zunehmender Schichtstärke ist jedoch keine weitere Verbesserung über die Porengrößenverteilungsdichte des PBF-LB/M-1.4404 hinaus festzustellen.
Für die polierten Oberflächen des PBF-LB/M-20MnCr5 ist ebenfalls davon auszugehen, dass zwischen Substrat und Glanz-Ni-Schicht ungefüllte Kavitäten entstehen. Die in Abbildung 61 dargestellten Unebenheiten sind im Vergleich zur Schichtdicke groß und es entstehen keine Kavitäten. Für die Glanz-Ni-Schicht mit 23 µm Schichtstärke wurde an einem Querschliff eine Zielpolitur durchgeführt, anhand derer deutlich kleinere Substratporen identifiziert wurden, bei denen zwischen Schicht und Substrat ungefüllte Kavitäten zurückgeblieben sind, die nicht bzw. nur teilweise mit der Glanz-Ni-Schicht gefüllt worden sind (Abb. 65).

Mechanische und tribologische Eigenschaften

Die Vickershärte der Ni-Schicht mit abschließender Cr-Schicht liegt für die Glanz-Ni+Cr-Schicht bei $(618 \pm 11)\,\mathrm{HV0,1}$ und für die Matt-Ni+Cr-Schicht bei $(509 \pm 10)\,\mathrm{HV0,1}$, gemessen senkrecht zur Aufwachsrichtung des Schichtsystemes. Wird nur die Ni-Schicht gemessen, indem die Härteeindrücke an einem Querschliff des Schichtsystemes durchgeführt werden, ergibt sich ein Wert von $(671 \pm 8)\,\mathrm{HV0,1}$ für die Glanz-Ni-Schicht und $(506 \pm 8)\,\mathrm{HV0,1}$ für die Matt-Ni-Schicht. Die Härte des Glanz-Ni-Schicht liegt demnach $81\,\mathrm{HV0,1}$ unter der Randhärte des gedruckten Substrates, während die Matt-Ni-Schicht um $246\,\mathrm{HV0,1}$ weicher ist.
Die aus der Nanoindentation gewonnenen Informationen über die Ni-Schichten und die Cr-Haftvermittlerschichten sind in Tabelle 10 aufgezeigt. In diesen Messungen ergaben sich für die Matt-Ni-Schichten H/E_r-Verhältnisse zwischen 3,05 bis 3,12, während sich für die Glanz-Ni-Schicht Werte zwischen 3,89 bis 4,11 ergaben. Zur Bewertung des abrasiven Verschleißverhaltens der Ni-Schichten wurden Versuche an Querschliffen durchgeführt, bei denen senkrecht zur Grenzfläche Ritzspuren mit konstanter Kraft von 50 mN, 100 mN und 200 mN auf der Schicht und dem Substrat erzeugt worden sind (Abb. 66). Abbildung 67 stellt für die Ritzspuren $F_N = 50\,\mathrm{mN}$ und $F_N = 200\,\mathrm{mN}$ die Eindringtiefen und den CoF-Wert dar. Die absoluten Werte der Eindringkurven sind willkürlich, aber es ist ein deutlich unterschiedliches Ritzverhalten der beiden Ni-Schichten erkennbar. Bei einer Ritzkraft von $F_N = 50\,\mathrm{mN}$ ist der Übergang von Glanz-Ni-Schicht zu Substrat nicht erkennbar. Erst bei einer erhöhten Ritzkraft von $F_N = 200\,\mathrm{mN}$ ist festzustellen, dass der Indenter in der Schicht um etwa 20 nm tiefer eindringt als im Substrat. Auch der CoF-Wert ist für das Substrat leicht geringer. Im Gegensatz dazu erzeugt der Indenter in der Matt-Ni-Schicht bereits bei $F_N = 50\,\mathrm{mN}$ Ritzkraft eine tiefere Ver-

schleißspur und es stellt sich ein höherer CoF-Wert ein. Dieses Verhalten zeigt sich bei $F_N = 200\,mN$ noch deutlich verstärkt. In Abbildung 66 sind für das Substrat ab $F_N = 100\,mN$ deutliche Scherlinien entlang des Ritzes und ab $F_N = 200\,mN$ zusätzlich noch Mikrorisse im Ritzspurgrund erkennbar. Für die Ni-Zwischenschichten ist dies nicht der Fall.
Parallel zur Auswertung der Ritzspuren in den Substraten (vgl. Abschnitt 5.1.3) wurden die gerade beschriebenen Ritzspuren in den Ni-Zwischenschichten auch hinsichtlich des ausgekratzten Volumen A_V, dem f_{ab}-Wert und dem Verschleißvolumen nach Zum Gahr [78] W_V untersucht (Tabelle 8). Während die Matt-Ni-Schicht mit etwa $A_V = 1{,}20\,\mu m^2$ einen 75 % höheren Verschleißkennwert hat als das PBF-LB/M-Substrat, auf dem die Zwischenschicht zum Einsatz kommen soll, hat die Glanz-Ni-Schicht einen Wert von $A_V = 0{,}58\,\mu m^2$ und liegt somit 18 % unter dem des PBF-LB/M-20MnCr5 und 8 % unter dem des Konv-20MnCr5. Der f_{ab}-Wert ist mit 0,15 für beide Schichttypen gleich, wobei sich bei beiden ein recht hoher Messfehler von 0,07 für die Matt- bzw. 0,12 für die Glanz-Ni-Schicht einstellt. Somit ist auch im Verschleißvolumen nach Zum Gahr [78], welches für die Glanz-Ni-Schicht $18\,\mu m^3$ und $36\,\mu m^3$ für die Matt-Ni-Schicht beträgt, ein hoher Fehler enthalten.

Morphologie

Die Morphologie der galvanischen Ni-Zwischenschichten kann das Haftvermögen und das Reibverhalten der aC-Schichten beeinflussen. Da die Rauheiten der Ni-Zwischenschichten auf einem polierten Substrat sehr gering sind, wurde die Morphologie mittels SPM Aufnahme betrachtet, wobei zuvor die Oberfläche eines polierten, unbeschichteten Substrates vermessen wurde. Abbildung 68 zeigt die Morphologie sowohl zwei- bzw. dreidimensional, als auch die Rauheitsparameter R_a und R_q für die ausgewerteten Flächen von 5 µm x 5 µm Größe. Für die Untersuchung der zwei galvanischen Ni-Zwischenschichten wurden die Schichtstärken 17 µm (Matt-Ni) und 23 µm (Glanz-Ni), jeweils inklusive der Chrom Haftvermittlerschicht untersucht. Im polierten Zustand wiesen die Substrate eine Rauheit von R_a=1,80 nm und $R_q = 2{,}37\,nm$ auf. Auf der Oberfläche sind die Polierspuren der 1 µm Diamantsuspension erkennbar. Mit einer mittleren Rauheit R_a von 4,29 nm weist die Matt-Ni-Zwischenschicht eine 3,37-fach höhere Rauheit auf als die Glanz-Ni-Zwischenschicht mit einem R_a-Wert von 1,27 nm, durch den die Rauheit im Vergleich zum polierten Substrat sogar noch einmal um 29,5 % verringert wurde. Bei beiden Zwischenschichten ist in der Oberfläche kein Eindruck der Polierspuren mehr erkennbar und an der Oberfläche sind die zusammengewachsenen Inseln der Schicht auszumachen.

5.3 Modellierung der Kontaktspannungen zwischen amorpher Kohlenstoffschicht und Gegenkörper

Die Modellierung einer Substratoberfläche mit einem Porendefekt und eines geschlossenen Oberflächenschichtsystems, ohne den Defekt zu füllen, dient der numerischen Untersuchung, inwiefern Spannungsspitzen durch unter der Schicht liegende Defekte auf der Kontaktoberfläche der aC-Schicht entstehen. Alle Untersuchungen fanden dabei stets unter der Variation der Ni-Schichtstärke (5 µm bis 100 µm) statt.

Die Interaktionen der in Kontakt stehenden Oberflächen der aC-Schicht und der WC-Kugel wurden im Abaqus-Modell als „Oberflächen-zu-Oberflächen-Kontakt“ modelliert, wodurch sich an den Knotenpunkten beider Oberflächen Kontaktspannungen ergeben. Die Kontaktspannungen an der aC-Schicht wurden für die ausgewählten Schichtstärken 5 µm, 10 µm, 15 µm, 20 µm, 40 µm, 60 µm, 80 µm und 100 µm in Abbildung 69 (a-c) für alle drei Lochvarianten über die gesamte X-Distanz von 600 µm abgebildet. Im Falle der 90 °-Kanten wurde zusätzlich noch eine Simulation nur mit aC-Schicht ohne Ni-Schicht durchgeführt, die in Abbildung 69 (a) als 0 µm Linie beschrieben ist.
Bei der vorgegebenen Kraft ($F_N = 500\,mN$) entsteht für alle Variationen ein Kontakt zwischen Kugel und aC-Schicht von etwa 300 µm. Innerhalb dieser Kontaktlinie liegt die Spannung ohne Ni-Schicht und auch bei einer Ni-Schicht von 5 µm genau in der Mitte der Pore bei 0 GPa, die Schicht hat also keinen Kontakt zum Kugelkörper in diesem Bereich. Bei steigender Schichtstärke stehen die Flächen an dieser Position allerdings in Kontakt, wobei bis mind. 20 µm noch ein deutliches Minimum auszumachen ist. Links und rechts von der Pore entstehen Spannungsspitzen, die mit steigender Schichtstärke weniger ausgeprägt und weiter entfernt von den Kanten der Pore werden. Erst bei den Schichtstärken 80 µm und 100 µm sind für die 90 °- und 154 °-Kanten keine Spannungsspitzen oder -täler mehr auszumachen. Für die Kanten mit spitzem 31 °-Winkel ist dies erst bei 100 µm Schichtstärke zu beobachten. Des Weiteren ist bei den spitzen 31 °-Kanten auffällig, dass die Spannungsspitzen deutlich weiter außen liegen und weniger stark ausgeprägt sind, als dies für die beiden anderen Kantengeometrien der Fall ist.
In Abbildung 69 (d) sind die Maxima der Spannungswerte über die Schichtstärke aufgetragen. Der erste Wert jeder Kurve markiert zudem das Maximum der Kontaktspannung, das sich ohne jeglichen Einsatz von Schichten ergibt. Hieraus wird ersichtlich, dass insbesondere bei Schichten bis etwa 15 µm eine deutliche Reduktion der Kontaktspannung erzielbar ist und sich die Maxima für alle Kantenvariationen auf das gleiche Niveau reduzieren.

5.4 Amorphe Kohlenstoffdünnschicht

aC-Schichten wurden auf dem Konv- und PBF-LB/M-20MnCr5 bei Variation der BIAS-Spannung (Abschnitt 3.3.3) und teilweise unter Einsatz von Glanz-Ni-Zwischenschichten abgeschieden. Als Haftvermittlerschicht zwischen dem Substrat bzw. der Glanz-Ni-Schicht und der aC-Schicht kamen gesputterte Ti-Schichten bzw. galvanische Cr-Schichten zum Einsatz.
In den folgenden Abschnitten wird mit der Auswertung der Temperaturbelastung auf das Substrat während des Depositionsprozesses begonnen. Die darauf folgenden Abschnitte befassen sich mit der Morphologie, der Schichtstruktur, der Schichtstärke und den mechanischen Eigenschaften der aC-Schichten.

5.4.1 Thermischer Einfluss des Prozesses auf das Substrat

Zur Ermittlung des thermischen Einflusses des Lichtbogenprozesses auf die bei 180 °C angelassenen Substrate, wurde ein wie in Abschnitt 3.3.4 beschriebener Aufbau eingesetzt. Der ermittelte Verlauf der Temperatur über die Zeit ist in Abbildung 70 dargestellt. Nach der Lichtbogenzündung steigt die gemessene Temperatur innerhalb der ersten 45 Sekunden konstant mit etwa $1{,}27\,\mathrm{K}\cdot\mathrm{s}^{-1}$ auf 76 °C an. Die Temperatur steigt bis zur 185. Sekunde nun im Mittel etwa $0{,}27\,\mathrm{K}\cdot\mathrm{s}^{-1}$ an und erreicht bei etwa 115 °C ein Maximum. Die Messrückmeldung war zwischen Sekunde 185 und 250 unterbrochen. Da bereits ab Sekunde 250 wieder eine Temperatur von 108,8 °C gemessen wurde, ist davon auszugehen, dass zwischen Sekunde 185 und 250 die Temperatur nicht mehr maßgeblich gestiegen ist. Anschließend fällt die Temperatur bis zum letzten Messpunkt bei Sekunde 450 wieder auf 42,5 °C ab. Die Prozessdauer zwischen Lichtbogenzündung und -abschaltung beträgt für die Versuche dieser Arbeit stets 180 Sekunden. Für diese Dauer kann anhand der Abbildung 70 ein maximaler Temperaturwert von 112,6 °C bestimmt werden, der somit 67,4 °C unter der Anlasstemperatur des Substratmaterials (180 °C) liegt.

5.4.2 Morphologie

Abbildung 71 zeigt beispielhaft die Morphologie der aC-Schicht, die auf einem polierten Substrat ohne Ni-Zwischenschicht mit einer BIAS-Spannung von −1200 V abgeschieden wurde. In Abbildung 72 wurde ein größerer Bereich von $10\,\mu\mathrm{m}^2$ gescannt, auf dem Droplets erkennbar sind. Die jeweils aus diesen SPM Aufnahmen bestimmte mittlere Rauheit R_a ist in Abbildung 73 gegeben. Über die Variation der BIAS-Spannung liegt die Rauheit in einem engen Bereich von 1,4 nm bis 2,1 nm. Die in Abbildung 71 vermessene Fläche zeigt eine Rauheit auf, die dem der Glanz-Ni-Schicht (Abb. 68) gleicht. Wie in der Abbildung zu erkennen, wurde ein Bereich gewählt, in dem keine Kohlenstoff-

Droplets liegen, da diese das Messergebnis drastisch verfälschen würden und nicht direkt zur aC-Schicht gehören.

5.4.3 Strukturuntersuchung

Die Ramanspektren der abgeschiedenen aC-Schicht können Rückschlüsse auf die Struktur der Schichten und somit über die Anteile von sp^2- und sp^3-Hybridisierungsgrad zulassen. Die Peaks der Spektren können über eine Gaußanpassung ermittelt werden. Wie in Abschnitt 4.3.4 beschrieben, wurden die Spektren zunächst mittels 2-Peak- und 3-Peak-Fitting ausgewertet. In Abbildung 74 wird sichtbar, dass das Spektrum durch das 2-Peak-Fitting in den Bereichen von $1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $1200\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $1300\,\mathrm{cm}^{-1}$ bis $1400\,\mathrm{cm}^{-1}$ nur schlecht beschrieben wird. Unter Hinzunahme eines dritten Peaks verschieben sich Position und Intensität von D- und G-Peak und durch die dritte Gaußkurve wird der D2-Peak beschrieben, wodurch das gemessene Spektrum deutlich treffender beschrieben wird. Daher finden sich in Tabelle 17 die Positionen und Intensitäten von D- und G-Peak, die mittels 3-Peak Fitting aus den Messdaten unter Verwendung des Lasers mit 532 nm Wellenlänge gewonnen wurden. Tabelle 18 enthält die gleichen Informationen, die aus den Messdaten unter Verwendung des 633 nm Lasers gewonnen wurden. Ebenfalls wurde dort das Verhältnis von I(D) zu I(G) bestimmt und angegeben. Abbildung 75 (a,b) stellt das I(D)/I(G)-Verhältnis für beide Laserwellenlängen über die BIAS-Spannung dar und in 75 (c) ist die Dispersion des G-Peaks bestimmt worden. Mittels beider Wellenlängen ergibt sich für das I(D)/I(G)-Verhältnis keine lineare Abhängigkeit von der BIAS-Spannung. Für beide Wellenlängen ist das Maximum mit $\mathrm{I(D)/I(G)}_{\lambda=532\,nm} = 1,44$ und $\mathrm{I(D)/I(G)}_{\lambda=633\,nm} = 1,63$ bei 1000 V zu finden. Allerdings findet sich nur für $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$ ein ausgeprägtes Minimum mit $\mathrm{I(D)/I(G)}_{\lambda=532\,nm} = 0,92$. Für die Dispersion des G-Peaks ist das Maximum mit $\mathrm{Disp.(G)} = 0,126$ ebenfalls bei 1000 V zu erkennen, wobei die geringste Dispersion bei 0 V mit $\mathrm{Disp.(G)} = 0,086$ festzustellen ist.

5.4.4 Schichtdicke

An den, für die Bestimmung der Schichthaftung erzeugten, Nanoritzen (vgl. Abschnitt 5.4.7) konnte mittels CLSM die Dicke der aC-Schichten vermessen werden. Der Einfluss der BIAS-Spannung auf die Schichtstärke wurde auf Konv-20MnCr5-Substraten ohne Zwischenschicht bestimmt. In Abbildung 76 ist zu erkennen, dass die Schichtstärke zwischen 1,0 µm und 1,6 µm liegt, wobei die gemessene Schichtstärke bei einer BIAS-Spannung von −750 V deutlich unter den Schichtdicken der anderen BIAS-Spannungen liegt.

5.4.5 Härte / E-Modul

Die mittels Nanoindentation bestimmten Werte für den reduzierten E-Modul und die Härte sind in Abbildung 77 a) in Abhängigkeit der BIAS-Spannung dargestellt, wobei die maximale Eindringtiefe in die Schicht 360 nm bei einer Last von 10 000 µN nicht überschritten hat. Da ausschließlich die Härte der aC-Schicht gemessen werden sollte, wurden die Messungen nur an den Schichten durchgeführt, die direkt auf das Konv-20MnCr5-Substrat abgeschieden worden sind. Die Härte nimmt mit steigender BIAS-Spannung zunächst ab, so hat sie den höchsten Wert von $(20{,}10 \pm 0{,}25)$ GPa bei 0 V und den niedrigsten Wert von $(17{,}75 \pm 0{,}29)$ GPa bei −750 V. Über −750 V steigt die Härte wieder an und kommt bei −1200 V auf $(19{,}11 \pm 0{,}22)$ GPa. Auch der E-Modul sinkt mit steigender Spannung bis zu −500 V, erreicht bei −750 V allerdings wieder einen höheren Wert, bevor er bei −1000 V wieder auf das Niveau von −500 V abfällt. Auch hier ist am Ende wieder ein Anstieg bei −1200 V zu verzeichnen.

Die elastische Erholung der Schichten, definiert als $\eta = (d_{max} - d_{res})/d_{max}$, mit d_{max}–> Eindringtiefe bei maximaler Last und d_{res}–> Eindringtiefe nach Entfernen der Last, hat ihr Minimum bei 0 V mit $(36{,}70 \pm 0{,}43)$ % (Abb. 77 (b)). Mit eingeschalteter BIAS-Spannung liegt η für alle BIAS-Werte mit $\eta = 40$ % bis 47 % höher, wobei das Maximum bei −500 V zu verzeichnen ist. Die gleiche Tendenz ist für das H_r/E-Verhältnis festzustellen. Hier liegt der Wert für 0 V bei 12,91. Mit eingeschalteter BIAS-Spannung steigt der Wert auf etwa 17 bis 21, wobei auch hier das Maximum bei −500 V BIAS-Spannung vorliegt. Alle Messdaten sind auch Tabelle 11 zu entnehmen.

5.4.6 Reibungskoeffizient

Abbildung 78 zeigt den Reibungskoeffizienten (CoF), der sich bei Ritzversuchen mit F_N=100 mN (Abb. 79) und 200 mN (Abb. 80) zwischen der sphärokonischen Ritzspitze und der aC-Schicht auf dem Konv-20MnCr5-Substrat ohne galvanische Ni-Zwischensicht, eingestellt hat. Für alle gewählten BIAS-Spannungen liegt der CoF für F_N=100 mN zwischen $0,025 - 0,053$ bzw. $0,043 - 0,076$ für F_N=200 mN (ohne Berücksichtigung des Wertes für die aC-Schicht mit −750 V BIAS-Spannung, da es während des Versuches zu Schichtversagen gekommen ist). Damit ist die Reibung im geprüften System geringer als ohne die Verwendung einer Schicht, sowohl für ein Konv- ($CoF_{konv.,100mN}$=0,058 und $CoF_{konv.,200mN}$=0,079) als auch für ein PBF-LB/M-20MnCr5-Substrat ($CoF_{PBF\text{-}LB/M,100mN}$=0,063 und $CoF_{PBF\text{-}LB/M,200mN}$=0,084). Die hohe Streuung bei der −750 V aC-Schicht für F_N=200 mN lässt sich durch Abbildung 80 erklären, wo erkennbar ist, dass die gewählte Last für diese BIAS-Spannung in großen Teilen zum Versagen der Schicht geführt hat. Dies ist auch für F_N=200 mN bei 0 V BIAS-Spannung zu beobachten. Eine abgeplatzte Schicht ist nur im hintersten Bereich des Ritzes zu erkennen, aber die im DIC-Modus erzeugten Aufnahmen zeigen deutlich, dass sich die Schicht entlang des gesamten Ritzes vom Substrat abgehoben und gewölbt hat.

Für die Ritzspuren mit F_N=100 mN konnte die Ritzbreite lichtmikroskopisch vermessen werden, über welche indirekt Rückschlüsse auf den Verschleiß gezogen werden können. Für alle unterschiedlichen aC-Schichten beträgt diese zwischen 2,0 µm bis 2,5 µm und liegt somit weit unter der Ritzbreite des unbeschichteten Konv- (3,7 µm) bzw. PBF-LB/M-20MnCr5-Substrates (3,9 µm) (Abb. 81). Für die unterschiedlich abgeschiedenen aC-Schichten liegt die Varianz der Ritzbreite in Abhängigkeit der BIAS-Spannung jedoch im Messfehlerbereich (Abb. 81, Tab. 12).

5.4.7 Haftfestigkeit

Die Haftfestigkeit der aC-Schicht über die Variation der BIAS-Spannung ist in Abbildung 82 für die Konv- und PBF-LB/M-20MnCr5-Substrate ohne Ni-Zwischenschicht gegeben. Da alle Schichtvariationen durch ein Abplatzen der Schicht versagt haben und sich zwischen Substrat und Ritzkörper ein deutlich höherer CoF-Wert eingestellt hat, wurde als kritische Last L_C die Kraft gewählt, bei welcher sich der CoF-Wert charakteristisch verändert hat. Bei Betrachtung des Ritzes stellt dies den L_{C3}-Punkt dar. Nach DIN EN ISO 20502 ist der L_{C3}-Punkt durch eine Durchdringung der Beschichtung bis zum Grundwerkstoff klassifiziert [137]. In Abbildung 83 kann exemplarisch nachvollzogen werden, dass der L_{C3}-Punkt mit dem Sprung im CoF-Wert übereinstimmt. Dort sind bei höherer Vergrößerung auch Risse in der Schicht kurz vor dem L_{C3}-Punkt sichtbar, was als L_{C1}-Punkt klassifiziert werden kann. Ein L_{C2}-Punkt, also Abplatzung der Schicht vorwiegend an den Kanten der Ritzspur, kann im Nachhinein optisch nicht mehr nachvollzogen werden. Da nur der L_{C3}-Punkt gut über den CoF-Wert identifizierbar ist, wird die Schichthaftung ausschließlich über dieses Merkmal bewertet.
Bei einer BIAS-Spannung von 0 V versagt die Schicht auf beiden Substraten zwischen 260 mN bis 270 mN. Mit eingeschalteter BIAS-Spannung auf −250 V erreicht die kritische Last auf dem Konv-20MnCr5-Substrat ihr Maximum mit 413 mN und fällt bis zu −1200 V auf etwa 331 mN ab. Eine Abweichung davon stellt die Prüfung der mit −750 V BIAS-Spannung abgeschiedenen aC-Schicht dar, bei der ein Schichtversagen bereits bei 223 mN festzustellen ist. Diese starke Abhängigkeit der kritischen Last von der BIAS-Spannung ist auf dem PBF-LB/M Substrat allerdings nicht festzustellen. Hier lag die kritische Last für alle BIAS-Spannungen zwischen 211 mN bis 286 mN, wobei das Maximum bei −1000 V und das Minimum bei −1200 V liegt.

In Abbildung 84 sind die gemessenen L_{C3}-Werte für die aC-Schichten auf Ni-Schichten dreier verschiedener Schichtstärken mit PBF-LB/M-Substrat gegeben, wobei die Schichten mit den Schichtstärken 5 µm, 10 µm und 15 µm vorliegen. Für alle drei Schichtstärken der Glanz-Ni-Zwischenschicht liegen die kritischen Lasten in einem Bereich von 250 mN bis 370 mN, wobei generell ein höherer L_{C3}-Wert bei steigender BIAS-Spannung zu beobachten ist. Für alle drei Schichtstärken wird bei −1200 V ein Maximum von jeweils 365 mN (15 µm Ni-Interlayer) bzw. 346 mN (5 µm und 10 µm) erreicht. Eine negative

Beeinflussung durch die Schichtstärke der Glanz-Ni-Zwischenschicht ist anhand dieses Versuches nicht festzustellen. Vielmehr erzielen die aC-Schichten mit 15 µm dicker Glanz-Ni-Zwischenschicht für fast alle BIAS-Spannungen die höchsten L_{C3}-Werte.

5.5 Tribologische Prüfungen der Schichtsysteme

Das folgende Kapitel enthält die tribologischen Untersuchungen aus Prüfungen im Kugel-Scheibe-Aufbau, die mit unterschiedlich beschichteten Substraten (Konv- und PBF-LB/M-20MnCr5) an den Tribometerprüfständen TRM1000 und UMT-3 unter Anwendung der Parameter in Tabelle 3 durchgeführt worden sind. Unter Anwendung des frei verfügbaren Spannungsrechners von TRIBONET [155] für Hertz'sche Spannungen und den Materialdaten aus Tabelle 4 ergibt sich für den ersten Fall (F_N=5 N, $\varnothing_{Kugel}$ = 10 mm) eine maximale Kontaktspannung von 930 MPa und eine mittlere Kontaktspannung von 620 MPa. Für den zweiten Fall (F_N=0,5 N, $\varnothing_{Kugel}$ = 5 mm) ergibt sich eine maximale Kontaktspannung von 690 MPa und eine mittlere Kontaktspannung von 460 MPa.

5.5.1 Schichtsystem: Substrat - amorphe Kohlenstoffschicht

Für die tribologischen Prüfungen am TRM1000 ist es mit Ausnahme der mit −500 V BIAS-Spannung abgeschiedenen aC-Schicht auf dem Konv-20MnCr-Substrat in allen Fällen zu einem Schichtversagen gekommen (Abb. 85, 86). In allen Versagensfällen ist die Schicht an den Rändern der Verschleißspur über die Kontaktfläche hinaus abgeplatzt. Insbesondere ist dies für beide Substrate bei den Schichten, die mit ausgeschalteter BIAS-Spannung (0 V) abgeschieden worden sind, zu beobachten. Im Bereich der Kontaktfläche erscheint die Schicht stark beschädigt. Eine Aufnahme bei höherer Vergrößerung zeigt (Abb. 87 (a)), dass es auf der Verschleißspur an vielen Stellen zur Trennung der Schicht vom Substrat gekommen ist. Des Weiteren sind Abriebpartikeln sowohl auf der Verschleißspur als auch daneben auszumachen. Diese Abriebpartikeln finden sich auch auf und neben der Verschleißspur, wo die Schicht nicht versagt hat. (Abb. 87 (b)). Bei Betrachtung der Verschleißspuren auf den PBF-LB/M-Substraten ist zusätzlich vermehrt zu beobachten, dass um Poren, die in der Verschleißspur liegen, keine Schicht mehr vorhanden ist (Abb. 88).

Ähnliche Versuche wurden auf dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Tribometer UMT-3 der Fa. Bruker im Kugel-Scheibe-Aufbau durchgeführt, auf dem deutlich geringere Normalkräfte realisierbar waren (Parameter s. Tab. 3). Tribologische Prüfungen wurden am UMT-3 im Kugel-Scheibe-Aufbau mit Konv- (Abb. 89 (a-c)) und PBF-LB/M-20MnCr5-Substraten (Abb. 89 (d-f)) durchgeführt, auf de-

nen zuvor aC-Schichten (BIAS-Spannungen −250 V, −750 V und −1200 V) deponiert worden sind. Zu einem Schichtversagen durch Abplatzen kam es in diesen Versuchen nur auf den PBF-LB/M Substraten, bei denen die aC-Schicht mit −250 V und −1200 V BIAS-Spannung erzeugt wurden. Anhand der eingezeichneten Verschleißspurbreiten (Abb. 89) kann qualitativ nachvollzogen werden, dass die WC-Kugel in den Fällen, wo es zu massivem Schichtversagen gekommen ist, eine höhere Kontaktfläche mit den Prüfkörpern hatte. In Abbildung 90 sind Aufnahmen im SE-Kontrast einer Verschleißspur mit abgeplatzter aC-Schicht (−250 V BIAS-Spannung) dargestellt. Dort wird ersichtlich, dass es durch adhäsiven Verschleiß zur Bildung einer Triboschicht insbesondere in Porenumgebung gekommen ist. In diese Triboschicht sind zudem Partikeln eingebettet (Abb. 90 (b)). An ausgewählten Bereichen wurden EDX-Messungen (Tab. 14) durchgeführt, die zeigen, dass es sich um eine oxid- und wolframhaltige Schicht handelt (Abb. 90 und Tab. 14, aC.1). Zusätzlich zeigt sich durch den erhöhten C-Gehalt, dass es sich bei den eingebetteten Partikeln um Teile der abgeplatzten aC-Schicht handelt. Im Bereich neben der Triboschicht (Abb. 90 und Tab. 14, aC.2) wurde ein geringerer Oxid- und Wolframgehalt gemessen. Außerhalb der Verschleißspur (Abb. 90 und Tab. 14, aC.3) ist die beinahe rein kohlenstoffhaltige aC-Schicht vermessen worden.
Die Verschleißspuren auf den anderen beschichteten Substraten zeigen deutlich geringere Verschleißerscheinungen, wobei neben der Spur Abriebpartikeln der aC-Schicht zu sehen sind (Abb. 89 (a-c, e)). Die Betrachtung des trockenen CoF (Abb. 91) zeigt, dass es bei der PBF-LB/M −250 V Probe erst nach etwa 2680 s zu einem Schichtversagen gekommen ist, während es bei PBF-LB/M −1200 V bereits zu Beginn zu einem Schichtversagen gekommen sein muss und sich nach etwa 650 s ein konstanter CoF-Wert eingestellt hat. Der CoF-Wert übersteigt in diesem Fall sogar den CoF des unbeschichteten PBF-LB/M. Für alle anderen Schichten stellen sich CoF-Werte ein, die deutlich unter denen der unbeschichteten Substrate liegen, wobei es insbesondere auf dem unbeschichteten Konv-20MnCr5 zu starken Schwankungen im CoF-Wert gekommen ist und sich nur selten ein konstanter Wert eingestellt hat. Für die aC-Schichten haben sich CoF-Werte zwischen 0,07 bis 0,17- nach einer Einlaufphase von etwa 250 s eingestellt.

5.5.2 Schichtsystem: Substrat - Glanznickelschicht - amorphe Kohlenstoffschicht

Des Weiteren fanden tribologische Prüfungen mit dem UMT-3 Tribometer auf PBF-LB/M-20MnCr5-Substraten statt, auf denen ein Schichtsystem aus Glanz-Ni-Schicht (Schichtstärken 5 µm, 10 µm und 15 µm) und aC-Schicht (BIAS-Spannungen −250 V, −750 V und −1200 V) abgeschieden worden ist. Ausschnitte der Verschleißspuren sind in Abbildung 92 dargestellt. Zur verbesserten Darstellung von Unebenheiten wurden diese Aufnahmen im DI-Kontrast erstellt. Zu einem Schichtversagen der aC-Schicht ist es nur für die −250 V aC-Schichten sowohl auf dem 5 µm, als auch auf der

15 µm dicken Glanz-Ni-Zwischenschicht gekommen. Auch hier ist für diese Fälle die Verschleißspur deutlich breiter als in den Fällen ohne Schichtversagen. In Abbildung 93 ist eine Aufnahme im SE-Kontrast der Verschleißspur mit abgeplatzter aC-Schicht (−250 V BIAS-Spannung) dargestellt. Hier finden sich vereinzelt adhäsiv gebildete Triboschichten mit eingebetteten aC-Partikeln und am Rand der Verschleißspur ist es zu Partikelablagerungen gekommen. Dort wo keine Triboschicht erkennbar ist, konnte durch EDX-Messungen (Tab. 15) gezeigt werden, dass es dort zur Freilegung der Glanz-Ni-Zwischenschicht gekommen ist und zudem auch die Cr-Haftvermittlerschicht noch nachweisbar ist (Abb. 93 und Tab.15, aC+Ni.1). Die am Rand festgestellten Abriebpartikeln und die Triboschicht sind auch hier oxid- und wolframhaltig, wobei insbesondere bei der Triboschicht ein erhöhter C-Gehalt durch die aC-Partikeln festzustellen ist (Abb. 93 und Tab.15, aC+Ni.2 und aC+Ni.3).

Die übrigen Verschleißspuren ähneln denen, die auf den aC-Schichten ohne Zwischenschicht erzeugt wurden. Durch den DI-Kontrast wird deutlich, dass die Verschleißspuren teilweise über nicht planar geschlossene Substratporen verlaufen sind. Da sich auf diesen Bereichen keine Verschleißspuren finden, kann angenommen werden, dass es sich um Vertiefungen und keine Erhebungen handelt. Insbesondere bei der abgeplatzten −250 V aC-Schicht auf der 5 µm Ni-Schicht scheint es aber bei der Abscheidung der Zwischenschicht zu solchen Erhebungen an Position von Substratporen gekommen zu sein. Anhand der Darstellung der CoF-Werte (Abbildung 94), kann auch hier nachvollzogen werden, dass es bei der −250 V auf der 5 µm dicken Glanz-Ni-Zwischenschicht nach etwa 1530 s zum Schichtversagen gekommen sein muss, wodurch es zu einem starken Anstieg des CoF kam. Für die Schicht mit −250 V BIAS-Spannung auf der 15 µm starken Glanz-Ni-Schicht hingegen ist ein Versagenszeitpunkt der aC-Schicht nicht eindeutig anhand des zeitlichen Verlaufs des CoF-Wertes möglich. Die CoF-Werte für die Versuche, bei denen es zu keinem Schichtversagen gekommen ist, ähneln mit Mittelwerten von 0,07 bis etwa 0,12 stark den Ergebnissen, die auf den aC-Schichten ohne Glanz-Ni-Schicht erzielt wurden.

6 Diskussion

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Prüfung eines Schichtsystems, mit dem die Herausforderungen und Defizite der Oberfläche eines PBF-LB/M prozessierten Einsatzstahls, im Vergleich zu einem konventionell gefertigten Einsatzstahl, überwunden werden können. Der Ansatz bestand darin, eine Kombination aus einer harten, verschleißbeständigen aC-Schicht und einer Zwischenschicht einzusetzen. Die Zwischenschicht soll dabei die Aufgabe übernehmen, Defekte zu schließen und Oberflächenrauheiten zu verringern, ohne die tribologische Einsatzfähigkeit des Systems aus Substrat und Schichten zu stark zu beeinträchtigen. Die abschließende aC-Schicht dient als Verschleißschutzschicht und wurde im Rahmen dieser Arbeit mit variierenden Parametern abgeschieden, um die Eigenschaften dieser zu beeinflussen.

In diesem Kapitel werden die zuvor beschriebenen Ergebnisse in vier Abschnitten betrachtet. Zunächst findet eine Analyse des Ist-Zustandes des untersuchten PBF-LB/M-20MnCr5 Einsatzstahles statt, um den Bedarf einer Oberflächenmodifikation durch Schichtapplikation zu verdeutlichen. Dort werden die für den tribologischen Einsatz wichtigen Eigenschaften mit einem konventionell verarbeiteten 20MnCr5 verglichen. Zusätzlich werden die für PBF-LB/M prozessierte Stähle charakteristischen Eigenschaften wie Oberflächenbeschaffenheit und Porosität analysiert und mit einem weiteren über PBF-LB/M prozessierten Stahl (PBF-LB/M-1.4404) in Relation gesetzt.

Im zweiten Abschnitt werden unterschiedliche Zwischenschichten betrachtet und deren Auswirkungen auf die Oberflächenbeschaffenheit und die Porosität des Substrates dargelegt. Weiterhin werden die mechanischen und tribologischen Eigenschaften der Zwischenschichten hinsichtlich ihrer Eignung für die Verwendung auf dem Einsatzstahl beurteilt.

Der dritte Abschnitt befasst sich mit den im anodischen Lichtbogen abgeschiedenen aC-Schichten, wobei insbesondere die Auswirkung der BIAS-Spannung bei fester Frequenz und Pulsweite auf die Schichtstruktur und somit auf die mechanischen Eigenschaften, wie Härte und E-Modul, im Fokus steht. Weiterhin wird der Einfluss der BIAS-Spannung auf die Haftfestigkeit der aC-Schichten auf den Substraten und Zwischenschichten sowie den Reibungskoeffizient und das Verschleißverhalten betrachtet.

Im letzten Abschnitt werden die durchgeführten makrotribologischen Versuche der Schichtsysteme

angesprochen. Dabei stehen die entstehenden Verschleißspuren im Kontakt mit WC-Kugeln als Gegenkörper, die Versagenserscheinungen der Schichten, der CoF-Wert und entstehende Triboschichten auf dem Substratkörper im Fokus. Zusätzlich wird die Modellierung des tribologischen Versuches, in einer stark vereinfachten Betrachtung, analysiert.

6.1 Potential zur Oberflächenmodifikation von PBF-LB/M verarbeitetem Einsatzstahl

6.1.1 Oberflächenqualität

Eine der Herausforderungen für den Einsatz der AM-Technologien für Funktionsbauteile war schon immer die schlechte Oberflächenqualität. So soll diese auch hier im Rahmen des PBF-LB/M prozessierten Einsatzstahls betrachtet werden. Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, kommt es an den XY-Flächen der PBF-prozessierten Bauteile, insbesondere durch den Treppenstufen-Effekt [14] zu einer hohen Rauheit. Weiterhin kann es, durch nicht komplett aufgeschmolzenes Pulver oder durch eine schlechte Benetzung zwischen dem schmelzflüssigen Material und dem bereits wieder erstarrten Material, zur kugelförmigen Ausbildung von Material (Balling-Effekt) an allen Oberflächen kommen. Die Betrachtung der YZ-Flächen des PBF-LB/M-20MnCr5-Stahles (Abb. 33 (c, d)) zeigt das Auftreten beider Ursachen für Rauheit. In horizontaler Richtung ist eindeutig der Treppenstufen-Effekt auszumachen. Des Weiteren finden sich vorrangig entlang dieser Treppenstufen-Linien rundliche Ausbildungen. Unter Berücksichtigung der Pulverkorngröße von 15 µm bis 53 µm kann darauf geschlossen werden, dass es sich entweder um größere, nicht komplett aufgeschmolzene Pulverpartikeln handelt oder erstarrte Flüssigphase, bei der es keine gute Benetzung zur Festphase gegeben hat und es zum Auftreten des Balling-Effektes gekommen ist. Die, zum Pulverbett parallel liegende, XY-Fläche (Abb. 33 (a, b)) zeigt eine stark unregelmäßig strukturierte Oberfläche, an der eine Vielzahl an angeschmolzenen Partikeln zu erkennen ist. An beiden Oberflächen lassen sich außerdem Kavitäten ausmachen, die ins Volumeninnere führen, wobei dies an der XY-Fläche deutlich stärker ausgeprägt ist. Zu beachten ist dabei auch, dass diese Oberflächen bereits einem Strahlprozess durch Aluminiumoxidpartikeln unterzogen wurden, bei dem sehr lose Partikeln entfernt wurden. Bei höherer Vergrößerung (Abb. 33 (b, d)) kann die mechanische Wirkung der Strahlpartikeln an der schuppenartigen Ausbildung der Oberfläche erkannt werden.

Im direkten Vergleich dazu haben die XY- und YZ-Flächen des PBF-LB/M-1.4404 (Abb. 34) eine deutlich glattere und homogenere Oberfläche. Die YZ-Flächen lassen in diesem Oberflächenzustand nur bedingt eine Identifikation vom Treppenstufen-Effekt zu. Nicht aufgeschmolzene Pulverpartikeln oder, durch den Balling-Effekt entstandene, Defekte sind auf keiner der untersuchten Ebenen zu

erkennen.

Durch die quantitative Auswertung der profilometrischen Messungen bestätigt sich der optische, qualitative Unterschied der verglichenen PBF-LB/M-Stähle. Die XY-Flächen des PBF-LB/M-20MnCr5-Stahles sind die Oberflächen mit den höchsten R_z- und R_a-Werten (124,0 µm bzw. 25,65 µm), während die YZ-Flächen eine bessere Oberflächenqualität (74,4 µm bzw. 15,4 µm) aufweisen. Die Rauheitswerte des PBF-LB/M-20MnCr5 sind damit bis zu sechsfach höher als die Werte des PBF-LB/M-1.4404 auf der YZ-Fläche (R_z = 19,1 µm bzw. R_a = 3,54 µm), dessen Probekörper allerdings nur in der 90° Druckorientierung vorlagen (Abb. 16), die profilometrische Messungen nur auf der YZ-Fläche zuließen. Des Weiteren zeigte sich, dass die Standardabweichung mit den gewählten Messparametern auf den XY-Flächen des PBF-LB/M-20MnCr5 in beide Richtungen sehr groß ist (Abb. 32). Da dieser Messfehler auf den YZ-Flächen deutlich geringer ausgefallen ist, wurden für die Bewertung der Einebnungseigenschaften von Zwischenschichten die YZ-Flächen als Bewertungsgrundlage gewählt, um auch geringe Einflüsse besser identifizieren zu können. Die YZ-Y Messungen ergeben hierbei eine geringere Rauheit als die YZ-Z Messungen, haben aber einen größeren Messfehler (Abb. 32). Dies kann dadurch begründet werden, dass die YZ-Y Messungen parallel zu den Treppenstufen-Linien verlaufen und diese somit keinen Einfluss auf die Rauheit ausüben. Die höhere Standardabweichung ist dadurch auch schlüssig begründbar, da sich die kugelförmigen Materialbereiche vorrangig auf den Treppenstufen-Linien angeordnet haben (Abb. 33 (c)) und zwischen diesen Linien gemessen worden ist. Die YZ-Z Messungen werden daher als repräsentativste Größe für die Beurteilung der Rauheiten erachtet.

Auch wenn es nicht das direkte Ziel dieser Arbeit gewesen ist, lässt sich durch Ablesen der R_Z-Werte von maximal 140 µm bereits ableiten, dass abtragende Verfahren, wie das Schleifen, je nach Oberfläche mindestens etwa 150 µm abtragen müssten, um im Mittel alle Rauheitstäler der PBF-LB/M-Oberfläche zu entfernen. Im umgekehrten Fall, bei einem Einsatz von einebnenden Schichten, müssten potentielle Schichttypen in der Lage sein über Rauheitstäler dieser Größenordnung hinweg zu glätten. Neben der Reduktion der Rauheit spielt in dieser Arbeit insbesondere die Reduktion der Porosität eine große Rolle, da typische Anwendungen für den 20MnCr5-Stahl wie Zahnräder immer noch durch Feinschleifprozesse auf Maß gebracht werden müssen. Für diese Fälle spielt der Einfluss der Rauheit durch den PBF-LB/M-Prozess eine untergeordnete Rolle und es muss ein verstärktes Augenmerk auf die Porosität bzw. die relative Dichte gelegt werden.

Die relative Dichte wurde sowohl durch die volumetrischen Messmethoden Micro-CT und Dichtebestimmung nach Archimedes (PBF-LB/M-20MnCr5), als auch durch die lichtmikroskopische

Auswertung von polierten Schliffbildern (PBF-LB/-20MnCr5, -316L) durchgeführt (Abschnitt 5.1.1). Für den PBF-LB/M-20MnCr5 ergab sich die geringste relative Dichte von 98,5 % bei der lichtmikroskopischen Auswertung von Schliffbildern, wobei hier der Messfehler mit 1,89 % als hoch angesehen wird. Die Porositätsbestimmung durch das Micro-CT-Scannen eines 3 mm^3 großen Volumens ergab einen höheren Wert von 99,05 % relativer Dichte und die Dichtebestimmung nach Archimedes lässt auf eine relative Dichte von 99,15 % schließen. Die Auswertung der Micro-CT Daten fand hierbei auf dem gleichen Wege statt wie in der Auswertung der lichtmikroskopischen Schliffbilder, mit dem Unterschied, dass die zugrunde liegende Datenmenge deutlich größer war, allerdings von einem kleinen Bereich (3 mm^3) innerhalb des Probenkörpers stammte. Das vermessene Volumen wurde hierbei in quasi 2-dimensionale Schichten geteilt, an denen jeweils die Porosität gemessen wurde. Die Abweichung in der Porosität zwischen den lichtmikroskopischen Oberflächenaufnahmen und den beiden anderen Verfahren kann zum einen durch die geringere Qualität der Graustufenbilder des Micro-CTs (Abb. 30) erklärt werden, da die Aufnahmen aufgrund der hohen Materialdichte von Stahl bzw. Metallen im Allgemeinen [156] ein Rauschsignal aufweisen und sich kleine Poren nur bedingt identifizieren lassen. Zum anderen kann die Präparation zur Erzeugung von Querschliffen mit polierter Oberfläche zu einer erhöhten scheinbaren Porosität führen, da die Poren durch die Schleif- und Polierprozesse an den Kanten ausbrechen und somit größer werden. Diese Messverfälschung kann durch die Verwendung eines Kalteinbettmittel und einem Ausgasungsprozess verhindert werden. So werden die Poren vor der Präparation mit Einbettmasse gefüllt und ein Ausbrechen der Poren während der Präparationsschritte kann verhindert werden.
Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies allerdings nicht als zielführend angesehen, da typische Bauteile aus Einsatzstahl, wie ein Getriebezahnrad, durch abtragende Verfahren auf Maß gebracht werden und auch dort die Poren durch Ausbrüche vergrößert werden würden. Die lichtmikroskopische Bestimmung der Oberflächenporosität entspricht also am ehesten der Porosität, die im technischen Einsatz in einem tribologischen System relevant ist und wird im Folgenden für die weiteren Untersuchungen der Poren genutzt. Abschließend kann festgehalten werden, dass alle drei Verfahren auf eine Porosität schließen lassen, die im Vergleich zum ebenfalls PBF-LB/M verarbeitetem PBF-LB/M-1.4404, dessen Dichte über die Auswertung von lichtmikroskopischen Querschliffen mit 99,88 % (Abb. 29) bestimmt wurde, als hoch anzusehen ist.

Ein Vergleich der Schliffbilder beider PBF-LB/M Stähle (Abb. 28) zeigt deutlich die unterschiedlichen Zustände der Oberflächenporosität. Bei additiv verarbeiteten Metallen entstehen Poren im Allgemeinen durch drei Ursachen, die in Abschnitt 2.1.2 beschrieben sind. Die Oberfläche des 20MnCr5-Stahles (Abb. 28 (b)) zeigt Poren, die die Vermutung nahelegen, dass es bei diesen Probenkörpern zum Auf-

treten aller drei Porentypen [14], also LoF-Poren, Keyhole-Poren und Gaseinschlüssen, gekommen ist. An der Oberfläche des PBF-LB/M-1.4404 sind hingegen nur Poren zu erkennen, die auf eine Restporosität durch Gaseinschlüsse schließen lassen. Diese subjektive Beobachtung lässt sich durch die Betrachtung der Porengrößenverteilung (Abb. 31) bestätigen. Im Fall des PBF-LB/M-1.4404 liegen über 97 % aller gezählten Poren unterhalb einer Flächengröße von 100 µm^2, wodurch deutlich wird, dass die Porosität von 0,12 % fast ausschließlich durch die sehr kleinen Gaseinschlüsse verursacht wird. LoF- und Keyhole-Poren sind größer [14] und daher liegt die Anzahl der Poren oberhalb von 100 µm^2 bei immer noch beinahe 14 %. Durch Betrachtung der Form und Größe ist es also eindeutig, dass ein bedeutender Teil der Porosität im untersuchten Einsatzstahl durch die o.g. Ursachen entsteht. Darüber hinaus können beim 20MnCr5-Stahl in vielen LoF-Poren nur lose anhaftende Pulverpartikeln beobachtet werden, und durch die Betrachtung der im Micro-CT erstellten Schnittbilder (Abb. 30) zeigt sich, dass innerhalb des Volumens Hohlräume existieren, in denen das Pulver komplett unaufgeschmolzen vorliegt. Es muss davon ausgegangen werden, dass diese Flächen im technischen Einsatz keinerlei Tragwirkung haben und sehr schnell ausbrechen. Dies bedeutet auch, dass die für tribologische Einsätze relevante Oberflächendichte von 98,5 % durch solche nicht tragfähigen Flächenbereiche weiter nach unten korrigiert werden muss.

Die Ursache für solche Porosität liegt häufig in einer Einstellung der Prozessparameter, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben. In den Arbeiten von Schmitt et al. und Kamps [157–161] wurde der Einsatzstahl 16MnCr5 mittels PBF-LB/M Verfahren gedruckt und von einer Dichte bis zu 99,5 % berichtet, die bei einer Volumenenergiedichte (E_V) oberhalb von 90 J/mm^3 erzielt werden können. Bei einer E_V = 135,4 J/mm^3, die beinahe der E_V entspricht, mit dem die in dieser Arbeit untersuchten Substrate erzeugt wurden (E_V = 137 J/mm^3), erzielen sie eine Dichte von 99,97 %. Die E_V setzt sich aus der Belichtungsgeschwindigkeit, der Laserleistung, dem Hatch-Abstand und der Schichtdicke zusammen. Schmitt et al. [158] weisen allerdings auch darauf hin, dass sich mit einer Energiedichte > 90 J/mm^3 dichte Körper aus 16MnCr5 fertigen lassen, die Parameter, aus denen sich die Volumenenergiedichte zusammensetzt aber nicht willkürlich verändert werden können. Da die Parameterwerte, aus denen sich die E_V von 137 J/mm^3 zusammensetzt, nicht bekannt sind, kann die Ursache für die hohe Porosität der Proben nicht abschließend ermittelt werden. Auch wenn dadurch gezeigt wurde, dass die Porosität des in dieser Arbeit untersuchten Stahles durch eine Optimierung der Prozessparameter deutlich verbessert werden kann, spielt die Porosität und die Verringerung dieser durch Post-Prozesse in PBF-LB/M verarbeiteten Stählen im Allgemeinen weiterhin eine entscheidende Rolle.

6.1.2 Auswirkungen des PBF-LB/M-Prozesses auf Mikrostruktur, Härte und Tribologie

Aufgrund des Fertigungsprozesses haben die PBF-LB/M-Bauteile eine einzigartige und komplexe WB-Historie inne, die sich von der WB-Historie konventionell gefertigter Bauteile stark unterscheidet. Dies wirkt sich auf die Mikrostruktur und somit auf technisch relevante Größen wie z.B. die Härte oder die Korrosionsbeständigkeit aus [162]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Prozess allerdings nicht über die Fertigungsparameter gesteuert. Vielmehr liegt der Fokus auf der nachträglichen Behandlung durch Beschichtungsverfahren, die jedoch durch Wärmeeintrag Einfluss auf die Mikrostruktur und die Eigenschaften nehmen können. Im Folgenden soll hier deshalb vorrangig ein Vergleich der vorliegenden PBF-LB/M- bzw. Konv-20MnCr5-Substrate stattfinden. Dies kann im späteren Verlauf der Arbeit dazu genutzt werden, um Unterschiede im Verhalten der Verschleißschutzschichten auf das Substrat zurückführen zu können.

Die Abbildungen 36 und 37 zeigen sowohl die Mikrostruktur im Randbereich als auch im Kern für den Werkstoff nach dem ND-Einsatzhärten für beide Fertigungsrouten. Die Mikrostruktur des Werkstoffgefüges ist in beiden Fällen vergleichbar und die in Abbildung 36 (c) und 37 (c) gezeigten Einhärtungsbereiche sind für beide Fälle gut erkennbar. Eine XRD-Messung der ND-einsatzgehärteten Oberflächen (Abb. 38) lässt auf ein martensitisches Gefüge schließen. Auffallend ist, dass vor der ND-Einsatzhärtung (WG-Zustand) die γ-Phase für den Konv-20MnCr5 nachgewiesen wurde, während sich diese im PBF-LB/M-20MnCr5 nicht zeigt. Dies ist durch die WB-Historie erklärbar, da die Aufheiz- und Abkühlraten für die lokal beeinflussten Bereiche im PBF-LB/M Prozess mit $10 \times 10^3\,\mathrm{K/s}$ bis $10 \times 10^8\,\mathrm{K/s}$ extrem hoch sind und sich durch die Aufschmelzprozesse der nachfolgenden Schichten mehrfach wiederholen [162, 163]. Daher liegt das PBF-LB/M-Material bereits nach der Fertigung in einem martensitischen oder bainitischen Gefüge vor [158].

Demnach wäre es also zunächst zu erwarten, dass nach einer ND-Einsatzhärtung das PBF-LB/M-Material einen Härteverlauf mit einer mindestens genauso hohen Randhärte aufweist wie das konventionell verarbeitete Material. Die Betrachtung des Härteverlaufs vom Bauteilrand zum -kern (Abb. 35) zeigt zwar eine vergleichbare Einsatzhärtetiefe mit $\mathrm{CHD}_{550} = 0{,}5\,\mathrm{mm}$ und vergleichbare Kernhärte von etwa 400 HV1 für beide Prozessvarianten, aber es ergibt sich ein Randhärteunterschied von über 70 HV1. Die Randhärte wird in erster Linie durch die Menge an im Randbereich verfügbarem Kohlenstoff und die durchgeführte WB bestimmt. In diesem Fall waren sowohl die ND-Einsatzhärtung als auch die nachfolgende WB gleich. Allerdings ergibt sich bereits im ungehärteten Zustand ein um 0,02 Ma.−% niedrigerer C-Gehalt im PBF-LB/M Substrat, verglichen mit dem konventionell gefertigten Substrat.

Yang und Sisson [164] stellten fest, dass es bei der PBF-LB/M Prozessierung eines 20MnCr5-Stahls zu einem Kohlenstoffverlust von 0,06 Ma.−% im Vergleich zum Ausgangspulver gekommen ist. Unter

Berücksichtigung der Herstellerangaben, in denen der C-Gehalt des Ausgangspulvers mit 0,2 Ma.−% [138] angegeben ist, ergibt sich hier ein noch stärker ausgeprägter Kohlenstoffverlust von 0,08 Ma.−%. In PBF-LB/M-Prozessen kommt es, in Folge der Eintragung von thermischer Energie, zu einer Entkohlung des Materials durch Reduktionsprozesse mit dem in der Umgebung vorkommenden Restsauerstoffgehalt, was zu einem verminderten Kohlenstoffgehalt im Bauteil führt. Wie auch in der Arbeit von Yang und Sisson kann hier allerdings auch festgestellt werden, dass das PBF-LB/M Substrat eine höhere Kohlenstoffaufnahme während des ND-Prozesses zeigt als das konventionell verarbeitete Substrat, da die Randzone des PBF-LB/M-Substrats mit 0,55 Ma.−% den höheren C-Gehalt der beiden Substrattypen hat.

Die verstärkte Aufkohlung von PBF-LB/M-Einsatzstählen ist in der Literatur nicht unbekannt. Durch die Oberflächenrauheit und die Partikelanhaftungen kommt es zu einer größeren effektiven Oberfläche, die mit dem Aufkohlungsmedium in direkten Kontakt kommt. Dies führt zur Dissoziation des Gases, einem multidirektionalen Diffusionsstrom und schließlich zu lokal erhöhten C-Gehalten [165]. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Rauheit [166].

Die in dieser Arbeit vermessenen Oberflächen waren allerdings diejenigen, die auf dem Druckbett gelegen haben und, zur Entfernung der Stützstruktur, vor der ND-Einsatzhärtung geschliffen worden sind. Die beschriebene Erklärung der erhöhten C-Aufnahme ist daher auf den ersten Blick nicht zutreffend. Allerdings wurde für die hier untersuchten PBF-LB/M Substrate eine hohe Oberflächenporosität festgestellt. Auch die an der Oberfläche liegenden Poren erhöhen die effektive Oberfläche, die in der ND-Einsatzhärtung direkten Kontakt zum Aufkohlungsmedium hatte, was wiederum zu einer erhöhten C-Aufnahme führt. Dennoch ist die auf der Mikroskala gemessene Randhärte des PBF-LB/M Substrates deutlich niedriger. Ein Grund dafür kann auch hier die Porosität sein. Obwohl bei den Messungen darauf geachtet wurde, einen möglichst dicht gedruckten Bereich zu vermessen, muss davon ausgegangen werden, dass das durch die Messung beeinflusste Volumen nicht frei von Poren war, die als strukturelle Schwachstelle fungieren und den gemessenen Härtewert reduziert haben.

Eine weitere Ursache kann in der gerade beschriebenen erhöhten Kohlenstoffaufnahme im Kantenbereich der Poren gefunden werden: Während für die Messungen der Mikrohärte die erzeugten Eindrücke nicht in die Nähe von großen Poren gesetzt wurden und das beeinflusste Volumen im zweistelligen mm-Bereich liegt, wird die chemische Zusammensetzung in der OES-Anlage aus einem Messfleck ermittelt, der mehrere Quadratmillimeter groß ist. Der so ermittelte C-Gehalt stellt in diesem Fall also ein Mittel aus den höher aufgekohlten Bereichen in Kantennähe und den weniger aufgekohlten dichten Bereichen dar. Dies würde bedeuten, dass die Randaufkohlung in diesen dichten Bereichen tatsächlich unterhalb von 0,55 Ma.−% liegt, wodurch die geringere Härte erklärt werden kann. Abschließend kann und soll an dieser Stelle die Ursache für die unterschiedliche

Randhärte ohne weitere aufwendige Untersuchungen nicht bestimmt werden. Die Härte einer Oberfläche kann sich jedoch auf die Haftung applizierter Schichten auswirken, weshalb das Wissen über die unterschiedlichen Substratzustände im Rahmen dieser Arbeit ausreichend festgehalten wurde.

Wie bereits erläutert, ergibt sich durch die in Abbildung 33 sichtbaren Kavitäten an den einsatzgehärteten Oberflächen im ND-Prozess eine größere effektive Oberfläche zur C-Diffusion. Es kann also im Bereich der Kanten zu einem erhöhten C-Anteil kommen. Auch wenn die chemische Zusammensetzung durch eine OES-Anlage dort nicht lokal bestimmt werden kann, soll im Folgenden gezeigt werden, dass diese indirekt durch die Nanoindentation ermittelt werden kann, da in diesen Bereichen eine Beeinflussung der Härte und des E-Moduls zu erwarten ist. Im Kantenbereich einer großen Pore ist es zu einem abfallenden Härteprofil und einem ansteigenden Profil des E-Moduls mit steigender Distanz zur Pore gekommen (Abb. 40). Es wurde ein großer Defekt (Abb. 39) gewählt, um sicherzustellen, dass es sich dabei bereits im Härteprozess um eine an der Oberfläche liegende Kavität gehandelt hat. So wurde in den porenfreien Bereichen eine Härte von knapp 8 GPa ermittelt, während sie im porennahen Bereich mit 9,7 GPa in 5 µm bzw. 11,6 GPa in 40 µm Entfernung deutlich höher liegt. Im Nahbereich der Pore (bis zu 40 µm) konnte allerdings kein signifikanter Zusammenhang zwischen der Distanz zur Porenkante und der Härte festgestellt werden, was unter anderem durch den hohen Messfehler begründet werden kann. In der instrumentierten Indentation wird die Härte aus dem Quotienten von maximaler Last und der dabei in Kontakt stehenden projizierten Kontaktfläche, die eine Funktion der Kontakthöhe ist, bestimmt (Gl. 2.6 und 2.7). Da die Messungen in sehr großer Nähe eines Defektes durchgeführt wurden, muss davon ausgegangen werden, dass sich dieser Defekt auch in das Volumen unterhalb der Messungen erstreckt haben kann und diese beeinflusst hat. Für die Bestimmung des E-Moduls hingegen wird nur der Bereich der Messkurve analysiert, in dem die Kraft wieder abnimmt. Hier zeigt sich deutlich, dass der E-Modul mit wachsender Entfernung zur Kante steigt. Durch die ND-Einsatzhärtung ist es also eindeutig zu einer lokalen Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften aufgrund der Porosität gekommen.

Das tribologische Verhalten eines Körpers wird durch die mechanischen Eigenschaften wie die Härte oder den E-Modul beeinflusst. Dennoch sind tribologische Größen, wie der Verschleiß und der Reibungskoeffizient, immer System- und keine Materialgrößen und daher nie alleine durch die mechanischen Eigenschaften ableitbar [75]. Dementsprechend spielt u.a. auch die Oberflächenbeschaffenheit, wie Rauheit oder Porosität, der Reibkörper eine entscheidende Rolle. Da, wie bereits gezeigt wurde, die Rauheit des PBF-LB/M-20MnCr5 extrem hoch ist, und eine tribologische Untersuchung in diesem Zustand aus einer technischen Betrachtung nicht zielführend erscheint, wurden tribologische Versuche an den Probenoberflächen nur im polierten Zustand durchgeführt. Die Oberflächenrauheit

im polierten Zustand ist mit $R_a = 1{,}8\,\text{nm}$ (Abb. 68) gering.
In den Arbeiten von Zhu et al. [10] und Lorusso [167] wurde eine große Anzahl an Untersuchungen zusammengefasst, die das Verschleißverhalten von PBF-LB/M prozessierten Metallen unter unterschiedlichen Bedingungen untersuchen. In einem Großteil der Arbeiten wurden die Metalle im trockenen Verschleiß und mit Kontaktkräften zwischen 1 MPa bis 1,9 GPa untersucht. Die Bedingungen sind also vergleichbar mit denen, die in dieser Arbeit angewandt wurden (930 MPa bzw. 690 MPa). Im Allgemeinen wird dort festgestellt, dass PBF-LB/M prozessierte Metalle einen geringeren Verschleiß unter trockenen Bedingungen aufweisen als ihre konventionell verarbeiteten Varianten. Dies wird einer kleineren Korngröße und einer höheren Härte, bedingt durch die hohen Abkühlgeschwindigkeiten des PBF-LB/M-Prozesses, zugeschrieben. In diesen Untersuchungen wurden die Metalle allerdings nach der Fertigung keiner gesonderten WB unterzogen, weshalb sich diese Aussage nur sehr bedingt auf den hier vorliegenden Fall übertragen lässt. Das dort einzig untersuchte Metall auf Fe-Basis ist der Stahl 1.4404, der für tribologische Anwendungen nicht prädestiniert ist. In der Arbeit von Sun et al. [16] weist der tribologisch untersuchte und mit einem konventionell prozessierten 1.4404 verglichene PBF-LB/M-1.4404 eine relative Dichte zwischen 93,3 % und 98,3 % auf. Die Beschaffenheit der Poren ist vergleichbar mit den in Abbildung 28 (b) dargestellten Poren und deutet insbesondere auf eine LoF hin. Trotz der höheren Härte des PBF-LB/M-1.4404 weist dieser, nach einem Verschleißversuch mit einer Kugel von 6 mm Durchmesser, deutlich stärkere Verschleißerscheinungen als das konventionell prozessierte Pendant auf. Als Hauptursache für den verstärkten Verschleiß werden die Poren identifiziert, da sie als Rissstarter und -verstärker fungieren.

In den hier durchgeführten Untersuchungen am 20MnCr5 weist die PBF-LB/M-Variante nach der ND-Einsatzhärtung eine geringere Härte als die Konv-Variante auf. Dies kann als Erklärung dafür betrachtet werden, dass der PBF-LB/M-Stahl bereits in den Nanoritzversuchen einen erhöhten Verschleiß ($W_{V,\text{PBF-LB/M}} = 43{,}8\,\mu\text{m}^3$ vs. $W_{V,\text{konv}} = 40{,}2\,\mu\text{m}^3$) bei gleichem f_{ab}- und CoF-Wert aufweist. Die Auswertung der Ritzer im Querschnitt (Abb. 43) ergibt einen f_{ab}-Wert von 0,32 und lässt auf eine Überlagerung der Mikromechanismen Mikrospanen und -pflügen mit dominierendem Mikropflügen schließen. Bedingt durch die geringe Größe der Ritzspitze mit $r = 10\,\mu\text{m}$ ergeben sich nur geringe Ritzbreiten von unter 4 µm Breite. Die im Stahl vorliegenden Poren sind mindestens um eine Zehnerpotenz größer, weshalb diese Nanoritz-Versuche nur Aussagen über den Bereich der Proben treffen können, der dicht gedruckt wurde und somit der Einfluss der Poren nicht berücksichtigt ist.
Die tribologischen Versuche mit WC-Kugeln von 5 mm und 10 mm Durchmesser als Gegenkörper zeigen jedoch, dass es auch hier vergleichbar zu der Arbeit von Sun et al. [16] zu verstärktem Verschleiß und Materialabtrag durch Rissbildung an den Poren gekommen ist. Die Abbildung 41 (b,d)

zeigt die Verschleißspur für die tribologischen Prüfungen mit einer mittleren Spannung von 460 MPa und einer Relativgeschwindigkeit von 8 mm/s für die Dauer einer Stunde im Linearverschleiß. Hier ist an der gezeigten Pore noch kein Ausbruch von Material festzustellen, aber es ist zur verstärkten Bildung einer Triboschicht gekommen, die im Kantenbereich erste Risse zeigt. In Abbildung 42 hingegen wurden im Scheibe-Scheibe-Aufbau nach 5000 Umdrehungen an den Poren zusätzlich starker Materialausbruch und Rissbildung festgestellt. Diese Mechanismen führen zu einem stark erhöhten Verschleiß und erhöhen diesen durch das Einbringen von losen Partikeln in das tribologische System weiter.

Der Ist-Zustand des PBF-LB/M-20MnCr5 lässt sich durch folgende Punkte zusammenfassen:

- Im AF-Zustand weist die Oberfläche in Abhängigkeit der Orientierung zur Druckrichtung mittlere Rauheiten von R_A=14,2 µm bis 25,6 µm und Rauheitspitzen R_Z von über 100 µm auf. Die Substrate haben demnach eine bis zu 6-fach höhere Rauheit als der PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess).
- Mit 98,50 % haben die PBF-LB/M-20MnCr5 Substrate eine hohe Porosität, während die des beinahe dicht gedruckten PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess) 99,9 % beträgt.
- Es ist im Vergleich zum PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess) eine Porengrößenverteilung hin zu deutlich größeren Poren festzustellen, wobei ein Anteil von beinahe 14 % größer als 100 µm^2 ist.
- Neben Keyhole-Poren und Gaseinschlüssen wurde ein hoher Anteil an LoF-Poren im PBF-LB/M-20MnCr5 festgestellt, die maßgeblich zu der hohen Porosität führen. Zudem konnte mittels Micro-CT Messungen nicht aufgeschmolzenes Pulver im Bauteilkern nachgewiesen werden.
- Die Aufkohlung des PBF-LB/M-20MnCr5 erscheint vergleichbar zum Konv-20MnCr5. Aufgrund erhöhter Porosität und lokaler Härteunterschiede an den Porenkanten stellt sich jedoch eine geringere Randhärte ein.
- Durch Nanoritzversuche ergibt sich für den PBF-LB/M-20MnCr5 ein um 9,5 % höheres Verschleißvolumen im Vergleich mit dem Konv-20MnCr5.
- In Scheibe-Scheibe Tribometerprüfungen kam es an den Kanten der Poren zur Rissbildung, Materialausbruch und Bildung einer Triboschicht.

Durch die hier erläuterten Ergebnisse ist die Notwendigkeit zur Reduktion der Rauheit und insbesondere der Porosität des PBF-LB/M prozessierten Einsatzstahles 20MnCr5 hinreichend begründet. Im folgenden Abschnitt soll nun der Ansatz, dies durch die Applikation von Schichten zu erreichen,

besprochen werden.

6.2 Maßnahmen der Oberflächenmodifikation zur Reduktion von Rauheit und Porosität

Im vorhergehenden Abschnitt konnte gezeigt werden, dass PBF-LB/M prozessierte Stähle im Allgemeinen und der untersuchte 20MnCr5 im Speziellen eine extreme Rauheit und Porosität aufweisen. Der zur aC-Deposition angewandte PVD-Prozess eignet sich nicht zur Nivellierung von rauen Oberflächen und Verschließung von Poren. Dies liegt u.a. daran, dass durch PVD-Prozesse keine geometrisch komplexen Oberflächen konturgetreu oder gar nivellierend aufgebracht werden können, da Bereiche, die senkrecht zur Beschichtungsrichtung liegen oder gar Hinterschneidungen darstellen, nicht beschichtet werden können [116]. aC-Schichten lassen sich auch durch CVD-Prozesse abscheiden, bei denen eine konturgetreue Beschichtung komplexer Oberflächen möglich ist, da die Atome direkt aus der umgebenden Gasphase in Oberflächennähe auf dem Substrat kondensieren. CVD-Prozesse bedingen aber zum einen hohe Substrattemperaturen, für die das einsatzgehärtete Substrat nicht geeignet ist, und zum anderen sind auch hier, durch den atomaren Aufbauprozess der Schichten, keine nivellierenden Eigenschaften zu erwarten, die Rauheiten vermindern oder Poren glatt verschließen würden.
Grundsätzlich ist es denkbar, die Hartschichten in hoher Schichtstärke zu deponieren und durch Post-Prozesse eine glatte Oberfläche der aC-Schicht zu erzeugen. Die Abscheideraten von PVD- und CVD-Prozessen sind allerdings gering und für die hier verwendeten reinen aC-Schichten gilt des Weiteren eine maximale Schichtstärke von etwa 4 µm [168], da die Schichten bei höheren Schichtstärken, aufgrund wachsender Druckspannungen, zur Delamination neigen. Die räumlichen Dimensionen von Porosität und Rauheit der untersuchten Proben sind überwiegend größer, und benötigen daher höhere Schichtstärken als 4 µm. Auch eine direkte Deposition von dünnen Hartschichten auf den polierten Substraten mit Porosität ist nicht zielführend, da die Kanten der Poren zu Spannungsspitzen innerhalb der Schichten und somit wiederum zur Delamination führen können [15, 169]. Dies bestätigt sich auch an dem durchgeführten Vorversuch, eine möglichst dicke CrN-Schicht (11 µm, 1850 HV0, 005) auf polierten PBF-LB/M Substraten zu applizieren. Hier konnte gezeigt werden, dass es zur massiven Delamination der CrN-Schicht durch Rissbildung kommt und die Kanten der Poren als Rissstarter fungieren (Abb. 44).

Aus den angestellten Überlegungen und Vorversuchen ergibt sich die zwingende Notwendigkeit einer geeigneten Zwischenschicht, die in der Lage ist, diese Defizite der Substratoberfläche zu überwinden oder zumindest zu verringern. Die Anforderungen an eine potentielle Zwischenschicht und den dazugehörigen Depositionsprozess im Rahmen der Beschichtung von ND-einsatzgehärtetem PBF-LB/M-20MnCr5 sind also:

- gute Nivellierungseigenschaften
- Vermögen zur Porenschließung
- Schichtdicken über 150 µm, bei Beschichtung von unbehandelten PBF-LB/M-Substraten
- geringe Prozesstemperaturen
- vergleichbar hohe Härte und E-Modul wie das Substrat
- idealerweise gute Haftungseigenschaften für aC-Schichten.

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz der Oberflächenmodifikation durch galvanische und außenstromlose Schichtapplikation, zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften, wurde in der Literatur in nur sehr geringem Umfang beschrieben. Ein anderes Verfahren, wie das atmosphärische Plasmaspritzen, wurde von Zhang et al. [22] angewandt. Dort wurde eine Al_2O_3-Schicht auf PBF-LB/M-1.4404 appliziert. Durch die hohen Schichtstärken von 600 µm bis 800 µm konnte die Rauheit R_a auf der XY- und YZ-Ebene von 27 µm bzw. 26 µm auf 14 µm reduziert werden. Da neben der Rauheit auch die Morphologie der Schichtoberflächen an beiden Ebenen vergleichbar ist, obwohl die Ausgangsflächen (XY- und YZ-Flächen) eine deutlich unterschiedliche Morphologie aufweisen, geht der Autor davon aus, dass die Rauheit der Schichtoberfläche durch die hohe Schichtstärke nicht mehr abhängig von der Substratrauheit ist. Im Vergleich zu diesem Ansatz zeigt die galvanische Nickelbeschichtung ein deutlich höheres Potential zur Nivellierung von Rauheiten bei niedrigerer Schichtstärke, auch wenn die Härte der Al_2O_3-Schicht mit etwa 800 HV höher liegt. Neben der geringen Nivellierung der Schichten muss auch die Schichtstärke kritisch betrachtet werden, da solch dicke Schichten auch die Geometrie und Passung der Bauteile merklich beeinflussen.

Aus elektrolytischen Lösungen abgeschiedene Ni-Schichten stellen für einen Großteil der Anforderungen eine potentiell geeignete Wahl dar. Durch Verwendung der richtigen Additive können insbesondere galvanisch abgeschiedene Nickelschichten hohe Nivellierungseigenschaften aufweisen und sich durch die Abscheidung der Schicht aus einer flüssigen Lösung auch gut zur Porenschließung eignen. Die Schichtstärke lässt sich über einen weiten Bereich steuern und die Prozesstemperaturen liegen mit etwa 40 °C bis 70 °C deutlich unterhalb der Anlasstemperatur des Substrates von 180 °C [84]. Galvanische Nickelschichten mit guten Nivellierungseigenschaften kommen aufgrund ihres Glanzes zumeist

zur optischen Veredelung zum Einsatz, allerdings werden Nickelschichten auch zum Verschleißschutz eingesetzt [84]. Die zu erwartenden mechanischen Eigenschaften der galvanischen Nickelschichten hinsichtlich der Härte sind allerdings eher geringer als die der Randhärte des 20MnCr5-Substrates. Daher wurde in dieser Arbeit neben den galvanischen Nickelschichten auch eine außenstromlos abgeschiedene Nickelschicht betrachtet. Dabei handelt es sich meist um Ni-Legierungen mit einem Phosphor- oder Boranteil von bis zu 15 Ma.−%. Durch die Bildung von Ausscheidungen können diese Schichten sehr hohe Härten und eine gute Verschleißbeständigkeit innehaben. Das Vermögen zur Nivellierung und der ebenen Verschließung von Poren ist allerdings nicht so stark ausgeprägt wie bei galvanischen Ni-Schichten mit den richtigen Additiven. Nickel bildet im Gegensatz zu Metallen aus den Nebengruppen 4 - 6, wie Titan, Vanadium oder Chrom, keine mechanisch hochstabilen Bindungen mit Kohlenstoff, weshalb es sich nicht als herausragender Haftvermittler für aC-Schichten anbietet [170]. Daher wurden die galvanischen Ni-Schichten abschließend mit einer etwa 1 µm dicken galvanischen Cr-Schicht versehen.

6.2.1 Außenstromlose Nickelabscheidung

Da das Abscheidungsverhalten des außenstromlos abgeschiedenen NiP-Elektrolyten vor Beginn der Arbeiten nicht bekannt war, wurde zunächst die Wachstumsgeschwindigkeit und die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur von 60 °C bis 90 °C untersucht. Die Schichtwachstumsgeschwindigkeit der NiP-Schichten stellte sich dabei proportional zur Temperatur dar und erreicht bei etwa 90 °C das Maximum (Abb. 45). Da das Schichtwachstum allerdings bei Temperaturen oberhalb davon rapide absinkt, wurde für die weiteren Versuche eine Abscheidetemperatur von 80 °C angestrebt. Bei dieser Temperatur stellt sich ein P-Gehalt von etwa 14,5 Ma.−% in der Schicht ein, womit diese eindeutig zu den hochphosphorhaltigen NiP-Schichten zählt [93].

Um das Vermögen der Schicht zur Nivellierung von Oberflächenrauheiten PBF-LB/M prozessierter Stähle zu beurteilen, wurde zunächst der deutlich weniger raue PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess) beschichtet. Es stellte sich allerdings heraus (Abb. 49), dass der NiP-Elektrolyt die Rauheit der Substratoberfläche auch nach 6 h Beschichtungsdauer, was einer Schichtstärke von knapp 45 µm entspricht, nicht reduziert hat. Die abgeschiedene Schicht bildet die Substratoberfläche nach (Abb. 48) und verstärkt die Rauheit durch teilweise verstärktes Wachstum auf Hügeln weiter, was sich in einem erhöhten R_Z-Wert nach 360 min Beschichtungsdauer (Abb. 49) widerspiegelt. Außenstromlose Elektrolyte wurden bereits von Inberg et al., Dresler et al. und Ashkenazi et al. genutzt, um PBF-LB/M prozessierte Al-Legierungen (R_a = 17 µm) zur Verbesserung der optischen Erscheinung,

der Leitfähigkeit und des Korrosionsverhaltens mit Gold und Silber bis zu 1 µm zu beschichten [96–98, 171]. Zur besseren Anbindung der Gold- und Silberschichten wurden NiP-Schichten außenstromlos auf das Substrat appliziert, deren Schichtstärke mit bis zu 5,7 µm angegeben ist. Die in diesen Arbeiten berichtete geringe Reduktion der Substratrauheit um einige Mikrometer wird von ihnen größtenteils der NiP-Schicht zugeschrieben und es wird vermutet, dass sich die Rauheit durch eine weitere Erhöhung der Schichtstärke weiter reduzieren ließe. Die dargelegten Ergebnisse zeigen jedoch, dass sich zumindest der hier eingesetzte Elektrolyt nicht dafür eignet, Rauheiten von PBF-LB/M Bauteilen maßgeblich zu reduzieren. Vielmehr werden Unebenheiten der Substratoberfläche auf der Schichtoberfläche nachgebildet bzw. verstärkt. Da der Schichtaufbau allerdings stark durch die Additive im Elektrolytbad beeinflusst werden kann, gilt die Aussage nur für den hier eingesetzten Elektrolyten.

Da der zuvor beschichtete PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess) mit einer relativen Dichte von 99,9 % beinahe dicht war und keine großen Poren aufwies, wurde zur Bewertung des Vermögens zur Porenschließung der PBF-LB/M 20MnCr5 im polierten Zustand beschichtet. Zur bestmöglichen Beurteilung wurde die polierte Oberfläche vor der Beschichtung lichtmikroskopisch aufgenommen und ein ausgewählter Bereich markiert, so dass nach einer Beschichtungsdauer von 50 min exakt dieselbe Position untersucht werden konnte (Abb. 50 (a, b)). In der Hellfeldaufnahme entsteht der Eindruck, dass die Poren an der Oberfläche sich durch die NiP-Schicht vergrößern. Nach einer sechsstündigen Beschichtungsdauer verstärkt sich dieser Effekt noch weiter (Abb. 50 (c)), im Querschliff wird allerdings deutlich, dass eine Vielzahl an Substratporen oberflächlich geschlossen wurde (Abb. 51). Die direkt darüberliegende Schichtoberfläche fällt allerdings ein und hinterlässt ein Tal, welches eine größere geometrische Ausdehnung hat als die darunter befindliche Pore. Da im Hellfeld von diesen schrägen Oberflächen reflektiertes Licht nicht ins Okular gelangt, erscheinen die Poren größer. Die Hohlräume der Poren sind zudem nicht oder nur mit sehr wenig Schichtmaterial gefüllt (Abb. 51). Dies spricht dafür, dass die Poren von den Seiten aus zugewachsen sind. Solche unter der Oberfläche liegenden Hohlräume können im tribologischen Einsatz weiterhin Schwachstellen darstellen, die optisch im Vorhinein, beispielsweise bei einer Qualitätsprüfung, nicht mehr identifizierbar sind. In Abbildung 52 zeigt sich außerdem, dass die Schicht an den Porenkanten teilweise erhöhtes Schichtwachstum aufweist. So entstehen um die Täler herum räumlich erhöhte Unebenheiten, welche die Form der Pore an der Schichtoberfläche nachbilden. Bei einem tribologischem Einsatz entsteht so ein verstärkter Schichtverschleiß und eine gesteigerte Bildung von Abriebpartikeln durch das Abtragen dieser Unebenheiten.

Auch die Härte der NiP-Schicht als potentielle Zwischenschicht wurde bewertet. Die NiP-Schicht verspricht dabei das höchste Potential aller untersuchten Zwischenschichten, da sich durch Ausbildung von Ni_3P-Ausscheidungen sehr hohe Schichthärten erzielen lassen. Hoch phosphorhaltige NiP-Schichten sind im abgeschiedenen Zustand in aller Regel amorph, können durch Wärmbehandlung kristallisieren und die genannten Ni_3P-Ausscheidungen bilden [93]. Wie Abbildung 46 zu entnehmen ist, konnte eine massive Steigerung der Schichthärte bei WB-Temperaturen oberhalb von 250 °C beobachtet werden. Aufgrund der ND-Einsatzhärtung geht diese WB allerdings mit einem ungewünschten Härteverlust der Substratrandschicht einher. Die Härte-Temperatur-Verläufe (Abb. 46) lassen vermuten, dass es eine geeignete WB-Route gibt, mit der das Substrat, bei gleichzeitiger Aushärtung der Schicht, auf die gewünschte Zielhärte eingestellt werden kann. Dies könnte erreicht werden, indem die NiP-Schicht bereits vor dem Anlassprozess, also direkt nach dem Aufkohlen, appliziert und der Anlassprozess dann bei erhöhter Temperatur und verkürzter Dauer durchgeführt wird. Da die gesamte ND-Einsatzhärtung allerdings industriell vorgenommen wurde, und die Einebnungs- und Porenschließungseigenschaften der außenstromlosen NiP-Zwischenschicht als ungenügend zu bewertend sind, wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

6.2.2 Galvanische Matt- und Glanz-Nickelabscheidung

Auf PBF-LB bzw. FDM prozessierten Kunststoffen wurden galvanische Schichten bereits zur Modifikation der Oberfläche zu Forschungszwecken eingesetzt. Galvanische Schichten aus Chrom, Nickel oder Kupfer in Schichtstärken zwischen 10 µm bis 120 µm wurden verwendet, um Bauteile aus meist ABS oder PLA zu metallisieren, die optische Erscheinung zu verbessern und die Oberflächen zu glätten [24–28]. In einigen Arbeiten wurde zusätzlich eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie eine Erhöhung des E-Moduls, höhere Zugfestigkeit und eine erhöhte Schlagfestigkeit festgestellt [24, 27]. Auch auf metallischen PBF-LB/M Bauteilen aus Aluminium-, Eisen- und Titanlegierungen kamen galvanische Nickelschichten in aktuellen Forschungsvorhaben bereits zum Einsatz, um die mechanischen und chemischen Eigenschaften zu verbessern. Dort wurde gezeigt, dass die Lebensdauer von AlSi10Mg-Bauteilen durch eine 20 µm Nickelschicht auf der unbehandelten Oberfläche (R_a=15 µm) in Dauerschwingversuchen erhöht werden kann [29]. In einer anderen Arbeit wurde das Verschleißverhalten einer Ti-Legierung verbessert, indem das geschliffene Substrat mit einer 548 HV harten Ni-Schicht überzogen wurde [30]. Auf 1.4404 wurden Nickelschichten eingesetzt, um das Korrosionsverhalten des Bauteils zu optimieren [31, 32].

Grundsätzlich stellt also die Beschichtung von PBF-LB/M-Bauteilen mit galvanisch abgeschiedenem Nickel keinen gänzlich neuen Ansatz dar. Die in dieser Arbeit gestellten Anforderungen an die Nickelschicht sind allerdings höher als in den zitierten Arbeiten. So hat der PBF-LB/M-20MnCr5

eine deutlich höhere Ausgangsrauheit und auch die Verschließung von großen Poren wurde in den genannten Arbeiten nicht diskutiert. Des Weiteren stellt die Kombination aus hoher Schichteinebnung bzw. Porenschließung und hohen Ansprüchen an die mechanischen Eigenschaften ein Anforderungskollektiv dar, welches so noch nicht untersucht wurde. Im Folgenden werden zwei Ni-Schichten, die aus unterschiedlichen Elektrolyten abgeschieden worden sind, hinsichtlich der gestellten Anforderungen (S. 83) diskutiert.

Die in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte unterscheiden sich durch ihre Additive stark voneinander und die entstehenden Schichten werden als Glanz- bzw. Matt-Ni bezeichnet. Das Nivellierungsvermögen der Ni-Schichten wurde zuerst am PBF-LB/M-1.4404 im Fast- und Standard-Prozess geprüft, wobei hier nur die Glanz-Ni-Schicht zur Verfügung stand. Anders als im Fall des außenstromlosen Nickelelektrolyten, zeichnet sich hier bereits bei Schichtstärken von 5 µm bis 15 µm eine deutliche Reduktion der Rauheit ab (Abb. 58). Die Querschliffe (Abb. 56, 57) bestätigen die profilometrischen Messergebnisse, in denen die Nivellierung von Hügeln und Tälern auszumachen ist, und eine deutlich glattere Schichtoberfläche zurückbleibt. Unter der Annahme, dass sich der Grad der Einebnung linear zur Schichtdicke verhält, kann das Maß der Einebnung durch die Formel 5.1 beschrieben werden. Für den raueren, im Fast-Prozess gedruckten, PBF-LB/M-1.4404 ergibt sich hierbei sogar eine leicht geringere Zielschichtstärke (Abb. 58). Dies ist dadurch zu erklären, dass höhere Rauheiten schneller nivelliert werden und die Nivellierung bei glatteren Oberflächen abnimmt. Die beschriebene Methode, das Maß der Einebnung linear zur Schichtdicke zu beschreiben, kann also nur in engen Bereichen angewandt werden und eignet sich dementsprechend nicht zur Abschätzung der notwendigen Schichtdicke bei höheren Substratrauheiten, wie es bei den PBF-LB/M-20MnCr5 der Fall ist.
Für dieses Substrat sind aufgrund der deutlich höheren Ausgangsrauheit auch Schichtdicken abgeschieden worden, die bis zu 377 µm betragen. Neben dem Glanz- kam hier auch ein Matt-Ni-Elektrolyt zum Einsatz. Während die Matt-Ni-Schicht die Substratoberfläche weitestgehend geometriegetreu nachbildet, bei 17 µm Schichtstärke sogar zunächst zur Verstärkung der Rauheit führt, und die Verringerung von Rauheitsspitzen bei den höheren Schichtstärken allein auf eine geometrische Einebnung zurückzuführen ist, zeichnet sich bei der Glanz-Ni-Schicht eine tatsächliche Einebnung ab (Abb. 59, 60). Bereits 23 µm Schichtdicke reichen aus, um extrem herausstehende Oberflächenmerkmale, wie in Abbildung 60 (b) zu sehen, in die Schicht einzubetten und eine deutlich glattere Oberfläche zu hinterlassen. Die Schichtwachstumsgeschwindigkeit und somit die Schichtdicke in den Tälern ist deutlich höher als auf den Hügeln, was den organischen Additiven im Elektrolyten zugeschrieben wird [172]. In Abbildung 60 (d) fällt an einigen Positionen auch auf, dass die Kavitäten an der rauen Oberfläche teils zu großen Teilen gefüllt worden sind. Da es sich jedoch immer nur

um zweidimensionale Schnittbilder handelt, kann nicht zwangsläufig davon ausgegangen werden, dass die Kavitäten tatsächlich komplett gefüllt sind. Auch kann nicht mehr nachvollzogen werden welche Eintrittsfläche dem Elektrolyten während des Beschichtungsprozesses zur Verfügung stand, um die Kavität zu füllen. Bei einer Schichtstärke von 377 µm ergibt sich selbst für äußerst raue Bereiche eine glatte Oberfläche, die jedoch noch eine Welligkeit besitzt, die auf die Substratoberfläche zurückzuführen ist (Abb. 60 (g)).

Über die profilometrischen Messungen können die Beobachtungen an beiden galvanischen Nickelschichten quantitativ bestätigt werden (Abb. 59). Für Schichtstärken bis 80 µm scheinen sich sowohl R_a als auch R_z über die Schichtstärke durch eine lineare Funktion beschreiben zu lassen, wobei allerdings die Datendichte von nur vier Punkten nicht hoch ist. Die Rauheitswerte erreichen bei 80 µm Glanz-Ni-Schicht ein Minimum, welches vergleichbar zum Ausgangszustand der Oberfläche des PBF-LB/M-1.4404 ist ($R_{z,YZ\text{-}Z} = 17{,}7$ µm, $R_{a,YZ\text{-}Z} = 4{,}4$ µm). Das lineare Verhalten der Rauheit über die Schichtstärke bis etwa 80 µm lässt sich allerdings nicht auf höhere Schichtstärken extrapolieren. Es muss hierbei erwähnt werden, dass, auch wenn die Schichtstärke für die dickste Schicht mit 377 µm an einem glatten Bereich bestimmt wurde, sich die gemessene Schichtstärke für die rauen, unbehandelten Oberflächenbereiche (Abb. 60 (g)) nicht direkt übertragen lässt. Die Menge an Schichtmaterial erscheint dort nur leicht höher zu sein als bei den mit 80 µm angegebenen Schichten (Abb. 60 (d)). Für die untersuchten Oberflächen muss davon ausgegangen werden, dass ein Maximum der Nivellierung etwa bei 80 µm erreicht wird. Die erzielte Reduktion der Rauheit ist hoch, aber nicht hoch genug zur direkten Deposition von aC-Schichten, da Rauheiten von >1 µm zu massivem Schichtversagen führen können [169, 173]. Da die Rauheitsspitzen bei dieser Schichtstärke von ausreichend Nickel-Schicht überdeckt sind, könnte eine weitere Glättung der Oberfläche durch eine einfache, nachträgliche mechanische Bearbeitung erfolgen, bei der nur wenige Mikrometer abgetragen werden, wodurch sich eine geschlossene, glatte Nickeloberfläche auf dem porösen, rauen Substrat abbilden würde.

Es hat sich gezeigt, dass die Einebnung der Glanz-Ni-Schicht zwar ein hohes Potential aufweist, aber nicht die für tribologische Anwendungen notwendige Oberflächenqualität auf den unbehandelten Substraten erzielen kann. Also wurden die weiteren Versuche an polierten Substraten durchgeführt, um die Porenschließung zu beurteilen. Die Ergebnisse an diesen Oberflächen zeigen deutlich, dass sich durch die Schichtapplikation eine geschlossene Oberfläche auf dem porösen Substrat bildet (Abb. 62). Durch große Poren entstehen leichte Täler auf der Schichtoberfläche, die mit steigender Schichtstärke geringer werden. Wie bei der Reduktion der Rauheit ist das hervorragende Verschließen von Poren auf die organischen Additive im Elektrolyten zurückzuführen, durch die das Schichtwachstum in den Tälern höher ist als auf Hügeln der Oberfläche.

Wie im Querschnitt in Abbildung 61 (f) zu sehen, verbleiben bei sehr großen Defektbereichen auch bei hohen Schichtstärken weiterhin Täler auf der Substratoberfläche. Diese Täler sind kleiner als die ursprüngliche Pore. Auch entstehen an dieser Unebenheit keine scharfen Kanten, an denen es zu besonders hohen Spannungsspitzen bei tribologischer Belastung kommen kann. Die quantitative Auswertung der Oberflächenporosität bestätigt, dass diese insbesondere bis zu einer Schichtstärke von 23 µm deutlich abnimmt (Abb. 63) und die Porengrößenverteilung kontinuierlich zu kleineren Werten mit höherer Schichtstärke tendiert (Abb. 64). Die Kurven der kumulierten Porengrößenverteilung sind für die Schichtstärken 44 µm und 83 µm beinahe deckungsgleich mit der kumulierten Porengrößenverteilung des PBF-LB/M-1.4404, der eine hohe Dichte (99,9 %) aufweist. Da für diese Schichtstärken fast alle Poren in einem Größenbereich liegen, der unterhalb der applizierten Schichtstärke liegt, kann darauf geschlossen werden, dass die gemessene Restporosität nicht mehr auf das PBF-LB/M-20MnCr5-Substrat zurückzuführen ist, sondern ausschließlich auf die intrinsische Porosität der Glanz-Ni-Schicht. Diese ist allerdings sehr gering und liegt auf dem Niveau der Oberfläche des PBF-LB/M-1.4404 (Abb. 63, 64).
Daher wird die Porosität der Glanz-Ni-Schicht als unkritisch bewertet. Es ist also bereits ohne tribologische Versuche erkennbar, dass die Oberfläche hinsichtlich ihrer Topologie für tribologische Einsätze optimiert werden konnte, indem Defekte entweder glatt geschlossen wurden oder ein kleinerer Abdruck ohne scharfe Kanten verblieben ist.

Die Haftfestigkeit der auf den Ni-Schichten zu applizierenden aC-Schichten ist abhängig von der Rauheit der Substratoberfläche und durch hohe R_a-Werte $> 1\,\mu m$ des Substrates kann sich der Verschleiß der Schicht drastisch erhöhen, indem es verstärkt zu Schichtabplatzungen kommt [173]. Durch die SPM-Messungen (Abb. 68) konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenmorphologie des Schichtsystems aus Ni- und Cr-Schicht gleichmäßig ist und die geringe Rauheit der Substratoberfläche von 1,8 nm durch die Glanz-Ni-Schicht auf 1,3 nm verringert werden konnte, während die Matt-Ni-Schicht mit 4,28 nm nur eine leicht höhere Rauheit R_a aufweist. Eine nachträgliche mechanische Bearbeitung zur Einstellung der Schichtrauheit, die wiederum scharfe Kanten an den zuvor beschrieben Tälern erzeugen kann, ist dementsprechend nicht notwendig.
Neben dem Vermögen Unebenheiten einzuebnen und Poren zu schließen, ist das mechanische Verhalten der Schicht von großer Bedeutung. Die galvanischen Schichten sollten zunächst zwar vorrangig einebnend wirken, doch muss für eine Applikation der sehr harten, spröden und dünnen aC-Schichten eine ausreichende Härte der Zwischenschicht gegeben sein. Da die Ausdehnung der aC-Schicht senkrecht zur Substratoberfläche viel geringer ist als die Ausdehnung parallel dazu, hat die Schicht selbst nur eine sehr geringe Tragfähigkeit. Würde sich nun unterhalb dieser Schicht eine weiche Zwi-

schenschicht befinden, verformt sich das System bei Belastung in dem Maße, in dem sich das weiche Volumen allein verformen würde. Aufgrund der hohen Sprödigkeit der aC-Schicht würde dies zum Abplatzen und somit Versagen dieser führen, was im Allgemeinen als Eierschalen-Effekt bekannt ist [174].

Für die Matt- und Glanz-Ni-Schicht wurden in dieser Arbeit Vickers-Härtewerte von 509 HV0, 1 bzw. 670 HV0, 1 bestimmt. Während die Matt-Ni-Schicht somit deutlich weicher als das Substrat an der Oberfläche ist, liegt die Härte der Glanz-Ni-Schicht nur etwa 10 % unterhalb der Oberflächenhärte des PBF-LB/M-Substrates (752 HV1). Nickelschichten mit organischen Additiven zur Glanzbildung verfügen meist über eine erhöhte Härte, was meist der kleinen Korngröße und nanokristallinen Struktur von Glanz-Ni zugeschrieben wird [175, 176]. Mit Glanzbildnern versehene Schichten erreichen laut Literatur HV-Werte von bis zu 638 HV0, 05 [175]. In der Forschung von PBF-LB/M prozessierten Metallen hat Tezel eine Ni-Schicht, zur Optimierung des Verschleißverhaltens einer PBF-LB/M-Ti-Legierung, abgeschieden, die eine Härte von nur 548 HV aufweist [29].
Durch die Applikation der dünnen Cr-Schicht verringert sich die gemessene Härte des Schichtsystems Glanz-Ni+Cr auf 618 HV0, 1. Bei einer Messkraft von 0,98 N ergibt sich eine Eindringtiefe von etwa 2,5 µm, weshalb der gemessene Härtewert nicht die Härte der Cr-Schicht widerspiegelt, sondern einen Zwischenwert aus der Härte der Ni-Schicht (670 HV0, 1) und der tatsächlichen Härte der Cr-Schicht darstellt. Daraus lässt sich eindeutig darauf schließen, dass die Cr-Schicht weicher ist als die Ni-Schicht und auch weicher sein muss als 618 HV0, 1.
Durch die Nanoindentation konnten die Glanz- bzw. Matt-Ni-Schicht und die Cr-Schicht mit Messeindringtiefen von weniger als 300 nm bzw. etwa 500 nm (Tab. 10) isoliert vermessen werden und zudem der reduzierte E-Modul der Schichten bestimmt werden. Auch hier wird deutlich, dass die Glanz-Ni-Schicht deutlich besser als Zwischenschicht geeignet ist als die Matt-Ni-Schicht (Tab. 10). Während der E-Modul für beide Schichten vergleichbar hoch ist und etwa 30 GPa unter dem des Substrates liegt, weist die Matt-Ni-Schicht eine deutlich geringere Härte, elastische Erholung und ein niedrigeres H/E_r-Verhältnis auf. In allen Fällen sind die Härtewerte, bei höheren Eindringtiefen, geringer. Dies kann durch den Indentation-Size-Effect (ISE) erklärt werden [177]. Deshalb wird sich für die Ni-Schichten an den Messungen mit höherer Eindringtiefe orientiert. Hier kann festgestellt werden, dass sich durch die Nanonindentation leicht höhere Messwerte ergeben als durch die HV0,1-Messungen. Durch Umrechnung der Härtewerte von GPa nach HV ([GPa]/0, 009807) hat die Glanz- bzw. Matt-Ni Schicht eine Härte von 704,6 HV bzw. 531,2 HV (vgl. Tab. 10).
Bei Vermessung der Cr-Schicht wird bei der geringeren Eindringtiefe von 280 nm bis 290 nm und der Annahme, dass die Schicht gleichmäßig verteilt etwa 1 µm bis 3 µm stark ist, davon ausgegangen, dass nur die Cr-Schicht gemessen wird. Trotzdem ergeben sich für beide Messungen auf unterschiedlichen

Ni-Schichten stark abweichende Werte (7,58 GPa und 7,10 GPa). Des Weiteren lassen diese Messungen nicht den Rückschluss zu, dass die Cr-Schicht deutlich weicher sei als die Glanz-Ni-Schicht, auch wenn hier beachtet werden muss, dass der ISE aufgrund der geringeren Eindringtiefe einen verstärkten Einfluss hat. Eine Erklärung könnte entweder in der stark schwankenden Schichtstärke der Cr-Schicht (1 µm bis 3 µm) liegen, oder auch an harten Oxidschichten auf der Chromschicht, die bei den Nanoindenationsmessungen stärker ins Gewicht fallen als bei den Mikrohärtemessungen nach Vickers. Auf eine mechanische Präparation des Ni+Cr-Schichtsystems, zur Entfernung der Oxidschicht, musste aufgrund der geringen Schichtstärke der Cr-Schicht verzichtet werden. Schlussendlich kann dieser Widerspruch hier nicht endgültig geklärt werden. Trotzdem sollte für weitere Untersuchungen in Betracht gezogen werden, die Haftvermittlerschicht mit anderen Depositionsverfahren zu applizieren, um eine dünne Schicht von nur wenigen 100 nm Schichtstärke zu erreichen. Mit einer geschlossenen Schicht an Material kann die Haftvermittler-Funktion sichergestellt werden, und ein etwaiger Nachteil aufgrund geringerer Härte wird vermieden. So sollte beispielsweise vorrangig auf ein PVD-Verfahren wie das Sputtern zurückgegriffen werden, wie es auf den Substraten ohne Nickelschicht mit Titan als Haftvermittler bereits in dieser Arbeit gemacht wurde.

Aus den Nanoindentationsmessungen am PBF-LB/M-20MnCr5 Substrat ohne Einfluss der Poren (Abb. 40, Wert bei >1000 µm) ergibt sich für dieses mit $H/E_r = 4,27 \cdot 10^{-2}$ ein ähnlicher Wert wie für den Glanz-Nickel mit $H/E_r = 4,11 \cdot 10^{-2}$ bzw. $3,89 \cdot 10^{-2}$. Dies lässt auf ein vergleichbares Verschleißverhalten schließen. Zur experimentellen Abwägung des Verschleißverhaltens können die Nanoritzversuche mit konstanter Last herangezogen werden (Abb. 66, 67). Hier ergibt sich trotz geringerer Härte der Glanz-Ni-Schicht für beide Kräfte ein gleicher CoF-Wert wie für das Substrat und auch das Verschleißvolumen A_V der Glanz-Ni-Schicht entspricht dem Verschleißvolumen des Substrates (Tab. 8) und liegt sogar leicht darunter. Dadurch kann darauf geschlossen werden, dass das H/E_r-Verhältnis einen ausreichend treffenden Rückschluss auf den Verschleiß zulässt [178]. Dementsprechend kann die Aussage getroffen werden, dass sich die Glanz-Ni-Schicht von ihren mechanisch, tribologischen Eigenschaften her als Zwischenschicht eignet.

Abschließend lassen sich die Kernaussagen dieses Kapitels in folgenden Punkten zusammenfassen:

- Der außenstromlos abgeschiedene NiP-Elektrolyt...
  - erwies sich sowohl ungeeignet zur Nivellierung von Rauheit auf unbehandelten PBF-LB/M-Oberflächen, als auch zum glatten Verschließen von Poren auf polierten PBF-LB/M-Oberflächen.
  - wies durch eine gezielte WB bei maximal 350 °C eine hohe Härte von bis zu 825 HV0, 1 auf. Bereits oberhalb von 250 °C führte diese WB allerdings zu einer Reduktion der Substratrandschichthärte des PBF-LB/M-20MnCr5.
- Die galvanisch abgeschiedene Matt-Ni-Schicht hat sich aufgrund fehlender Nivellierungseigenschaften und geringer Härte als ungeeignet erwiesen.
- Der galvanisch abgeschiedene Glanznickel-Elektrolyt...
  - weist sehr gute Nivellierungseigenschaften der unbehandelten PBF-LB/M-Oberflächen bis zu einer Schichtstärke von etwa 80 µm auf.
  - verschließt die Poren auf polierten PBF-LB/M-Oberflächen mit Unebenheiten auf der Schichtoberfläche, die mit steigender Schichtstärke abnehmen. Die Porengrößenverteilung der Schichtoberfläche erreicht dabei das Niveau eines dicht gedruckten PBF-LB/M-1.4404.
  - hat eine sehr geringe Rauheit (R_a = 1,27 nm) auf polierten Substratoberflächen (R_a = 1,80 nm).
  - hat mit etwa 670 HV0, 1 eine leicht geringere Härte als die Randschicht des PBF-LB/M Substrates.
  - zeigt einen zum Substrat verringerten A_V-Verschleißkennwert und ein vergleichbares H/E_r-Verhältnis.

6.3 Im anodischen Lichtbogen abgeschiedene amorphe Kohlenstoffschichten und ihre Eigenschaften

Es ist bekannt, dass sich die mechanischen und tribologischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Dünnschichten stark durch die Applikation und Variation einer BIAS-Spannung am Substrat beeinflussen lassen. Dies ist gewährleistet, wenn die aus dem Target oder der Elektrode gelösten Schichtteilchen zu einem Großteil ionisiert sind und somit auf äußere elektrische Felder reagieren. Durch die BIAS-Spannung werden die Teilchen beschleunigt und so kann die Ionenenergie, mit der die Teilchen auf

die Substratoberfläche treffen, beeinflusst werden. Insbesondere bei harten Schichten führt eine reine, konstant gehaltene Gleichspannung jedoch meist zu einer Überhöhung der intrinsischen Schichtspannung und somit zu einem vorzeitigen Schichtversagen [179, 180]. Dem kann bspw. durch eine Pulsung der BIAS-Spannung entgegengewirkt werden [181, 182]. Auf Grundlage der vorangegangenen Arbeiten [141] wurde hier eine konstante Pulsfrequenz von 250 Hz bei 40 % Pulsweite gewählt, während die Höhe der Spannung über den gesamten Leistungsbereich des Netzteiles von 0 V bis −1200 V variiert wurde.

Die anodische Lichtbogenverdampfung im verwendeten Rezipienten kam in den letzten zehn Jahren sowohl in der AG „Dünnschicht“ der Universität Duisburg Essen [183], als auch im Fachgebiet „Werkstofftechnik“ der BUW von Ren et al. und Erdmann [141, 184, 185] zur Deposition von aC-Schichten zum Einsatz. In den o.g. Arbeiten des Fachgebiets „Werkstofftechnik“ wurde der austenitische, Ni-freie Stahl P2000 beschichtet [141]. Die Untersuchungen standen maßgeblich unter der Zielsetzung, aC-Schichten im Kontext von Hüftendoprothesen zu untersuchen. So analysierte Erdmann insbesondere die durch artgleichen Scheibe-Scheibe-Verschleiß entstehende Größenverteilung der aC-Abriebpartikeln [141]. Die Beschichtungsparameter Pulsweite, -frequenz und Höhe der BIAS-Spannung wurden dabei in einem großen Parameterraum variiert, um eine optimale Größenverteilung zu finden. Dies geschah unter der übergeordneten Zielsetzung, dass entstehende aC-Abriebpartikeln nur in einem bestimmten Größenspektrum durch den menschlichen Körper erkannt und von Makrophagen abgebaut werden können. Die Schichthaftung, -härte und der Reibungskoeffizient wurden daher zwar betrachtet, aber nicht hinsichtlich des tribologischen Optimums bewertet. Das, für die hier untersuchten Schichten, angedachte Anwendungsgebiet und die analysierten Schicht- und Systemeigenschaften in dieser Arbeit unterscheiden sich davon. Auch stellt das verwendete Substrat, aufgrund der WB-Historie, andere Anforderungen an den Depositionsprozess. Daher wird zu Beginn im Folgenden das auf das Substrat wirkende Temperaturprofil während des Beschichtungsvorganges betrachtet.

6.3.1 Abscheidetemperatur

Während in den genannten Arbeiten [141, 183–185] die Oberflächentemperatur des Substrates während des Dünnschichtprozesses, aufgrund des austenitischen Gefüges, keine kritische Größe war, ist in dieser Arbeit unbedingt eine Prozesstemperatur unterhalb der Anlasstemperatur des Substrates notwendig gewesen. Nur so konnte eine unkontrollierte Erweichung der einsatzgehärteten Oberfläche ausgeschlossen werden. Die in Abschnitt 5.4.1 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Substrattemperatur, bei aktiver Wasserkühlung des Substrathalters, innerhalb des Beschichtungszeitraumes von 180 s die kritische Temperatur von 180 °C nicht erreicht. Um einen Schaden der für die Temperaturmessung installierten Instrumente zu vermeiden, wurde die Temperatur nur für einen Beschichtungsvorgang

ohne eingeschaltete BIAS-Spannung gemessen. Da die atomisierten Kohlenstoffatome zu einem überwiegenden Teil ionisiert sind und durch eine BIAS-Spannung zusätzlich in Richtung des Substrates beschleunigt werden, ist anzunehmen, dass die Substrattemperatur für Beschichtungsprozesse mit BIAS-Spannung etwas über den hier gemessenen maximal 115 °C liegt. Bei einer Elektrodentemperatur mit einem Maximum von etwa 3230 °C [186] ist allerdings davon auszugehen, dass der überwiegende Teil der Erwärmung des Substrates der Wärmestrahlung der Elektroden zuzuordnen ist, die sich etwa in 13 cm Entfernung zum Substrat befinden.

6.3.2 Schichtmorphologie

Das Schichtwachstum und die dabei entstehende Morphologie der Schicht kann verschiedene charakteristische Merkmale aufweisen. In der SPM-Aufnahme (Abb. 71) kann das Wachstum der Schicht in Form von Inseln, die schließlich eine geschlossene Oberfläche bilden, nachvollzogen werden. Dabei ergibt sich eine Rauheit von $R_a = 1{,}3$ nm. Sowohl die Morphologie (qualitativ) als auch die Rauheit (quantitativ) sind vergleichbar mit der Oberfläche der Glanz-Ni+Cr-Schicht. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Morphologie und Rauheit der aC-Schicht sich durch die Verwendung der Zwischenschicht nicht maßgeblich verändert und eine mechanische Präparation dieser vor der Deposition der aC-Schicht nicht notwendig ist.
Die Rauheit der aC-Schichten und des Substrates im Nanometerbereich kann sich auf den CoF, den Verschleiß und die Haftung innerhalb tribologischer Systeme auswirken [168, 173, 187]. Die in den genannten Arbeiten getroffenen Aussagen sind, vermutlich aufgrund der unterschiedlichen untersuchten Schichtsysteme, jedoch teils widersprüchlich. Grundsätzlich kann allerdings festgehalten werden, dass Rauheiten im bis zu dreistelligen Nanometerbereich, den CoF-Wert und den Verschleiß positiv wie negativ beeinflussen können [168, 187], während Rauheiten darüber hinaus zu massivem Schichtversagen durch Abplatzen führen können [173].
In diesem Kontext ist die Rauheit der hier untersuchten aC-Schichten sehr gering. Da Rauheiten in diesem Bereich zwar meist zu geringerem Verschleiß und CoF-Werten zu führen scheinen [173, 187], aber teils auch massives Schichtversagen berichtet wurde [168], wurde auch untersucht, ob und inwiefern die Rauheit im untersuchten System durch die Beschichtungsparameter beeinflusst werden kann. Wie in Abbildung 73 deutlich wird, lässt sich die intrinsische Rauheit der Schicht nicht in einem sonderlich weiten Spektrum über die in dieser Arbeit variierten Abscheideparameter steuern. Eine Beeinflussung der Rauheit durch die Schichtdicke ist zwar auch denkbar, jedoch haben Versuche mit CVD-aC-Schichten nur eine äußerst geringe Sensibilität der Rauheit über eine Variation der Schichtdicke gezeigt [188] und weiterhin ist das Spektrum, in dem reine aC-Schichten abgeschieden werden können, mit etwa maximal 10 µm gering.

Da die technisch sinnvolle Beeinflussung der Rauheit im Nanometerbereich liegt [173] und die Zwischenschichten im mittleren Mikrometerbereich liegen, kann eine Steuerung der Oberflächenrauheit des aC+Cr+Ni-Schichtsystems nicht durch die Beeinflussung der Substratrauheit vorgenommen werden. Die einebnende Glanz-Ni-Schicht würde, bei den angewandten Schichtstärken, jegliche Aufrauhung im Nanometerbereich des Substrates nivellieren. Stattdessen kann aber durchaus durch Präparationsmethoden aus der Dünnschichttechnologie, wie dem Ionenätzen, eine Steuerung der Rauheit der Zwischenschichtoberfläche vorgenommen werden. Durch das Ionenätzen könnte auch die aC-Schicht direkt nach der Deposition beeinflusst werden. Die in dieser Arbeit verwendete Anlage verfügt jedoch derzeit über keine Möglichkeit einer solchen Beeinflussung.
Die Abbildung 72 zeigt weiterhin das Aufkommen von Droplets auf der Schicht. Anders als bei der kathodischen Lichtbogenverdampfung, sind durch anodische Lichtbogenverdampfung erzeugte Schichten größtenteils frei von solchen Droplets, da diese nur an sog. Kathodenspots entstehen [122, 183]. Trotzdem finden sich auf der Schichtoberfläche Partikeln, die als Droplets zu bezeichnen sind. Offensichtlich können auch bei der anodischen Lichtbogenverdampfung Droplets durch die Kathode auf die Schicht abgelegt werden. Da in diesem Aufbau beide Elektroden aus reinem Kohlenstoff bestehen, sind auch die Droplets reine Kohlenstoffpartikeln. Diese Droplets können den Verschleiß erhöhen, indem sie in der tribologisch belasteten Zone als Abrasivpartikeln fungieren. Eine weitere Reduktion von Droplets auf der Schicht ist allerdings generell sehr aufwendig und nicht ohne einen Umbau der Anlage erreichbar, weshalb dies im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter in Betracht gezogen wird.

Da die aC-Schicht sich geschlossen auf den Substraten abgeschieden hat und die Rauheit im Nanometerbereich liegt, ist grundsätzlich von den hier abgeschiedenen Schichten ein gutes Verschleißverhalten und ein geringer CoF-Wert, sowohl ohne Zwischenschicht als auch mit Einsatz einer Glanz-Ni-Schicht, zu erwarten. Sollte sich jedoch in spezifischen tribologischen Systemen ein massives Schichtversagen, wie von Ohana et al. [168] beschrieben, feststellen lassen, kann eine Erhöhung der Rauheit im Nanometerbereich zu einer Verbesserung führen.

6.3.3 Schichtanalyse durch Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie stellt eine übliche Methode zur Abschätzung des sp^3/sp^2-Verhältnisses von wasserstoffhaltigen aC-Schichten dar. Im Allgemeinen eignen sich aC-Schichten ohne Wasserstoff nicht zur Analyse mittels Ramanspektroskopie [189]. In dieser Arbeit wurden die Schichten ohne Beigabe von Wasserstoff deponiert. Allerdings besteht das im Rezipienten verbleibende Restgas direkt vor dem Beschichtungsprozess größtenteils aus Wasser und weiterhin befindet sich Wasserstoff in der Adsorptionsschicht an der Oberfläche der Rezipientenkammer. Ohne aufwändige Methoden diesen

Wasserstoff vor der Beschichtung aus der Kammer zu entfernen, ist also immer davon auszugehen, dass eine gewisse Menge Wasserstoff mit in die aC-Schichten eingebaut wird. Sowohl die Parameter und die Bedingungen, als auch das verwendete Equipment zur Abscheidung der aC-Schichten gleichen in großen Teilen denen der Arbeit von Erdmann [141]. Dort wurde mittels Nuklearer Resonanz Reaktionsanalyse ein Wasserstoffgehalt von bis zu 7 At.−% in den aC-Schichten gemessen. In dem ternären sp^2-sp^3-H-Diagramm (Abb. 11) nach Ferrari et al. [114] sind diese Schichten also durchaus den wasserstoffhaltigen aC-Schichten zu zuordnen.
Bei der Ramanspektroskopie von amorphen Kohlenstoffschichten kann der G-Peak bei etwa 1580 cm^{-1}, der D-Peak bei etwa 1360 cm^{-1} und der T-Peak bei etwa 1060 cm^{-1} beobachtet werden. Verschiebungen um diese Positionen herum ergeben sich sowohl durch die Anregungswellenlänge als auch durch die Struktur der angeregten Schicht. G-Peak und D-Peak sind auf die sp^2-Bindungen zurückzuführen, wobei der D-Peak ausschließlich den sp^2-Ringen und der G-Peak den sp^2-Ketten und -Ringen zugeordnet wird. Über den T-Peak lassen sich die sp^3-Bindungen anzeigen. Dieser Peak ist allerdings nur bei Anregung mit Licht im UV-Bereich sichtbar. Dementsprechend kann er in den hier durchgeführten Messungen ($\lambda_1 = 532\,nm$, $\lambda_2 = 633\,nm$) nicht beobachtet werden. Bei einer Anregungsenergie im optischen Bereich lässt sich der Anteil an sp^3-Bindungen daher nur indirekt bestimmen. Die Bestimmung der Peak-Positionen und Intensitäten aus der Messkurve kann durch Gauß-Anpassungen vorgenommen werden, wobei das gemessene Spektrum durch zwei, drei oder vier Gaußkurven beschrieben werden kann. In diesem Fall ergab die 3-Peak-Anpassung die plausibelsten Ergebnisse. Wie in Abbildung 74 zu sehen, beschreibt ein Fitting mit 2-Peaks die Messkurve an vielen Stellen nur schlecht, während durch das 3-Peak-Fitting eine sehr gute Korrelation zwischen Messkurve und Gaußfunktion erkennbar ist. Da bereits durch das 3-Peak-Fitting eine gute Beschreibung der Messdaten erzielt werden konnte, war eine Beschreibung durch 4-Peaks nicht notwendig.

Mit Hilfe des 3-Phasen-Modells lassen sich Kohlenstoffschichten durch die Auswertung ihrer Ramanspektren beschreiben. Auf der x-Achse des 3-Phasen-Modells ist dabei der Ordnungs- bzw. Unordnungsgrad angegeben (Abb. 26) [148]. Auf der y-Achse werden sowohl die Position des G-Peaks, als auch das I(D)/I(G)-Verhältnis dargestellt. Unter Zuhilfenahme dieses Modells lässt sich der aus der G-Peak Position, die für die aC-Schichten hier zwischen 1553 cm^{-1} bis 1559 cm^{-1} für $\lambda = 532\,nm$ liegt, bereits ableiten, dass es sich um Schichten aus der zweiten oder dritten Phase handelt, deren Unordnungsgrad also messbar über dem von Graphit und nanokristallinem Graphit liegt. Nach Betrachtung des Intensitätsverhältnisses ist eine eindeutige Zuordnung zur zweiten Phase mit maximal 20 % sp^3-Anteil möglich. Mit Ausnahme der Messdaten für die Schicht ohne BIAS-Spannung korreliert, wie aus Abb. 26 zu erwarten, das Intensitätsverhältnis mit der Verschiebung

des G-Peaks (Abb. 75 (a)). Demnach hat die Schicht mit −750 V Bias-Spannung den höchsten sp^3-Anteil, während er bei −1000 V am niedrigsten ist (Abb. 75 (a)). Für alle Schichtvariationen liegt der sp^3-Anteil etwa zwischen 5 % bis 12 %. Das verwendete Phasenmodell von Ferrari et al. gilt für eine Anregungswellenlänge $\lambda = 514{,}5\,\text{nm}$. Mit höherer Wellenlänge verschiebt sich der G-Peak für Schichten mit einem ausreichend hohen Unordnungsgrad zu niedrigeren Werten [114]. Da hier eine Anregungswellenlänge von $\lambda = 532\,\text{nm}$ verwendet wurde, müssten die abgelesenen Werte für den sp^3-Gehalt minimal nach unten korrigiert werden. Das Modell kann aber, aufgrund der vielen großteils unbekannten Einflussgrößen, hier nur qualitativ zum Einsatz kommen und die Wellenlängenabweichung ist minimal. Daher wird auf diese Korrektur verzichtet.
Eine interessante Bestätigung der Bestimmung des sp^3-Anteiles mittels Ramanspektroskopie ergibt sich bei dem Vergleich mit der ermittelten Schichtstärke auf dem Bulksubstrat. Diese scheint mit den Abscheideparamtern zu variieren, obwohl Lichtbogenspannung und Beschichtungsdauer in allen Versuchen konstant gehalten wurden (Abb. 76). Die Dichte von Diamant ist höher als die von Graphit. Dementsprechend führt ein höherer Anteil an sp^3-Verbindungen zu einer im Mittel dichteren Schicht. Dies lässt sich durch die Schichtstärkenmessung qualitativ bestätigen, da die Schichtstärke und somit indirekt die Schichtdichte, in großen Teilen mit dem I(D)/I(G)-Verhältnis korreliert (vgl. Abb. 76, 75). Die sichtbaren Abweichungen können z.B. durch die aufwendige Installation der Proben, bei der eine gleichbleibende Ausrichtung durch das blinde Arbeiten nicht immer gewährleistet werden konnte, oder durch das kurzzeitige Ausfallen des Lichtbogens in einigen Versuchen erklärt werden.

Zur weiteren Bestimmung des sp^3-Gehaltes kann auch die Dispersion des G-Peaks herangezogen werden [149]. Bei ausreichend kurzen Wellenlängen kann die G-Peak Position den Wert von $1600\,\text{cm}^{-1}$ für hoch sp^3-haltige Schichten überschreiten. Demnach liegt bei höherer Dispersion auch ein höherer sp^3-Gehalt vor. Zur Bestimmung der Dispersion wurden die Schichten zusätzlich mit der zweiten Anregungswellenlänge ($\lambda_2 = 633\,\text{nm}$) vermessen und die G-Peak Positionen mit denen der ersten Anregungswellenlänge ($\lambda_1 = 532\,\text{nm}$) verglichen. Die Aussagen, die sich aus der bestimmten Dispersion treffen lassen, lassen sich allerdings nicht mit den Aussagen vereinen, die auf Grundlage der G-Peak Position und des Intensitätsverhältnisses getroffen wurden. Nach der Analyse der Dispersion müsste tatsächlich die Schicht mit −1000 V Bias-Spannung den höchsten sp^3-Gehalt haben, während er bei −750 V am niedrigsten sein müsste (Abb. 75 (c)), und den zuvor getroffenen Annahmen exakt entgegen steht. Dies kann zum einen an der recht geringen Wellenlängendifferenz von 101 nm liegen, wodurch die Berechnung der Dispersion eine geringere Präzision hat. In anderen Arbeiten werden weit größere Wellenlängenbereiche von z.B. 785 nm bis 229 nm verwendet [149]. Auch der verhältnismäßig geringe sp^3-Anteil der Schichten kann der Grund dafür sein, da bereits gezeigt werden konnte, dass die

Schichten max. 20 % sp^3-Anteil haben, da dadurch die Dispersion sinkt und die Messungen mit einem größeren Fehler versehen sind. Auch fällt auf, dass der Verlauf der G-Peak-Positionen für $\lambda_2 = 633\,\text{nm}$ über die BIAS-Spannung nicht mit dem I(D)/I(G)-Verhältnis aus $\lambda_1 = 532\,\text{nm}$ korreliert 75 (b)). Um weitere Informationen über die Schicht und die Einflüsse der Abscheideparameter zu erhalten, werden im Folgenden die Messdaten der Nanoindentation hinzugezogen.

6.3.4 Schichtanalyse durch Nanoindentation

In dieser Arbeit wurde die Ramanspektroskopie in erster Linie angewandt, um zu überprüfen, ob sich die mittels Nanoindentation ermittelten Eigenschaften auch über eine Analyse der Schichtordnung ableiten lassen. Werden nun die direkt gemessenen Größen wie die Härte, der E-Modul und die elastische Erholung oder die gebildete Größe H/E_r betrachtet, kann eine Abschätzung über die Aussagekraft der hier ermittelten Ramanspektren getroffen werden. Das H/E_r-Verhältnis wird genutzt, um Aussagen über den Verschleiß durch die instrumentierte Eindringprüfung zu treffen. Dies wird für isolierte Phasen in Bulk-Materialien [190] und insbesondere für Schichten [178] verwendet, wobei entweder das H/E-, H^3/E^2- oder H/E^2-Verhältnis gebildet wird.

Wie in Abbildung 77 zu sehen, hat die Wahl der BIAS-Spannung einen massiven Einfluss auf die gemessenen Schichteigenschaften Härte und E-Modul. Für Verschleißschutzschichten wird im industriellen Umfeld häufig allein die maximale Härte als Zielgröße angegeben. Bei erster Betrachtung scheint demnach die aC-Schicht ganz ohne BIAS-Spannung bereits die besten Verschleißschutzeigenschaften aufzuweisen, da die Härte mit steigender BIAS-Spannung zunächst sinkt und nie über den Wert für 0 V hinauskommt (Abb. 77 (a)). Wie bereits erwähnt ist dies aber nicht unbedingt der einzige Parameter, der sich auf die Eignung als Verschleißschutzschicht auswirkt. Hohe Härten werden häufig von einer hohen Steifigkeit begleitet. Je nach Duktilität und Lasttragfähigkeit des Substrates kann es dadurch zu Schichtversagen kommen. Es hat sich erwiesen, dass es zielführender ist, nach einem möglichst hohen H/E_r-Verhältnis zu streben, um gute Verschleißschutzeigenschaften zu erzielen [178]. Da der E-Modul in einem höheren Maße durch die Variation der BIAS-Spannung beeinflusst wird als die Härte, ergibt sich bei Betrachtung des H/E_r-Verhältnis nun ein beinahe umgekehrtes Bild (Abb. 77 (b)). Es fällt auf, dass das H/E_r-Verhältnis beinahe direkt mit der elastischen Erholung zu korrelieren scheint. Demnach verspricht die mit $-500\,\text{V}$ BIAS-Spannung deponierte Schicht die besten Verschleißeigenschaften und auch die beste elastische Erholung, obwohl die Härte die drittniedrigste darstellt. Einordnend soll hier aber erwähnt sein, dass die dort gemessenen 18,6 GPa immer noch sehr hohen 1896 HV entsprechen. Eine erste Bestätigung dieser Messungen kann sich in der Auswertung der Nanoritzversuche bei konstanter Kraft finden. Bei einer lichtmikroskopischen Auswertung der Ritzbreite (Abb. 81) bestätigt

sich, dass die Verschleißmenge bei der Schicht mit −500 V am geringsten ist. Dieser Versuch stellt durch den Radius der Nanoritzspitze allerdings einen eher abrasiven Verschleißversuch dar und der Ritz ist durch eine einzige Bewegung entstanden, ohne die Verschleißspur mehrmals zu durchfahren. Weiterhin ist die lichtmikroskopische Auswertung der Ritzbreite unter anderem wegen einer möglichen Schichtabhebung um die Ritzspur herum mit einem gewissen Messfehler versehen, weshalb diese Ritzversuche nur eine bedingte Aussagekraft haben.

Neben der Verschleißbeständigkeit spielt in tribologischen Anwendungen der CoF-Wert eine wichtige Rolle, da er maßgeblich die Energiedissipation im System beeinflusst. Dieser kann sich unabhängig vom H/E_r-Verhältnis verhalten. Bei Nanoritzversuchen mit konstanter Kraft konnte in Echtzeit ein CoF-Wert mitgeschrieben werden (Abb. 78). Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die Schicht mit −1000 V den geringsten Wert aufweist. Diese Schicht hat neben dem geringsten CoF-Wert auch das zweithöchste H/E_r Verhältnis, welches mit $20{,}6 \times 10^{-2}$ nur 4 % unter dem von der −500 V-Schicht ($21{,}4 \times 10^{-2}$) liegt. Grundsätzlich ist aber auch bei den anderen Schichten ein deutlich reduzierter CoF-Wert im Vergleich zu den Substraten festzustellen. Auffällig ist insbesondere bei einer Normalkraft von $F_N = 200$ mN, dass die Schichten mit 0 V und −750 V die zwei höchsten CoF-Werte aufweisen.
Bei Betrachtung der Ritzspuren zeigt sich, dass es bei dieser Normalkraft zu teilweisem Schichtversagen geführt hat, wodurch der erhöhte CoF-Wert erklärt werden kann (Abb. 80). Auch hier kann eine deutliche Korrelation zu dem H/E_r-Verhältnis hergestellt werden (vgl. Abb. 78, Abb. 77 (b)). Es gilt auch hier die Einschränkung, dass es sich um einen Versuch mit abrasivem Charakter handelt und der CoF-Wert durch das vor der Ritzspitze geschobene Volumen verfälscht bzw. beeinflusst worden sein kann. Dennoch kann eindeutig festgestellt werden, dass sich auch hier die Anwendung des H/E_r-Verhältnisses als Bewertungsgrundlage für die Verschleißschutzschicht bewährt hat und die Schichten mit −500 V bzw. −1000 V die besten Verschleißschutzeigenschaften bei niedrigem CoF aufweisen. Eine Bewertung des Verschleißverhaltens des Verbundes aus Substrat, Zwischenschicht und aC-Schicht in einem Prüfumfeld, welches die tribologischen Eigenschaften auf einer Makroskala prüft, wird in Abschnitt 6.4 beschrieben werden.

Eine der Herausforderungen für das Forschungsfeld von Verschleißschutz-Dünnschichten ist die Schichthaftung. Die auf der Nanoskala gemessenen herausragenden Schichteigenschaften sind im industriellen Umfeld nur von Bedeutung, wenn die Haftung der Schicht auf dem Substrat ganzflächig gewährleistet werden kann. Ansonsten stellt die Schicht nicht nur keinen Vorteil dar, sondern erhöht den Verschleiß, insbesondere von geschlossenen Systemen massiv, indem die abgeplatzten harten Schichtpartikeln als Zwischenmedium auftreten und abrasiven Verschleiß verursachen können. Insbe-

sondere für harte aC-Schichten ist die Haftung eine der am meisten behandelten Herausforderungen der Dünnschichtforschung. Die Schichthaftung ist grundsätzlich abhängig von den intrinsischen Druckspannungen und der Qualität der Bindungen an der Schnittstelle zur darunter liegenden Oberfläche.

Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 erwähnt, eignen sich zur Haftvermittlung insbesondere carbidbildende Elemente, die mit Kohlenstoff Bindungen mit hohen Bindungskräften eingehen. In dieser Arbeit wurden als Haftvermittler Schichten aus Titan und Chrom eingesetzt, die kovalente wie ionische Bindungen mit Kohlenstoff eingehen. Diese Elemente haben allerdings eine hohe Reaktionsfreudigkeit, so dass sie in Kontakt mit sauerstoffhaltiger Atmosphäre innerhalb von Sekunden Oxidverbindungsschichten im nm-Bereich bilden. U.a. THORWARTH et al. konnten durch kontrollierte Oxid-Kontamination der Haftvermittlerschicht (hier Tantal) zeigen, dass diese einen massiven Einfluss auf die Lebensdauer der Schichten im tribologischen Einsatz hat und die eindeutig besten Ergebnisse nur mit unkontaminierten Haftvermittlerschichten zu erzielen sind [127]. In der Praxis kann dies entweder geschehen, indem die Haftvermittlerschicht und die aC-Schicht im gleichen Rezipienten ohne Unterbrechung der Vakuumatmosphäre sequenziell abgeschieden werden bzw. das Substrat durch eine Schleuse von der einen Prozesskammer zur anderen transportiert wird, oder indem die Oxidschicht direkt vor der Kohlenstoffdeposition durch eine Argon-Ionen-Reinigung ballistisch abgetragen wird. Beide Ansätze ließen sich im Rahmen dieser Arbeit aus technischen Gründen nicht umsetzen, weshalb die Schichthaftung ausschließlich über den Einfluss der Parametervariation auf die intrinsischen Druckspannungen diskutiert werden kann.

Für die aC-Schichten, die mittels Lichtbogenverdampfung abgeschieden werden, ist bekannt, dass die Ionenenergie, welche sich über die BIAS-Spannung beeinflussen lässt, die Druckspannungen in der Schicht beeinflussen. Hierbei haben Schichten, die mit höherer BIAS-Spannung abgeschieden worden sind, generell geringere Druckspannungen als die Schichten, die mit niedrigerer BIAS-Spannung abgeschieden wurden [4, 191, 192]. Dementsprechend sollten die Schichten mit höheren BIAS-Spannungen auch eine bessere Haftung aufweisen.

Bei Betrachtung der kritischen Last auf dem Konv-20MnCr5-Substrat mit Ti-Haftvermittlerschicht ist deutlich auszumachen, dass sich eine BIAS-Spannung positiv auf die Schichthaftung auswirkt (Abb. 82). So steigt diese bei der geringsten BIAS-Spannung von 266 mN (0 V) auf 413 mN (−250 V) stark an, fällt bei weiterer Erhöhung der Spannung leicht ab und hat bei −1200 V einen Wert von 330 mN. Die Schicht mit −750 V BIAS-Spannung stellt hier eine Ausnahme dar. Die verminderte Schichtspannung wird in erster Linie einem geringeren sp^3-Anteil zugeschrieben [4]. Bei Betrachtung des I(D)/I(G)-Verhältnisses (Abb. 75 (a)) deckt sich dann wiederum das niedrige I(D)/I(G)-Verhältnis

mit der Schichthaftung (Abb. 82) bzw. der höheren zu erwartenden Druckspannung für die Schichten mit 0 V und −750 V BIAS-Spannung, da das niedrige I(D)/I(G)-Verhältnis für einen höheren sp^3-Anteil steht. Eine höhere BIAS-Spannung führt also nicht direkt zu einer verbesserten Schichthaftung. Zielführender ist es, das I(D)/I(G)-Verhältnis zu verwenden, um auf den sp^3-Anteil und somit auf niedrigere Schichtspannungen und bessere -haftung zu schließen.
Bei Betrachtung der kritischen Lasten auf den PBF-LB/M Substraten mit Glanz-Ni-Schicht und Cr-Haftvermittlerschicht spiegelt sich allerdings ein anderes Bild wider (Abb. 84). Die kritische Last bewegt sich mit Werten zwischen 253 mN bis 365 mN dauerhaft auf einem niedrigeren Niveau als die kritische Last für die aC-Schichten auf dem Konv-20MnCr5-Substrat ohne Zwischenschicht. Für alle drei Schichtstärken des Glanz-Ni ist mit steigender BIAS-Spannung eine geringe Tendenz zu höherer kritischer Last erkennbar. Die kritische Last scheint weiterhin, zumindest für den untersuchten Bereich von 5 µm bis 15 µm, weitestgehend unabhängig von der Schichtstärke des Glanz-Ni zu sein. Dadurch kann darauf geschlossen werden, dass eine stärkere Glanz-Ni-Schicht einen Eierschaleneffekt nicht zu begünstigen scheint.
Neben den unterschiedlichen Haftvermittlerschichten ist insbesondere das Handling der Substrate unterschiedlich gewesen. Während die Ti-Schichten zeitlich direkt vor der Installation der Substrate im Rezipienten der Lichtbogenverdampfungsanlage abgeschieden worden sind, wurden die Substrate mit der galvanischen Chrom-Haftvermittlerschicht außer Haus beschichtet und erst nach mehreren Tagen an Sauerstoffatmosphäre im Rezipienten der Lichtbogenverdampfungsanlage installiert. Es ist also davon auszugehen, dass die Oxid-Kontamination bis zu diesem Zeitpunkt eine Sättigung (für Bedingungen unter Atmosphärendruck und Raumtemperatur) erreicht hat und somit viel höher gewesen ist, als es bei den Ti-Schichten der Fall war. Dementsprechend wäre die, durch die Chromoxidschicht verursachte, schlechte Haftung ein begrenzender Faktor für die kritische Last und der Einfluss der BIAS-Spannung ist nur noch sehr gering.

Die Abbildung 83 zeigt eine repäsentative Ritzspur in der aC-Schicht mit ansteigender Last auf den mit Glanz-Ni+Chrom-Schicht vorbeschichteten PBF-LB/M-Substraten. Nach Norm DIN EN ISO 20502 lässt sich Schichtversagen in drei Typen von kritischen Lasten klassifizieren, die als L_{C1}, L_{C2} und L_{C3} bezeichnet werden [137]. L_{C1} steht hierbei für Risse in der Schicht, L_{C2} für erste Abplatzungen am Rand der Ritzspur und L_{C3} für eine Durchdringung der Beschichtung bis zum Grundwerkstoff in der Mitte der Spur. Wie in der Abbildung 83 im untersten Bild zu erkennen, ist L_{C1} in diesem Fall durch Hertz'sche Spannungsrisse in der aC-Schicht gekennzeichnet. Bereits kurz darauf ist der Ritz bis auf das Substrat durchgedrungen (L_{C3}), was am besten an dem Sprung im CoF-Verlauf erkannt werden kann. Dort ist die Schicht links und rechts vom Ritz in großen Schichtpartikeln komplett delaminiert. Ob es einen definierten L_{C2}-Punkt während des Ritzes gegeben hat, ist aus der optischen Auswertung

des Ritzes nicht mehr erkennbar. Auffällig ist allerdings, dass es bereits weit vor L_{C1} zur Delamination der Schicht um den Nahbereich des Ritzes gekommen ist, wie dort durch den DIC-Kontrast erkannt werden kann. Es muss also davon ausgegangen werden, dass insbesondere bei diesen Substraten die Schichthaftung maßgeblich durch die schwache Bindung zwischen Schicht und Cr-Haftvermittlerschicht begrenzt wird. Eine Reduktion der intrinsischen Druckspannungen kann dementsprechend nur eine verbesserte Schichthaftung zeigen, wenn zuvor eine bessere Bindung zwischen Cr-Haftvermittlerschicht und aC-Schicht hergestellt wird. Durch die Versuche auf den Substraten, bei denen Titan als Haftvermittlerschicht verwendet wurde, und die Untersuchungen zum sp^3-Anteil lässt sich dennoch sagen, dass bei geringerer Oxid-Kontamination der Cr-Haftvermittlerschicht auch bei diesen Substraten durch geschickte Wahl der BIAS-Spannung eine erhöhte Schichthaftung erzielt werden kann.

Abschließend können die Erkenntnisse über die in dieser Arbeit auf unterschiedlichen Substraten abgeschiedenen aC-Schichten wie folgt zusammengefasst werden:

- Die angelassenen Einsatzstahl-Substrate erfahren in der anodischen Lichtbogenabscheidung bei einer Beschichtungszeit von 3 min eine maximale Temperatur von 115 °C. Der Prozess stellt also keinen erneuten, ungewollten Anlassprozess für die Substrate dar, der zuvor bei 180 °C durchgeführt wurde.
- Die aC-Schicht bildet eine geschlossene Oberfläche mit geringer Rauheit (R_a = 1,40 nm bis 2,14 nm) auf den polierten Substraten (R_a = 1,80 nm).
- Die BIAS-Spannung hat einen großen Einfluss auf die relevanten mechanischen Schichteigenschaften.
- Mittels Ramanspektroskopie und Nanoindentation konnten die aC-Schichten mit −500 V bzw. −1000 V als die am besten geeigneten Schichttypen identifiziert werden, wobei sich das I(D)/I(G)- und H/E_r-Verhältnis als eine aussagekräftige Größe bestätigt hat.
- In Nanoritzversuchen zeigte sich ein deutlich verringerter Verschleiß durch die Applikation der aC-Schichten auf Konv- und PBF-LB/M-20MnCr5-Substraten. Die sich dabei einstellenden CoF-Werte waren auf den aC-Schichten ebenfalls geringer als auf den Substraten, wobei die Schicht mit −1000 V den geringsten CoF-Wert hatte.
- Durch die BIAS-Spannung konnte die Haftung auf Substraten ohne Glanz-Ni-Schicht mit Titan als Haftvermittler stark verbessert werden.
- Die Schichtstärke der Zwischenschicht wirkt sich im Bereich von 5 µm bis 15 µm nicht negativ auf die Schichthaftung aus.
- Die Oxid-Kontamination der Titan- und Chrom-Haftvermittlerschichten verursachte eine ver-

minderte Haftung der aC-Schichten an die darunter liegende Cr-Oberfläche.

6.4 Beurteilung des erzeugten Schichtsystems auf PBF-LB/M Einsatzstahl

Die voranstehenden Abschnitte haben die Bestandteile des Systems - sprich das Substrat, die Zwischenschicht und die aC-Dünnschicht - größtenteils isoliert betrachtet. Dabei wurden die an die jeweilige Oberfläche bzw. Schicht gestellten Anforderungen und die angewandten Lösungen dargestellt. Im Folgenden wird nun die tribologische Prüfung des Gesamtsystems aus Substrat und Mehrschichtsystem betrachtet und durch ein vereinfachtes FEM-Modell unterstützt. Aufgrund einer begrenzten Substratverfügbarkeit und einer Minimallast von 5 N des Wazau-Tribometers, fanden die Versuche auf zwei Tribometern statt. Als Gegenkörper wurde in allen Versuchen auf leicht verfügbare WC-Kugeln mit polierter Oberfläche zurückgegriffen, da ein artgleicher Verschleiß nicht durchgeführt werden konnte. Dies lag zum einen daran, dass keine Kugelkörper aus 20MnCr5 zur Verfügung standen. Die Hauptursache liegt allerdings darin, dass das angewandte Beschichtungsverfahren der Lichtbogenverdampfung keine gleichmäßige Beschichtung von nicht-planaren Oberflächen ermöglicht. Die gewählten Normalkräfte orientieren sich an dem Anwendungsfall eines Getriebes. Für die Versuche mit $F_N = 5\,N$ und $d = 10\,mm$ bzw. $F_N = 0{,}5\,N$ und $d = 5\,mm$ ergibt sich mit den Materialdaten aus Tabelle 4 eine maximale Hertz'sche Kontaktspannung von 930 MPa bzw. 690 MPa.
Somit liegen die gewählten Lasten in einem Bereich, in dem auch andere, mit aC-Schichten versehene, Getriebebauteile geprüft wurden (Hertz'sche Kontaktspannungen zwischen 600 MPa bis 1200 MPa) [193]. Auch im Vergleich zu Tribometerversuchen, die an anderen unbeschichteten PBF-LB/M Stählen durchgeführt wurden, sind die hier gewählten Kontaktspannungen innerhalb oft gewählter Größen [10]. Da sich bereits bei Nanoritzversuchen mit konstanter Last (Abschnitt 6.3.4) abgezeichnet hat, dass die Schichthaftung der aC-Schicht ein hier nicht lösbares kritisches Problem darstellt, sind die Ergebnisse dieser Versuche nicht als endgültig zu betrachten und sollten in weiteren Arbeiten untersucht werden.

6.4.1 Modellierung eines statischen Lastfalles

Vor den tribologischen Prüfungen wird die Modellierung eines vereinfachten Lastfalles mit der FEM-Software Abaqus betrachtet. Wie sich gezeigt hat, führt die mechanische Politur des Substrates vor der Schichtapplikation zu den besten Ergebnissen. Es konnte jedoch auch gezeigt werden, dass ungefüllte Kavitäten zurückbleiben, die direkt an der Grenzfläche zwischen der Glanz-Ni-Schicht und dem Substrat liegen (Abschnitt 5.2.2). Bei einer mechanischen Belastung der geschlossenen Oberflächen, fungieren diese verdeckten Poren als strukturelle Schwachstellen, die u.a. zu lokalen

Spannungsüberhöhungen an der Schnittstelle, aber auch an der Kontaktstelle zwischen aC-Schicht und Gegenkörper führen können. Das gerade dargestellte Problem lässt sich durch eine FEM-Modellierung beliebig komplex darstellen. Zielführender ist es jedoch meist, die Komplexität des Problems zu reduzieren.
Daher wurde ein statisches Modell im zweidimensionalen Raum gewählt und wie in Abschnitt 4.2 beschrieben modelliert. Durch die Wahl des Elementtypes (CPS4R) wird das zweidimensionale Modell so berechnet, dass es eine unendliche Ausdehnung in die Tiefe hat. Bei der Form der Pore ist für die kleinen, rein elastischen Verformungen in erster Linie die Gestaltung der Kanten zur Schnittstelle relevant. Daher wurden drei Porentypen gewählt, deren Kantenwinkel sich unterscheiden (Abb. 22). Als Abstand der Kanten wurde der feste Wert d = 20 µm gewählt. Die Modellierung soll die auf der aC-Schicht entstehenden Spannungsspitzen bei darunter liegender ungefüllter Substratpore in Abhängigkeit der Zwischenschichtstärke darstellen.

Wie in Abbildung 69 (a-c) eindeutig zu erkennen ist, haben Poren und die Kanten, die durch diese an der Substratoberfläche erzeugt werden, bis hin zu hohen Schichtstärken einen starken Einfluss auf entstehende Kontaktspannungsmaxima zwischen aC-Schicht und Gegenkörper. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass dort nur die reinen Kontaktspannungen ausgegeben sind. Dort wo der Gegenkörper keinen Kontakt zur Schicht hat, sind die Kontaktspannungen also immer Null, aber dies muss nicht zwangsläufig heißen, dass die Schicht dort keine indirekt durch die Pore verursachten Spannungen in Form von Zugspannungen parallel zur Oberfläche erfährt. Während die Breite in X-Richtung, in der Kontakt zwischen Gegenkörper und Schicht besteht, nur marginal durch die Zwischenschichtstärke beeinflusst wird, variiert der Verlauf der Kontaktspannungshöhe innerhalb dieser Kontaktlinie stark mit der Zwischenschichtstärke (Abb. 69).
In allen drei Modellierungsvarianten entsteht durch Verformung der Oberfläche ein kontaktfreier Bereich genau im Mittelpunkt für eine 5 µm-Zwischenschicht. Oberhalb davon ist dies auch für alle Varianten bis zu einer Schichtstärke von 40 µm insofern zu beobachten, dass die Kontaktspannung im Mittelpunkt zwar nicht Null ist, jedoch ein ausgeprägtes lokales Minimum darstellt. Für die Variante mit 31 °-Kanten ist dies sogar bis 80 µm zu beobachten. Dies liegt daran, dass die Tragfähigkeit des Substrates an den spitzen Kanten deutlich geringer ist als für die anderen beiden Varianten. Dadurch kommt es zu einer größeren Verformung des Substrates und somit auch der Schicht und das lokale Minimum ist bis zu einer höheren Zwischenschichtstärke beobachtbar.
Bedingt durch dieses Minimum entstehen oberhalb der Kanten jeweils Kontaktspannungsmaxima, die bis zu etwa 1,6-fach höher sind als das Maximum, welches sich bei einer 100 µm-Zwischenschicht ergibt (Abb. 69 (c)). In Abbildung 69 (d) zeigt sich, dass die Höhe dieser Maxima bis etwa ein-

schließlich 10 µm abhängig von dem Winkel der Porenkanten ist, für höhere Schichtstärken auf einem gleichen Niveau liegt und mit zunehmender Schichtstärke leicht abfällt. Die größte Reduktion ist allerdings direkt bei Applikation einer 5 µm-Zwischenschicht zu erwarten. Insbesondere ist dies für die 154 °-Kanten beobachtbar. Dass die flacheren Kanten (154 °) höhere Kontaktspannungen auf der aC-Schicht erzeugen, kann dadurch erklärt werden, dass diese Kanten sich bei Belastung weniger stark verformen als die spitzen Kanten (31 °). Bei den spitzen Kanten befindet sich unterhalb der Kante nur sehr wenig Material, welches zur Tragfähigkeit beitragen kann, wodurch es zu höherer Verformung und somit geringeren Kontaktspannungen kommt. Bei reiner Betrachtung der Kontaktspannungen stellen die Poren mit 31 °-Kanten also die am wenigsten kritischen Defekte dar. Neben hohen Spannungen sind für die aC-Schicht aber auch insbesondere große Verformungen kritisch. Eine Applikation einer Zwischenschicht wirkt sich also gerade bei flachen Kanten bis 90 ° positiv aus, da diese verdeckt werden und die Lasttragfähigkeit höher ist, wodurch die Verformung von Substrat, Zwischenschicht und aC-Schicht dort kleiner ist als für spitze Kanten.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass je nach Pore mit Zwischenschichten von 60 µm bis 100 µm lokale Kontaktspannungsmaxima und somit eventuelles Schichtversagen, selbst für komplett ungefüllte Oberflächenporosität, im modellierten Parameterraum, verhindert werden kann. Gerade bei Poren mit spitzen Kanten kommt es zu einer verstärkten Verformung des Substrates, wodurch die aC-Schicht eventuell weiterhin eine Verformung erfahren kann, die zu Schichtversagen führt.

6.4.2 Tribologische Prüfungen der amorphen Kohlenstoffschichten auf unterschiedlichen Substraten und Zwischenschichten

Bis zu diesem Punkt wurde nun vollumfänglich gezeigt, dass das 20MnCr5-PBF-LB/M Substrat insbesondere aufgrund seiner erhöhten Porosität nur eingeschränkt für den tribologischen Einsatz geeignet ist. Weiterhin konnte diese Porosität mit einer geeigneten Zwischenschicht geschlossen werden und es wurde gezeigt, dass mittels anodischer Lichtbogenerzeugung abgeschiedene aC-Schichten sehr gute Verschleißeigenschaften aufweisen und sich somit als abschließende harte Dünnschicht für die mit einer Glanz-Ni-Schicht beschichteten PBF-LB/M Substrate eignen können (Abschnitt 6.3). Die Versuche am Wazau-Tribometer mit $F_N = 5\,N$, bei denen beide Substrate direkt mit aC-Schichten versehen worden sind, sollten die Erkenntnisse der Modellierung bestätigen und zeigen, dass eine reine Applikation der harten Dünnschicht auf einem porösen Substrat nicht zielführend ist. Auch wenn festgestellt werden muss, dass es in beinahe allen Versuchen zu massivem Schichtversagen gekommen ist, lassen sich auf Basis dieser Ergebnisse doch einige Aussagen treffen.

Bei der Präparation der Substrate wurde höchstes Augenmerk auf eine Planparallelität der zu beschichtenden Oberfläche und der Rückseite gelegt, um eine möglichst konstant gehaltene Normalkraft über eine volle Umdrehung des Probenkörpers zu ermöglichen. Aber insbesondere weil das zunächst eingesetzte Tribometer für Normalkräfte bis 1 kN eingesetzt werden kann und die verwendeten 5 N das Lastminimum des Prüfstandes dargestellt haben, kam es bei diesen Versuchen zu recht hohen Schwankungen um 5 N, deren Abweichungen vom Sollwert teils bis zu 100 % betrugen. Die tatsächlich wirkenden Maximalkräfte und Kontaktspannungen sind also teilweise deutlich höher gewesen und eine Wiederholung eines Versuches ist, aufgrund der aufwendigen Beschichtung, der begrenzten Stückzahl pro Beschichtungsprozess und der begrenzten Substratverfügbarkeit, nicht durchführbar gewesen.
So ist es auf beiden Substrattypen bei fast allen Schichten zu massivem Schichtversagen gekommen (Abb. 85, 86). In diesen Fällen ist genau in der Verschleißspur noch größtenteils Schichtmaterial vorhanden. Innerhalb dieses Bereiches ist es aber an vielen Stellen zur Abhebung der Schicht gekommen und es kam zur Bildung von Bläschen, was wiederum für die schlechte Bindung zwischen Haftvermittler und aC-Schicht spricht. Um die Verschleißspur herum ist die Schicht in den meisten Fällen großflächig abgeplatzt. In Abbildung 87 wird in einer Nahaufnahme die Verschleißspur einer versagten Schicht auf dem Konv-20MnCr5-Substrat mit der einzigen nicht versagten Schicht verglichen. Während auch hier die bereits angesprochenen Bläschen sichtbar sind, wird die optische Veränderung der Schicht in der Verschleißspur deutlich. Wie am Rand der Spur sichtbar, sind aus abgeplatzten Schichtbereichen kleine Abrasivpartikeln geworden, die als Zwischenmedium die noch vorhandene Schicht stark angegriffen haben. Neben deutlich sichtbaren Riefen sind an vielen Stellen diese kleinen Abrasivpartikeln in der nun deutlich dunkleren Schicht eingebettet. Weiter außerhalb findet sich außerdem deutlich feinerer Abrieb, der nicht nur bei der versagten Schicht auftritt, sondern auch bei der −500 V aC-Schicht, die mit Ausnahme einer lokalen Abhebung keine Versagenskennzeichen aufweist.
Bei dieser Schicht ist es aufgrund ihres günstigen H/E_r-Verhältnis ($21{,}4 \times 10^{-2}$) zu keiner Abplatzung von Schichtpartikeln im Randbereich der Verschleißspur gekommen und somit auch nicht zu einem verstärkten Angriff der Schicht. Auffällig ist weiterhin, dass durch die Verschleißspur die Droplets größtenteils abgetragen worden sind (Abb. 87). Die Abriebpartikeln, die sich seitlich um die Verschleißspur abgelegt haben, sind also vermutlich Partikeln, die aus den Droplets entstanden sind.
Werden nun die versagten Schichten auf dem Konv-20MnCr5-Substrat (Abb. 85, 87) mit denen auf dem PBF-LB/M-20MnCr5-Substrat (Abb. 86, 88) verglichen, fällt auf, dass es für das Konv-20MnCr5-Substrat innerhalb der Verschleißspur kaum zu komplett freigelegten Bereichen gekommen ist. Vielmehr beschränken sich die Schichtabplatzungen auf den Bereich, der um die Verschleißspur

herum verläuft. Bei den porösen PBF-LB/M-Substraten kam es auch innerhalb der Verschleißspur zu komplett freigelegten Bereichen, die immer an eine Pore grenzen. Neben dem Abplatzen der Schicht am Randbereich der Verschleißspur kam es hier also auch weiterhin zu Schichtversagen, das an den Kanten der Poren begonnen hat.

In den tribologischen Prüfungen am Bruker Tribometer (Parameter s. Tab. 3) mit einer max. Hertz'schen Spannung von 690 MPa bestätigt sich der verstärkte Verschleiß der aC-Schichten auf dem porösen PBF-LB/M Substrat. Während bei den Schichten auf den Konv-20MnCr5-Substraten nur Abriebpartikeln um die Schicht herum sichtbar sind, die auf die Droplets innerhalb der Verschleißspur zurückzuführen sind, kam es auf dem PBF-LB/M Substrat in zwei von drei Fällen (−250 V und −1200 V) zu massivem Schichtversagen (Abb. 89(d,f)). Auch hier sind teils freigelegte Bereiche innerhalb der Verschleißspur zu erkennen, die an eine Porenkante grenzen. Eine Analyse des zeitlichen CoF-Verlaufes zeigt, dass es bei der Probe mit −250 V aC-Schicht auf PBF-LB/M-Substrat erst nach etwa 2680 s zum Schichtversagen gekommen ist, während die Probe mit −1200 V aC-Schicht auf PBF-LB/M Substrat bereits kurz nach Beginn des Versuches Versagenskennzeichen der Schicht zeigt (Abb. 91). Dort stellt sich nach etwa 600 s ein CoF-Wert ein, der oberhalb des gemessenen CoF-Wertes liegt, der sich zwischen der WC-Kugel und einem unbeschichteten Substrat eingestellt hat. Wie auch in den zuvor beschriebenen Verschleißspuren hat die belastete Schicht eine veränderte optische Erscheinung. Da diese angegriffene Schicht auch nicht mehr die für die aC-Schichten niedrigen CoF-Werte zwischen 0,07 bis 0,17 aufweist (Abb. 91), erscheint es, dass es zumindest in Teilen zu einer Veränderung der Struktur der aC-Schicht gekommen sein muss.
Eine EDX-Analyse zeigt, dass es im gesamten Verschleißbereich zu einer starken Oxidation der Schicht gekommen ist (Abb. 90, Tab. 14). Weiterhin gibt es gerade an Porenkanten wolframhaltige Schichten, in die - wie auch schon zuvor beobachtet - Abrasivpartikeln der abgeplatzten Schicht eingelagert sind (Abb. 90). Diese Schichten haben sich also durch eine Überlagerung von tribochemischer Reaktion und Adhäsion gebildet. Bei den Versuchen, bei denen es nicht zur Schichtabplatzung gekommen ist, ist keine Bildung einer Adhäsionstriboschicht und keine tribochemische Reaktion festzustellen. Bei der qualitativen Betrachtung der Verschleißspurbreite (Abb. 89) wird außerdem ersichtlich, dass die Kontaktfläche bei den Versuchen mit Schichtversagen durch Abplatzen deutlich breiter ist. Dies weist auf einen erhöhten Verschleiß des Gegenkörpers durch Bildung der tribochemisch gebildeten Adhäsionstriboschicht hin.

Die Notwendigkeit einer porenschließenden Zwischenschicht, wie sie in den folgend erörterten Versuchen zum Einsatz gekommen ist, wurde durch die zuvor betrachteten Versuche nochmals bestätigt. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Verschleißspuren, bei denen eine Glanz-Ni-Schicht zwischen

PBF-LB/M-Substrat und aC-Schicht deponiert wurde, wurden im DIC-Modus durchgeführt, um die durch Substratporen verursachten Unebenheiten auf der Schichtoberfläche erkennbar zu machen.
In Abschnitt 6.2.2 wurde bereits erwähnt, dass es durch die Glanz-Ni-Schicht teilweise zu Unebenheiten in Form von Erhebungen auf der Oberfläche, an Stellen wo Poren geschlossen wurden, gekommen ist. Für den Versuch mit einer 5 µm-Glanz-Ni-Schicht und einer −250 V aC-Schicht scheint es dadurch nach etwa 1530 s zum Versagen der Schicht gekommen zu sein (Abb. 92, 94). Im Verschleißbereich finden sich Erhebungen, die als Versagensstartpunkt gedient haben können, da hohe Unebenheiten häufig zu Schichtversagen führen [173]. Im zweiten Fall (15 µm-Glanz-Ni-Schicht, −250 V aC Schicht) ist anhand des CoF-Wertes kein Versagenszeitpunkt auszumachen. Wie auffällt, wurde die aC-Schicht in beiden Fällen auch direkt in der Verschleißspur zu großen Teilen abgetragen. Dies deutet darauf hin, dass die Bindung zwischen der Chrom-Haftvermittlerschicht und der aC-Schicht tatsächlich schlechter sein muss als bei Verwendeung der Ti-Haftvermittlerschicht. Es ist anzunehmen, dass die Sauerstoffkontamination letzterer geringer war.
In allen Versuchen, bei denen es nicht zum Schichtversagen gekommen ist, sind auch durch geschlossene Poren verursachte Unebenheiten in der Verschleißspur erkennbar. Da es in diesen Bereichen aber keine Verschleißspuren gibt, muss es sich um Vertiefungen und keine Erhebungen handeln. Diese Vertiefungen haben, wie bereits Abbildung 61 (e) zeigt, anders als die Substratporen keine scharfen Kanten, sondern ein abgerundetes Profil, wodurch dort keine überhöhten lokalen Spannungsmaxima in der Schicht entstehen und so ein eventuelles Schichtversagen an diesen Bereichen verhindert werden konnte. In den Fällen, wo es nicht zu Schichtversagen gekommen ist, zeigt die Schicht ein ähnlich gutes Verschleißverhalten mit niedrigem CoF (0,07 bis 0,12) wie es bei den Versuchen ohne Glanz-Ni-Zwischenschicht (0,07 bis 0,17) beobachtbar war. Auch hier ist die Verschleißspur deutlich schmaler und es ist nicht zur Ausbildung einer ausgeprägten tribochemischen Adhäsionsschicht gekommen, wie es bei direktem Kontakt zwischen Gegenkörper und Stahlsubstrat der Fall ist (Abb. 92). Bei Versagen der aC-Schicht ist es nicht zum kompletten Abtrag der Glanz-Ni-Schicht gekommen, da mittels EDX-Analyse Nickel nachgewiesen werden konnte (Abb. 93, Tab. 15). Es hat sich aber auch hier eine oxidierte wolframhaltige Schicht gebildet, in der auch noch die Chrom-Haftvermittlerschicht nachgewiesen werden konnte. Ebenso ist es zur Einlagerung von Abriebpartikeln der aC-Schicht gekommen.

Die Erkenntnisse auf Basis dieser ersten tribologischen Versuche des kompletten Systems im trockenen Verschleiß mit einer WC-Kugel als Gegenkörper lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Ohne Einsatz einer porenschließenden Glanz-Ni-Schicht versagt die aC-Schicht bevorzugt an den Porenkanten.
- Durch den Einsatz der porenschließenden Glanz-Ni-Schicht kommt es nicht mehr zu Schichtver-

sagen an Porenkanten.

- Es kommt teilweise zu Erhebungen der porenschließenden Glanz-Ni-Schicht, die ebenfalls das Schichtversagen begünstigen.
- Bei Versagen der aC-Schicht durch Abplatzen kommt es zur Bildung einer Triboschicht, in die Abriebpartikeln der aC-Schicht eingebettet sind, welche durch tribochemische Reaktion und Adhäsion entstanden ist.
- Kommt es nicht zu Schichtabplatzungen, zeigen die Schichten nur geringe Verschleißerscheinungen
- In tribologischen Prüfungen mit WC-Kugeln (d=5 mm) als Gegenkörper kann der CoF-Wert auf bis zu 0,07 verringert werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Zu Beginn der Arbeit wurden einige wissenschaftliche Fragestellungen (Abschnitt 1.2) formuliert, deren Beantwortung Ziel dieser Arbeit gewesen ist. Um die Arbeit abzuschließen, wird nun die Umsetzung des verfolgten Ansatzes, der Oberflächenmodifikation des PBF-LB/M-20MnCr5-Stahls mittels eines Schichtsystems, hinsichtlich der ursprünglichen Fragestellungen bewertet.

Bei der Verwendung des untersuchen PBF-LB/M-Einsatzstahls 20MnCr5 mit einer nachträglichen ND-Einsatzhärtung, konnten einige Einschränkungen hinsichtlich der Eignung für den Einsatz in tribologischen Systemen festgestellt werden. Bei dem untersuchten PBF-LB/M-20MnCr5 wurden hohe mittlere Rauheiten bis zu 26 µm und Rauheitsspitzen bis zu 124 µm, in Abhängigkeit der Oberflächenorientierung im Fertigungsprozess, festgestellt. Die Oberflächen erwiesen sich daher ohne eine Nachbearbeitung als ungeeignet für einen Einsatz in tribologischen Systemen. Mit einer relativen Oberflächendichte von nur 98,50 % hatte der PBF-LB/M-20MnCr5 eine hohe Porosität. Dies äußert sich in teils hohen Porengrößen mit einem Anteil von 14 % für Poren mit einer Fläche über 100 µm^2. Die Poren lassen sich sowohl als LoF- als auch als Keyhole-Poren klassifizieren. Neben einer sich daraus ergebenden geringeren Tragfläche, kam es an den Kanten dieser Poren zu verstärktem Verschleiß und zu Rissbildung. Darüber hinaus weisen PBF-LB/M prozessierte Einsatzstähle ein anderes Aufkohlungsverhalten auf als konventionell verarbeitete Einsatzstähle. Während es im PBF-LB/M-Fertigungsprozess zu einer Verminderung des C-Gehalts im Stahl durch Reduktionprozesse mit Restsauerstoff kommt, zeigen diese Stähle eine erhöhte C-Aufnahme im nachträglichen Aufkohlungsprozess. Dies liegt an der größeren effektiven Oberfläche, die durch die hohe Rauheit entsteht. Auch bei polierten Substraten wird die effektive Oberfläche durch die hohe Porosität vergrößert. Mittels Nanoindentationmessungen konnte gezeigt werden, dass es im Nahbereich der Poren dadurch zu einer lokalen Beeinflussung der Härte und des E-Moduls gekommen ist. Die auf der Mikroskala gemessene Härte der Randschicht des PBF-LB/M-20MnCr5 war jedoch geringer als die des Konv-20MnCr5 und auch das mittels Nanoritzversuchen ermittelte Verschleißvolumen war um 9,5 % höher. Da der gemessene C-Gehalt der Randschichten jedoch beinahe gleich war, wurde darauf geschlossen, dass der PBF-LB/M Stahl in dicht gedruckten Bereichen einen lokal niedrigeren C-Gehalt aufweisen muss, während er in Porennähe erhöht ist.

Dementsprechend ist auch bei einer glatten Oberfläche der geprüfte PBF-LB/M-20MnCr5 qualitativ nicht gleichwertig zu dem geprüften konventionell verarbeiteten Pendant, weshalb nun der Einsatz von Schichten bzw. Schichtsystemen in Betracht gezogen wurde.

Eine direkte Applikation von Dünnschichten aus amorphem Kohlenstoff hat sich dabei als nicht zielführend erwiesen. Im unbehandelten Zustand ist die Rauheit der Substrate mit Rauheitsspitzen bis zu 85 µm deutlich zu hoch, um harte Dünnschichten mit Schichtstärken von maximal 10 µm darauf zu applizieren. Bei einer Beschichtung der Substrate im geschliffenen und polierten Oberflächenzustand kommt es zu lokalen Spannungsspitzen in den Dünnschichten an den Kanten der Poren. Dies führte entweder bereits während bzw. unmittelbar nach dem Depositionsprozess oder durch tribologische Belastung zu einer massiven Schichtabplatzung, die von den Kanten ausgehend zu beginnen scheint. Daraus ergab sich die Notwendigkeit einer nivellierenden und porenschließenden Schicht, die zwischen Substrat und aC-Schicht abgeschieden wird.

Die untersuchten Zwischenschichten können in Schichtstärken abgeschieden werden, die deutlich über die maximale Schichtstärke der Dünnschichten hinausgehen. Außenstromlos abgeschiedene NiP-Schichten mit einem P-Gehalt von 12,5 Ma.−% bis 15,7 Ma.−% erwiesen sich aufgrund der geringen Nivellierung und Porenschließung, sowie der Notwendigkeit einer nachträglichen Wärmebehandlung, die zu einem unkontrollierten Anlassprozesses des einsatzgehärteten Substrates führt, trotz einer hohen Endhärte, als nur bedingt geeignet. Aus den galvanisch abgeschiedenen Schichten erwies sich insbesondere die Glanz-Ni-Schicht als vielversprechend. Mit einer Härte von 670 HV0, 1 war diese Schicht um 161 HV0, 1 härter als die ebenfalls untersuchte Matt-Ni-Schicht und 82 HV weicher als das PBF-LB/M-Substrat. In Nanoritzversuchen ergab sich hingegen ein überlegenes Verschleißverhalten im Vergleich zum PBF-LB/M-20MnCr5-Substrat, während durch Nanoindentation ein vergleichbares H/E_r-Verhältnis ermittelt werden konnte. Insbesondere aber zeigte die Glanz-Ni-Schicht hervorragende Nivellierungseigenschaften. Mit Schichtstärken bis zu etwa 80 µm konnten die Rauheitsspitzen ungeschliffener Substratoberflächen auf bis zu 16,7 µm bei einer mittleren Rauheit von nur 4,4 µm verringert werden. Allerdings wurde die Rauheit nicht auf ein solches Niveau reduziert, so dass die aC-Schichten direkt auf diesen Oberflächen deponiert werden konnten. Auf geschliffenen und polierten Substraten konnten Poren so weit erfolgreich geschlossen werden, dass die Porengrößenverteilung dem als Referenzstahl genutzten PBF-LB/M-1.4404 glich. Da zwischen der Glanz-Ni-Schicht und aC-Schichten keine gute Haftung zu erwarten war, wurde eine galvanische Cr-Schicht als Haftvermittler abgeschieden.
Die Rauheit der Glanz-Ni-Schicht inklusive der Cr-Schicht erwies sich als geeignet, um die aC-

Schichten ohne weitere Modifikation der Oberfläche auf dem Substrat inklusive Schichtsystem zu deponieren.

Die mittels anodischer Lichtbogenverdampfung erzeugten aC-Schichten, deren Schichtstärken zwischen 1,03 µm bis 1,58 µm lagen, konnten hinsichtlich ihres Verschleißhaltens durch Anpassung der auf das Substrat wirkenden BIAS-Spannung optimiert werden. Dazu wurde die BIAS-Spannung bei fester Pulsung (250 Hz bei 40 % Pulsweite) von 0 V bis −1200 V variiert und die Auswirkungen davon auf die mechanischen Eigenschaften und die Oberflächenrauheit mittels Nanoindentation betrachtet. Zusätzlich konnte die Veränderung der mechanischen Eigenschaften auf die Strukturveränderung der aC-Schichten zurückgeführt werden, indem mittels Ramanspektroskopie das Verhältnis von I(D)/I(G) bestimmt wurde und somit indirekt das sp^2/sp^3-Verhältnis abgeschätzt werden konnte.
Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die anodische Lichtbogenverdampfung sich eignet, um die bei 180 °C angelassenen Substrate mit einer aC-Schicht zu versehen, da die maximale Temperatur an der Substratoberfläche innerhalb eines Beschichtungszyklus 115 °C betrug. Mit R_a = 1,40 nm bis 2,14 nm wiesen alle abgeschiedenen aC-Schichten eine sehr geringe Rauheit auf. Aufgrund des günstigsten H/E-Verhältnisses wurden die aC-Schichten mit BIAS-Spannungen von −500 V und −1000 V als die zwei am besten geeigneten Schichten bestimmt.
In abrasiven Nanoritzversuchen zeigte sich, dass diese beiden Schichten auch sehr geringe CoF-Werte aufweisen und ein gutes Verschleißverhalten versprechen. Bei Verwendung einer Ti-Schicht als Haftvermittler auf den Konv-20MnCr5-Substraten wiesen diese Schichten ebenfalls die zweit- bzw. drittbeste Haftung auf. Es zeigte sich, dass auch die Haftung mit dem sp^2/sp^3-Verhältnis korreliert, weshalb die Haftung generell durch die Einschaltung der gepulsten BIAS-Spannung stark verbessert werden konnte.
Im Schichtsystem mit Glanz-Ni- und Cr-Schicht konnte dieser Einfluss der BIAS-Spannung auf die Haftung nicht beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass die Bindung der aC-Schicht an die Cr-Schicht stark durch eine Oxid-Kontamination beeinträchtigt wurde. Es zeigte sich kein negativer Einfluss einer höheren Schichtstärke der Glanz-Ni-Schicht bis zu 15 µm, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Glanz-Ni Schicht über eine ausreichend hohe Härte verfügt, um eine Tragfähigkeit der aC-Schicht zu gewährleisten.

In tribologischen Untersuchungen, in denen WC-Kugeln als Gegenkörper zum Einsatz kamen, konnte bestätigt werden, dass es durch den Einsatz einer Zwischenschicht nicht mehr zu Schichtversagen an Porenkanten kommt. Allerdings haben sich um einige geschlossene Substratporen Erhebungen auf den Glanz-Ni-Schichtoberflächen gebildet, an denen wiederum Schichtversagen eingeleitet wurde. Es kam

auch in anderen Fällen zu Schichtversagen, was auf die Oxid-Kontamination der Haftvermittlerschicht zurückgeführt wurde. Bei Schichtversagen bildete sich auf der Substratfläche eine tribochemische Adhäsionsschicht, in die Abriebpartikeln der aC-Schicht eingebettet waren, bei erhöhtem Verschleiß und CoF-Wert. In den Fällen, wo es nicht zur massiven Schichtabplatzung durch die geringe Haftung gekommen ist, zeigten die aC-Schichten nur geringe Verschleißerscheinungen und auch hier stellte sich zwischen aC-Schicht und WC-Kugel ein geringer CoF-Wert von bis zu 0,07 ein.

Aus einer wissenschaftlich motivierten Sicht kann schlussendlich festgehalten werden, dass die tribologische Einsatzfähigkeit von PBF-LB/M prozessierten Stählen mit einer geringen relativen Oberflächendichte durch ein Schichtsystem aus nivellierender und porenschließender Zwischenschicht, einer Haftvermittlerschicht und einer aC-Schicht deutlich verbessert werden konnte. Somit wurden die Grundlagen für einen Einsatz im technischen Rahmen gelegt.
In weiteren Untersuchungen sollte mit hoher Priorität daran gearbeitet werden, eine bessere Haftung der aC-Schicht zu gewährleisten. Da sich gezeigt hat, dass die galvanische Cr-Schicht teilweise bis zu 3 µm Schichtstärke aufweist, sollte für das Schichtsystem auf die gesputterten Ti-Schichten zurückgegriffen werden. Insbesondere muss die Haftung aber durch eine geringere Oxid-Kontamination der Haftvermittler-Schicht optimiert werden. Dies könnte durch eine Aufrüstung des Rezipienten geschehen, indem eine Möglichkeit zur Ionen-Ätzung des Substrates geschaffen wird.
Bei der galvanischen Nickelbeschichtung kommt es im Allgemeinen zu einer Wasserstoffaufnahme und damit zu einer -versprödung der Substrate innerhalb der Diffusionszone des Wasserstoffs. In folgenden Arbeiten sollten die Auswirkungen der Versprödung, z.B. auch über Nanoindentation-Mappings, untersucht werden und Gegenmaßnahmen wie das Effusionsglühen in Betracht gezogen werden.
Die Oberflächenmodifikation wurde nur auf einer PBF-LB/M prozessierten Stahlsorte angewandt. Das applizierte Schichtsystem lässt sich grundsätzlich auch auf anderen PBF-LB/M prozessierten Legierungen anwenden, die eine hohe Porosität und eine hohe Rauheit aufweisen. Es würde sich also anbieten, das Schichtsystem auch auf höherlegierten Stählen und anderen Metalllegierungen zu deponieren und zu untersuchen, um das Anwendungsspektrum zu erweitern. Schlussendlich muss das Schichtsystem auf Getriebe- und Lagerbauteilen angewandt werden, um den technischen Nutzen zu verifizieren.

Abbildungen

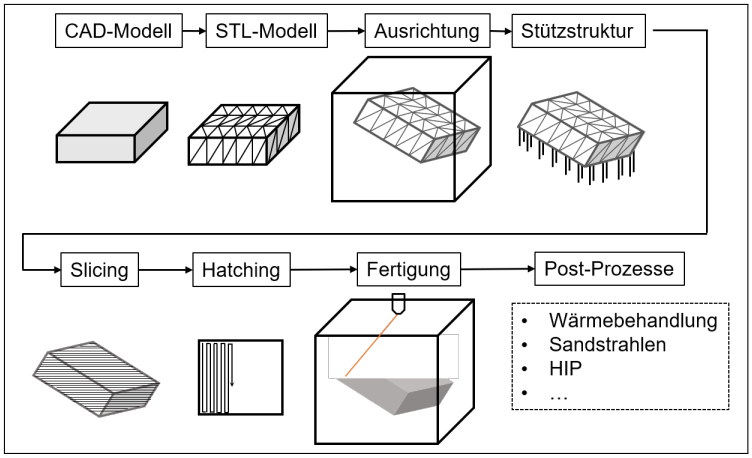


Abbildung 1: Prozessroute der additiven Fertigung im Allgemeinen. Vor der eigentlichen Fertigung stehen die Pre-Prozesse CAD-Modell, STL-Modell, Ausrichtung im Bauraum, Generierung von Stützstruktur, Slicing des Bauteiles und Aufstellen der Hatching-Strategie. Nach der Fertigung schließen sich Post-Prozesse wie zum Beispiel die nachträglich Verdichtung durch HIP, eine Wärme- und/oder Oberflächenbehandlung an.

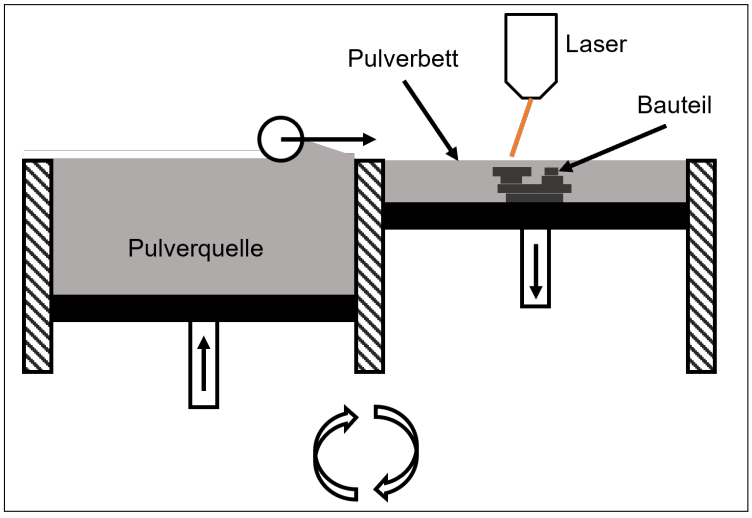


Abbildung 2: Ablauf des PBF-LB/M Verfahrens. Aus einer Materialquelle wird eine Lage an Pulverpartikeln bereitgestellt und auf dem Druckbett verteilt. Der Laser schmilzt lokal die erste Schicht der Bauteilgeometrie auf und die Schmelze verfestigt sich anschließend. Das Pulverbett fährt exakt um eine Lage ab, die nächste Lage Pulver wird bereitgestellt und der Prozess wiederholt sich.

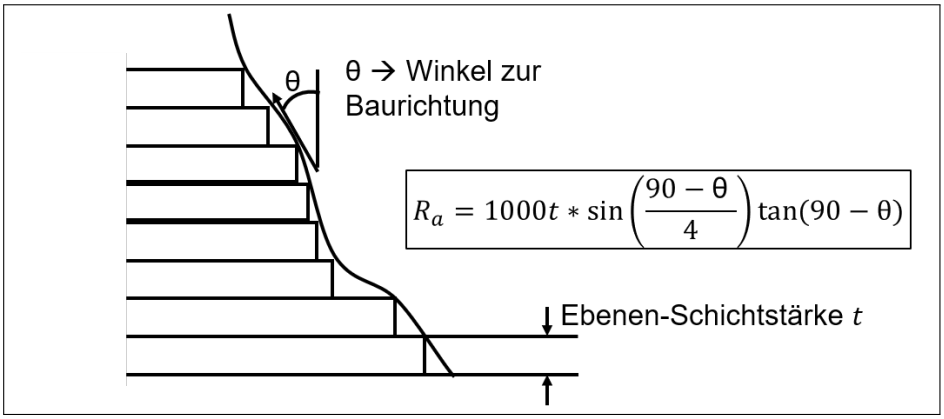


Abbildung 3: Schichtdicke und Winkel der Oberfläche zur Baurichtung wirken sich beide auf die Oberflächenrauheit aus, die durch die dargestellte Formel [41] beschrieben werden kann.

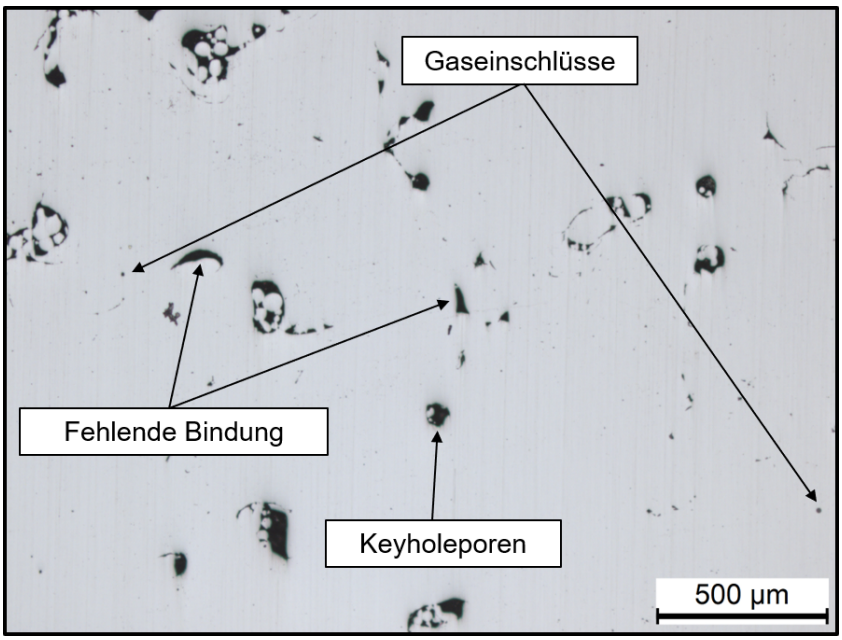


Abbildung 4: Poren in AM prozessierten Bauteilen können durch fehlende Bindung während des Druckprozesses, den Keyhole-Effekt oder durch Gaseinschlüsse entstehen. Typische Poren dieser drei Ursachen sind in der Grafik markiert.

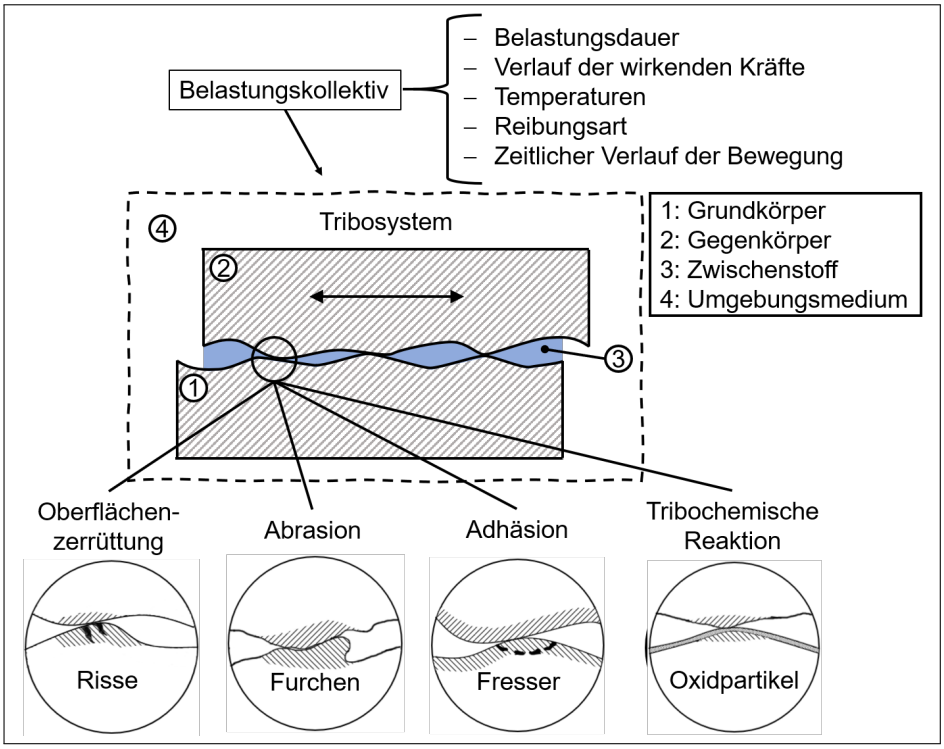


Abbildung 5: Ein Tribosystem bildet sich aus einem Grundkörper (1), einem Gegenkörper (2), dem Zwischenstoff (3) und dem umgebenden Medium (4). Auf dieses System wirkt ein Belastungskolletiv ein. In diesem Prozess können die wirkenden Mechanismen in Oberflächenzerrüttung, Abrasion, Adhäsion oder tribochemische Reaktion unterteilt werden, deren Erscheinung respektive Risse, Furchen, Fresser und Oxidpartikel sind. In der Realität ist meist eine Kombination aus diesen Mechanismen zu beobachten. Nach [67].

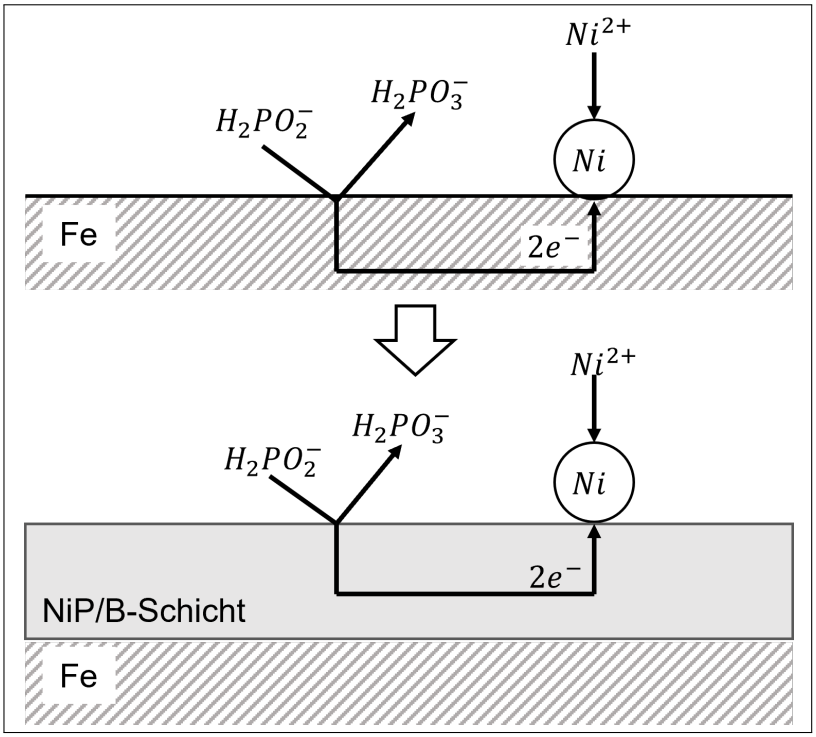


Abbildung 6: Schematische Entstehung der außenstromlosen Nickel Schichten, wobei die Abscheidung sowohl katalytisch (oben) - hier auf einem Fe-Substrat - als auch autokatalytisch (unten) ablaufen kann. Nach [88]

.

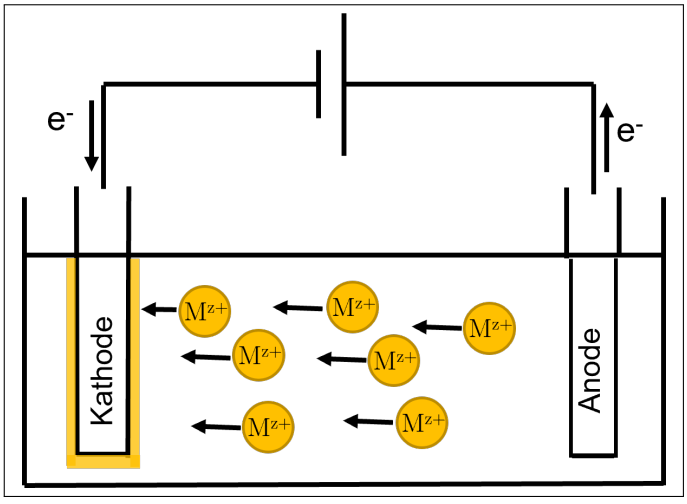


Abbildung 7: Eine galvanische Zelle. Das Substrat übernimmt die Funktion der Kathode, während die Spenderelektrode als Anode fungiert. Die wässrige Lösung enthält Salze des abzuscheidenen Metalles. Durch Anlegen des Potentials entsteht ein Stromfluss, wodurch die Anode die Lösung mit Ionen des Spendermaterials anreichert. Auf der Kathodenseite geschieht der Reduktionsprozess, bei dem die Metallionen als Metalle auf der Kathode ausfallen und sich dort anreichern.

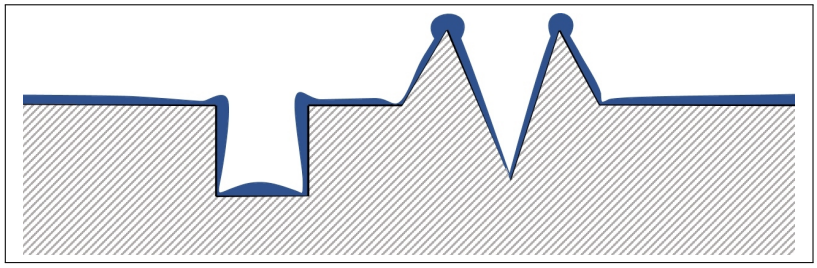


Abbildung 8: Die Schichtwachstumsgeschwindigkeit der galvanisch abgeschiedenen Metallschicht erfolgt in Abhängigkeit der lokalen Stromdichte an der Oberfläche des Substrates. Diese wiederum wird durch die Geometrie der Oberfläche beeinflusst, was dazu führt, dass die Schichtwachstumsgeschwindigkeit an Hügeln und Kanten erhöht ist, während in den Tälern eine geringere Stromdichte vorliegt und daher die Schichtdeposition dort langsamer geschieht. Dies lässt sich auf der Mikroskala auch auf Rauheitsspitzen und -täler von Oberflächen übertragen.

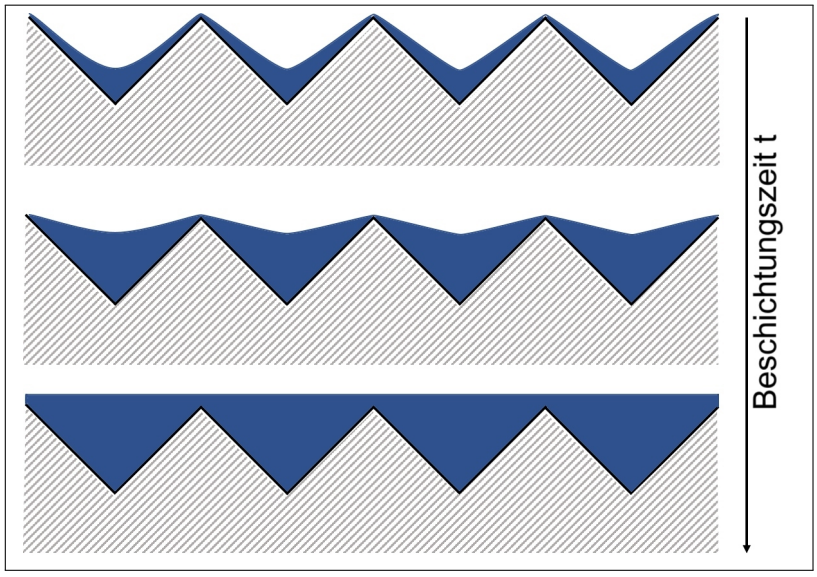


Abbildung 9: Galvanische Metallabscheidung unter Einsatz von organischen Additiven mit Einebnungseffekt. Durch die Additive steigt lokal der Widerstand an den Rauheitsspitzen, wodurch vergleichsweise die Stromdichte an den Rauheitstälern steigt und die Rauheit mit steigender Abscheidedauer sinken kann.

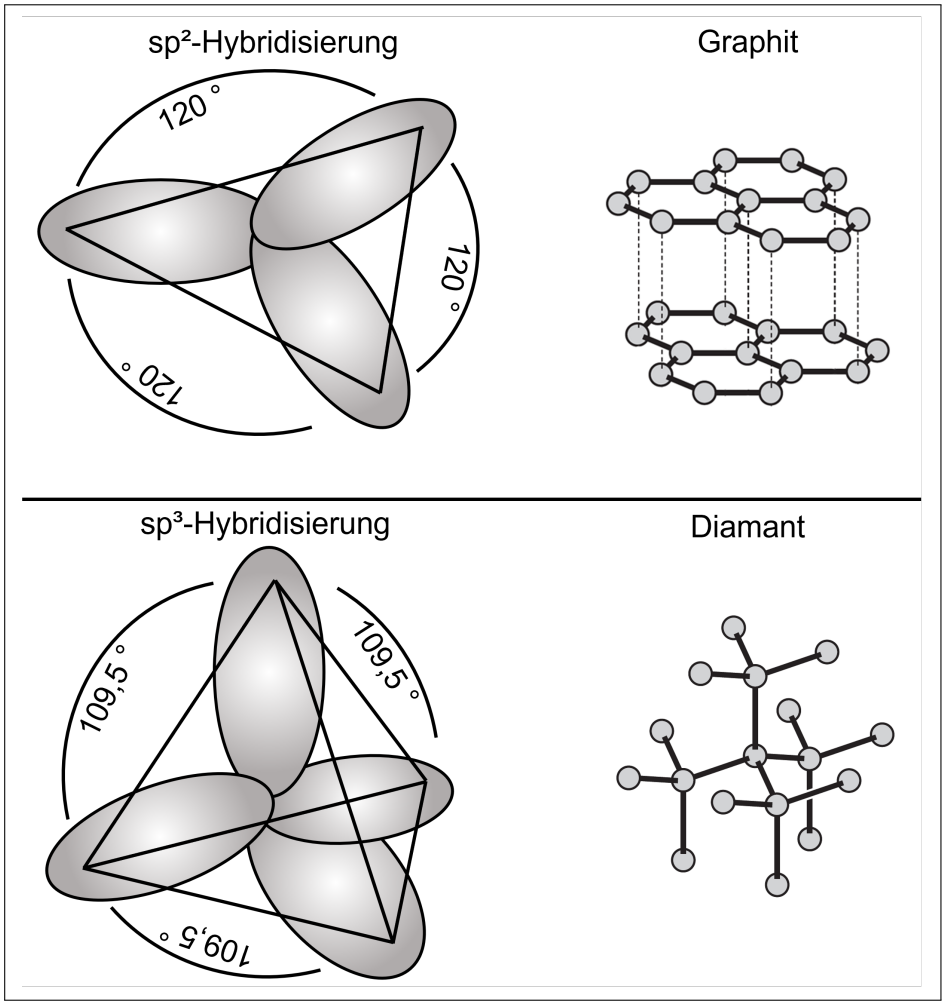


Abbildung 10: Oben dargestellt ist die sp^2-Hybridisierung. 3 sp^2-Orbitale bilden einen 120° Winkel in einer Ebene zueinander. Diese Form der Hybridisierung liegt in Graphit vor. Die Atome bilden dann eine ringförmige, hexagonale Struktur mit kovalenter Bindung in einer Ebene, wodurch jedes Atom 3 Nachbaratome hat. Zwischen den Ebenen wirken van der-Waals Kräfte. Beim Diamant liegen die Atome in einer sp^3-Hybridisierung vor. Die Orbitale stehen tetraedisch in einem $109,5°$ Winkel zueinander. In der Diamantstruktur hat jedes Atom 4 Nachbaratome und geht mit allen kovalente Bindungen ein. Nach [113].

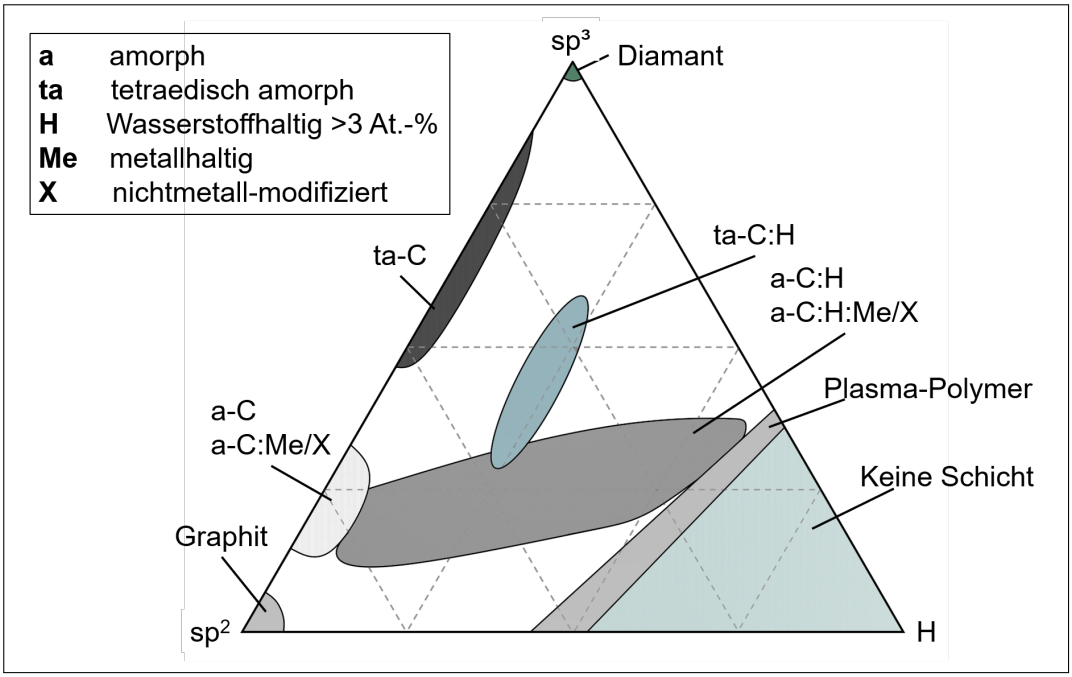


Abbildung 11: Das ternäre Phasendiagramm sp^2-sp^3-H. Nach FERRARI et al. [114].

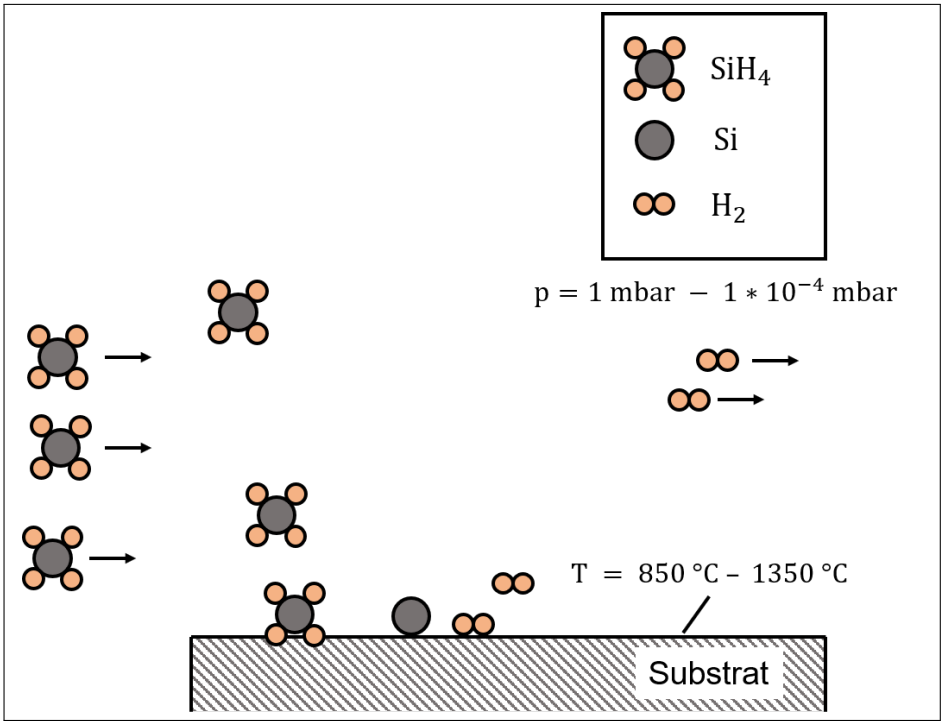


Abbildung 12: Schematische Darstellung des CVD Prozesses anhand der Abscheidung einer Siliziumschicht. Bei einem Gasdruck von 1 mbar bis 1×10^{-4} mbar strömt Monosilan (SiH_4) in die Prozesskammer. An der stark erhitzten Substratoberfläche kommt es zu einer chemischen Reaktion, bei der das Silizium eine Bindung mit den Oberflächenatomen eingeht und dort kondensiert. Das flüchtige H_2-Gas wird wieder aus der Prozesskammer entfernt.

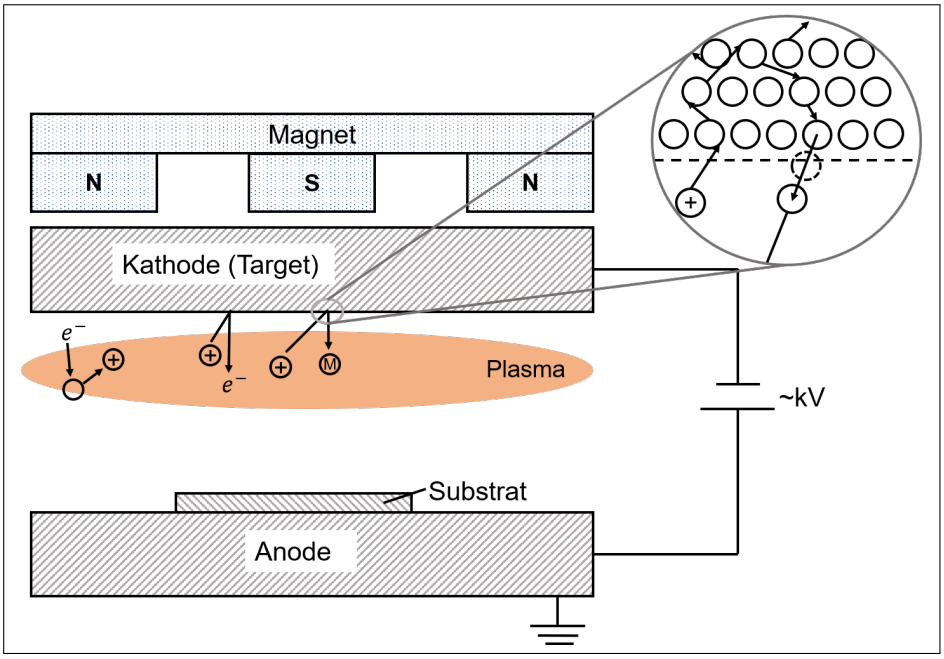


Abbildung 13: Schematische Darstellung eines Magnetron unterstützten DC-Sputter Prozesses. Zwischen Anode und Kathode wird ein Potential von bis zu 1 kV angelegt. In der Prozesskammer herrscht ein Argon-Gasdruck von etwa 1×10^{-3} mbar. Durch Stoßprozesse mit freien Elektronen entsteht ein Plasma, dessen Ionen durch das magnetische Feld auf Kreisbahnen in der Nähe der Kathodenoberfläche gezwungen und konzentriert werden. Argonionen schlagen auf die Kathode (Target) ein und durch Stoßkasskaden kommt es unter anderem zum Herausschlagen von Targetatomen mit hoher kinetischer Energie. Diese Atome fliegen durch die Prozesskammer und legen sich auf dem Substrat als Schicht ab.

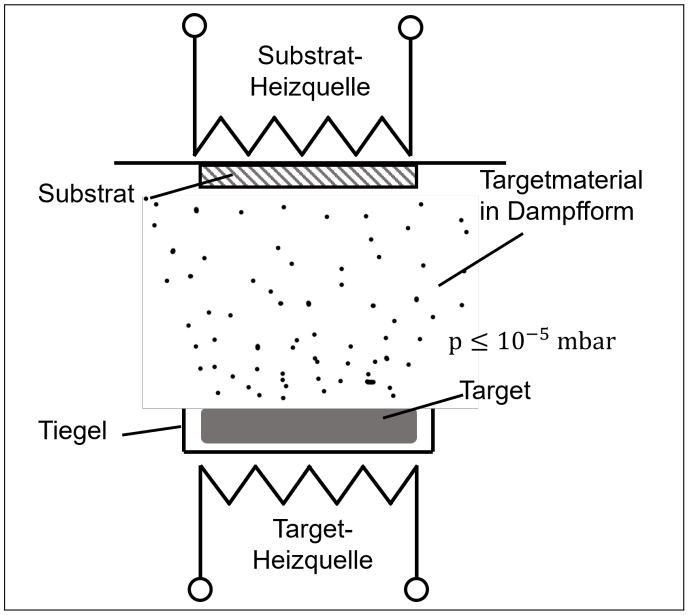


Abbildung 14: In Verdampfungsverfahren wird das Target-Material durch Zugabe thermischer Energie vom meist festen in einen dampfförmigen Zustand überführt. Die Kammer befindet sich dabei im Hochvakuum, wodurch zum einen der notwendige Dampfdruck erreicht wird und zum anderen die Thermalisierung der verdampften Target-Atome gering gehalten wird. Zur Kondensation auf dem Substrat wird dieses häufig auch beheizt.

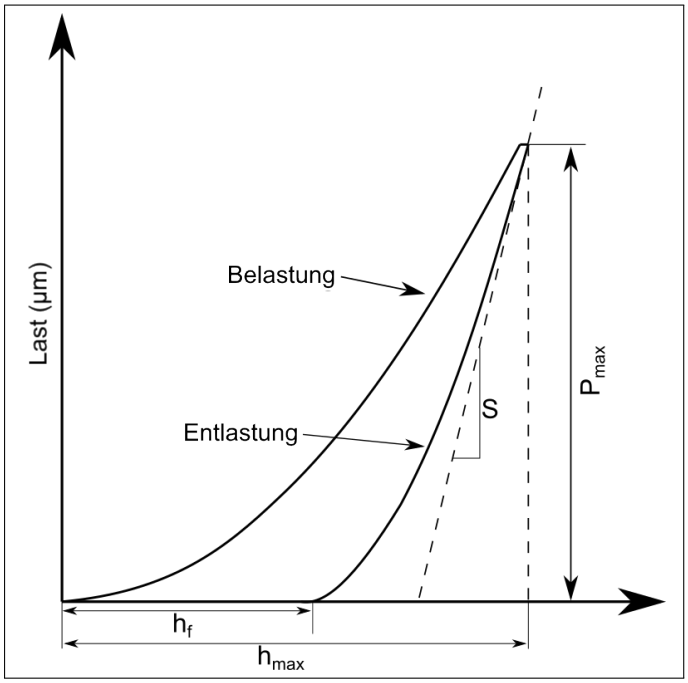


Abbildung 15: Eine typische Kraft-Eindring-Kurve mit Belastungs- und Entlastungsteil, P_{max}, der Eindringtiefe h_{max} bei P_{max}, der plastisch bleibenden Verformung h_f und der gemessenen Steifigkeit S. Nach Oliver und Pharr [136]

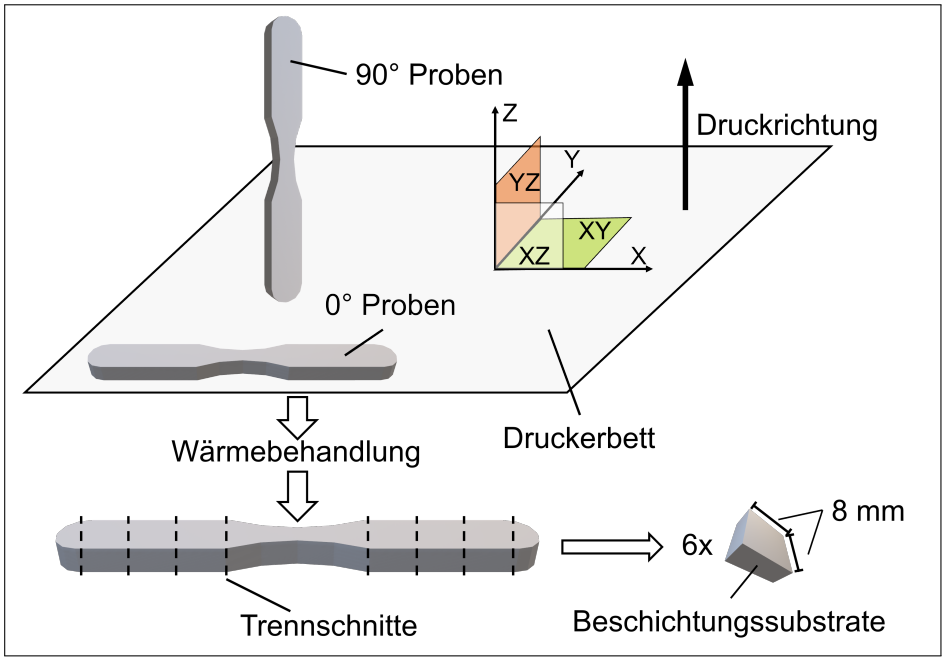


Abbildung 16: Darstellung der Substratfertigung mittels PBF-LB/M-Prozess. Aus in 0°- und 90°-Richtung gedruckten Dauerschwingbiegeproben wurden die rechteckigen Beschichtungssubstrate herausgetrennt.

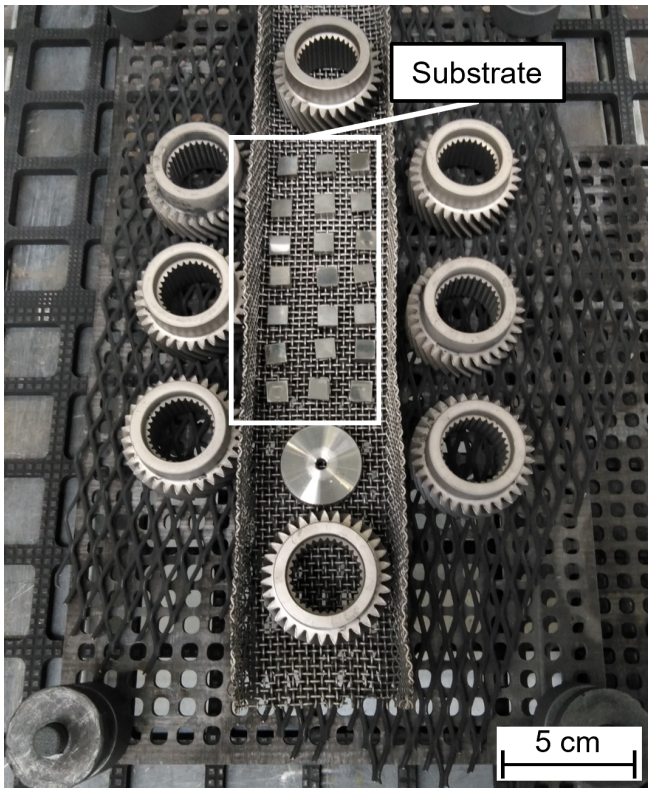


Abbildung 17: Die konventionell und mittels PBF-LB/M gefertigten Substrate vor dem Einsatzhärten. Die Substrate wurden zusammen mit Getriebeteilen aus Einsatzstahl gehärtet.

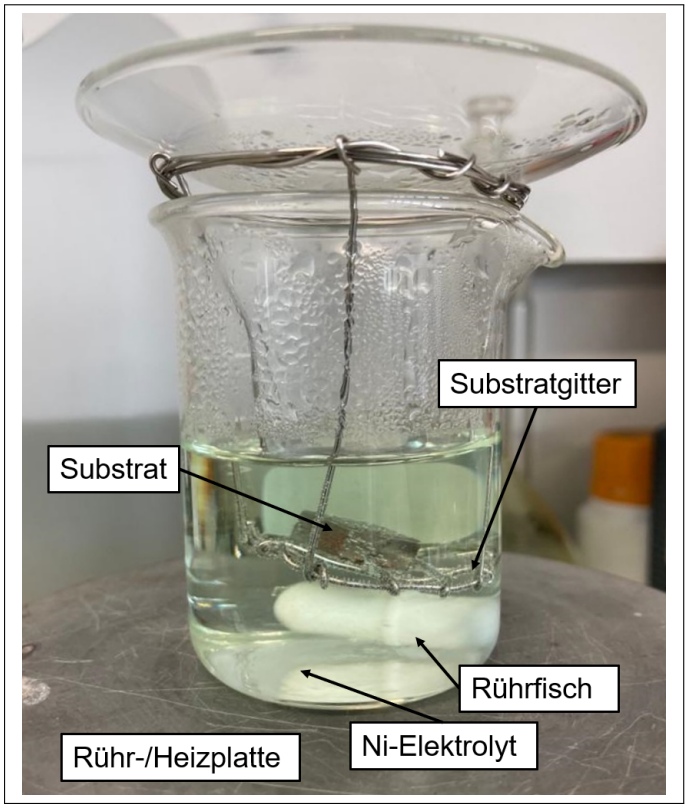


Abbildung 18: Aufbau zur Deposition von außenstromlos abgeschiedenen Nickelschichten. Das Susbstrat wird mittels eines Gitters in den Elektrolyten gehangen. Zur Agitation befindet sich unterhalb des Substrates ein Rührfisch. Das Becherglas steht auf einer Rühr-/Heizplatte, die für die Erwärmung des Elekrolyten und Bewegung des Rührfisches sorgt.

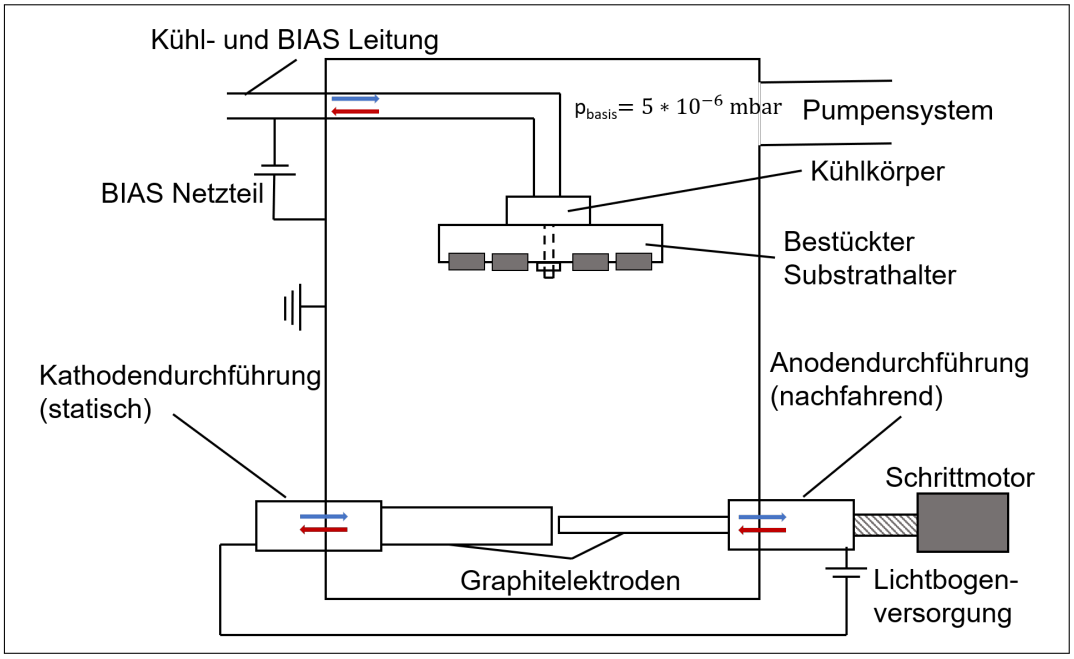


Abbildung 19: Schematische Darstellung der verwendeten Lichtbogenanlage. Im Inneren des Rezipienten herrscht vor der Beschichtung ein Druck von etwa 5×10^{-6} mbar. Die Substrate werden inklusive eines Halters an einen kupfernen Kühlkörper so installiert, dass die zu beschichtenden Flächen nach unten in Richtung der Elektroden zeigen. Der Kühlkörper wird von kaltem Wasser durchströmt und dient gleichzeitig dazu, die Substrate mit der BIAS-Spannung zu beaufschlagen. Die Graphitelektroden sind beide mittels einer wassergekühlten Durchführung im Rezipient installiert. Die Anodenseite kann durch eine motorbetriebene Spindel verfahren werden, um den Abstand zwischen den Elektroden einzustellen.

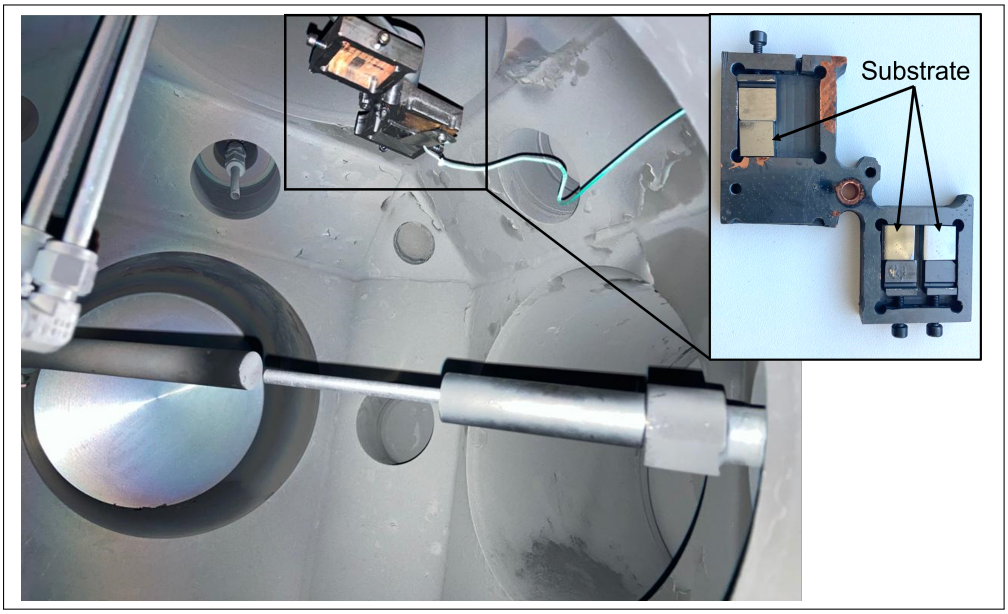


Abbildung 20: Innenraum des Rezipienten. Oberhalb der Elektroden ist der Probenhalter installiert, an dem der Temperaturfühler auf der Oberfläche eines Substrates mit Hilfe einer metallischen Klammer fixiert ist.

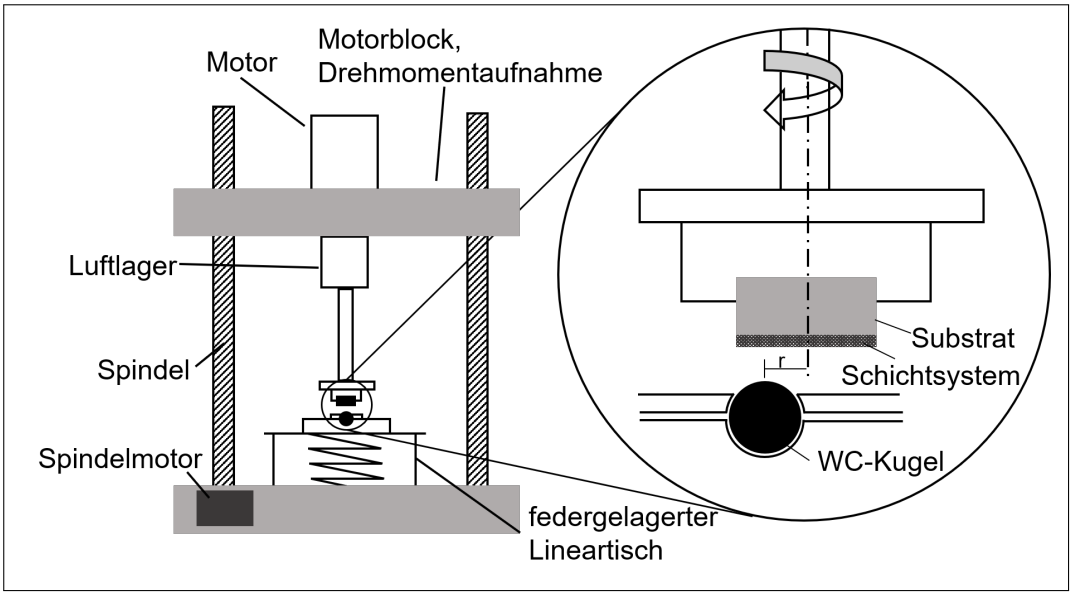


Abbildung 21: Schematische Darstellung des TRM1000 Tribometers in Kugel-Scheibe Aufbau. Der Substratkörper ist dabei zentriert eingespannt und wird in Rotationsbewegung versetzt. Der Kugelkörper ist exzentrisch zur Drehachse positioniert und erzeugt auf dem Substrat eine Schleifspur. Die Normalkraft wird dabei über eine Spindel aufgebracht. Der federgelagerte Lineartisch gleicht kleine Unebenheiten des Substratkörpers aus.

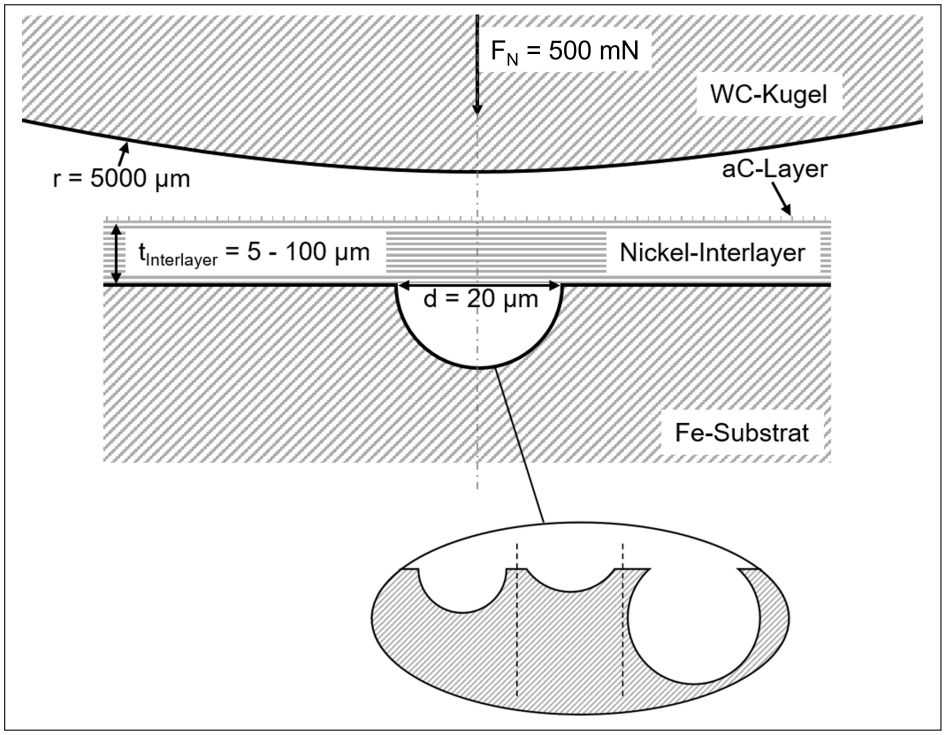


Abbildung 22: Aufbau der FEM-Modellierung. Im Substratkörper sind drei Varianten einer Pore vorgesehen worden, wobei der Öffnungsdurchmesser konst. 20 µm beträgt. Die darüber liegende Nickelschicht wurde in Schichtstärken von 5 µm bis 100 µm modelliert, während die aC-Schicht immer konstant bei 1,25 µm Schichtstärke lag. Über die Kugel mit einem Radius von 5000 µm wird eine Kraft von 500 mN auf das Schichtsystem beaufschlagt, wobei der Porendefekt zentriert unterhalb des Kontaktpunktes liegt.

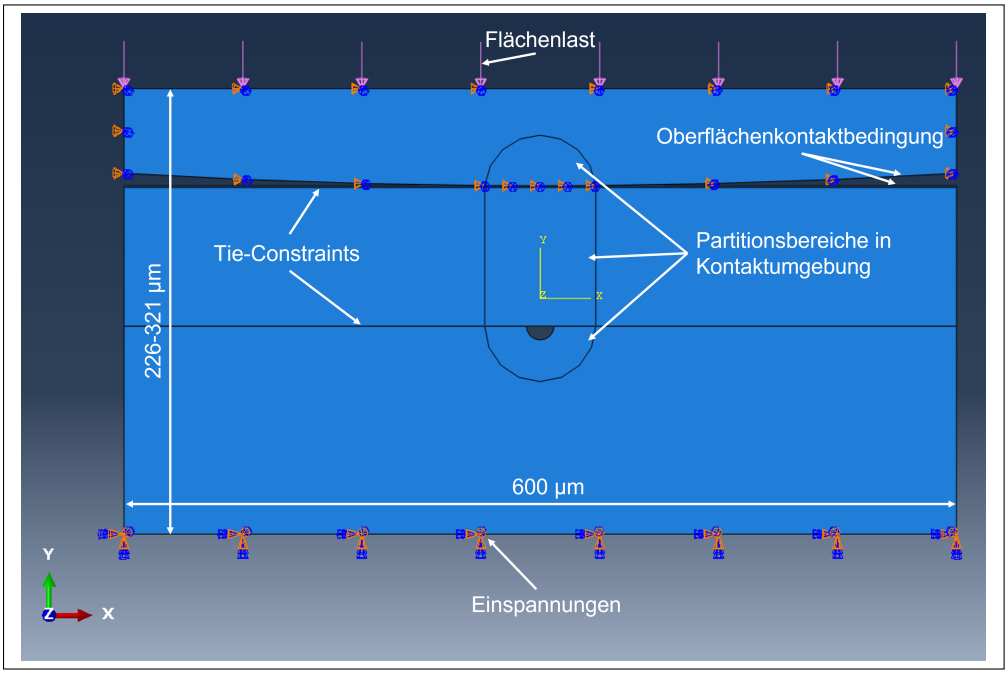


Abbildung 23: Dimensionierung, Einspannungen und Kontaktbedingungen für das genutzte Simulationsmodell.

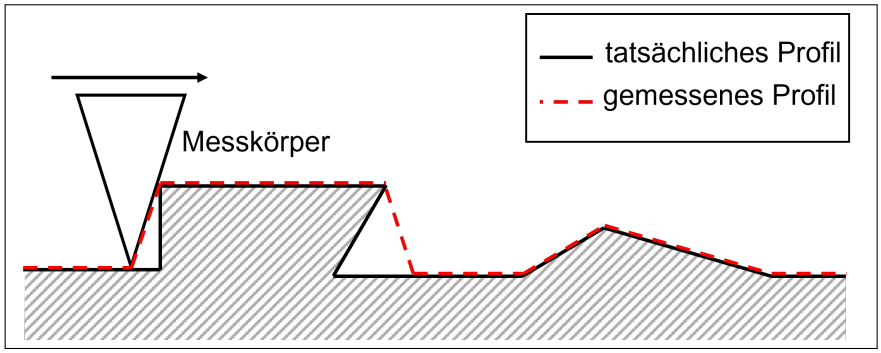


Abbildung 24: An zwei Oberflächenmerkmalen wird hier exemplarisch der Messfehler eines Oberflächenprofiles dargestellt, der durch die Messspitze eingebracht wird und von der Form dieser abhängig ist.

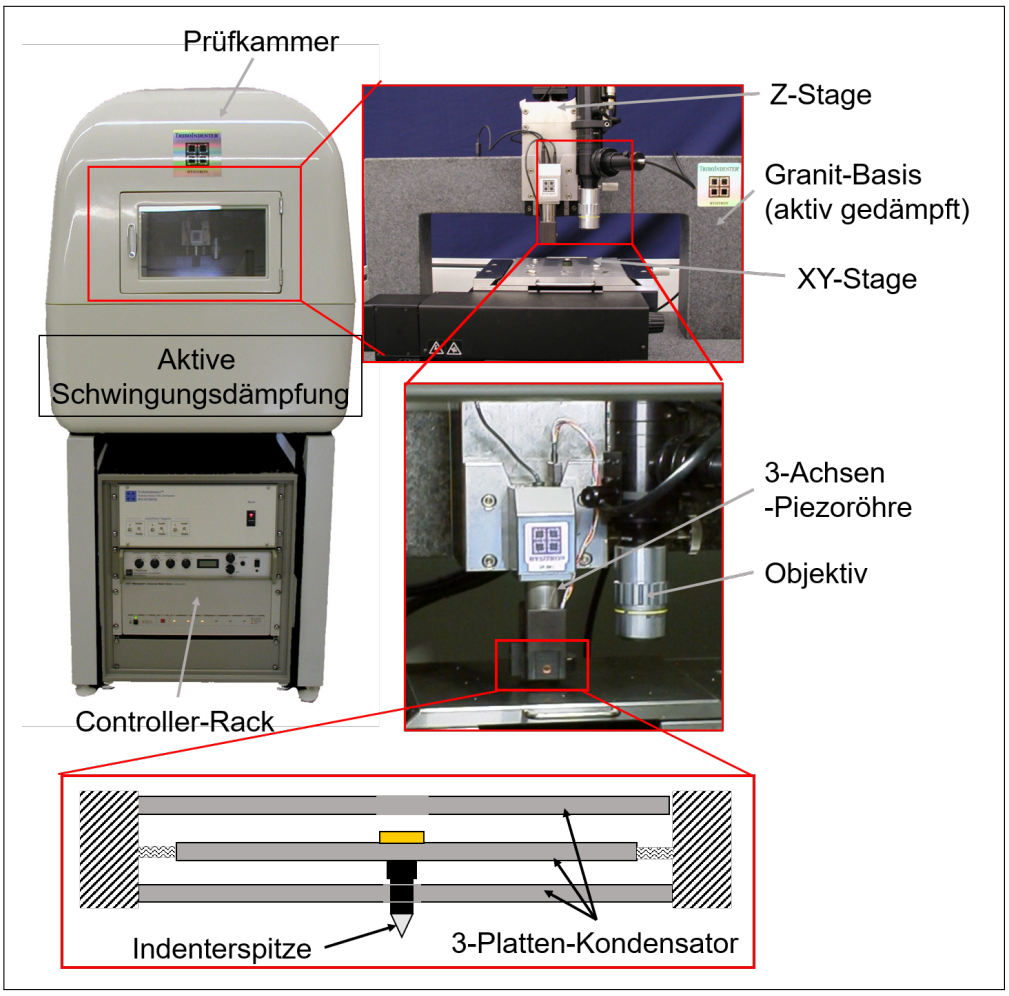


Abbildung 25: Aufbau des Hysitron TI-900. Links oben ist die Prüfkammer zu sehen, die auf einer aktiv gedämpften Granit-Basis steht, und oberhalb des zugehörigen Controller-Racks positioniert ist. Rechts oben ist der Innenraum der Prüfkammer mit XY-Stage und Z-Stage zu sehen. An der Z-Stage ist ein Objektiv sowie die Indentereinheit mit 3-Achsen-Piezoröhre installiert. Der Kern des Indenters besteht aus einem 3-Platten-Kondensator, durch den die Indenterspitze verfahren und die Eindringtiefe instrumentiert bestimmt werden kann.

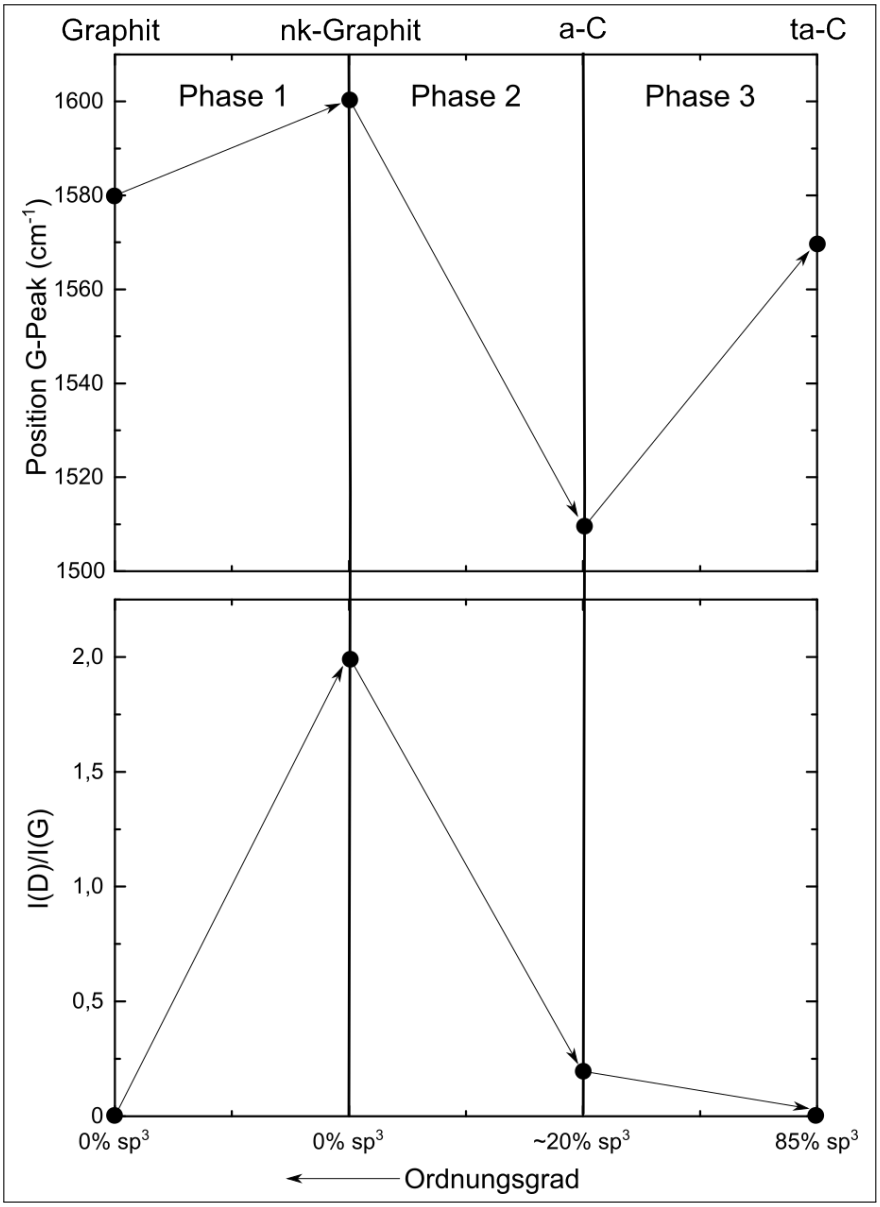


Abbildung 26: Das 3-Phasen-Modell zur Abschätzung des sp^3-Gehaltes durch Bestimmung von I(D)/I(G) und der Position des G-Peaks. Nach Ferrari et al. [148].

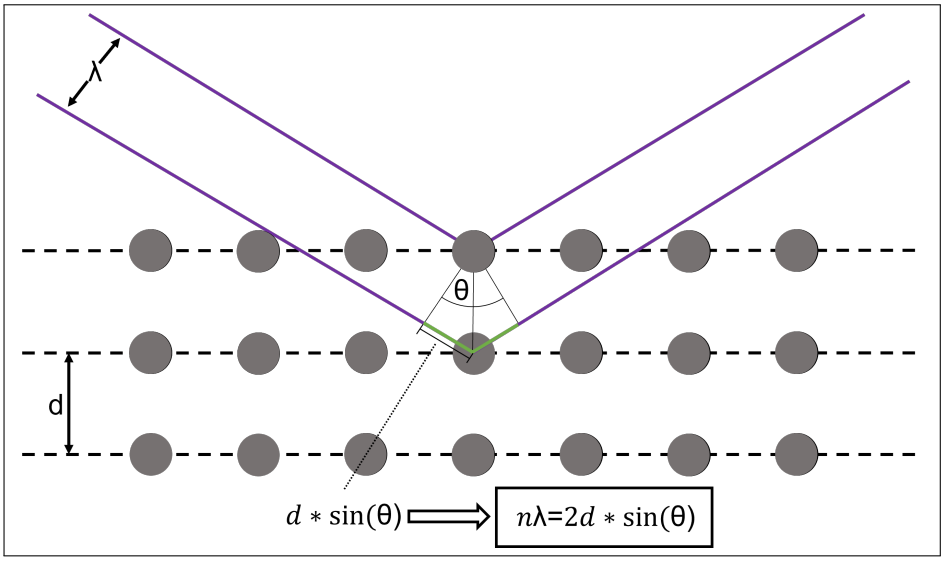


Abbildung 27: Grafische Darstellung der Bragg-Bedingung für positive Interferenz von 2 kohärenten, parallelen Strahlen, die an den Netzebenen reflektiert werden.

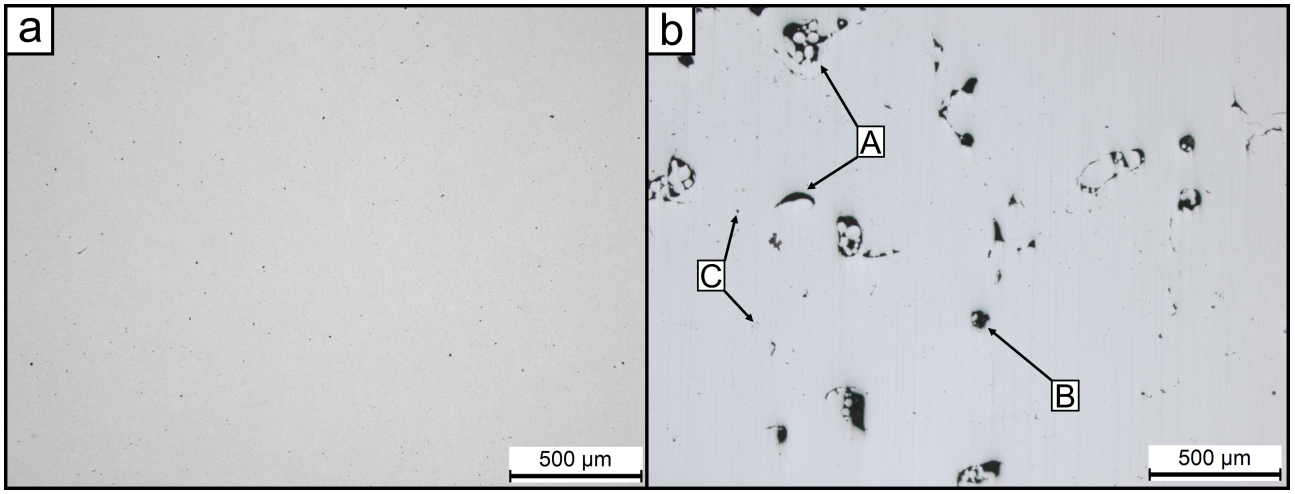


Abbildung 28: Vergleich der polierten Oberflächen eines als Referenz geltenden, PBF-LB/M-1.4404 (a) und dem untersuchten, PBF-LB/M-20MnCr5 (b). In b) sind Poren durch fehlende Bindung (A), Keyhole-Poren (B) und Gaseinschlüsse (C) markiert.

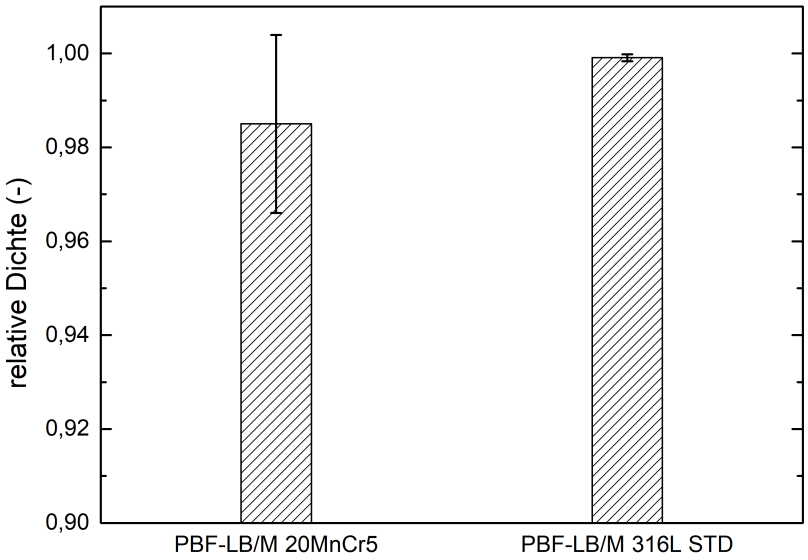


Abbildung 29: Lichtmikroskopisch bestimmte Oberflächendichte anhand von polierten Schliffbildern des PBF-LB/M-20MnCr5. Im Vergleich dazu der PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess). (vgl. Abb. 28)

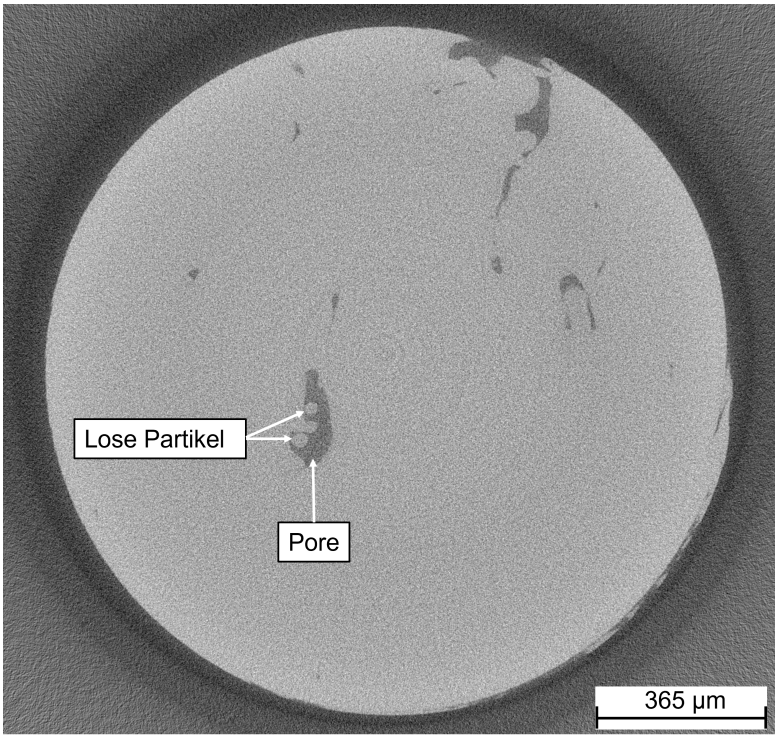


Abbildung 30: Einzelner, exemplarisch dargestellter Schnitt der Micro-CT Aufnahme. Der Durchmesser der zylindrischen Probe beträgt in etwa 1,5 mm. Im Volumen der Probe sind mit losen Pulverpartikeln gefüllte Poren auszumachen.

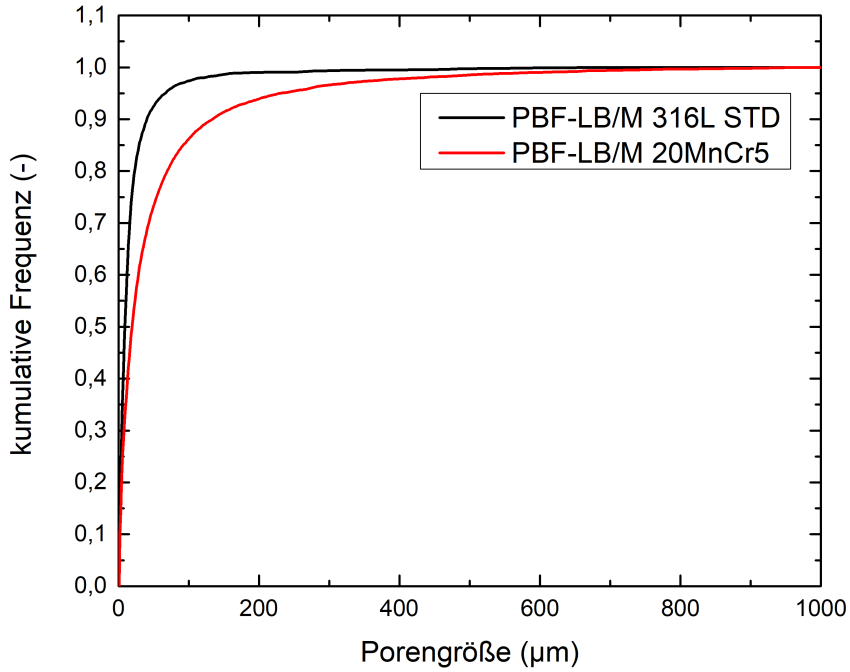


Abbildung 31: Lichtmikroskopisch bestimmte kumulierte Porengrößenverteilung anhand von polierten Schliffbildern des PBF-LB/M-20MnCr5. Im Vergleich dazu die kumulierte Porengrößenverteilung des PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess).

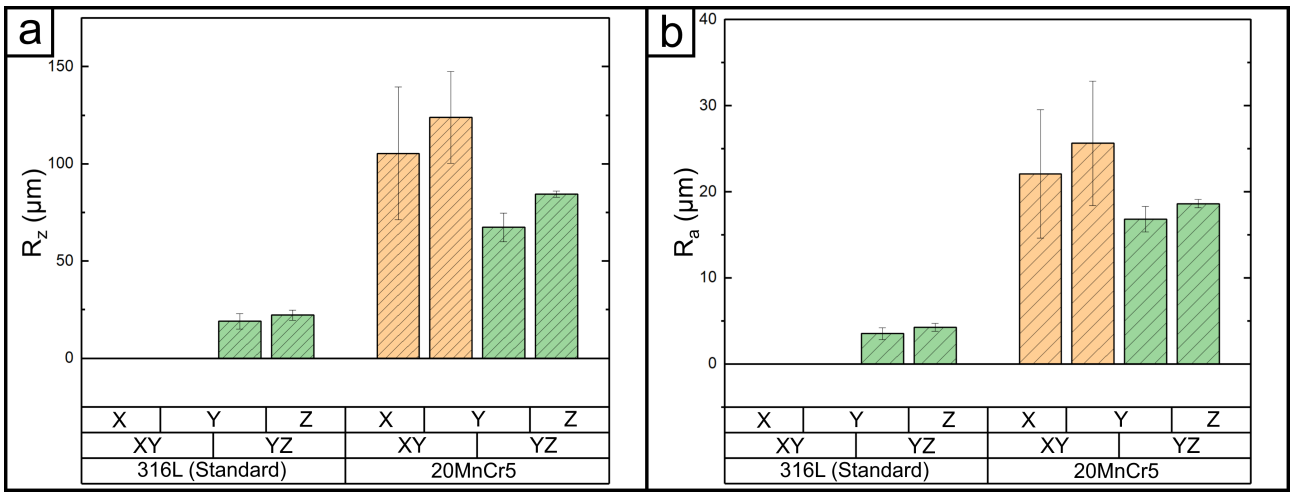


Abbildung 32: Vergleich der profilometrisch bestimmten Rauheitswerte R_z (a) und R_a (b) in Abhängigkeit der Flächen und Messrichtung (vgl. Tabelle 5). Verglichen wird der PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess) mit dem PBF-LB/M-20MnCr5. Die Bezeichnungen der vermessenen Flächen und Messrichtungen sind in Relation zum Druckbett und Druckrichtung gewählt und können in Abbildung 16 nachvollzogen werden.

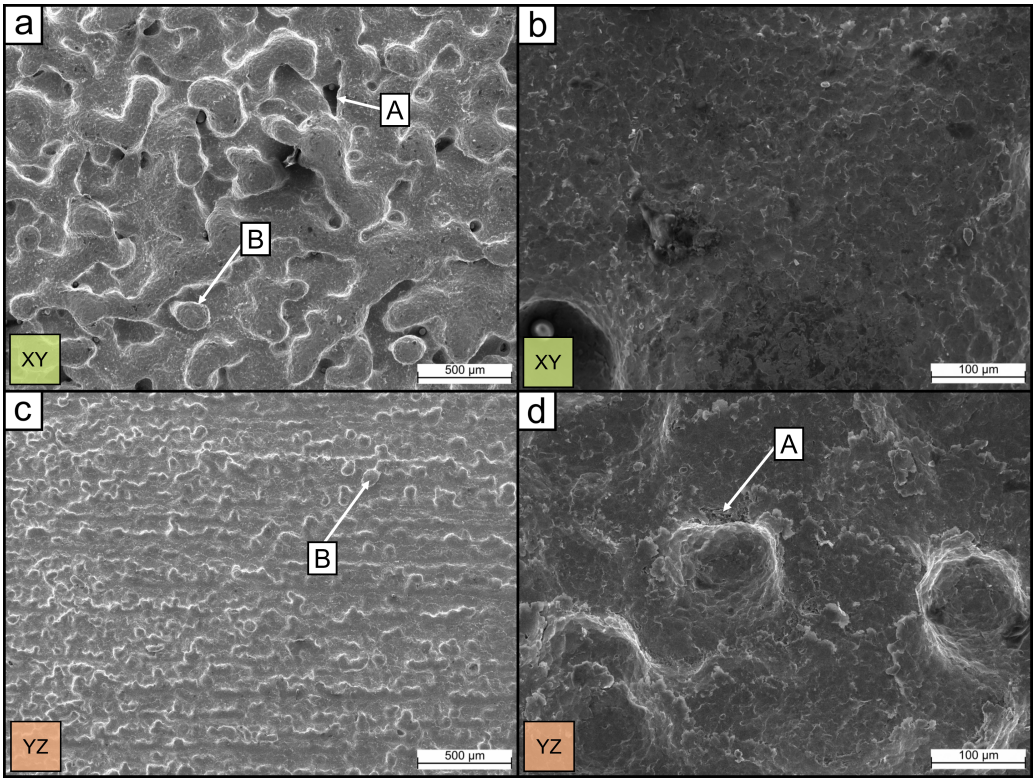


Abbildung 33: SE-Kontrast der Oberflächen des PBF-LB/M-20MnCr5 im AF-Zustand. In a, b sind Aufnahmen der XY-Fläche dargestellt. Insbesondere dort können Kavitäten (A) und lose anhaftende Pulverpartikeln (B) ausgemacht werden. In c, d sind Aufnahmen der YZ bzw. XZ Flächen zu sehen, wobei die einzelnen Druckebenen in c deutlich auszumachen sind. Der Einfluss des Strahlprozesses auf die Oberfläche ist insbesondere in b, d durch die schuppenartige Oberfläche erkennbar.

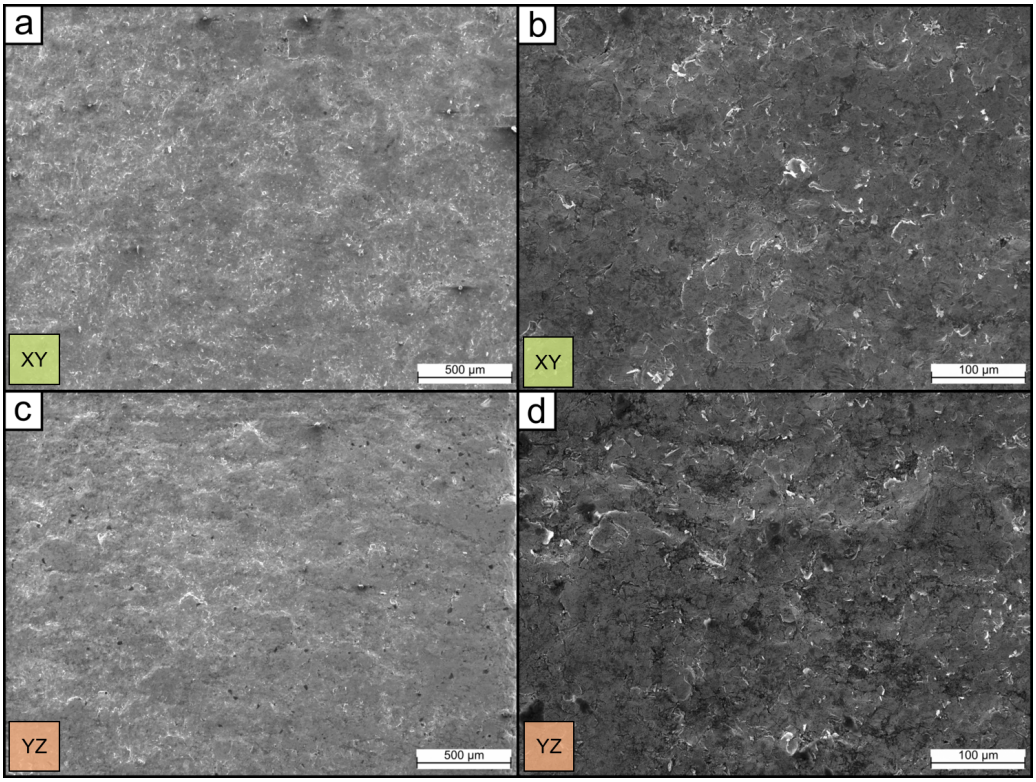


Abbildung 34: SE-Kontrast der unbehandelten Oberflächen des PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess) im AF-Zustand. In a,b sind Aufnahmen der XY Fläche dargestellt. In c,d sind Aufnahmen der YZ bzw. XZ Flächen zu sehen.

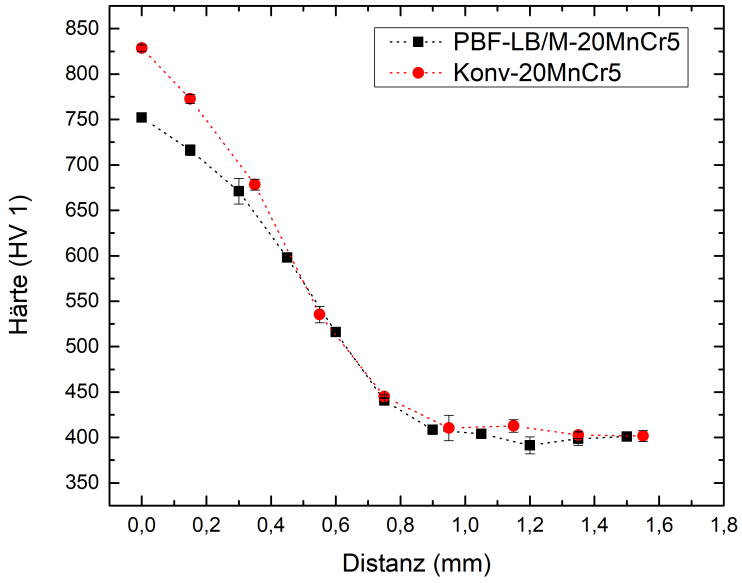


Abbildung 35: Einsatzhärtetiefe für den untersuchten Einsatzstahl. Verglichen wird hier der mittels PBF-LB/M gefertigte Einsatzstahl mit dem auf konventionellem Weg verarbeiteten Einsatzstahl. Beide Stähle wurden mit ND-Aufkohlung gehärtet.

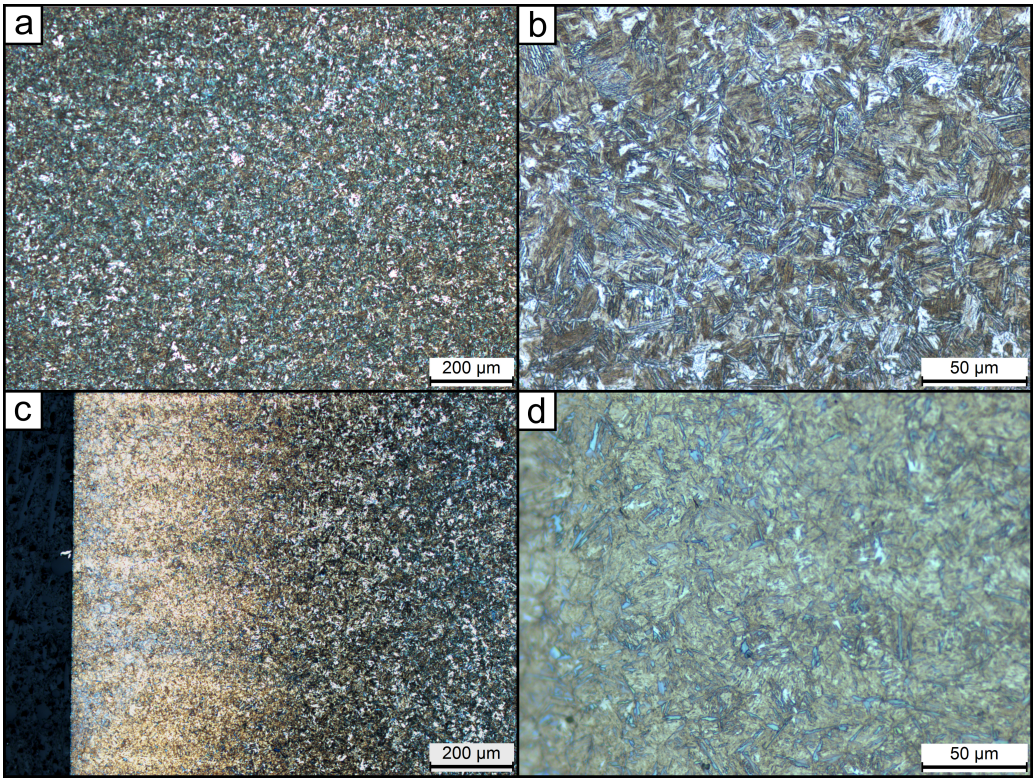


Abbildung 36: Mikrostruktur des Konv-20MnCr5 im Kern (a, b) und in der Randzone (c, d) im Zustand ND-einsatzgehärtet.

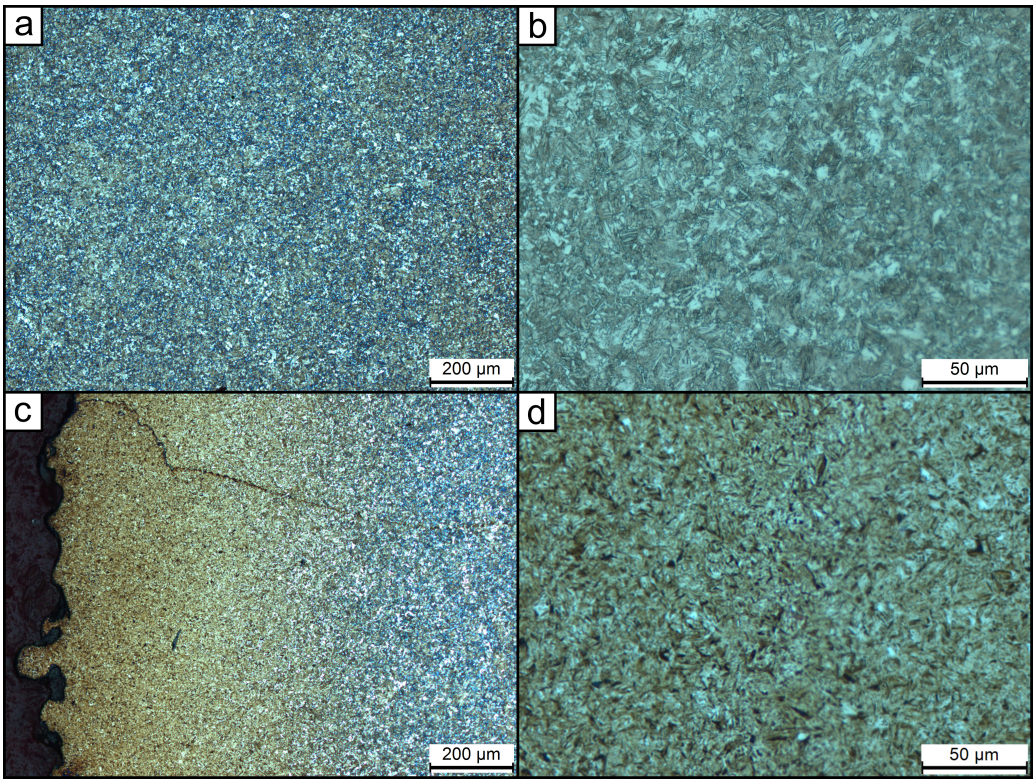


Abbildung 37: Mikrostruktur PBF-LB/M-20MnCr5 im Kern (a, b) und in der Randzone im Zustand ND-einsatzgehärtet.

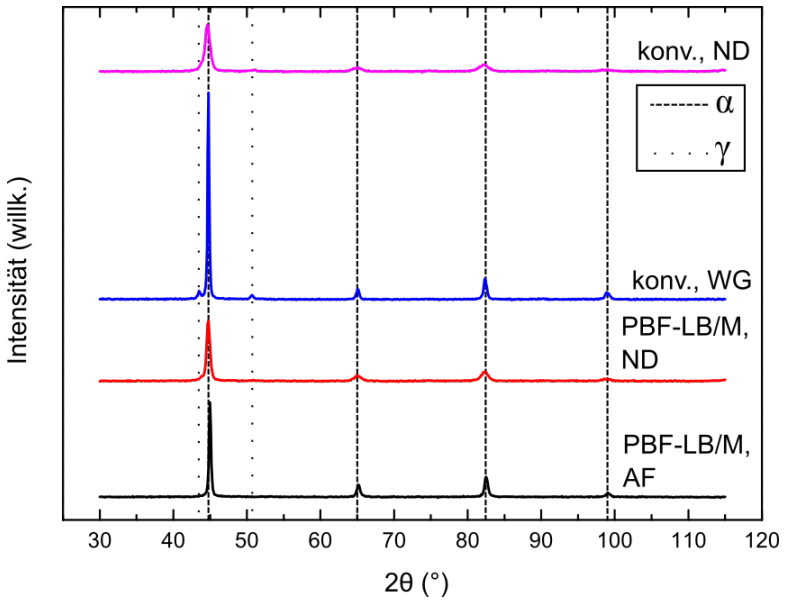


Abbildung 38: Röntgendiffraktogramm des Konv- und PBF-LB/M-20MnCr5, jeweils im Zustand vor der WB (WG bzw. AF) und nach der ND-Einsatzhärtung. Markiert sind die ermittelten Reflexe von $\alpha-$ und γ-Eisen.

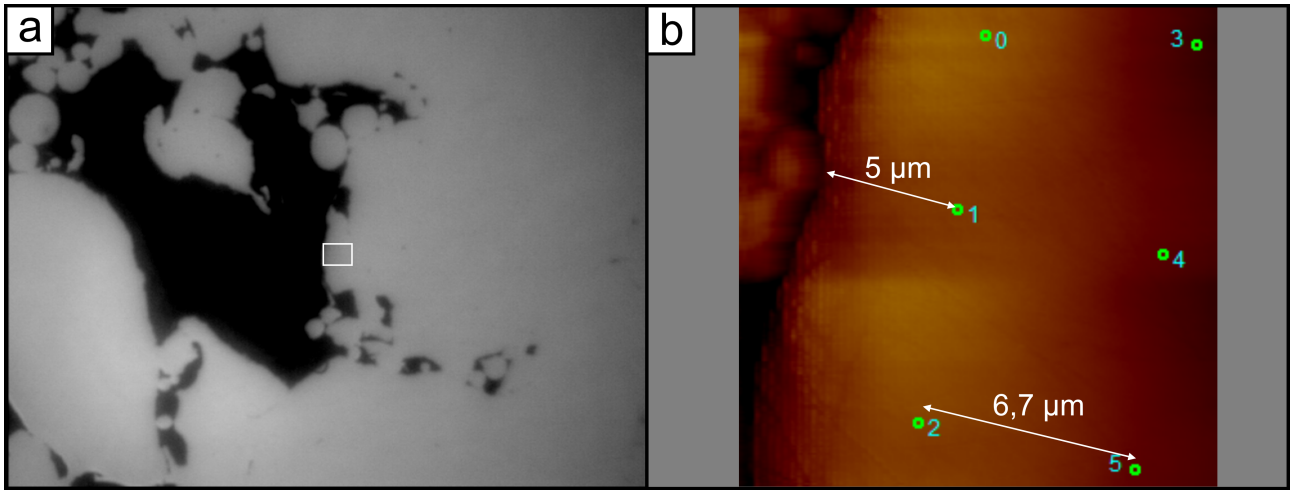


Abbildung 39: Lichtmikroskopische Aufnahme einer ausgewählten Pore (a) und SPM-Nahaufnahme des in (a) weiß markierten Bereiches der Porenkante (b). Dort sind die ersten zwei Messreihen der Härtemessung markiert, die senkrecht zur Kante gesetzt worden sind.

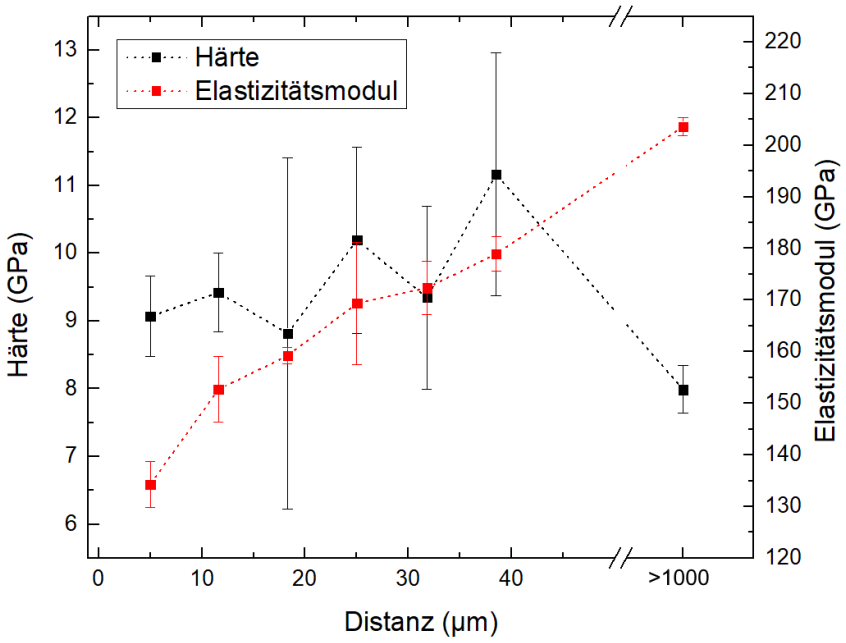


Abbildung 40: Verlauf der Härte und des Elastizitätsmoduls in Relation der zur in Abbildung 39 dargestellten Porenkante bis zu einer Entfernung von 40 µm. Zusätzlich sind die mechanischen Oberflächeneigenschaften ohne Einfluss einer Pore an Position ≫1000 µm dargestellt.

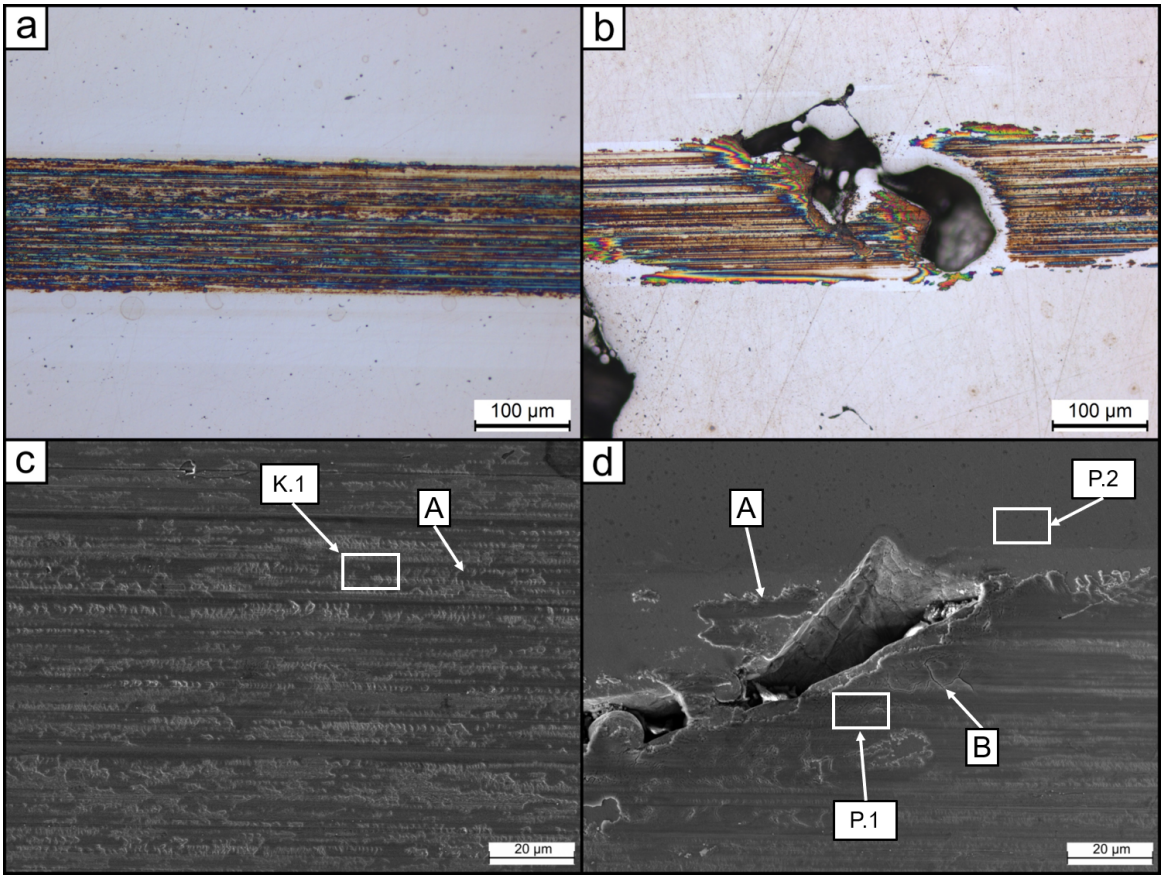


Abbildung 41: Lichtmikroskopische (a, b) und SE-Kontrast (c, d) Aufnahmen der Verschleißspuren, die am UMT-3 Prüfstand erzeugt wurden. Auf dem Konv-20MnCr5 (a, c) und dem PBF-LB/M-20MnCr5 (b, d) ist es zur Bildung einer Triboschicht (A) gekommen. An Porenkanten ist es bei dem PBF-LB/M-20MnCr5 zu einer verstärkten Bildung dieser Schicht und zu Rissen innerhalb dieser (B) gekommen. Die weiß markierten Bereiche zeigen die Position von gemessenen EDX-Spektren an, die in Tabelle 13 nachvollzogen werden können.

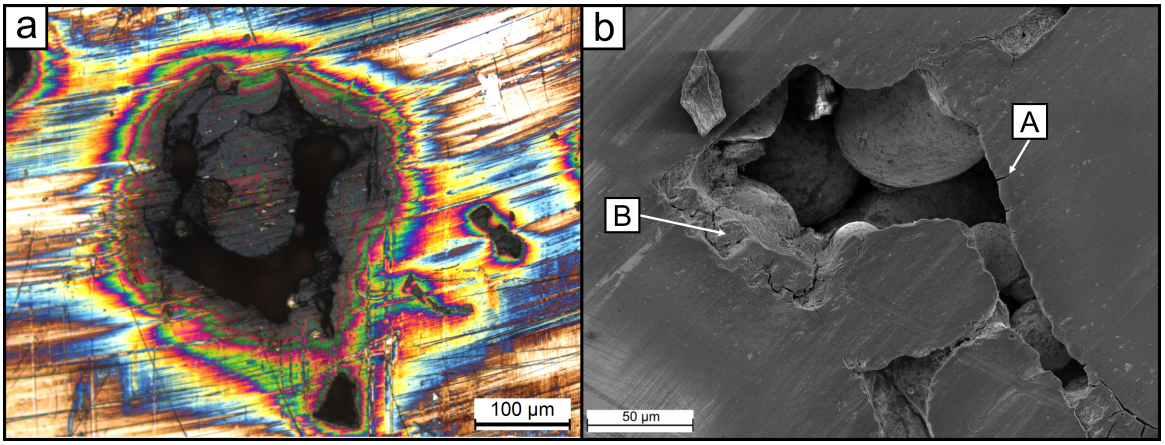


Abbildung 42: Lichtmikroskopische (a) und SE-Kontrast (b) Aufnahmen der verschlissenen PBF-LB/M-20MnCr5 Oberfläche nach der Scheibe-Scheibe Prüfung auf dem TRM-1000 Prüfstand. An Porenkanten ist es zu Rissbildung (A) und Materialausbruch (B) gekommen.

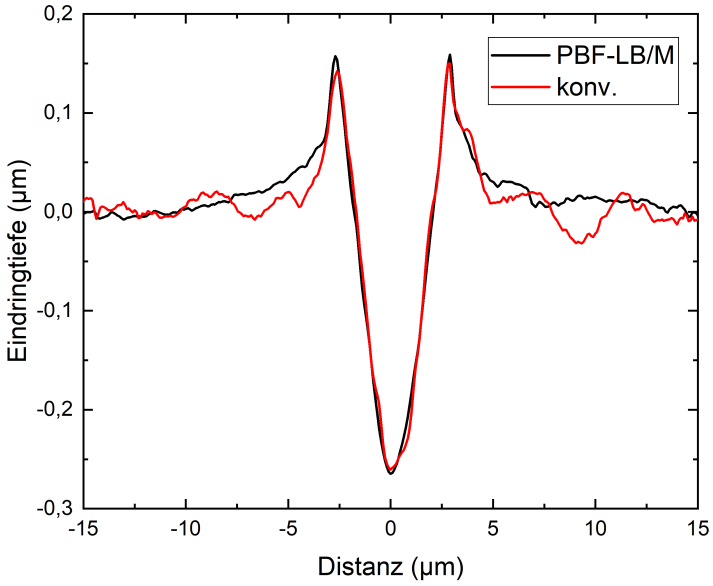


Abbildung 43: Repräsentativer Querschnitt einer Ritzspur in den Substraten Konv- und PBF-LB/M-20MnCr5. Die Ritze wurden bei $F_N = 200\,mN$ erzeugt und dienten zur Bestimmung der in Tabelle 8 gegebenen Verschleißkennwerte.

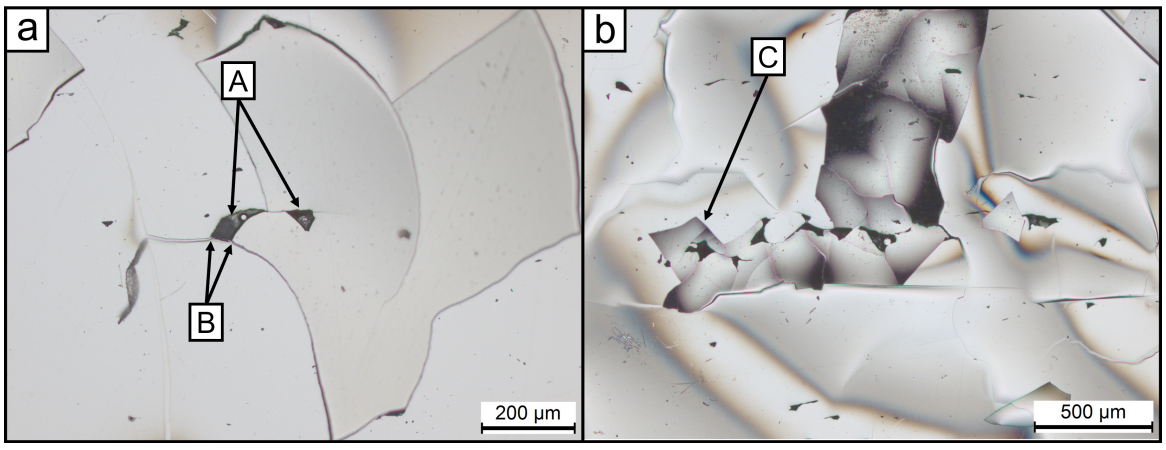


Abbildung 44: Rissausbildung einer gesputterten CrN-Schicht auf einem PBF-LB/M-20MnCr5-Substrat mit Oberflächenporen. An zwei kleinen Poren (A) kann in (a) der Rissstart an den spitz zulaufenden Kanten (B) nachvollzogen werden. In (b) sind die Auswirkungen des vorliegenden Porennetzwerkes auf die CrN-Schicht zu sehen. Die Risse ziehen sich dabei vollumfänglich durch die Schicht, sodass diese abplatzt (C).

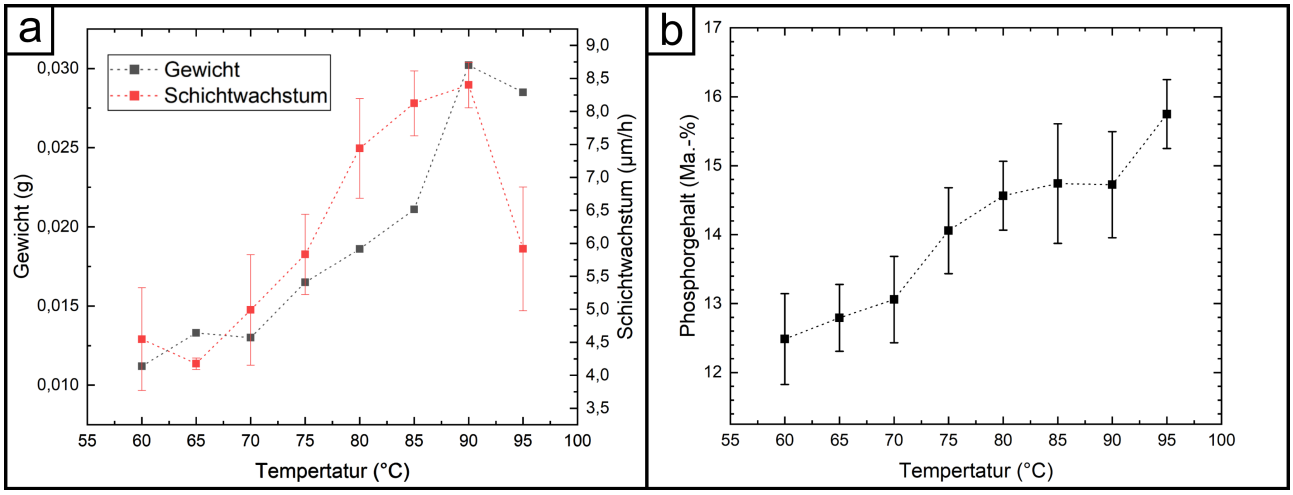


Abbildung 45: Phosphorgehalt (a) und Wachstumsgeschwindigkeit bzw. Gewichtszunahme (b) der NiP-Schicht in Abhängigkeit der Elektrolyttemperatur. Erhoben wurden die Werte an NiP-Schichten, die auf PBF-LB/M-20MnCr5 bei einer festen Zeit von 50 min abgeschieden worden sind.

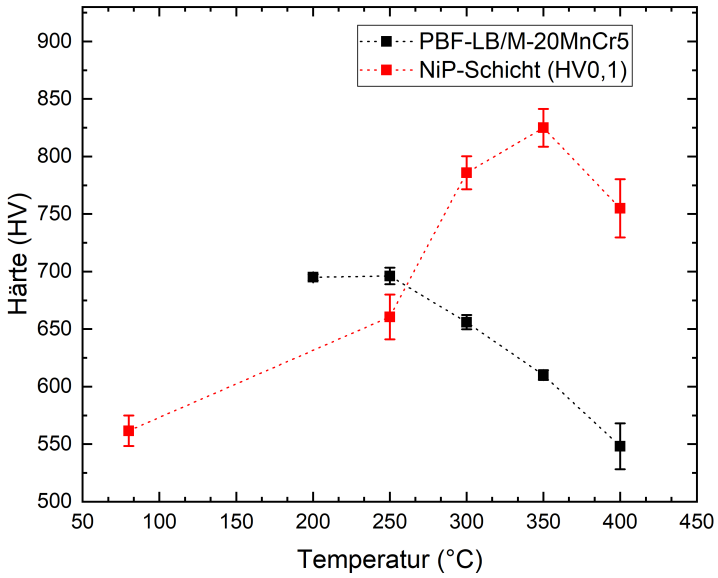


Abbildung 46: Vickershärteverlauf für die NiP-Schicht bei Aushärtetemperaturen von 250 °C bis 400 °C für jeweils 1 h. Die Härte der NiP-Schicht wächst bis zu 350 °C stark an und fällt darüber wieder ab. Die ND-einsatzgehärtete Substratoberfläche verliert durch die WB der Schicht allerdings ab Temperaturen über 250 °C an Härte.

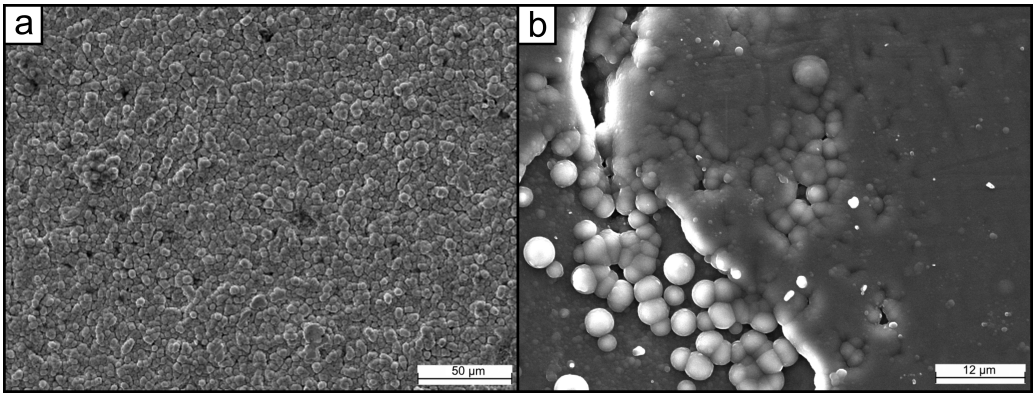


Abbildung 47: Schichtmorphologie der außenstromlos abgeschiedenen NiP-Schicht ($T = 70\,^{\circ}\mathrm{C}, t = 50\,\mathrm{min}$) auf einem PBF-LB/M-20MnCr5-Substrat, die sich mit vorheriger Behandlung eines Aktivators gebildet hat (a). Die Keimstellen sind deutlich erkennbar. In (b) wurde kein Aktivator genutzt und es konnte eine deutlich glattere Schicht erzeugt werden. Hier ist an einer Position mit schwachem Schichtwachstum repräsentativ dargestellt, wie die Keimstellen sich zunächst in einer Blumenkohl-Struktur bilden und diese schlussendlich zu einer geschlossenen Schicht wachsen.

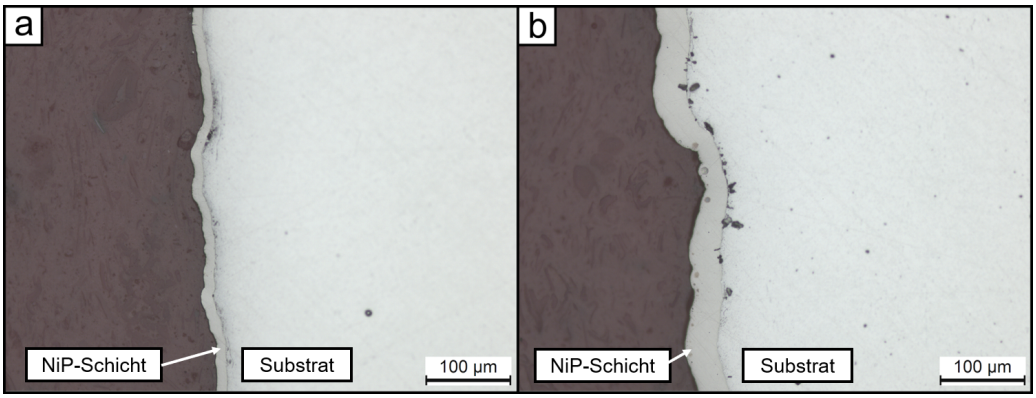


Abbildung 48: Schnittbilder der NiP-Schicht mit 130 min (a) bis 360 min (b) Minuten Beschichtungsdauer auf dem PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess) im AF-Zustand. Die Schicht bildet dabei die Substratoberfläche ohne Einebnungseffekt nach.

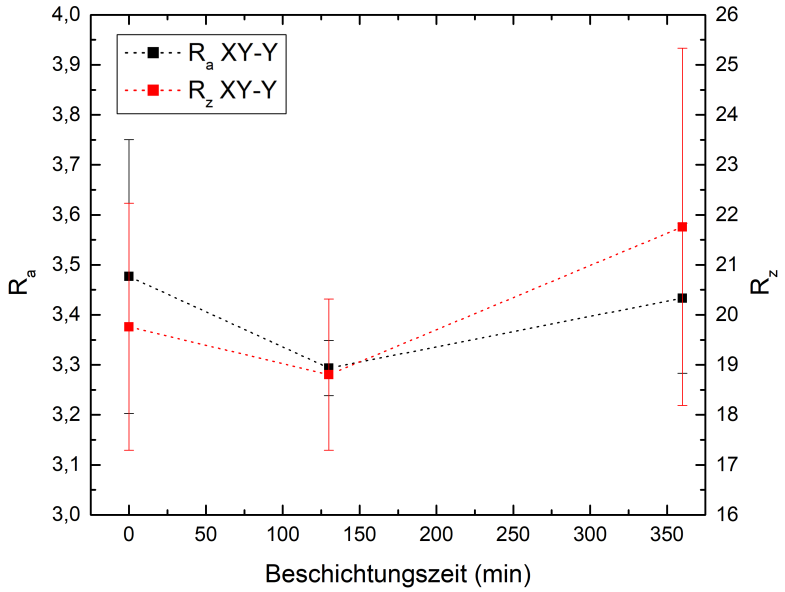


Abbildung 49: Mittels Profilometer gemessene Rauheitswerte R_a und R_z für bei 80 °C und 130 min bzw. 360 min abgeschiedene NiP-Schichten ohne nachträgliche Wärmebehandlung auf dem PBF-LB/M-1.4404 im Standard-Prozess. Im Vergleich dazu die Rauheit des Substrates vor Schichtabscheidung (0 min). Jeweils auf der XY-Fläche in Y-Richtung gemessen. Wie ersichtlich, hat die für 130 min abgeschiedene Schichtoberfläche nur eine leicht geringere Rauheit im Vergleich zur Substratoberfläche. Bei längerer Abscheidedauer steigt die Rauheit der Schichtoberfläche auf das Niveau der Substratoberfläche (R_a) oder steigt sogar darüber hinaus (R_z).

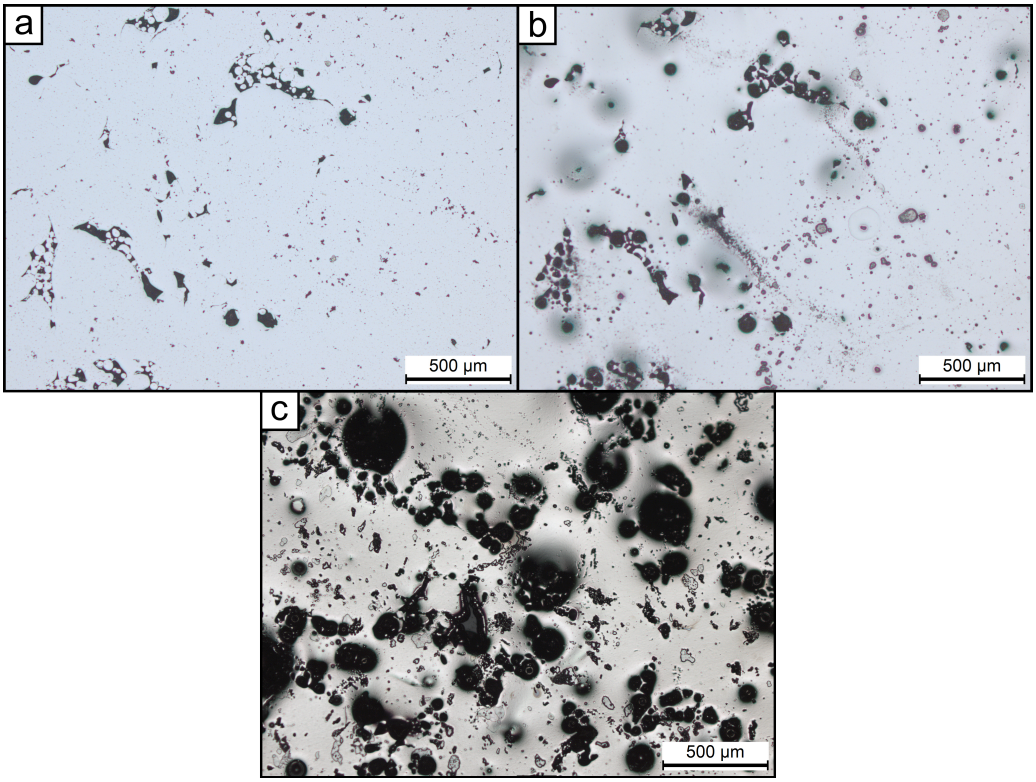


Abbildung 50: Die Oberfläche eines polierten, unbeschichteten PBF-LB/M-20MnCr5-Substrates (a) und im Vergleich dazu die gleiche Position nach der 50 minütigen Abscheidung einer NiP-Schicht bei 80 °C (b). Die Poren wirken in der lichtmikroskopischen Aufnahme teils deutlich vergrößert. Bei erhöhter Schichtstärke durch eine Beschichtungsdauer von 360 min verstärkt sich dieser Eindruck teils drastisch (c, nicht die gleich Position wie a,b).

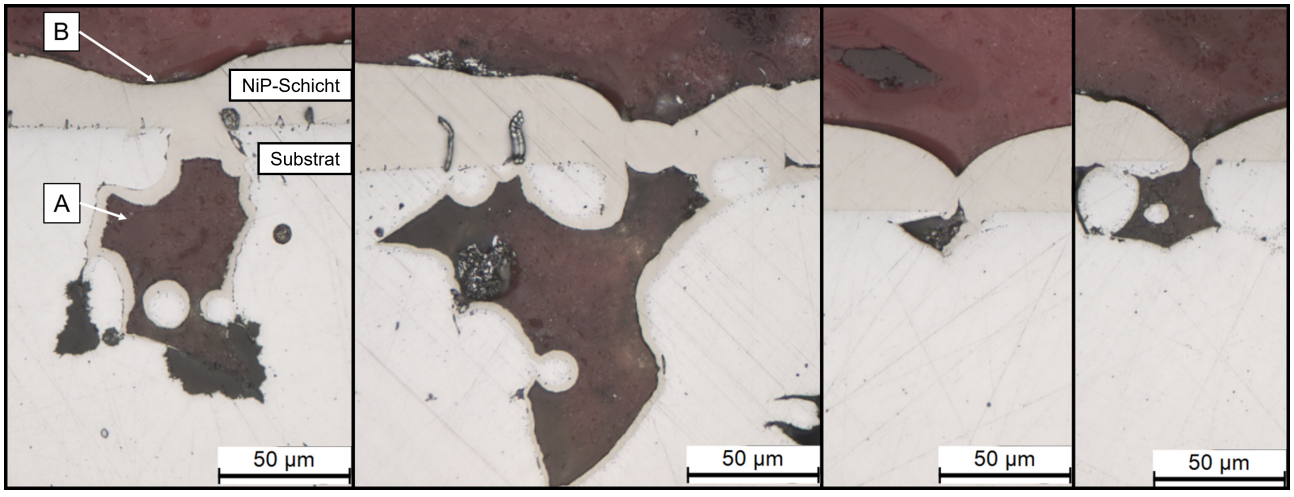


Abbildung 51: Querschliffaufnahmen ausgewählter Poren, die von der außenstromlos NiP-Schicht geschlossen wurden. In allen gezeigten Fällen ist es im Porenraum nur an den Rändern zu einer Beschichtung gekommen, während der Großteil des Volumens (A) weiterhin ungefüllt ist. Bei Poren, die durch die Schicht geschlossen wurden, hinterbleibt eine Unebenheit (B) auf der Schichtoberfläche. Die Schicht wurde bei 80 °C für 360 min abgeschieden.

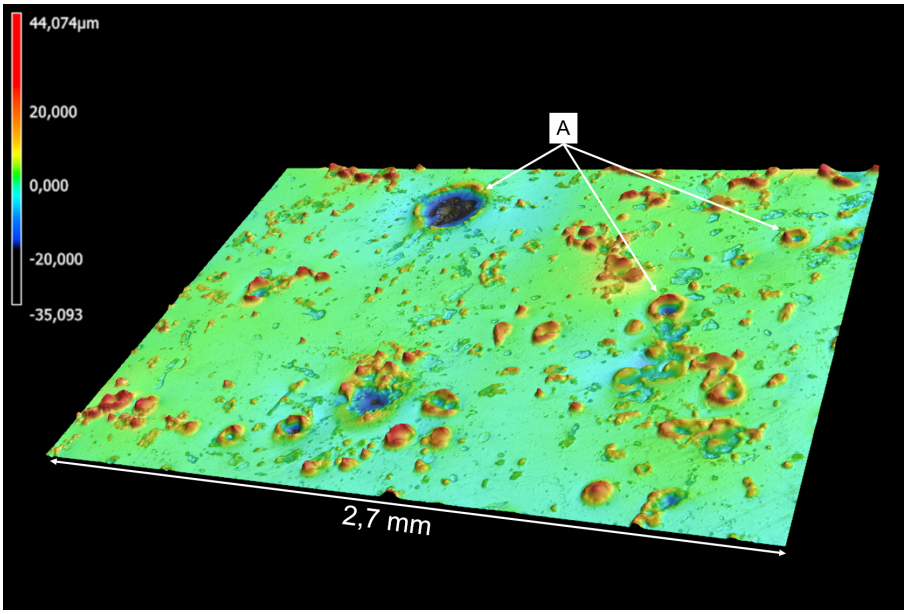


Abbildung 52: Eine dreidimensionale CLSM Aufnahme einer außenstromlos NiP-Schicht, die bei 80 °C für 360 min auf einem polierten PBF-LB/M Substrat mit einer großen Zahl an Poren abgeschieden wurde. Um die Kanten der Poren hat die Schicht erhöhte Aufbauten (A) gebildet.

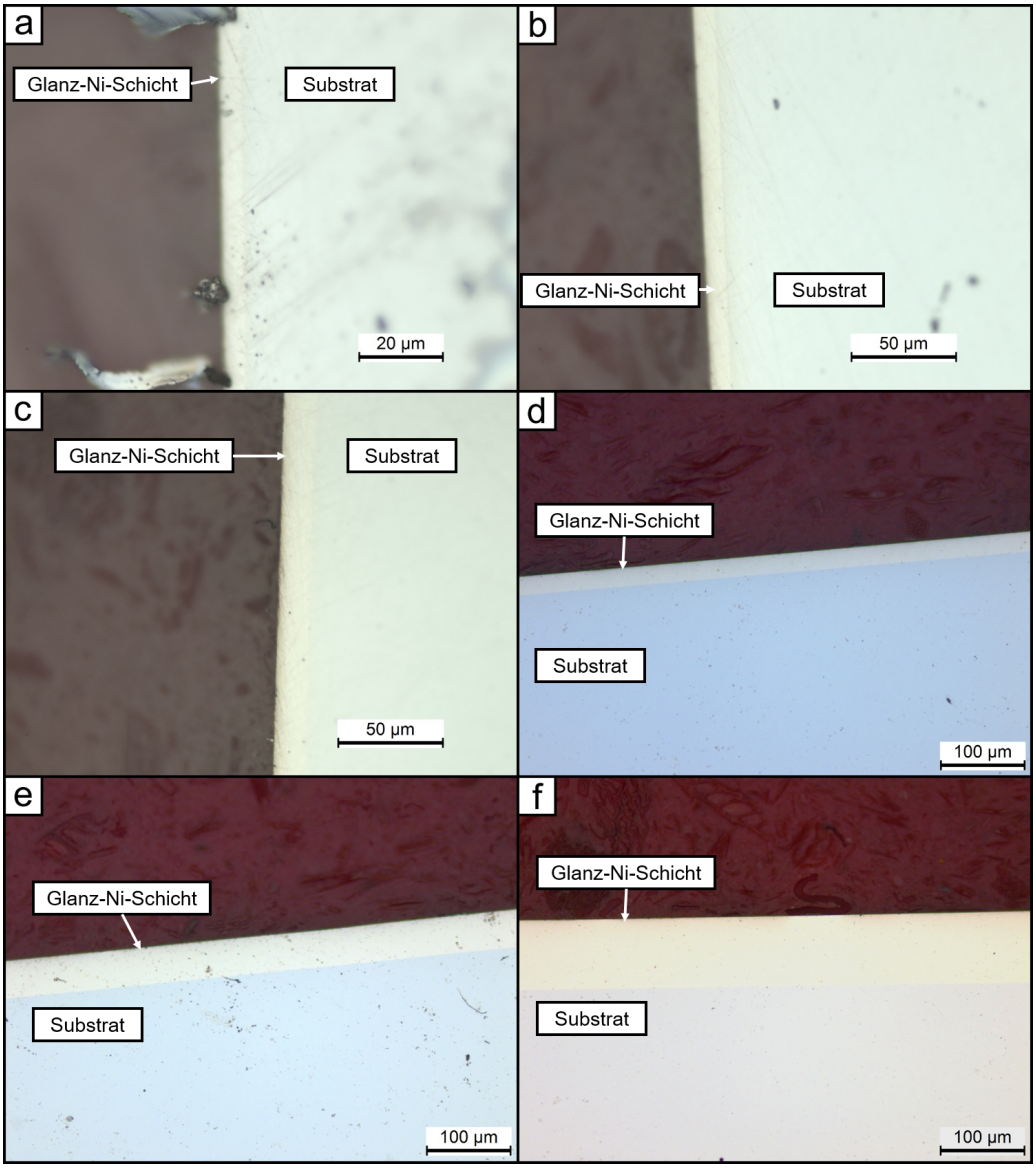


Abbildung 53: Die Schichtstärke der Glanz-Ni-Schicht auf dem PBF-LB/M-20MnCr5-Substrat wurde lichtmikroskopisch an Schliffbildern bestimmt. Die beschichteten Substrate wurden vorher poliert. Von a-f sind repräsentativ Aufnahmen der verschiedenen Schichtstärken gezeigt, die durchlaufend etwa 5 µm (a), 10 µm (b), 15 µm (c), 23 µm (d), 44 µm (e) und 83 µm (f) betragen.

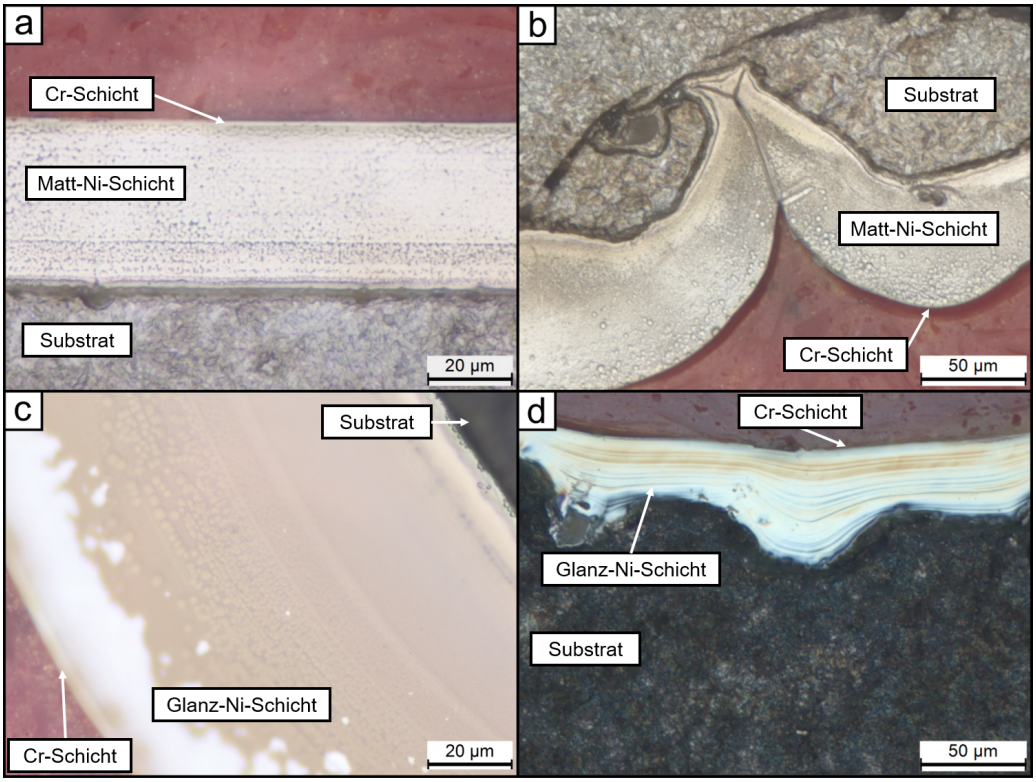


Abbildung 54: Schliffbilder der präparierten Matt- (a,b) und Glanz-Ni-Schichten (c,d), anhand derer das unterschiedliche Wachstumsverhalten an Unebenheiten auf der Substratoberfläche nachvollzogen werden kann. Durch die Präparation wird auch die Cr-Haftvermittlerschicht erkennbar.

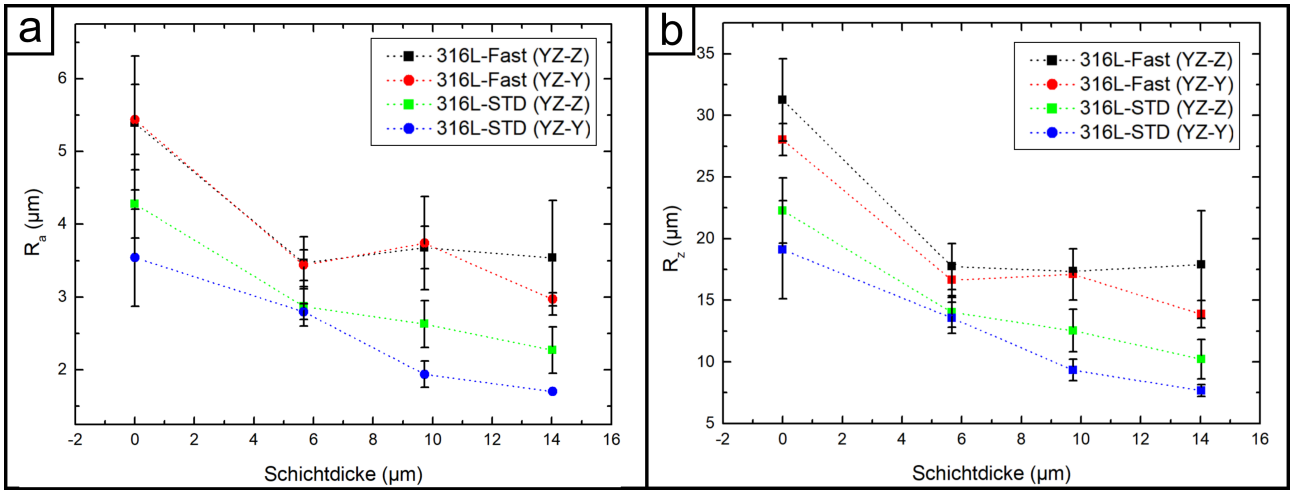


Abbildung 55: Mittels Profilometer gemessene R_a- (a) und R_z-Werte (b) für die Glanz-Ni-Schicht auf dem PBF-LB/M-1.4404 (Standard- und Fast-Prozess). Im untersuchten Bereich von bis zu etwa 14 µm Schichtstärke ist in allen Fällen eine Verringerung der Rauheit zu verzeichnen.

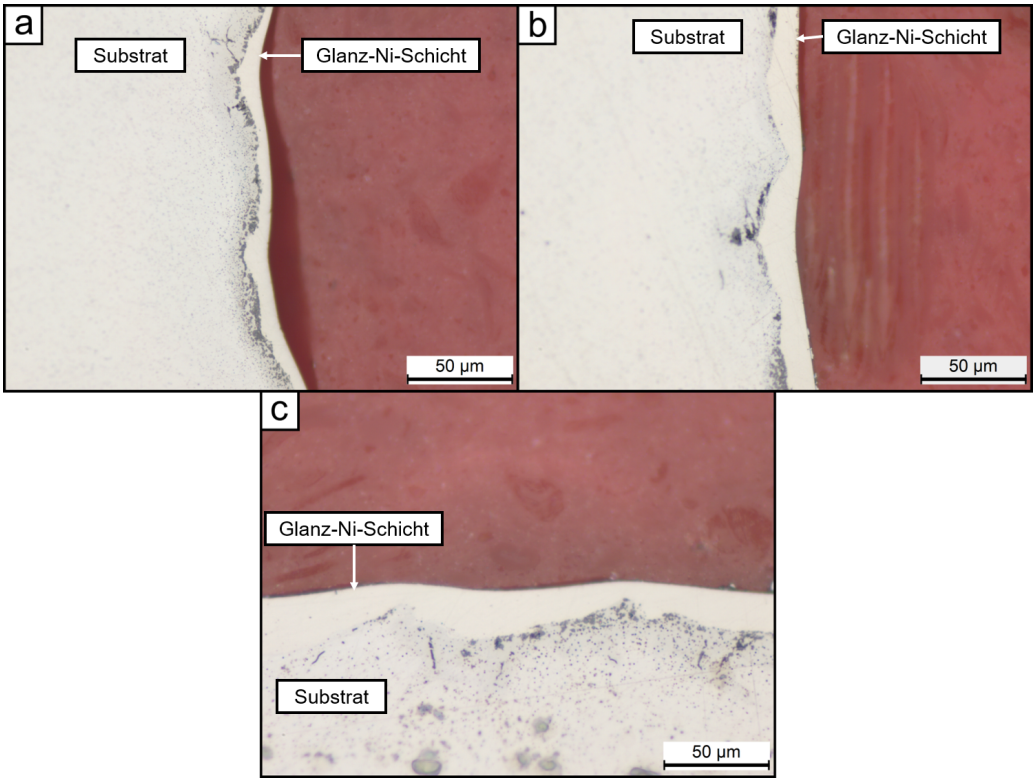


Abbildung 56: Schnittbilder der Glanz-Ni-Schicht auf dem PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess) mit etwa 5 µm (a), 10 µm (b) und 15 µm (c) Schichtstärke.

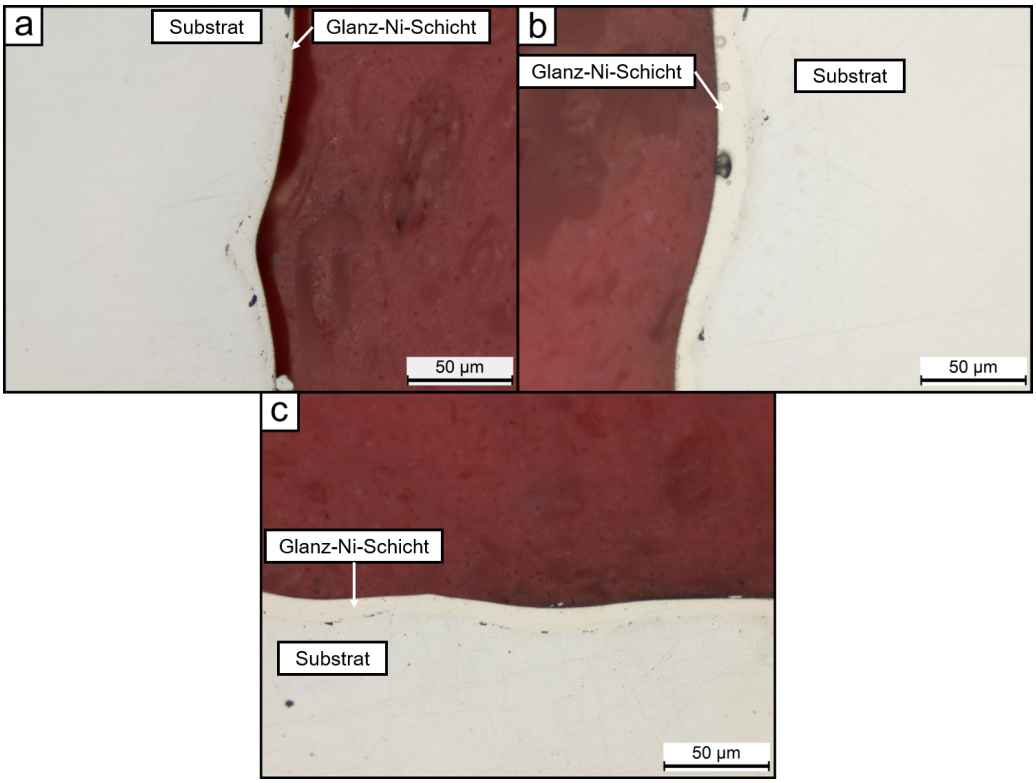


Abbildung 57: Querschnittsaufnahmen der Glanz Ni-Zwischenschicht auf dem PBF-LB/M-1.4404 (Fast-Prozess) mit etwa 5 µm (a), 10 µm (b) und 15 µm (c) Schichtstärke.

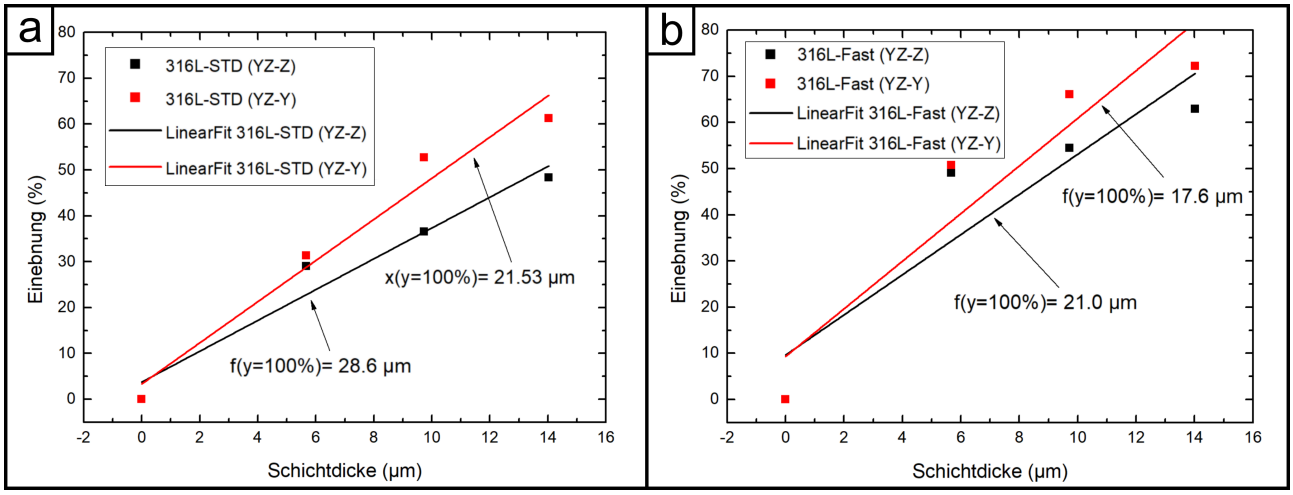


Abbildung 58: Einebnungspotential der Glanz-Ni-Schicht auf dem PBF-LB/M-1.4404(Standard- und Fast-Prozess; a und b). Jeweils bestimmt an den Rauspitzen R_z, die mittels Profilometer an der YZ-Fläche in Y- und Z-Richtung bestimmt wurden. Bei Extrapolation der Daten ergeben sich die dargestellten theoretischen Schichtstärken, bei denen R_z gleich 0 ist.

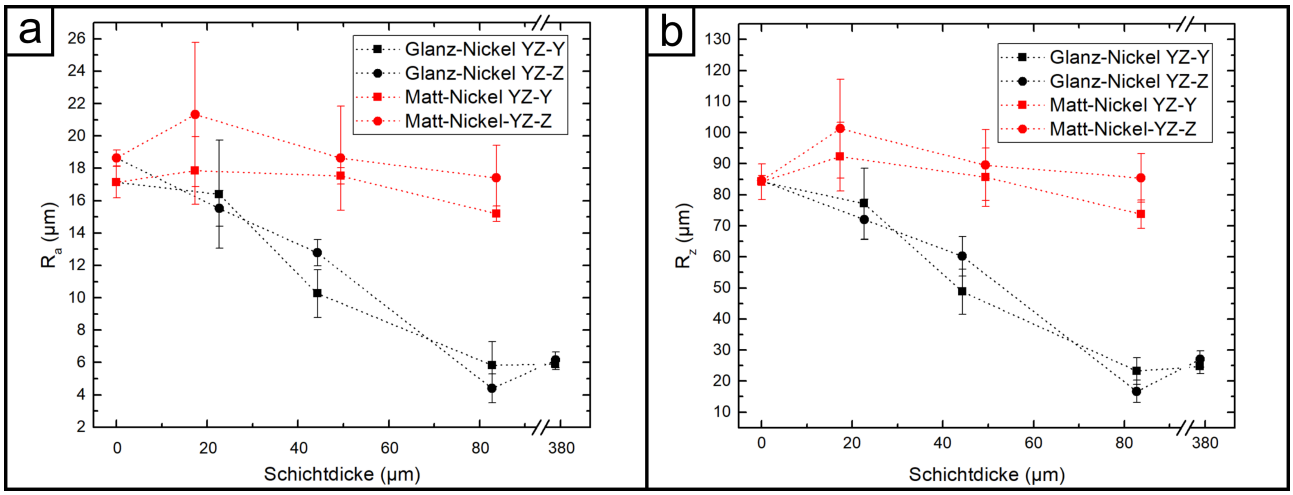


Abbildung 59: Die mittels Profilometer bestimmten Rauheiten R_a (a) und R_z (b) sowohl für die mit Glanz-Ni als auch für die mit Matt-Ni-Schicht versehenen PFB-LB/M-20MnCr5-Substrate im AF-Oberflächenzustand. Die Rauheiten wurden an den YZ-Oberflächen in Y- und Z-Richtung bestimmt.

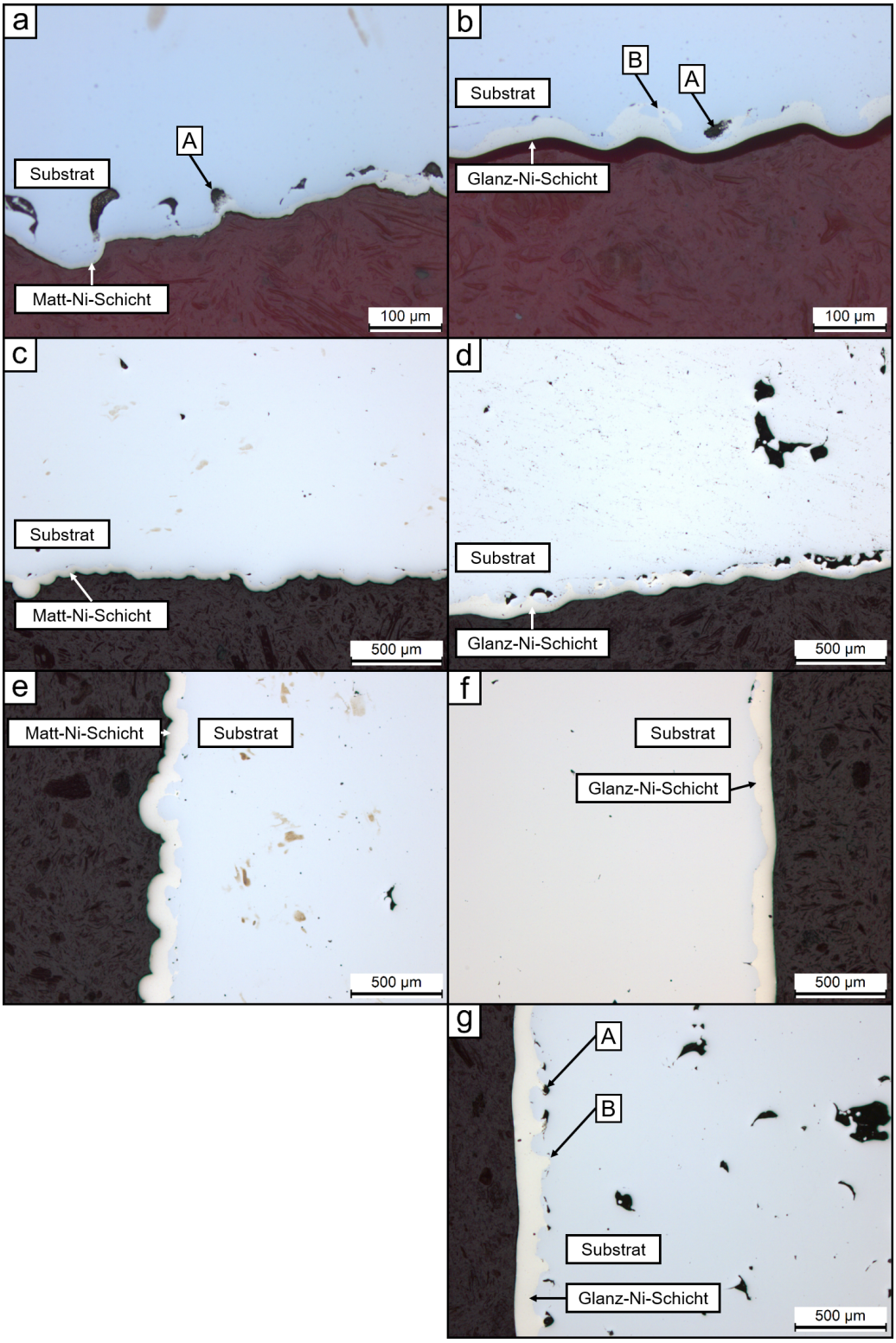


Abbildung 60: Querschliffe von PBF-LB/M-20MnCr5-Substraten, die mit Matt-Ni (a,c,e) bzw. Glanz-Ni (b,d,f,g) beschichtet wurden. Die Schichtstärken wurden an polierten, flachen Querschliffsbereichen bestimmt und betragen etwa 17 µm bzw. 23 µm (a,b), 49 µm bzw. 44 µm (c,d), 84 µm bzw. 83 µm (e,f) und 377 µm (g). Qualitativ kann festgestellt werden, dass die Glanz-Ni-Schicht bessere Einebnungseigenschaften aufweist als die Matt-Ni-Schicht. An der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat kommt es für beide Schichten zu Poren, die nicht von der Schicht gefüllt worden sind (A). Die Glanz-Ni-Schicht hat einige Porenräume gefüllt (B).

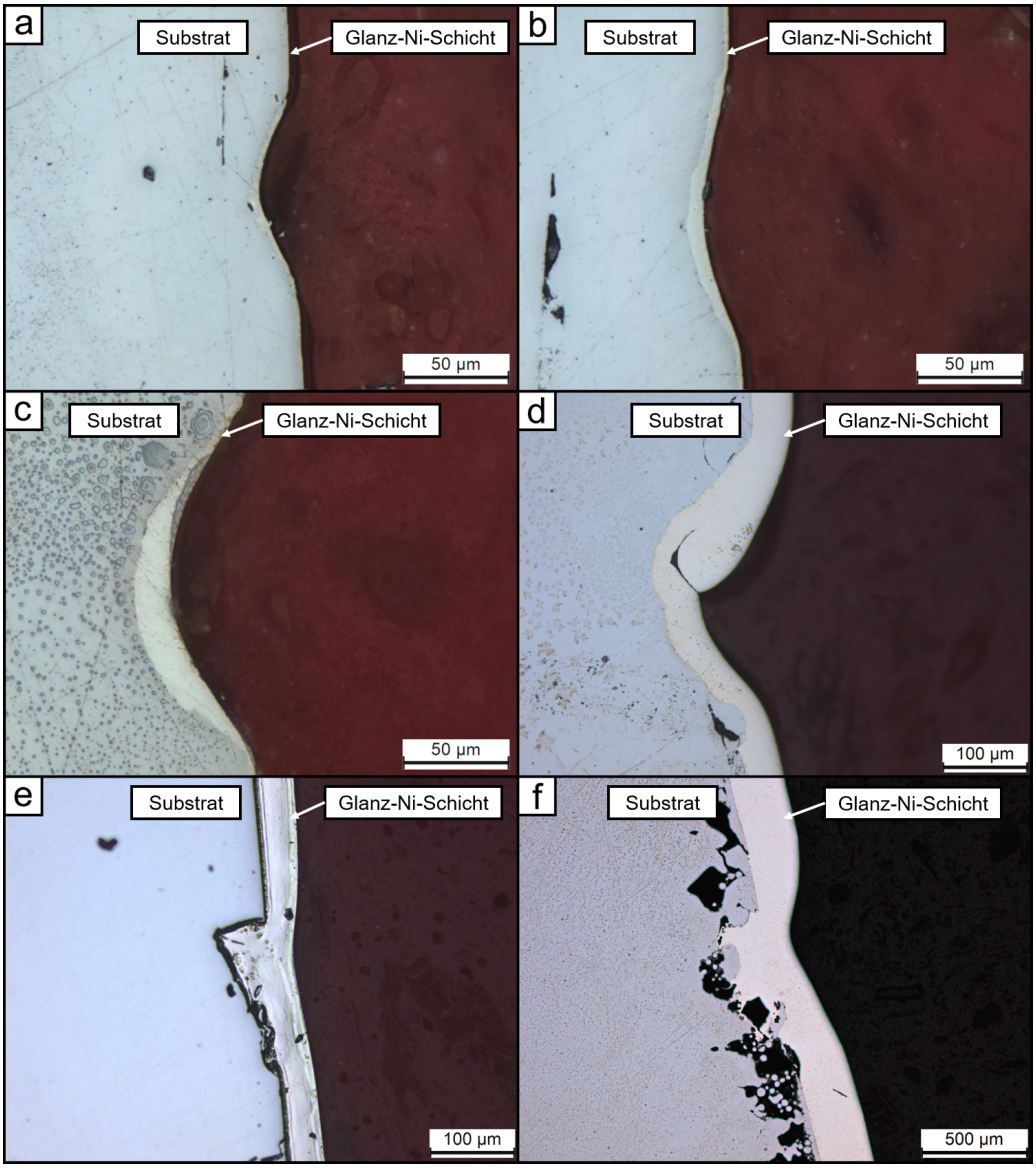


Abbildung 61: Querschliffe der Glanz-Ni-Schicht, die auf polierten PBF-LB/M-20MnCr5-Substraten abgeschieden wurde. In den Aufnahmen sind jeweils stark markante Oberflächendefekte gewählt worden, wobei die Schichtstärken von etwa 5 µm bis 82 µm betragen.

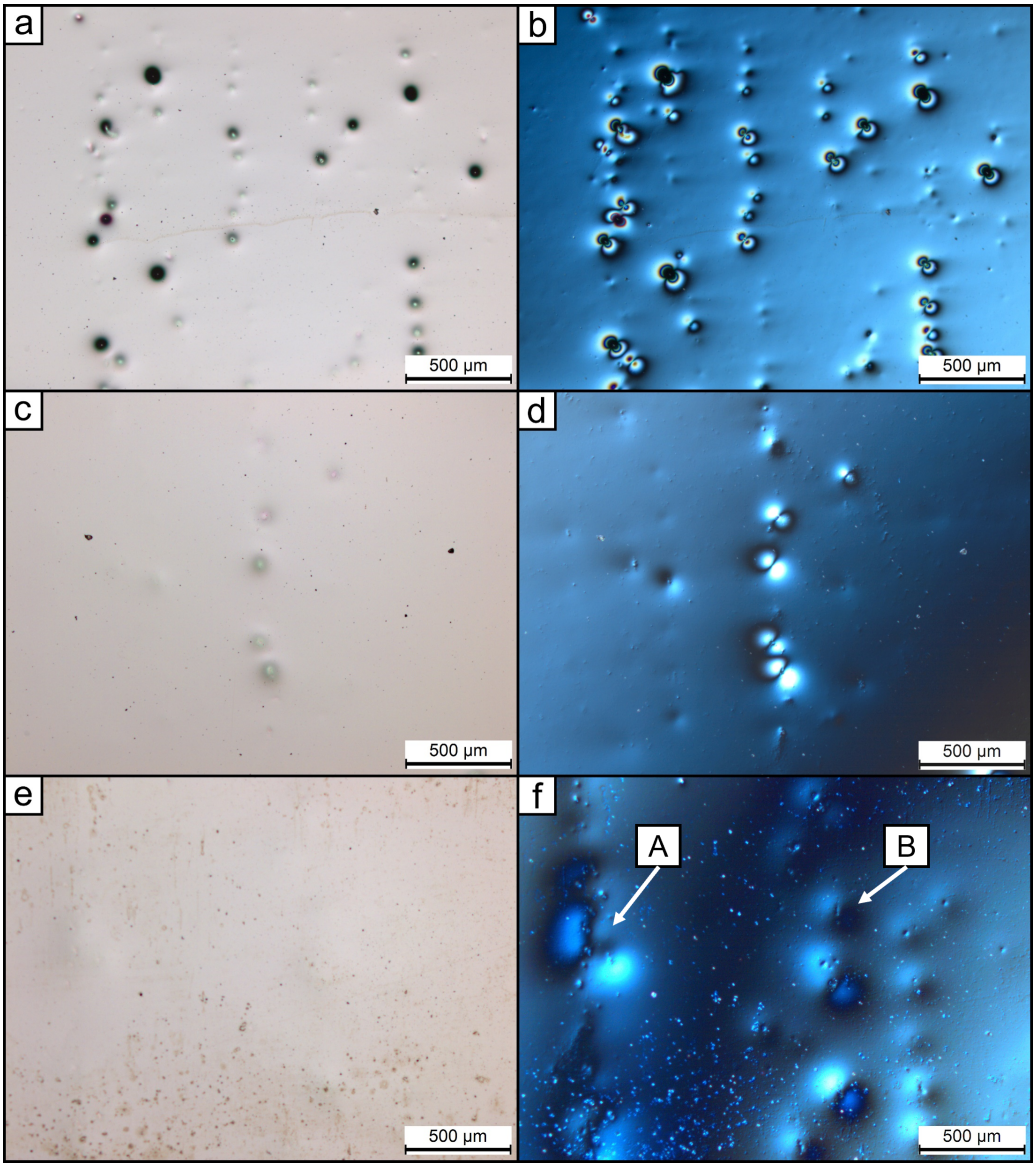


Abbildung 62: Oberflächenaufnahmen im BF- (a,c,e) und DIC-Kontrast (b,d,f) der Glanz-Ni-Schicht in den Schichtstärken 23 µm (a,b), 44 µm (c,d) und 83 µm (e,f). Im DIC-Kontrast wird erkennbar, dass es durch die Beschichtung oberhalb von Substratporen zu Hügel- (A) und Talbildungen (B) gekommen ist.

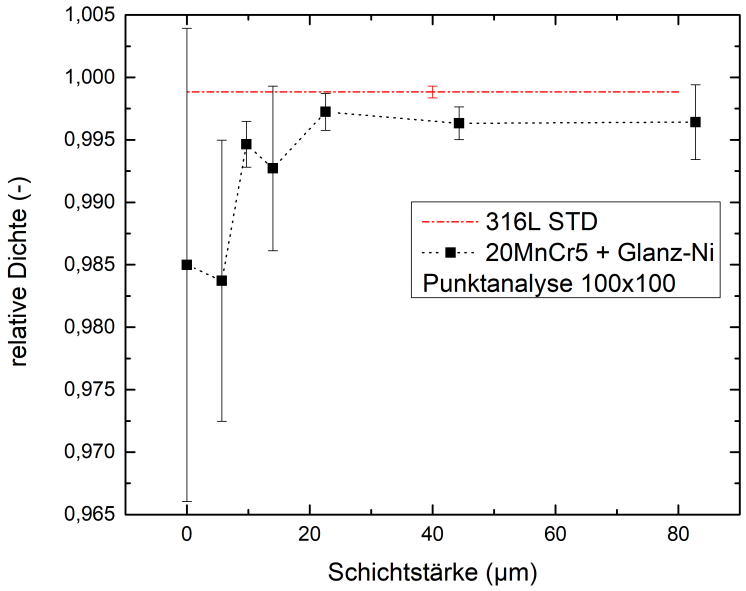


Abbildung 63: Relative Oberflächendichte der Glanz-Ni-Schicht in Abhängigkeit der Schichtstärke von 0 µm bis 82 µm. Die Porosität wurde mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen der Oberfläche vermessen. Als Referenz ist die Dichte des PBF-LB/M-1.4404 (Standard-Prozess) angegeben.

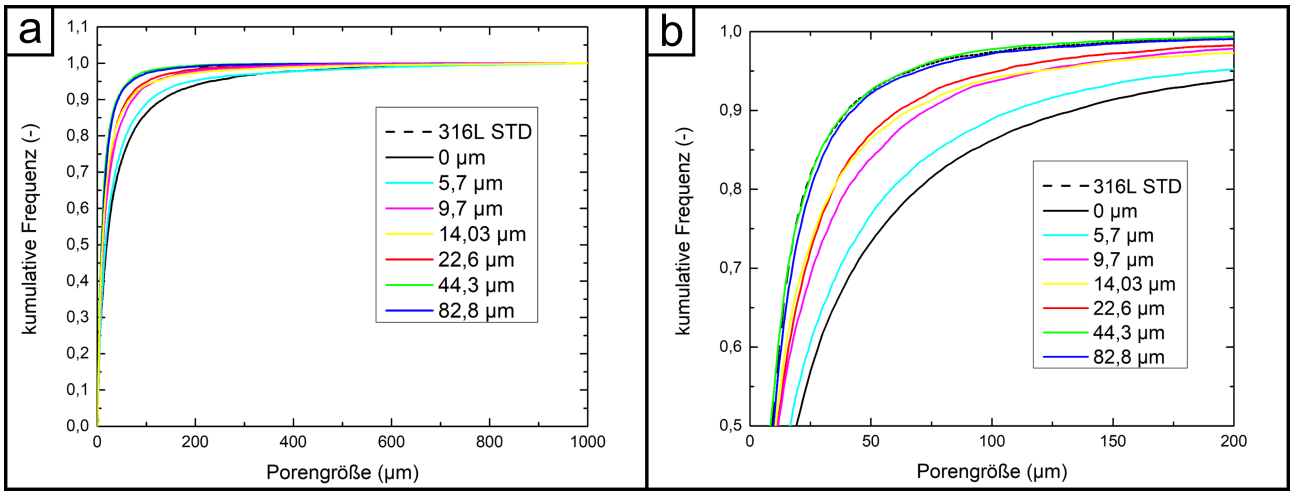


Abbildung 64: Porengrößenverteilung an der Oberfläche der Glanz-Ni-Schicht in Abhängigkeit der Schichtstärke von 0 µm bis 82 µm. Die Poren wurden mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen der Oberfläche vermessen. In (a) ist der gesamte Bereich bis zu einer Porengröße von 1000 µm^2 dargestellt, und in (b) der eingeschränkte Bereich bis zu einer Porengröße von 200 µm^2.

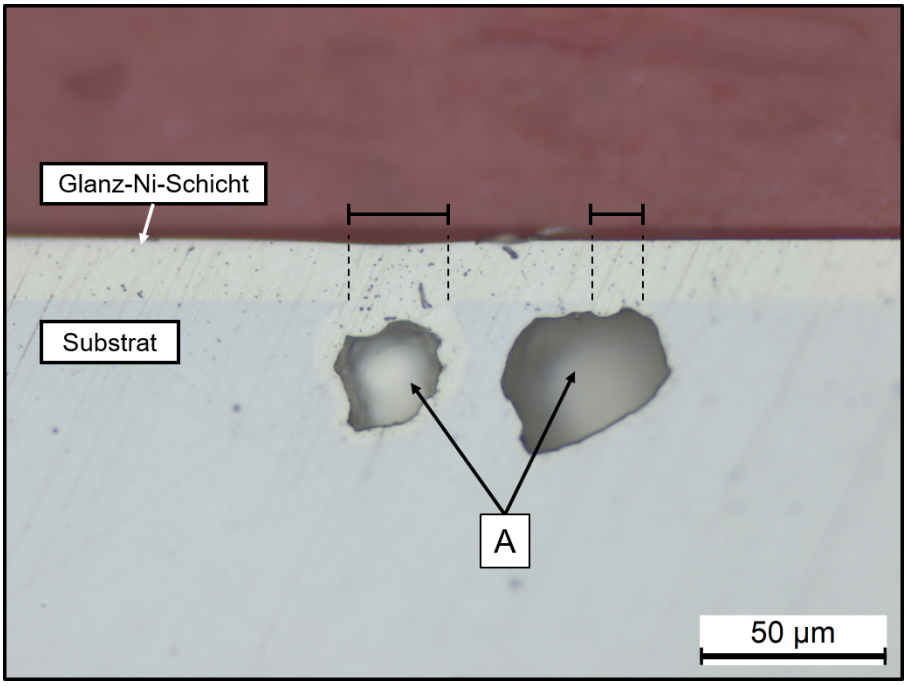


Abbildung 65: Schliffbild von zwei Poren (A), die glatt durch die Glanz-Ni-Schicht (Schichtstärke etwa 15 µm) verschlossen worden sind. An der Grenzfläche bleiben ungefüllte Hohlräume zurück.

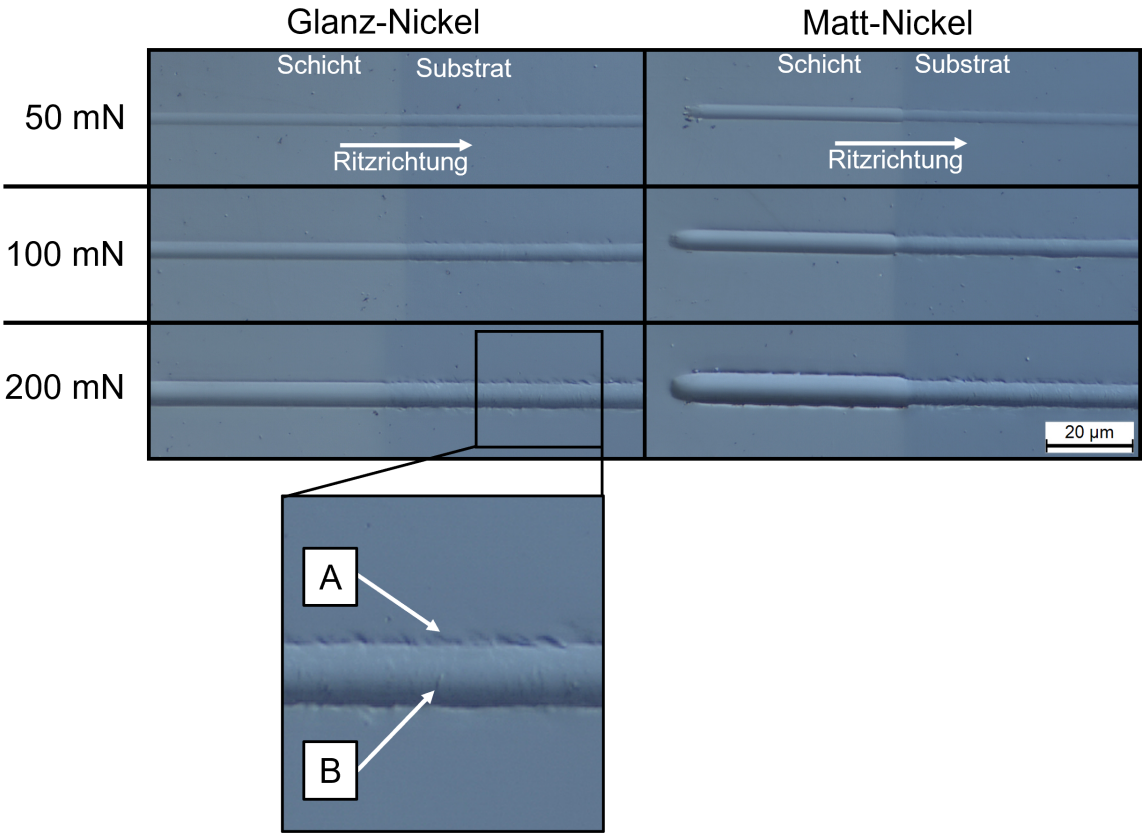


Abbildung 66: Aufnahmen (DIC-Kontrast) der Ritzspuren in die Querschliffe der mit Glanz- (links) und Matt-Nickel (rechts) beschichteten PBF-LB/M-20MnCr5-Substrate an der Grenzfläche. Dargestellt sind die drei konstanten Kräfte 50 mN, 100 mN und 200 mN. In der Vergrößerung (unten) sind die Scherlinien (A) und Mikrorisse (B) markiert, die sich auf dem Substrat gebildet haben.

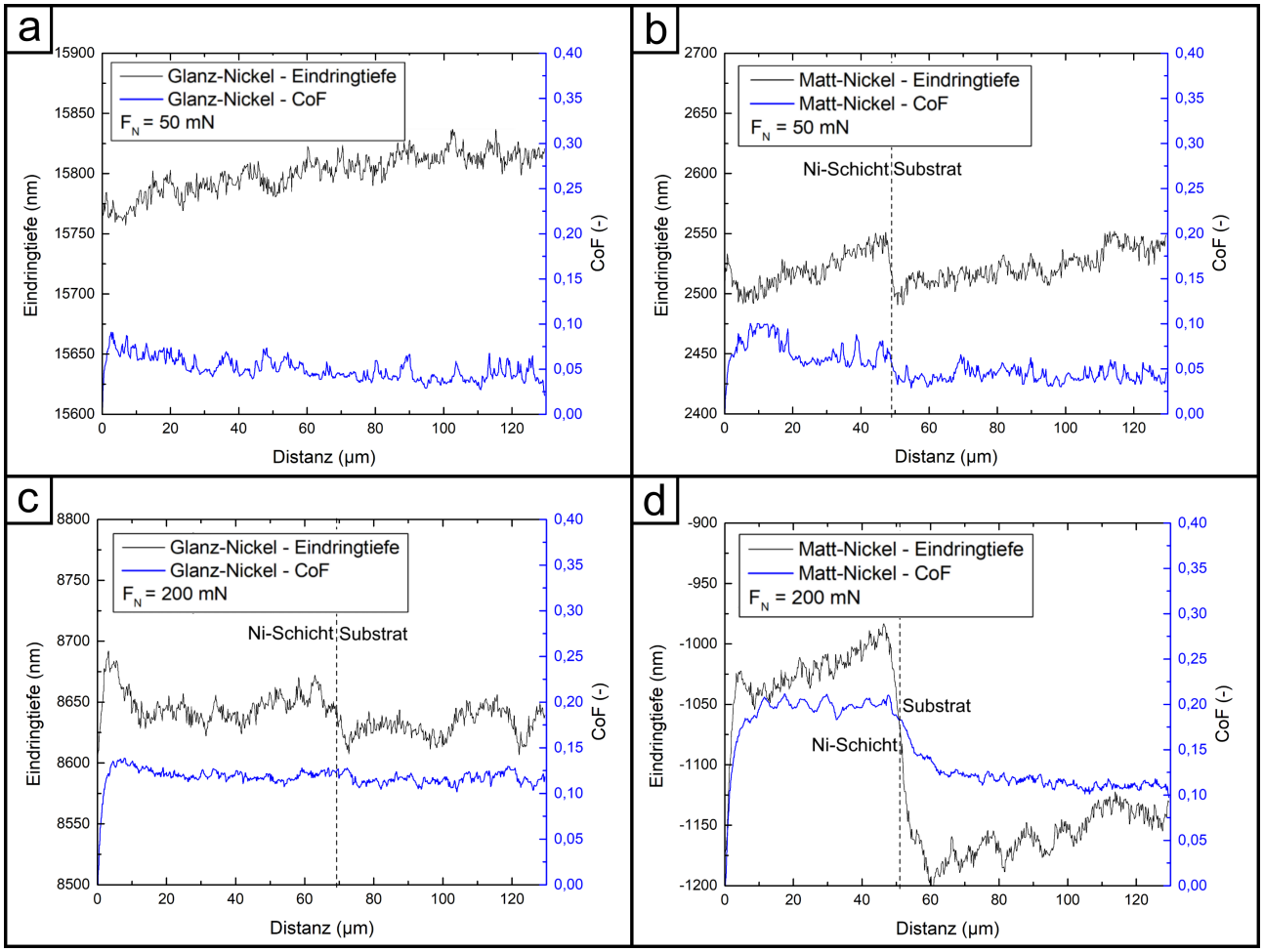


Abbildung 67: Darstellung der durch Nanoritzversuche ermittelten Eindringtiefenverläufe und Ritzreibkoeffizienten in Querschliffen der mit Glanz- (a,c) und Matt-Nickel (b,d) beschichteten PBF-LB/M-20MnCr5-Substrate. Gezeigt sind die Ritze, die mit einer konstanten Kraft von 50 mN (a,b) bzw. 200 mN (c,d) durchgeführt worden sind. Dort wo erkennbar, wurde der Übergang von der Schicht zum Substrat kenntlich gemacht. Die absoluten Werte der Eindringtiefe sind willkürlich.

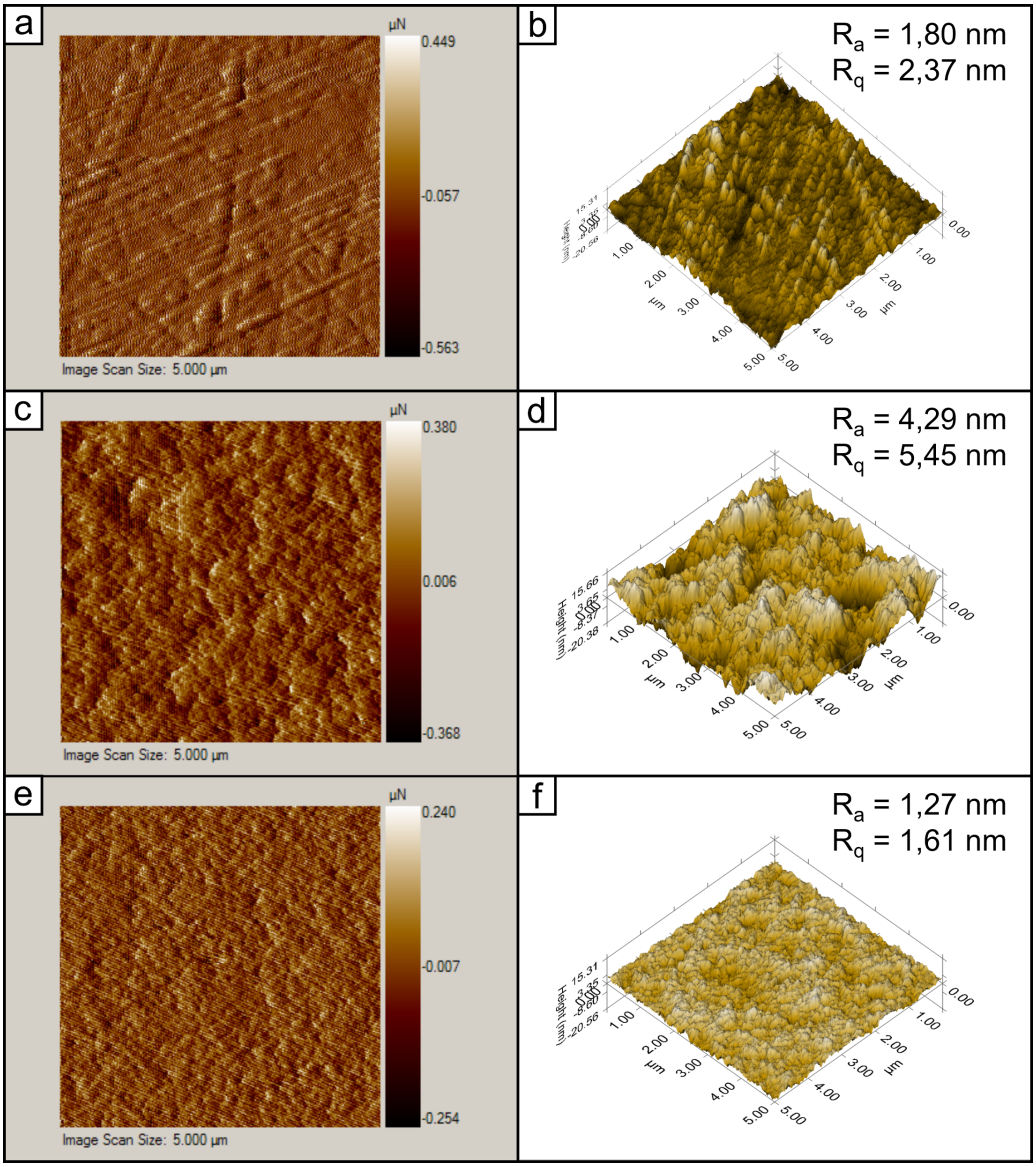


Abbildung 68: SPM-Oberflächenaufnahmen vom polierten Substrat (a,b) der Matt-Ni- (c,d) und der Glanz-Ni-Schicht (e,f). Abgeschieden wurden die Ni-Schichten in den Schichtstärken 20 µm (Glanz-Ni) und 17 µm (Matt-Ni) auf den in a,b dargestellten polierten Substratoberflächen. Auf beiden Ni-Schichten befindet sich zusätzlich die Cr-Haftvermittlerschicht.

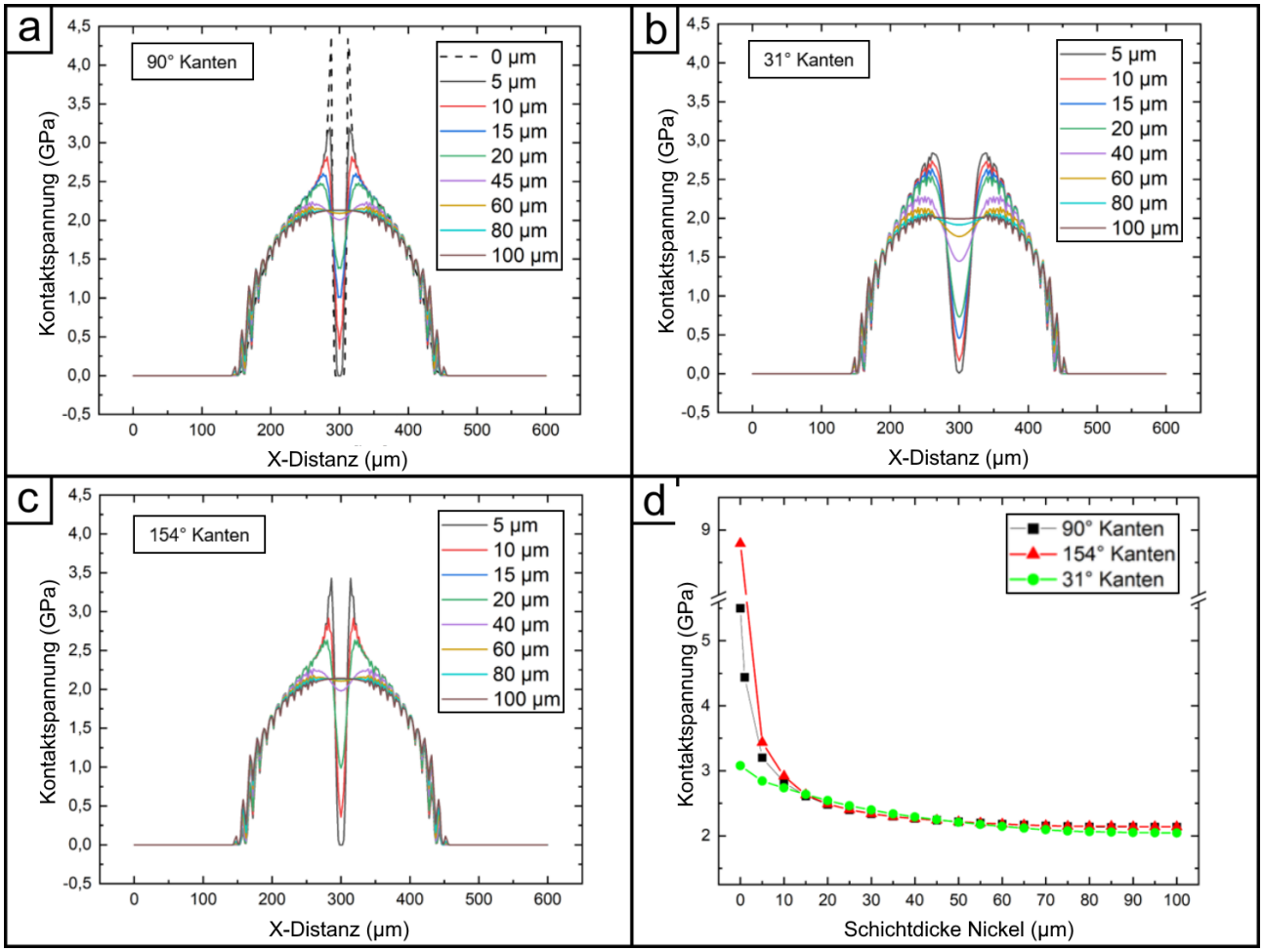


Abbildung 69: Kontaktspannungsverläufe über die gesamte X-Distanz für die drei Porenvariationen mit 90 °- (a), 31 °- (b) und 153 °-Kanten (c). Zusätzlich wurden die Verläufe der Maxima dieser Kontakspannungen über die Schichtstärken für alle drei Variationen dargestellt (d).

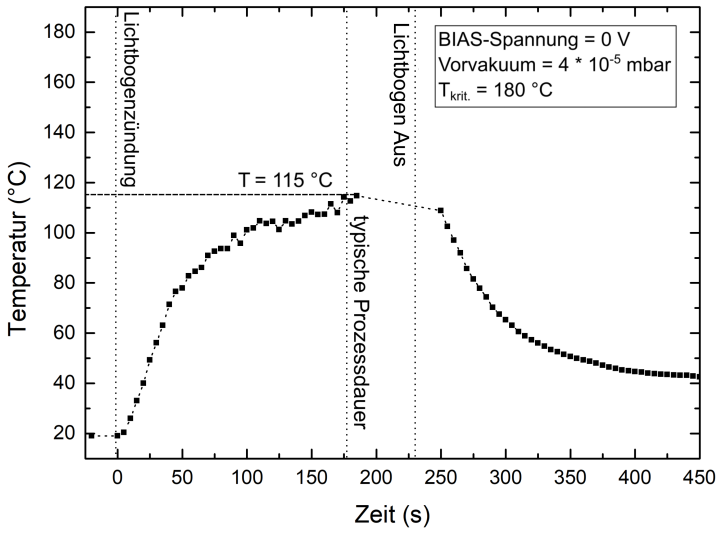


Abbildung 70: Temperaturprofil auf der Substratoberfläche während des aC-Beschichtungsprozesses mittels anodischer Lichtbogenabscheidung. Die nach 180 s (Prozessdauer für die durchgeführten aC-Beschichtungen) gemessene Temperatur beträgt 115 °C. Zur Ermittlung des Temperaturprofils wurde eine BIAS-Spannung von 0 V angelegt.

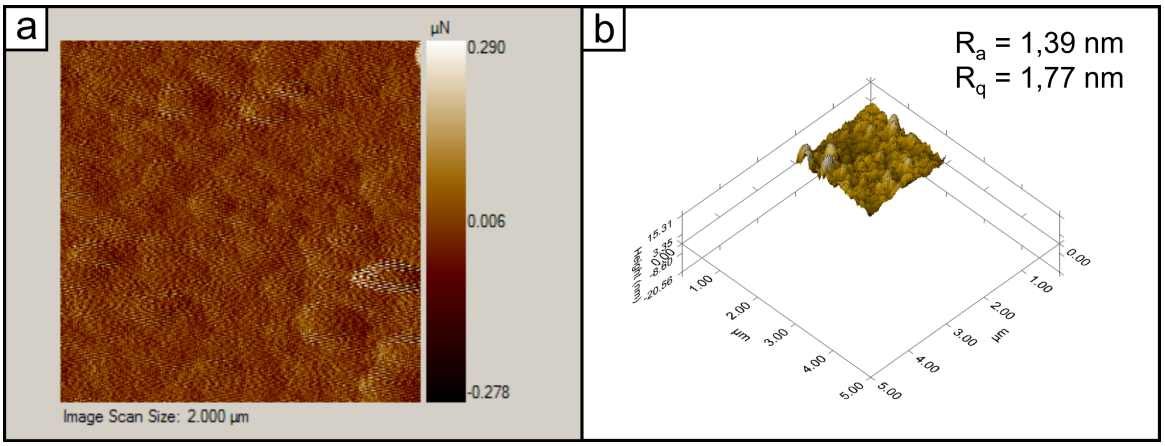


Abbildung 71: Repräsentative SPM-Aufnahme der aC-Schicht auf poliertem Konv-20MnCr5-Substrat mit Ti-Haftvermittlerschicht. Dargestellt ist eine 2 µm^2 große Fläche, in der sich keine Droplets befinden. Auf ausgewählten Bereichen wie diesen wurden die in Abbildung 73 angegebenen Rauheitswerte bestimmt.

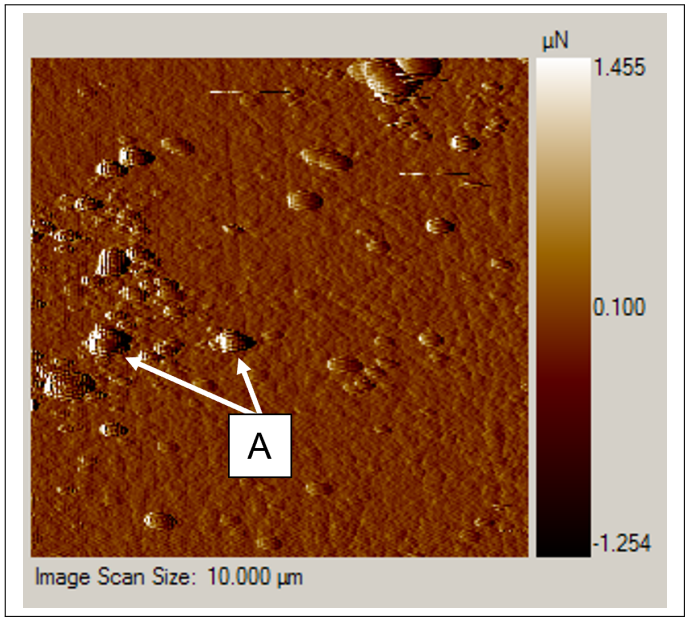


Abbildung 72: Repräsentative SPM-Aufnahme eines 10 µm^2 großen Bereichs einer aC-Schicht auf poliertem Konv-20MnCr5-Substrat mit Ti-Haftvermittlerschicht. Dort sind neben der Morphologie auch die auf der Schicht abgelagerten Droplets (A) sichtbar.

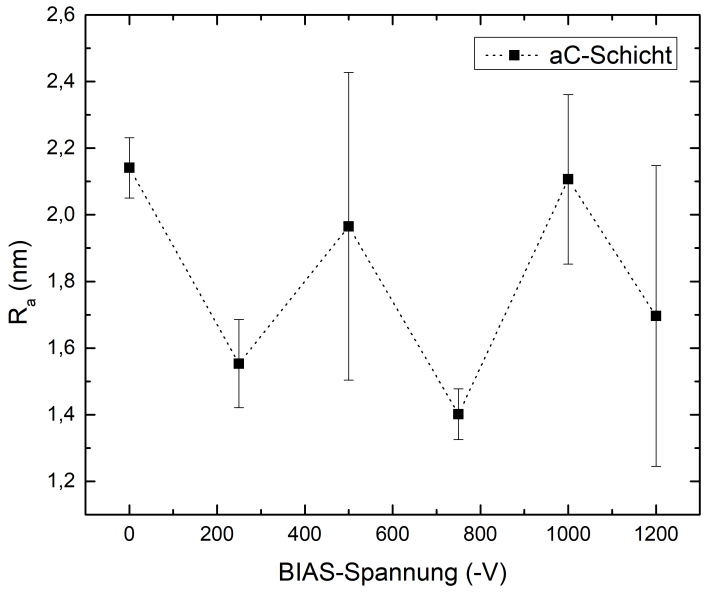


Abbildung 73: Rauheit R_a in nm der aC-Schichten (BIAS-Spannung 0 V bis −1200 V), die durch SPM-Aufnahmen an dropletfreien Bereichen der Schicht gemessen wurde. Die Substrate befanden sich im polierten Zustand mit Ti-Haftvermittlerschicht.

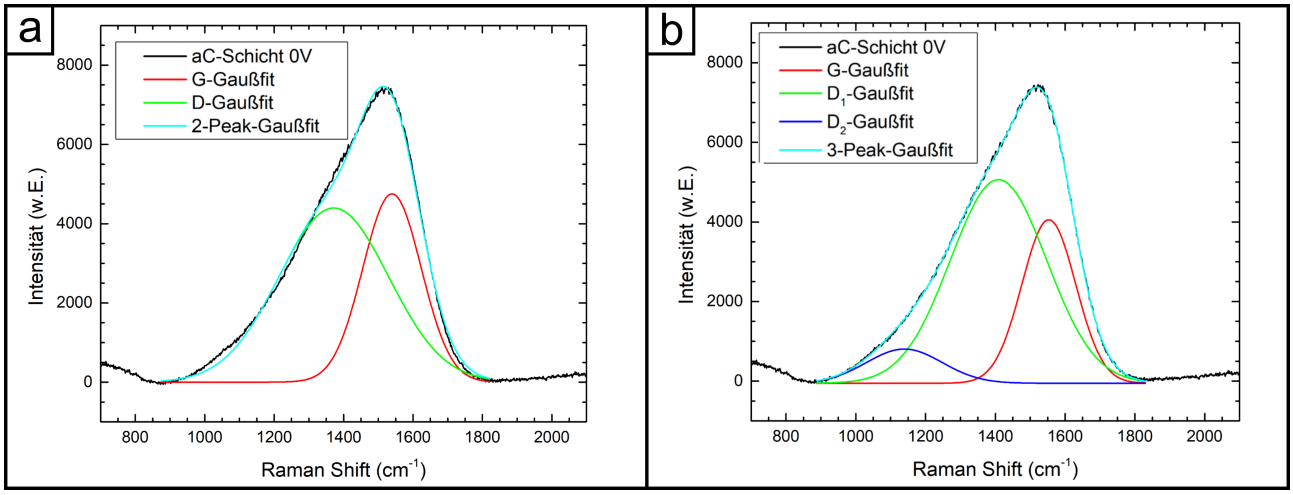


Abbildung 74: Exemplarische Darstellung eines Ramanspektrums, welches nach 2-Peak Gaußfit (a) bzw. 3-Peak Gaußfit ausgewertet wurde. Während die 2-Peak-Gaußfit-Kurve in weiten Bereichen vom Ramanspektrum abweicht, bildet die 3-Peak-Gaußfit-Kurve das Ramanspektrum gut ab.

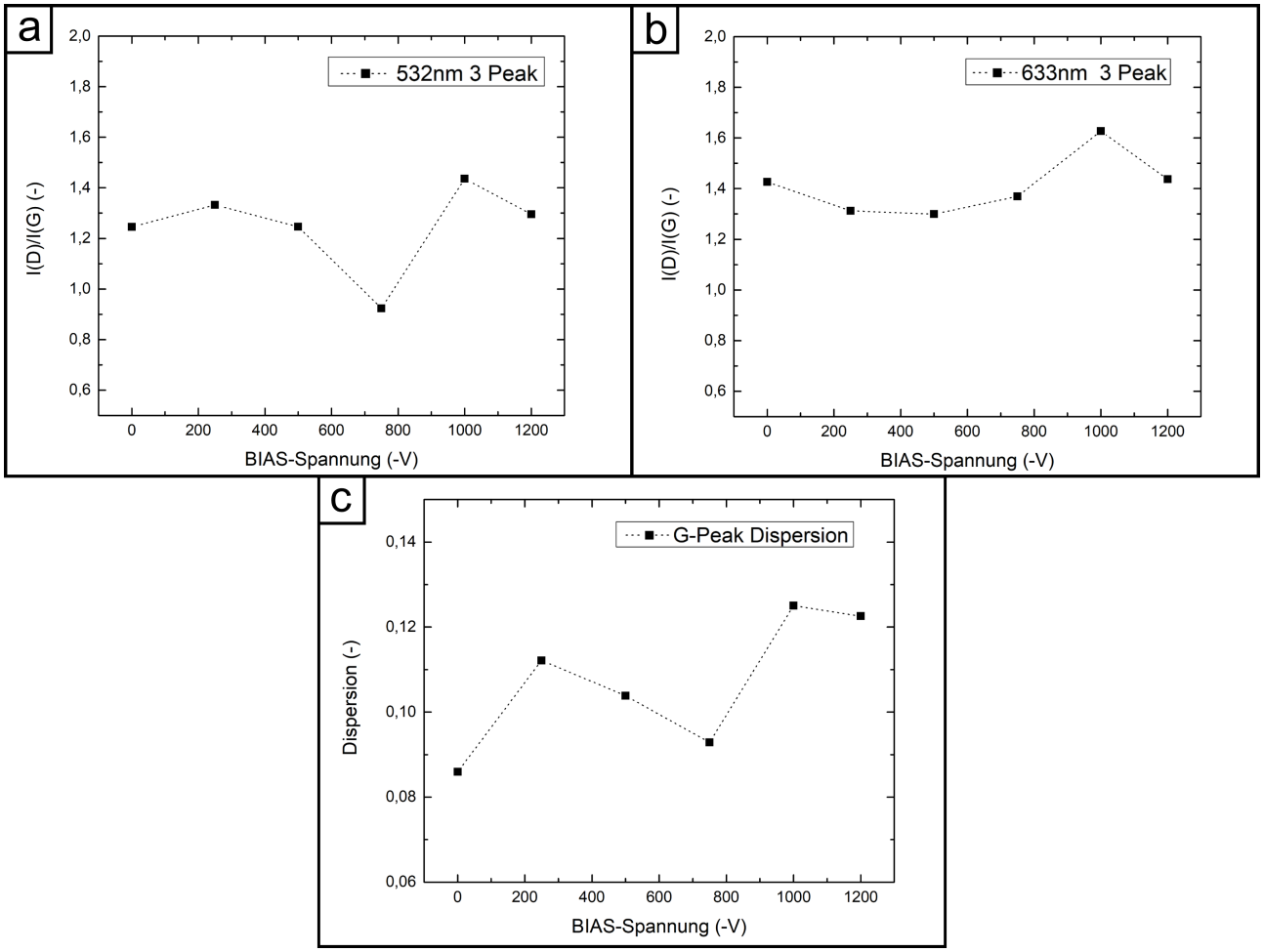


Abbildung 75: I(D)/I(G)-Verhältnis für die aC-Schichten (BIAS-Spannung 0 V bis −1200 V). Gewonnen aus Ramanspektren, die mit einer Laserwellenlänge von 532 nm (a) und 633 nm (b) gemessen wurden. In (c) ist die Dispersion des G-Peaks, der sich durch die zwei Laserwellenlängen für die aC-Schichten ergibt, dargestellt.

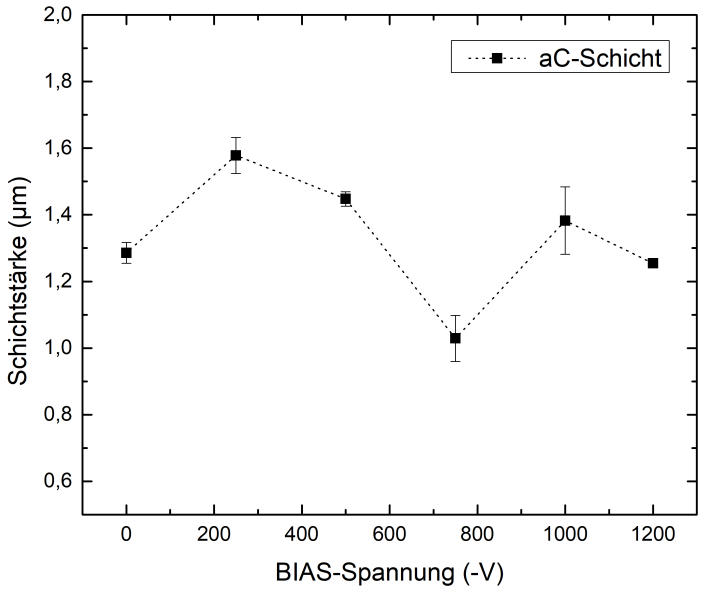


Abbildung 76: Schichtstärke der aC-Schichten (BIAS-Spannung 0 V bis −1200 V), die auf Konv-20MnCr5-Substraten abgeschieden wurden. Genutzt wurden dazu die Ritzspuren, die zur Bestimmung der Schichthaftung dienten und mittels CLSM vermessen wurden.

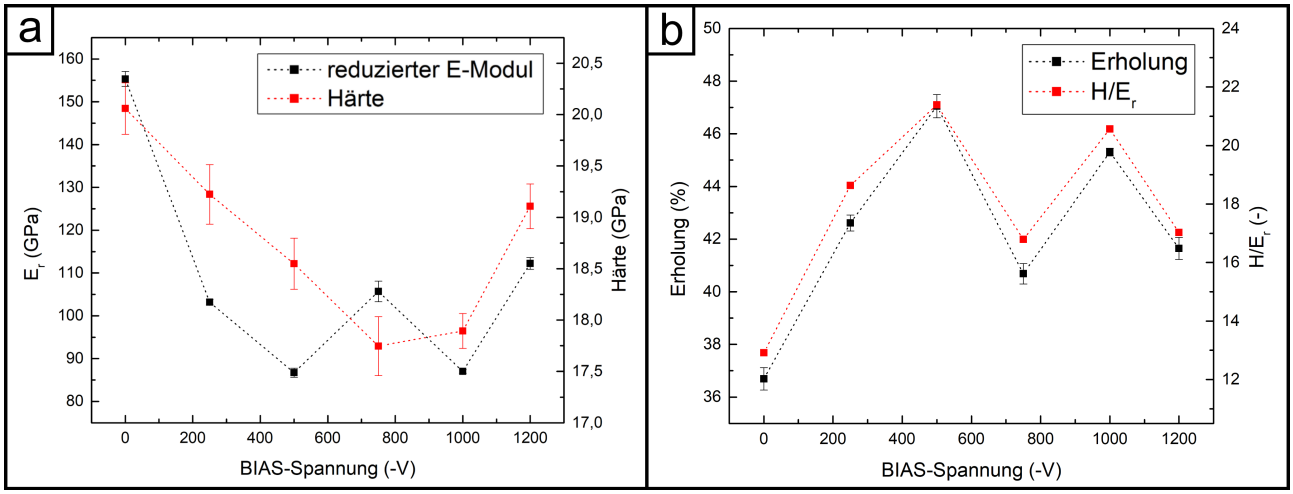


Abbildung 77: Reduzierter E-Modul und Härte für die aC-Schichten (BIAS-Spannung 0 V bis −1200 V), die auf Konv-20MnCr5-Substraten abgeschieden wurden. Die maximale Last der Nanoindentation betrug 10 000 µN.

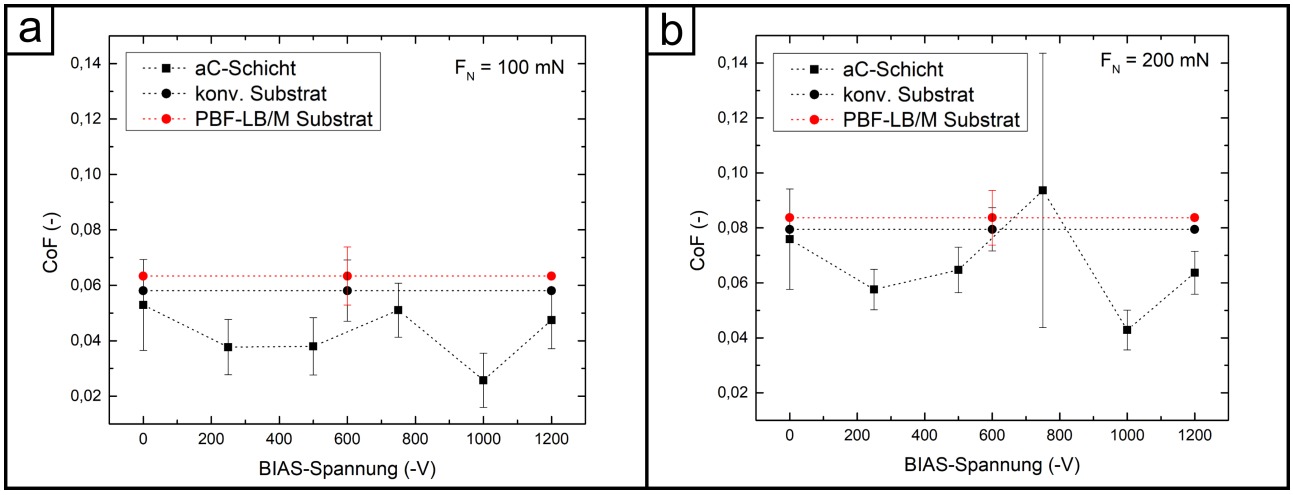


Abbildung 78: CoF-Wert der aC-Schichten (BIAS-Spannung 0 V bis −1200 V) für die Ritzkräfte 100 mN und 200 mN. Als Referenz ist der CoF-Wert auf den unbeschichteten Konv- und PBF-LB/M-20MnCr5-Substraten mit angegeben.

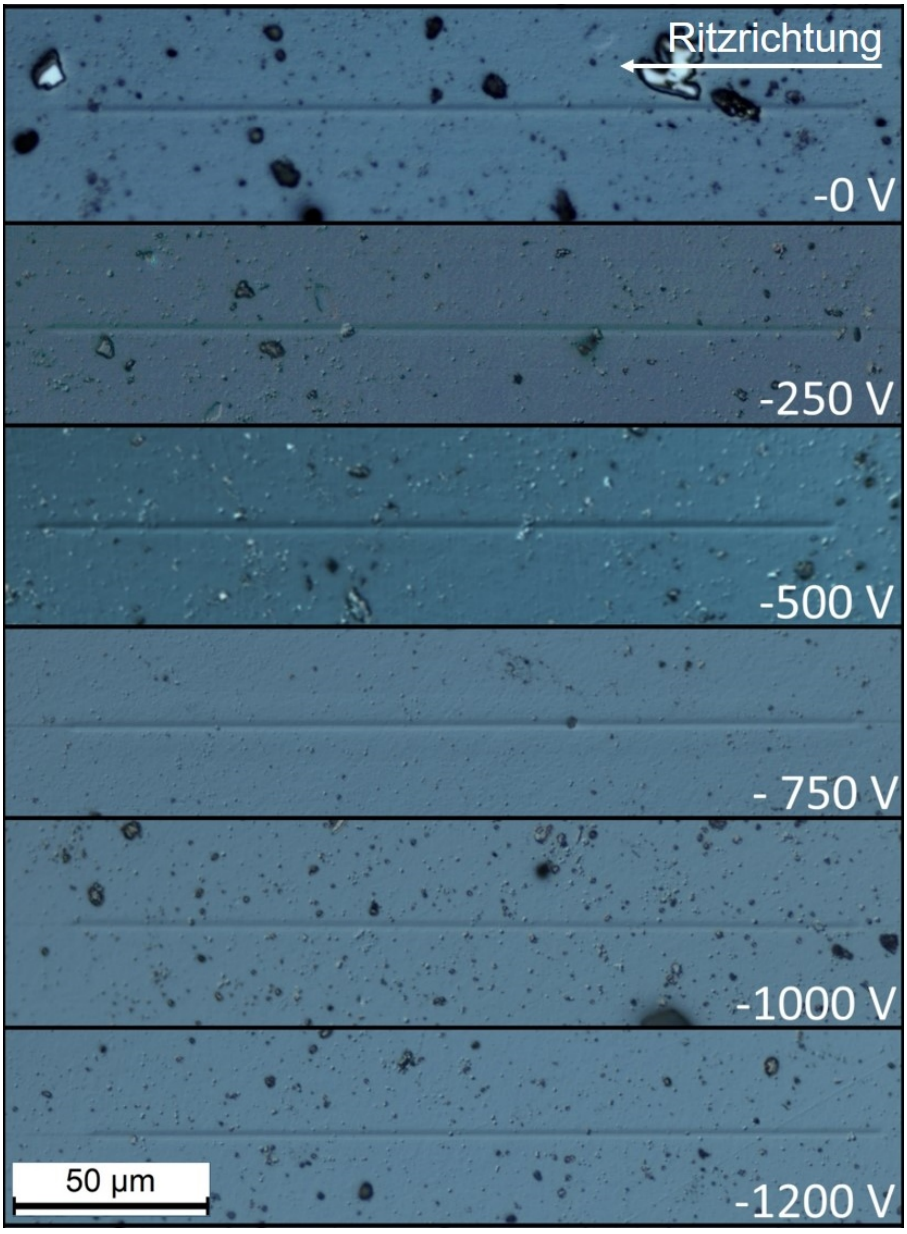


Abbildung 79: DIC-Aufnahmen der Ritze bei einer Ritzlast von 100 mN in aC-Schichten (BIAS-Spannung 0 V bis −1200 V) auf Konv-20MnCr5-Substraten.

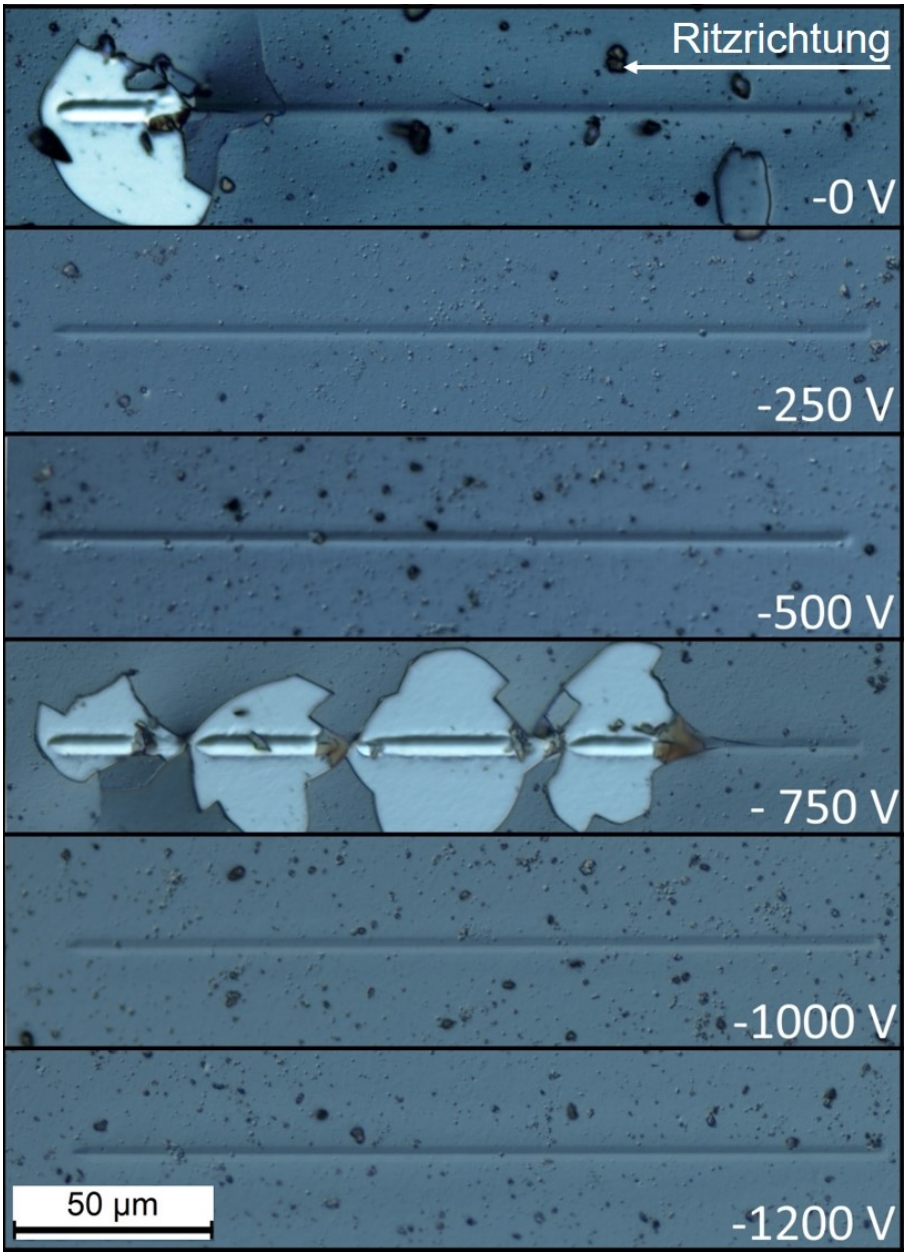


Abbildung 80: DIC-Aufnahmen der Ritze bei einer Ritzlast von 200 mN in aC-Schichten (BIAS-Spannung 0 V bis −1200 V) auf Konv-20MnCr5-Substraten.

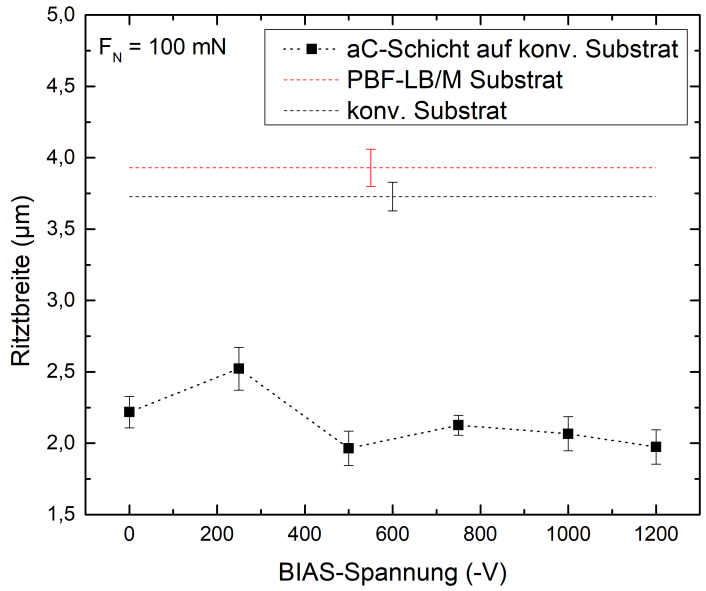


Abbildung 81: Lichtmikroskopische Auswertung der Ritzbreite in den aC-Schichten (BIAS-Spannung 0 V bis −1200 V) bei einer konstanten Ritzkraft von 100 mN (vgl. Abb. 79). Als Referenz sind die Ritzbreiten bei gleicher Last in dem unbeschichteten PBF-LB/M- und dem Konv-20MnCr5-Substrat dargestellt, die beide deutlich höher liegen.

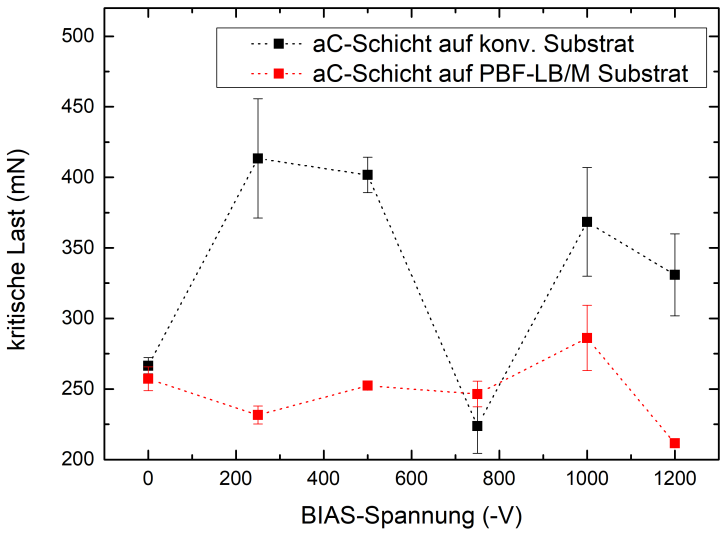


Abbildung 82: Die kritische Last für die aC-Schichten (0 V bis −1200 V BIAS-Spannung) gemessen auf den PBF-LB/M- und Konv-20MnCr5-Substraten.

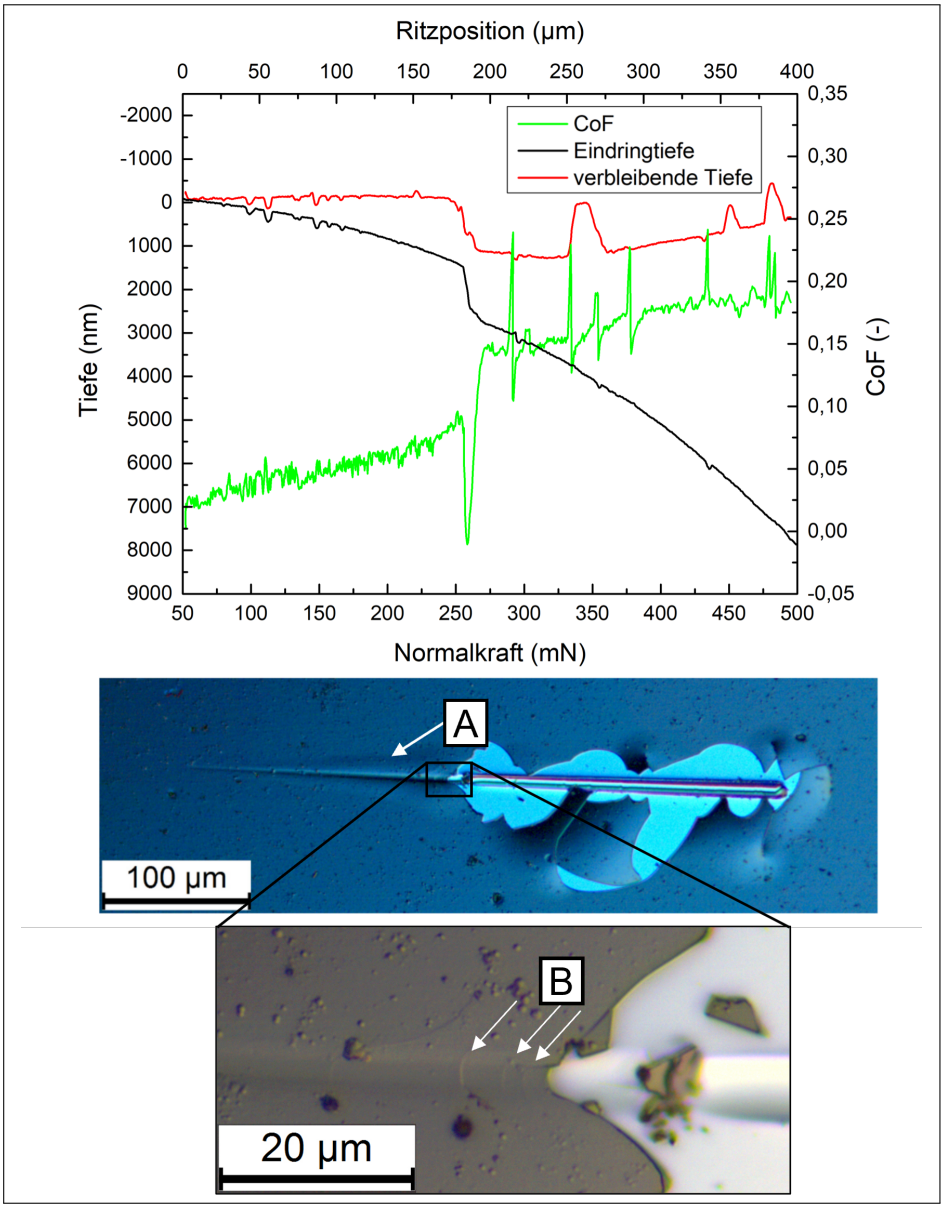


Abbildung 83: Darstellung der Messung zur Bestimmung der kritischen Last. Bei progressiver Normalkraft über die Ritzstrecke kommt es beim Versagen der geprüften Schichten nur zu einem Schichtversagen, bei dem sich die Schicht plötzlich vom Substrat löst. Dies macht sich in der Eindringtiefe, der verbleibenden Tiefe und dem CoF-Wert bemerkbar (oben). Zur Bestimmung wurde stets der markante Tiefpunkt des CoF-Wertes gewählt. Unten ist der entsprechende Ritz dargestellt. Hier sind vor dem Versagenspunkt ein Abheben der Schicht (A) und Hertz'sche Spannungsrisse (B) auszumachen.

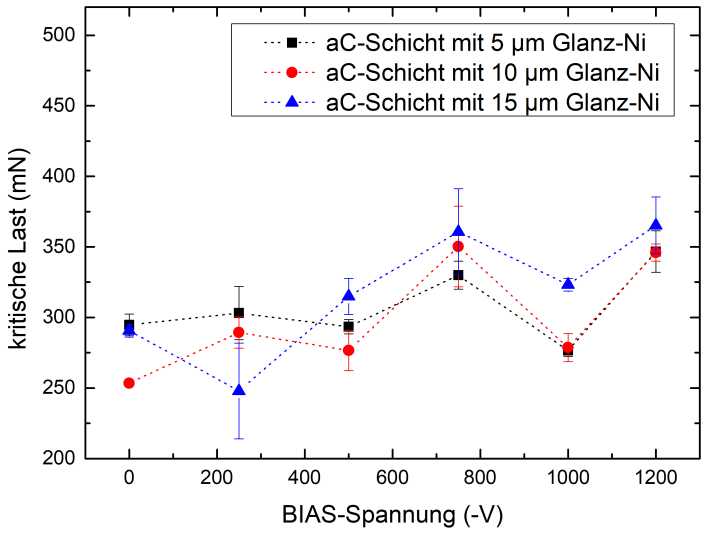


Abbildung 84: Die kritische Last für die aC-Schichten (BIAS-Spannung 0 V bis −1200 V) gemessen auf den PBF-LB/M Substraten mit Glanz-Ni-Schichten (Schichtstärken 5 µm, 10 µm und 15 µm).

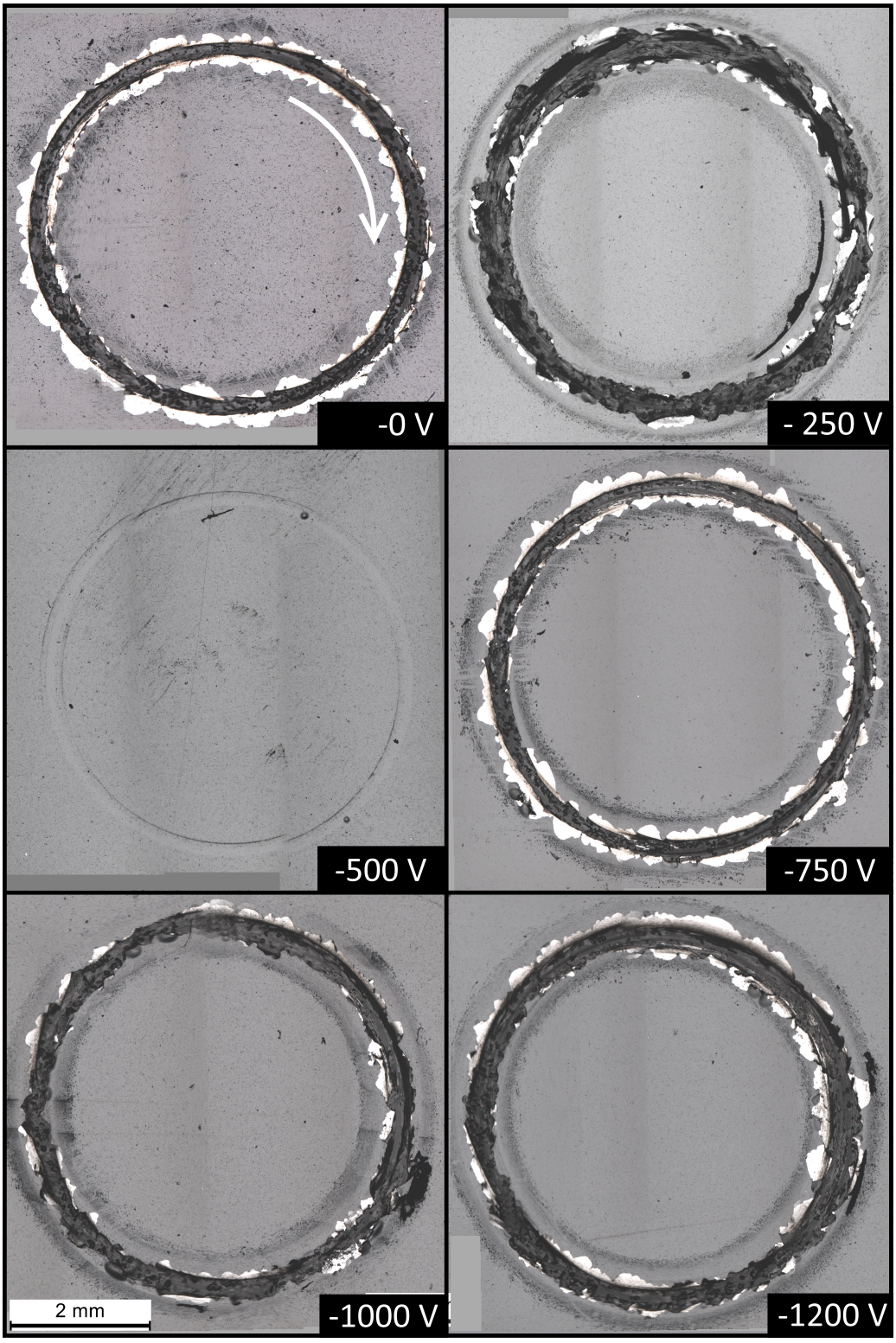


Abbildung 85: Übersichtsaufnahmen der Rotationsverschleißspuren der aC-Schichten (0 V bis −1200 V BIAS-Spannung), die auf Konv-20MnCr5-Substraten abgeschieden wurden. Mit dem weißen Pfeil ist die Laufrichtung des Gegenkörpers dargestellt.

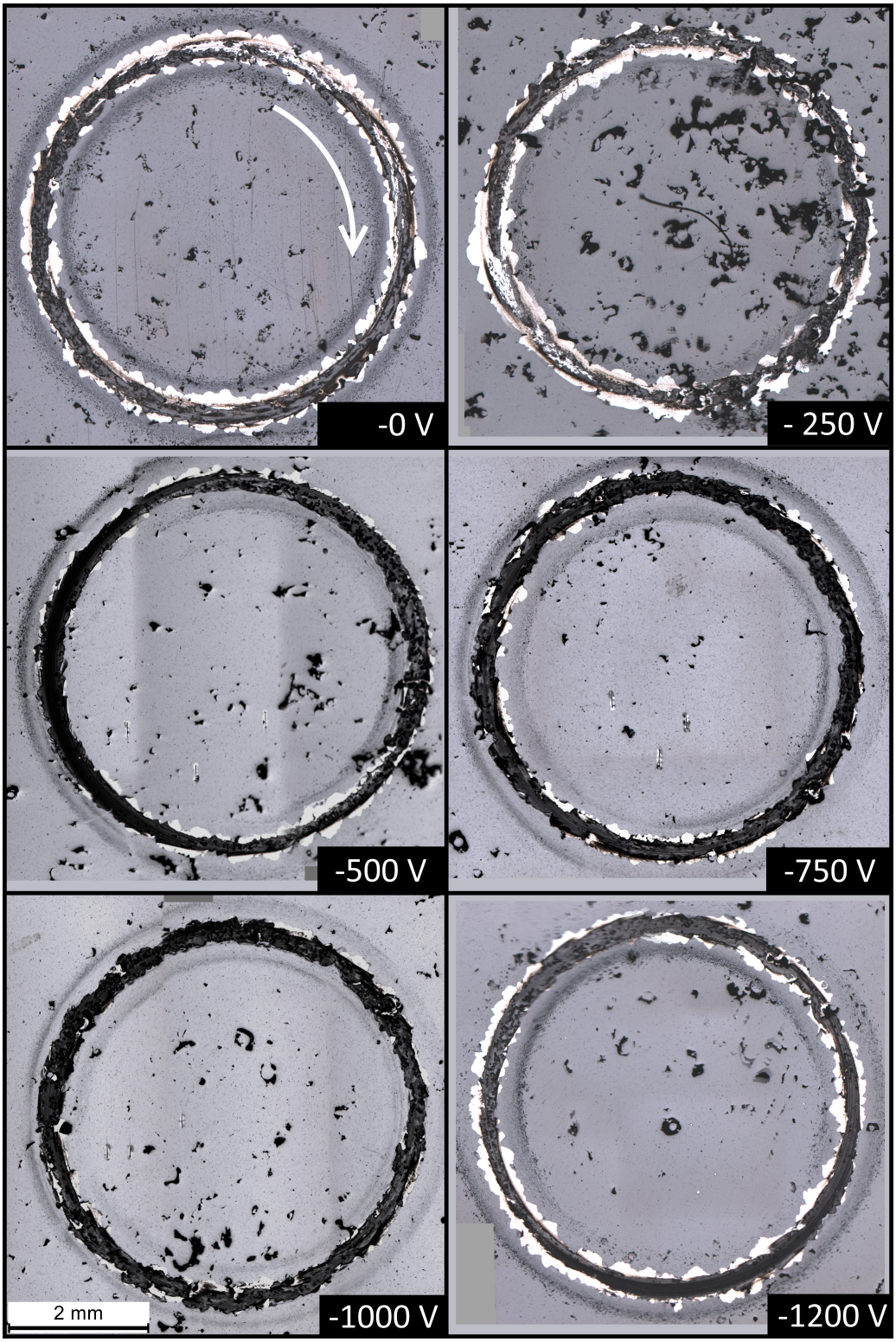


Abbildung 86: Übersichtsaufnahmen der Rotationsverschleißspuren der aC-Schichten (0 V bis −1200 V BIAS-Spannung), die auf PBF-LB/M-20MnCr5-Substraten abgeschieden wurden. Mit dem weißen Pfeil ist die Laufrichtung des Gegenkörpers dargestellt.

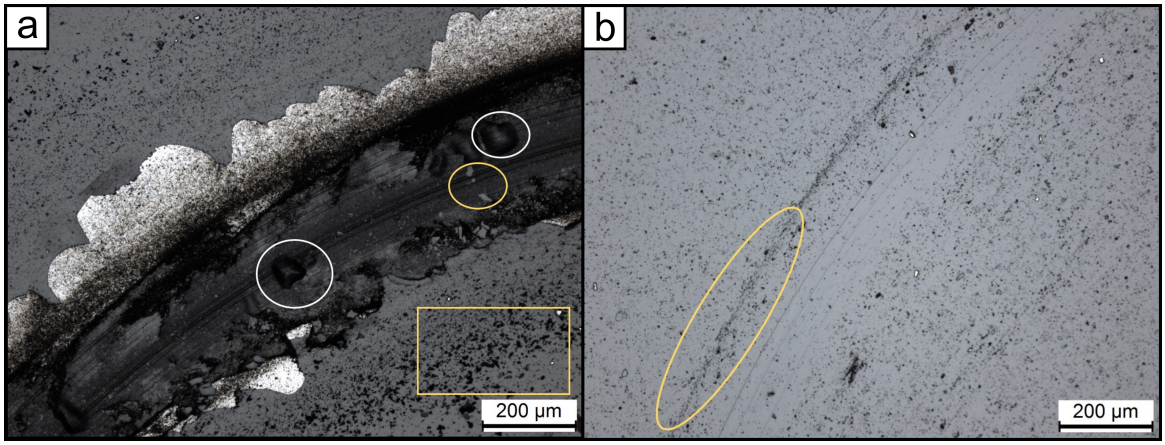


Abbildung 87: Vergrößerte Darstellung der Rotationsverschleißspuren der aC-Schichten (BIAS-Spannung −1200 V und −500 V; (a) und (b)) auf Konv-20MnCr5-Substraten. In den in (a) weiß markierten Bereichen hat sich die Schicht vom Substrat abgehoben. Mit gelb wurden lose Abriebpartikeln der aC-Schicht markiert, die in beiden Fällen aufgetreten sind.

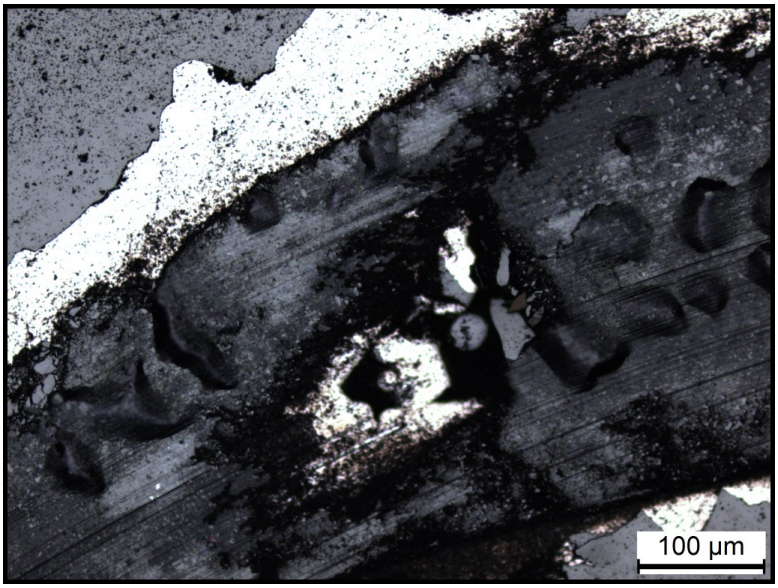


Abbildung 88: Ausschnitt der Rotationsverschleißspur auf der aC-Schicht (0 V BIAS-Spannung), die auf einem PBF-LB/M-20MnCr5 abgeschieden wurde. In Bereichen von Poren ist zu erkennen, dass um diese herum teilweise keine Schicht mehr vorhanden ist.

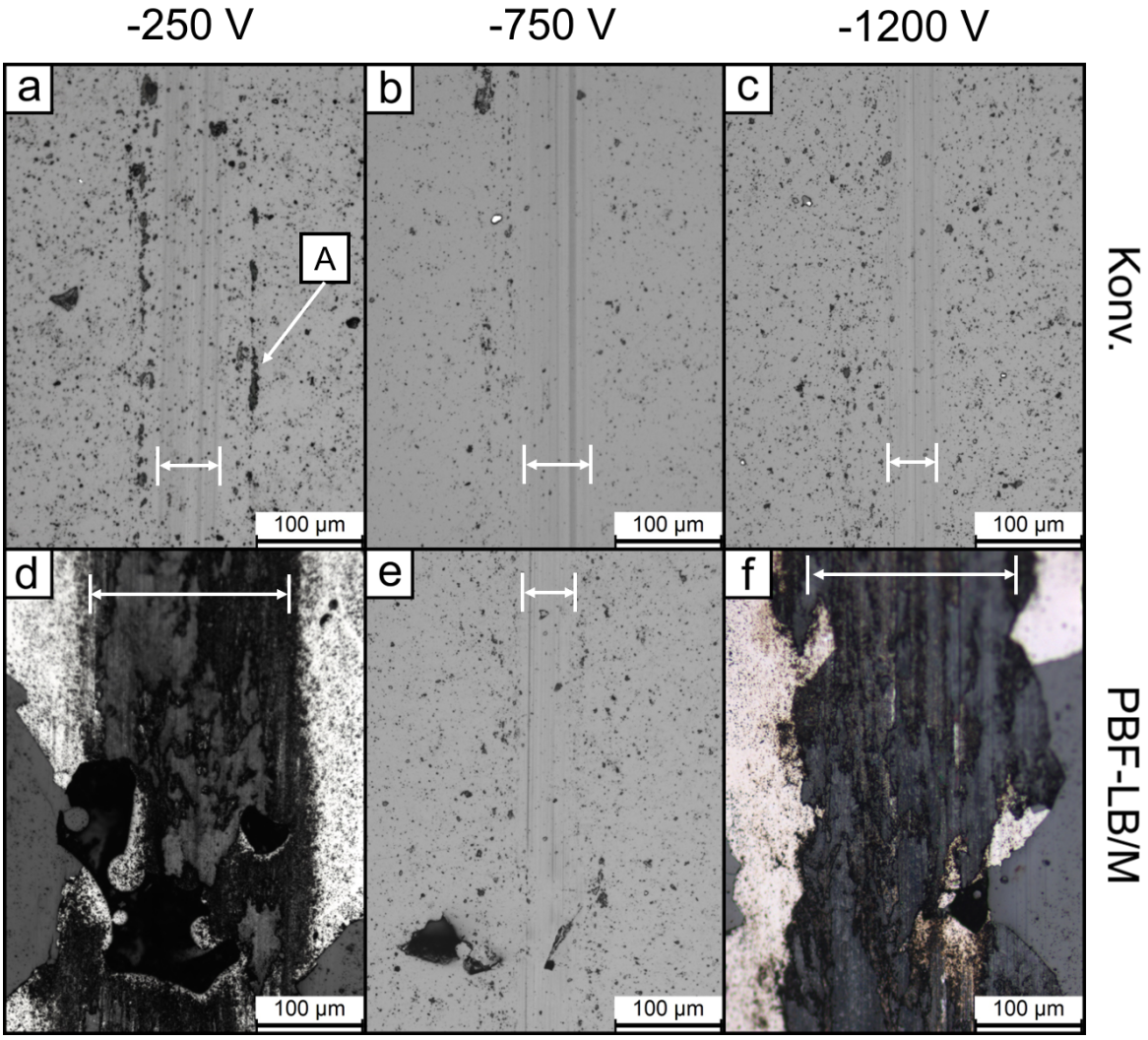


Abbildung 89: Aufnahmen der Linearverschleißspuren (UMT-3) auf den aC-Schichten mit Konv- (a-c) und PBF-LB/M-20MnCr5 (d-f) als Substrat. Die BIAS-Spannung der aC-Schichten variiert wie folgt: −250 V (a,d), −750 V (b,e), −1200 V (c,f). Neben den Verschleißspuren sind Abriebpartikeln (A) auf der Schicht zu erkennen. Optisch wurde die Breite der Verschleißspuren markiert, die in den Fällen, wo es zu massivem Schichtversagen gekommen ist, deutlich breiter ist.

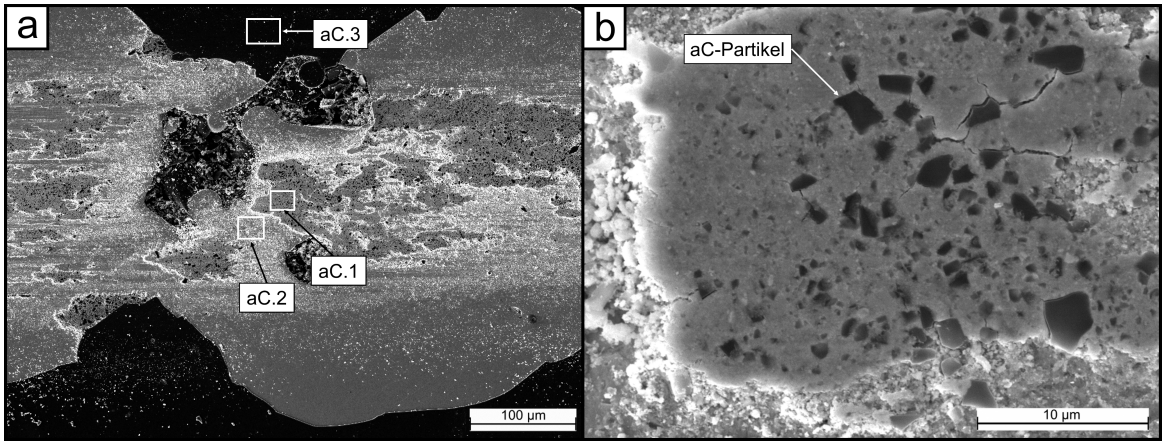


Abbildung 90: SE-Kontrast-Aufnahmen der Verschleißspur im Linearverschleißversuch (UMT-3) der aC-Schicht (−250 V BIAS-Spannung) auf PBF-LB/M-20MnCr5 (a). An den markierten Positionen wurden EDX-Messungen durchgeführt. Insbesondere in porennahen Bereichen (aC.1) ist es zu adhäsivem Verschleiß gekommen, wodurch sich eine wolframhaltige Oxidschicht gebildet hat, in der Abriebpartikeln der aC-Schicht eingebettet worden sind (b). An Position aC.2 konnte kein Wolfram nachgewiesen werden, jedoch ein erhöhter Oxidgehalt. An Position aC.3 liegt die reine aC-Schicht, die als Referenz gemessen wurde. Die markierten EDX-Spektren sind Tabelle 14 zu entnehmen.

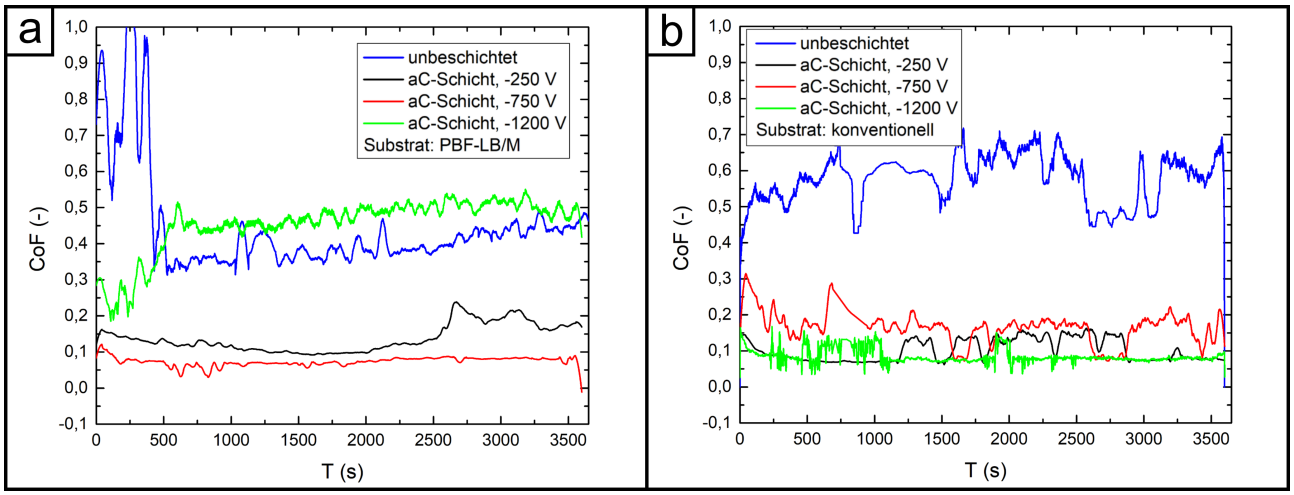


Abbildung 91: Der Verlauf des CoF-Wertes für die aC-Schichten auf PBF-LB/M- (a) bzw. Konv-20MnCr5 (b), der sich im Linearverschleißversuch bei $F_N = 0{,}5\,N$ eingestellt hat. Getestet wurden jeweils die aC-Schichten mit −250 V, −750 V und −1200 V BIAS-Spannung. Als Referenz wurde auch jeweils ein Versuch auf den unbeschichteten Substraten durchgeführt.

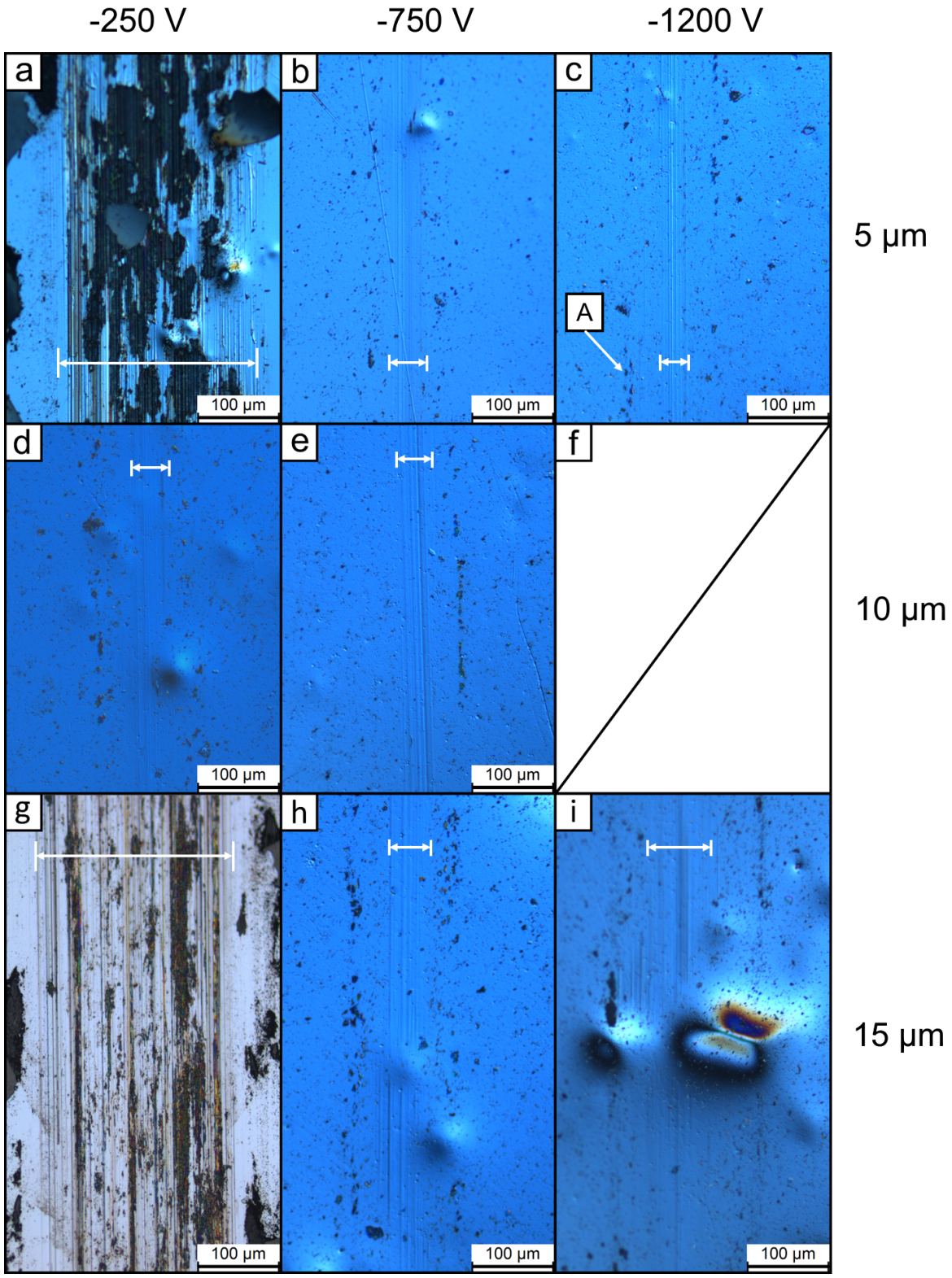


Abbildung 92: Aufnahmen der Linearverschleißspuren (UMT-3) auf −250 V BIAS (a,d,g), −750 V BIAS (b,e,h), −1200 V BIAS (c,i) jeweils auf 5 µm (a,b,c), 10 µm (d,e), 15 µm (g,h,i). Neben den Verschleißspuren sind Abriebpartikeln (A) auf der Schicht zu erkennen. Optisch wurde die Breite der Verschleißspuren markiert, die in den Fällen, wo es zu massivem Schichtversagen gekommen ist, deutlich breiter ist.

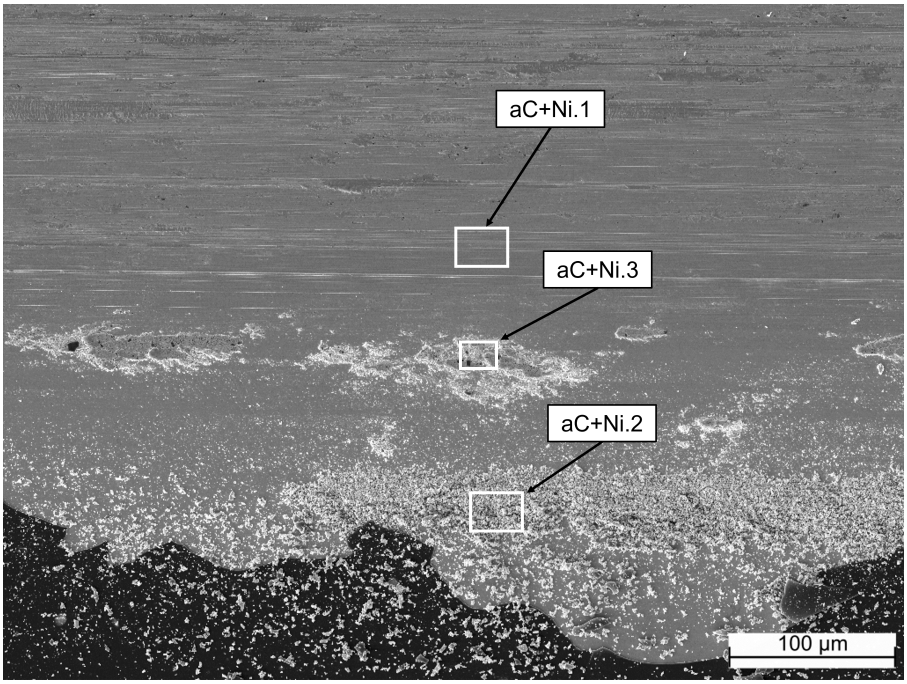


Abbildung 93: Aufnahme der Verschleißspur des PBF-LB/M-20MnCr5-Substrates mit 15 µm Glanz-Ni-Schicht und bei −250 V BIAS-Spannung abgeschiedene aC-Schicht. An den drei markierten Positionen wurden EDX-Messungen durchgeführt. In Bereich aC+Ni.1 sind sowohl Nickel als auch Chrom nachweisbar. In Bereich aC+Ni.2 und aC+Ni.3 zeigt sich, dass die adhäsiv gebildete Schicht und die Abriebpartikeln oxid- und wolframhaltig sind. Die Werte sind Tabelle 15 zu entnehmen.

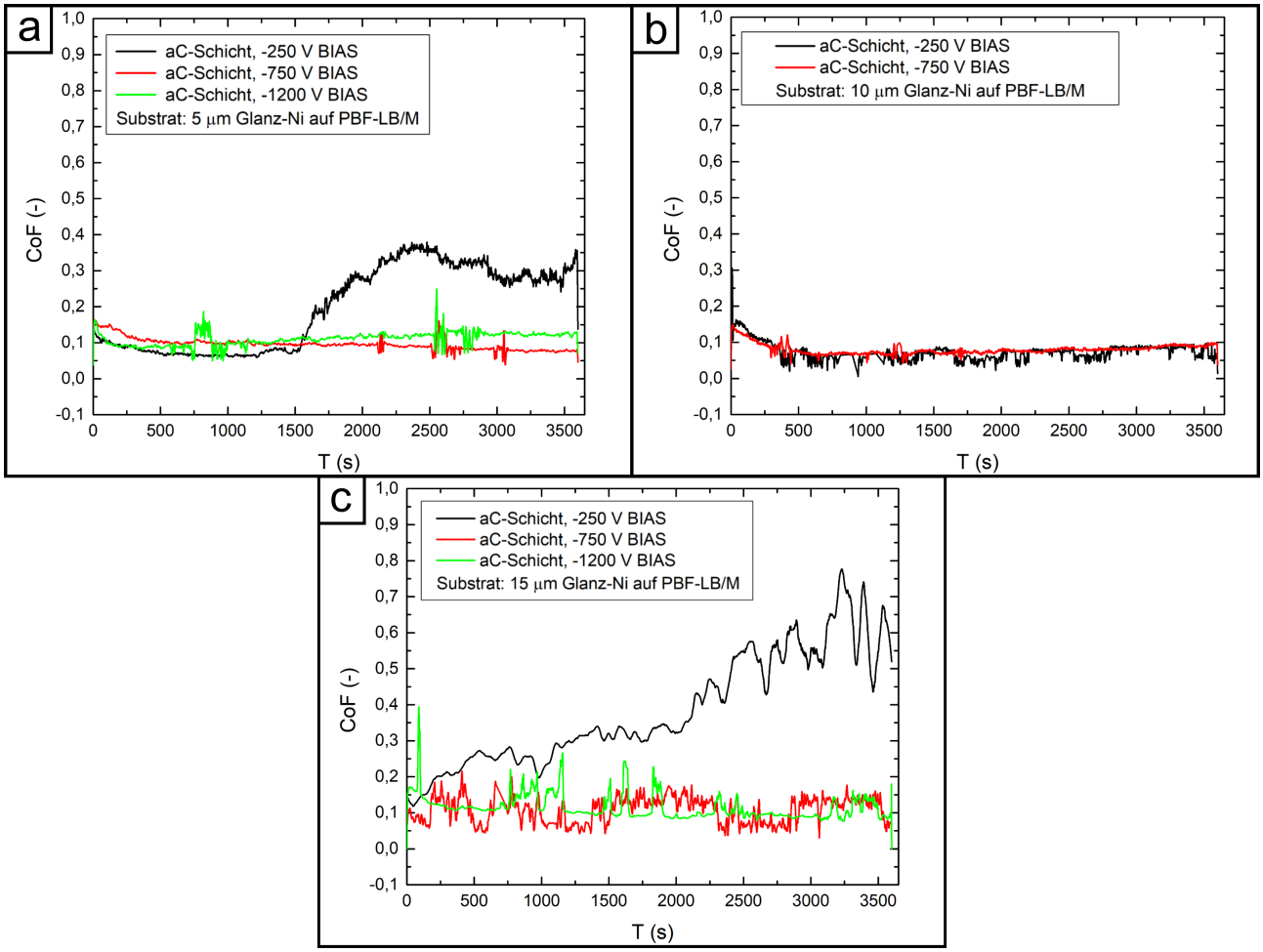


Abbildung 94: Der Verlauf des CoF-Wertes für die Schichtsysteme mit 5 µm (a), 10 µm (b), 15 µm (c) im Linearverschleißversuch bei $F_N = 0{,}5$ N, wobei jeweils der gesamte Verlauf für 3600 s aufgezeichnet wurde.

Tabellen

Tabelle 1: Mittels OES ermittelte Werkstoffzusammensetzung des Konv- und PBF-LB/M-20MnCr5 vor und nach der ND-Einsatzhärtung. Die ND-Einsatzgehärteten Materialien wurden in der Randschicht vermessen. Elementgehalte in Ma.-%.

	C	Mn	Si	Cr	P	S	Fe
Konv-20MnCr5 WG	$0,145 \pm 0,001$	1,264	0,205	0,482	0,017	0,036	Bal.
PBF-LB/M-20MnCr5 AF	$0,122 \pm 0,003$	1,082	0,443	0,550	0,012	0,008	Bal.
Konv-20MnCr5 ND	$0,538 \pm 0,01$	1,245	0,204	0,492	0,016	0,019	Bal.
PBF-LB/M-20MnCr5 ND	$0,550 \pm 0,005$	1,294	0,407	0,584	0,011	0,008	Bal.

Tabelle 2: Mechanische Kenndaten der WC-Kugeln für die durchgeführten tribologischen Prüfungen. Werte nach [194].

Durchmesser (mm)	Rundheit (mm)	R_a (µm)	Härte (HRA)	Biegefestigkeit (N/mm^2)	ν (-)
$5,10 \pm 0,001$	0,001	0,2	91,5	2100	0,21

Tabelle 3: Parametersätze für die tribologischen Prüfungen auf den Prüfständen TRM-1000 und UMT-3.

Gerät	Kontakt	Kugel-Durchmesser (mm) / Kontaktradius (mm)	Verschleißspurradius(mm) / -länge (mm)	Last (N)	Geschwindigkeit (mm/s) / rpm (1/min)	Strecke (mm) / Umdrehungen (-)
TRM-1000	Kugel-Scheibe	10	3,5	5	13,9	16650
	Scheibe-Scheibe	25	-	50	150	5000
UMT-3	Kugel-Scheibe	5	4	0,5	8	28800

Tabelle 4: Hinterlegte Materialwerte, die für die FEM-Modellierung verwendet wurden. Die E-Moduln für aC, Eisen und Nickel wurden experimentell mittels Nanoindentation bestimmt.

Material	Dichte (g/cm³)	E (GPa)	ν (-)
Nickel	8,91 [110]	181	0,3 [195]
aC	3,00	180	0,17
Eisen	7,87 [110]	133	0,3 [195]
WC [196]	15,1	650	0,21

Tabelle 5: Profilometrisch bestimmte Rauheitswerte R_a und R_z der 20MnCr5 und 1.4404 Substrate.

		PBF-LB/M-20MnCr5		PBF-LB/M-1.4404	
Fläche	Richtung	R_a (µm)	R_z(µm)	R_a (µm)	R_z (µm)
XY	X	$22,08 \pm 7,46$	$105,49 \pm 34,14$	-	-
	Y	$25,65 \pm 7,23$	$124,03 \pm 23,65$	-	-
YZ	Y	$16,84 \pm 1,46$	$67,50 \pm 7,36$	$3,54 \pm 0,67$	$19,10 \pm 3,98$
	Z	$18,64 \pm 0,49$	$84,60 \pm 1,62$	$4,28 \pm 0,47$	$22,28 \pm 2,66$

Tabelle 6: Profilometrisch bestimmte Rauheitswerte der Glanz-Ni-Schichten bis zu einer Schichtstärke von 14 µm auf PBF-LB/M-1.4404-Substrat (Standard- und Fast-Prozess).

Schichtst. (µm)	PBF-LB/M-1.4404-STD				PBF-LB/M-1.4404-Fast			
	R_a (µm)		R_z (µm)		R_a (µm)		R_z (µm)	
	XY-X	XY-Y	XY-X	XY-Y	XY-X	XY-Y	XY-X	XY-Y
0	$3,54 \pm 0,67$	$4,28 \pm 0,47$	$19,1 \pm 3,98$	$22,28 \pm 2,66$	$5,44 \pm 0,48$	$5,39 \pm 0,92$	$28,03 \pm 1,3$	$31,26 \pm 3,34$
5,7	$2,8 \pm 0,11$	$2,87 \pm 0,27$	$13,57 \pm 1,26$	$14,03 \pm 1,21$	$3,44 \pm 0,21$	$3,47 \pm 0,36$	$16,64 \pm 1,28$	$17,74 \pm 1,87$
9,7	$1,94 \pm 0,18$	$2,63 \pm 0,32$	$9,34 \pm 0,86$	$12,54 \pm 1,71$	$3,74 \pm 0,64$	$3,68 \pm 0,29$	$17,1 \pm 2,08$	$17,35 \pm 0,06$
14,0	$1,7 \pm 0,1$	$2,27 \pm 0,32$	$7,66 \pm 0,48$	$10,22 \pm 1,61$	$2,97 \pm 0,09$	$3,54 \pm 0,79$	$13,86 \pm 1,1$	$17,9 \pm 4,37$

Tabelle 7: Profilometrisch bestimmte Rauheitswerte der Glanz- und Matt-Ni-Schichten bis zu einer Schichtstärke von 377 µm bzw. 83 µm auf PBF-LB/M-20MnCr5-Substrat (Standard- und Fast-Prozess).

Matt-Ni auf PBF-LB/M-20MnCr5					Glanz-Ni auf PBF-LB/M-20MnCr5				
Schichtst. (µm)	R_a (µm)		R_z (µm)		Schichtst. (µm)	R_a (µm)		R_z (µm)	
	YZ-Z	YZ-Y	YZ-Z	YZ-Y		YZ-Z	YZ-Y	YZ-Z	YZ-Y
0	$18,64 \pm 0,49$	$17,15 \pm 0,98$	$84,60 \pm 1,62$	$84,2 \pm 5,7$	0	$18,64 \pm 0,49$	$17,15 \pm 0,98$	$84,60 \pm 1,62$	$84,20 \pm 5,70$
17,3	$21,34 \pm 4,46$	$17,87 \pm 2,09$	$101,28 \pm 15,89$	$92,34 \pm 11,07$	22,6	$15,52 \pm 1,11$	$16,4 \pm 3,34$	$72,05 \pm 6,47$	$77,14 \pm 11,47$
44,3	$18,63 \pm 3,21$	$17,53 \pm 0,51$	$89,58 \pm 11,41$	$85,65 \pm 9,41$	49,4	$12,77 \pm 0,81$	$10,26 \pm 1,49$	$60,18 \pm 6,36$	$48,78 \pm 7,29$
82,8	$17,41 \pm 2,02$	$15,19 \pm 0,47$	$85,41 \pm 7,85$	$73,78 \pm 4,57$	83,7	$4,39 \pm 0,89$	$5,84 \pm 1,45$	$16,70 \pm 3,58$	$23,23 \pm 4,23$
					376,7	$6,15 \pm 0,49$	$5,92 \pm 0,37$	$27,05 \pm 2,64$	$24,73 \pm 2,31$

Tabelle 8: Verschleißkennwerte für die Substrate sowie Glanz- und Matt-Ni-Schichten. Bestimmt wurden die Kennwerte aus Ritzspuren bei $F_N = 200\,\text{mN}$ und $s = 200\,\mu\text{m}$.

	A_V (µm²)	f_{ab} (-)	W_V (µm³)
PBF-LB/M-20MnCr5	$0{,}685 \pm 0{,}033$	$0{,}320 \pm 0{,}025$	$43{,}76 \pm 4{,}65$
Konv-20MnCr5	$0{,}6252 \pm 0{,}0280$	$0{,}320 \pm 0{,}036$	$40{,}20 \pm 4{,}74$
Ni-Matt	$1{,}204 \pm 0{,}052$	$0{,}15 \pm 0{,}07$	$35{,}60 \pm 19{,}33$
Ni-Glanz	$0{,}576 \pm 0{,}043$	$0{,}15 \pm 0{,}12$	$18{,}48 \pm 15{,}57$

Tabelle 9: Die Ni-Schichten (Glanz- und Matt-Ni) wurden mit insgesamt 7 Schichtstärken an unterschiedlichen Substraten mit mehreren Oberflächenzuständen abgeschieden. Die tatsächlich gemessenen Schichtstärken und die untersuchten Kombinationen sind dieser Tabelle zu entnehmen.

	1.4404				20MnCr5			
	Elektrolyt		Substratoberfläche		Elektrolyt		Oberfläche	
	Glanz-Ni (µm)	Matt-Ni (µm)	Poliert	AF	Glanz-Ni (µm)	Matt-Ni (µm)	poliert	AF
1	$5,67 \pm 0,11$	-	✓	✓	$5,67 \pm 0,11$	-	✓	-
2	$9,73 \pm 1,08$	-	✓	✓	$9,73 \pm 1,08$	-	✓	-
3	$14,03 \pm 1,56$	-	✓	✓	$14,03 \pm 1,56$	-	✓	-
4	-	-	-	-	$22,64 \pm 0,63$	$17,34 \pm 1,81$	✓	✓
5	-	-	-	-	$44,27 \pm 0,88$	$49,42 \pm 2,68$	✓	✓
6	-	-	-	-	$82,75 \pm 1,19$	$83,69 \pm 0,2$	✓	✓
7	-	-	-	-	$376,69 \pm 6,79$	-	-	✓

Tabelle 10: Ergebnisse der Nanoindentationen der Glanz- und Matt-Ni-Schichten. Die Messungen wurden sowohl an den weiter mit einer dünnen galvanischen Chromschicht überzogenen Oberflächen, als auch an Querschliffen bei denen ausschließlich die Ni-Schicht (Glanz- und Matt-Ni) vermessen wurde, durchgeführt.

	Kraft (mN)	E_r (GPa)	H (GPa)	η (-)	H/E_r	h_{max} (nm)
Glanz-Ni	4000	$177,71 \pm 3,65$	$7,31 \pm 0,06$	$14,89 \pm 0,49$	4,11	$286,07 \pm 1,43$
	8000	$177,69 \pm 2,46$	$6,91 \pm 0,10$	$13,50 \pm 0,40$	3,89	$460,13 \pm 3,43$
Matt-Ni	4000	$174,38 \pm 8,46$	$5,30 \pm 0,05$	$10,56 \pm 0,50$	3,05	$345,86 \pm 2,01$
	8000	$167,45 \pm 5,13$	$5,21 \pm 0,06$	$9,57 \pm 0,30$	3,12	$542,00 \pm 3,56$
Glanz-Ni+Cr	4000	$178,62 \pm 1,54$	$7,58 \pm 0,03$	$17,02 \pm 0,59$	4,25	$280,23 \pm 0,53$
	8000	$168,20 \pm 4,47$	$6,83 \pm 0,17$	$14,70 \pm 0,36$	4,06	$464,75 \pm 6,11$
Matt-Ni+Cr	4000	$176,75 \pm 3,24$	$7,10 \pm 0,16$	$15,19 \pm 0,16$	4,01	$291,78 \pm 4,83$
	8000	$178,16 \pm 0,48$	$6,05 \pm 0,14$	$13,05 \pm 0,11$	3,39	$496,20 \pm 6,34$

Tabelle 11: Ergebnisse der Nanoindentationen an aC-Schichten (BIAS-Spannungen von 0 µm bis −1200 µm). Alle Messungen wurden mit einer Maximallast von $F_N = 10\,000\,\mu N$ (s. Abschnitt 4.3.3) durchgeführt.

BIAS (V)	E_r (GPa)	H (GPa)	η (-)	H/E_r	h_{max} (nm)	R_a (nm)
0	$155,33 \pm 1,73$	$20,06 \pm 0,25$	$36,70 \pm 0,43$	12,91	$310,80 \pm 2,21$	$2,14 \pm 0,09$
-250	$103,17 \pm 0,64$	$19,22 \pm 0,29$	$42,61 \pm 0,30$	18,63	$346,49 \pm 2,81$	$1,55 \pm 013$
-500	$86,70 \pm 1,06$	$18,55 \pm 0,25$	$47,05 \pm 0,44$	21,39	$367,49 \pm 2,31$	$1,96 \pm 0,46$
-750	$105,68 \pm 2,40$	$17,75 \pm 0,29$	$40,69 \pm 0,39$	16,79	$354,62 \pm 3,54$	$1,40 \pm 0,08$
-1000	$87,02 \pm 0,42$	$17,90 \pm 0,17$	$45,30 \pm 0,15$	20,56	$371,62 \pm 1,39$	$2,10 \pm 0,25$
-1200	$112,23 \pm 1,37$	$19,11 \pm 0,22$	$41,65 \pm 0,42$	17,05	$340,26 \pm 2,77$	$1,70 \pm 0,45$

Tabelle 12: Ergebnisse der Nanoritzversuche an aC-Schichten (BIAS-Spannungen von 0 V bis −1200 V). Alle Messungen wurden mit einer Maximallast von $F_N = 10\,000\,\mu N$ (s. Abschnitt 4.3.3) durchgeführt.

BIAS (V)	Schichtstärke (µm)	$CoF_{100\,mN}$ (-)	$CoF_{200\,mN}$ (-)	$Ritzbreite_{100\,mN}$ (µm)	L_C (mN)
0	$1,29 \pm 0,03$	$0,053 \pm 0,016$	$0,076 \pm 0,018$	$2,22 \pm 0,11$	$266,53 \pm 5,71$
-250	$1,58 \pm 0,05$	$0,038 \pm 0,010$	$0,058 \pm 0,007$	$2,52 \pm 0,15$	$413,46 \pm 42,18$
-500	$1,45 \pm 0,02$	$0,038 \pm 0,010$	$0,065 \pm 0,008$	$1,96 \pm 0,12$	$401,69 \pm 12,54$
-750	$1,03 \pm 0,07$	$0,051 \pm 0,010$	$0,094 \pm 0,050$	$2,13 \pm 0,07$	$223,83 \pm 19,40$
-1000	$1,38 \pm 0,1$	$0,026 \pm 0,010$	$0,043 \pm 0,007$	$2,01 \pm 0,12$	$368,50 \pm 38,55$
-1200	$1,25 \pm 0,01$	$0,047 \pm 0,010$	$0,064 \pm 0,008$	$1,97 \pm 0,12$	$330,96 \pm 29,119$

Tabelle 13: EDX-Messungen der Tribospuren auf dem unbeschichtetem PBF-LB/M-20MnCr5-Substrat (P.1, P.2) und Konv-20MnCr5 (K.1). Die tribologischen Prüfungen fanden am UMT-3 Prüfstand (s. Abschnitt 4.1) statt. Die Positionen der Messstellen können in Abbildung 41 nachvollzogen werden. Elementgehalte in Ma.-%.

	W	O	Mn	Cr	Fe	Rest
P.1	6,47	9,71	1,02	0,51	56,47	nm
P.2	-	-	1,11	0,36	98,43	nm
K.1	5,80	8,85	0,96	0,93	58,07	nm

Tabelle 14: EDX-Messungen der Tribospuren an aC-Schichten auf PBF-LB/M-20MnCr-Substrat. Die tribologischen Prüfungen fanden am UMT-3 Prüfstand (s. Abschnitt 4.1) statt. Die Positionen der Messstellen können in Abbildung 90 nachvollzogen werden. Elementgehalte in Ma.-%.

	W	O	C	Fe	Rest
aC.1	52,5	6,3	29,3	11,9	nm
aC.2	19,2	3,3	8,8	68,7	nm
aC.3	0,1	0,9	75,1	23,9	nm

Tabelle 15: EDX-Messungen der Tribospuren an aC-Schichten auf PBF-LB/M-20MnCr-Substrat. Die tribologischen Prüfungen fanden am UMT-3 Prüfstand (s. Abschnitt 4.1) statt. Die Positionen der Messstellen können in Abbildung 93 nachvollzogen werden. Elementgehalte in Ma.-%.

	W	O	Cr	Ni	C	Fe	Rest
aC+Ni.1	1,9	1,4	15,5	77,4	3,6	0,3	nm
aC+Ni.2	45,8	7,1	7,9	14,5	24,23	0,5	nm
aC+Ni.3	50,8	10,1	8,0	13,9	16,7	0,5	nm

Tabelle 16: Kritische Last der aC-Schichten (BIAS-Spannungen von 0 V bis −1200 V) unter Variation der Glanz-Ni-Schichtstärke.

BIAS-Spannung	L_C (mN)		
	5 µm	10 µm	15 µm
0	$294,72 \pm 7,66$	$253,52 \pm 2,12$	$290,63 \pm 4,42$
-250	$303,06 \pm 18,87$	$289,34 \pm 11,10$	$247,91 \pm 33,89$
-500	$293,35 \pm 5,10$	$276,6 \pm 14,37$	$314,92 \pm 12,86$
-750	$329,92 \pm 10,00$	$350,29 \pm 28,64$	$360,70 \pm 30,6$
-1000	$276,52 \pm 4,14$	$278,68 \pm 9,90$	$323,24 \pm 4,45$
-1200	$346,68 \pm 14,75$	$346,01 \pm 6,13$	$365,31 \pm 20,14$

Tabelle 17: Auswertung des Ramanspektrums (erhoben mit $\lambda = 532\,\text{nm}$) für die aC-Schichten (BIAS-Spannungen von 0 V bis −1200 V). Für die Gaußanpassung wurden drei Peaks gewählt.

BIAS (V)	Pos.(G) (cm^{-1})	I(G) (-)	Pos.(D) (cm^{-1})	I(D) (-)	I(D)/I(G) (-)
0	1553,3	4106,5	1409,0	5113,75	1,25
-250	1557,3	3606,4	1414,2	4805,0	1,33
-500	1556,8	4134,0	1411,4	5151,8	1.25
-750	1553,75	4341,7	1396,8	4010,4	0,92
-1000	1559,15	3215,3	1418,5	4617,3	1,44
-1200	1557,4	3674,9	1413,0	4760,5	1,30

Tabelle 18: Auswertung des Ramanspektrums (erhoben mit $\lambda = 633\,\text{nm}$) für die aC-Schichten (BIAS-Spannungen von 0 V bis −1200 V). Für die Gaußanpassung wurden drei Peaks gewählt.

BIAS (V)	Pos.(G) (cm^{-1})	I(G) (-)	Pos.(D) (cm^{-1})	I(D) (-)	I(D)/I(G) (-)
0	1544,6	1938,9	1392,5	2765,9	1,42
-250	1545,9	1595,4	1394,5	2094,3	1,31
-500	1546,3	1739,8	1399,2	2260,7	1,30
-750	1544,4	1777,8	1388,0	2434,4	1,37
-1000	1546,5	1539,4	1394,0	2504,6	1,63
-1200	1545,0	1777,9	1385,5	2555,73	1,43

Literaturverzeichnis

[1] Frey, H. und Khan, H. R.: *Handbook of Thin-Film Technology*, Springer-Verlag GmbH, 2015

[2] Aisenberg, S. und Chabot, R.: „Ion–Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon“, in: *Journal of Applied Physics* 42 (7) (1971)

[3] Robertson, J.: „Properties of diamond-like carbon“, in: *Surface and Coatings Technology* (1992)

[4] Grill, A.: „Diamond-like carbon: state of the art“, in: *Diamond and Related Materials* (1999)

[5] Donnet, C. und Erdemir, A.: *Tribology of DLC Films - Fundamentals and Applications*, Springer Science, 2008

[6] DIN-Normenausschuss Werkstofftechnologie: *DIN EN ISO 52900: Additive Fertigung - Grundlagen - Terminologie*, 2018

[7] Herzog, D., Seyda, V., Wycisk, E. und Emmelmann, C.: „Additive manufacturing of metals“, in: *Acta Materialia* 117 (2016)

[8] Tofail, S. A., Koumoulos, E. P., Bandyopadhyay, A., Bose, S., O'Donoghue, L. und Charitidis, C.: „Additive manufacturing: Scientific and technological challenges, market uptake and opportunities“, in: *Materials Today* 21 (1) (2018)

[9] Townsend, A., Senin, N., Blunt, L., Leach, R. K. und Taylor, J. S.: „Surface texture metrology for metal additive manufacturing: A review“, in: *Precision Engineering* 46 (2016)

[10] Zhu, Y., Zou, J. und Yang, H.-Y.: „Wear performance of metal parts fabricated by selective laser melting: A literature review“, in: *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A* 19 (2) (2018)

[11] Kalin, M., Velkavrh, I., Vižintin, J. und Ožbolt, L.: „Review of boundary lubrication mechanisms of DLC coatings used in mechanical applications“, in: *Meccanica* 43 (6) (2008)

[12] Okpalugo, T. und Ogwu, A. A.: „DLC thin films for implantable medical devices“, in: *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications*, Elsevier, 2016

[13] Löber, L., Flache, C., Petters, R., Kühn, U. und Eckert, J.: „Comparison of different post processing technologies for SLM generated 316L steel parts“, in: *Rapid Prototyping Journal* 19 (3) (2013)

[14] DebRoy, T., Wei, H. L., Zuback, J. S., Mukherjee, T., Elmer, J. W., Milewski, J. O., Beese, A. M., Wilson-Heid, A., De, A. und Zhang, W.: „Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties“, in: *Progress in Materials Science* 92 (2018)

[15] Yu, H.-H., He, M. Y. und Hutchinson, J. W.: „Edge effects in thin film delamination“, in: *Acta Materialia* 49 (1) (2001)

[16] Sun, Y., Moroz, A. und Alrbaey, K.: „Sliding Wear Characteristics and Corrosion Behaviour of Selective Laser Melted 316L Stainless Steel“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance* 23 (2) (2014)

[17] Kang, N., Coddet, P., Liao, H., Baur, T. und Coddet, C.: „Wear behavior and microstructure of hypereutectic Al-Si alloys prepared by selective laser melting“, in: *Applied Surface Science* 378 (2016)

[18] Lyu, Y., Wang, J., Wan, Y. und Chen, Y.: „The Influence of Selective Laser Melting Process Parameters on the Property of TiAlN/TiN Multilayer Coating on the 316L Steel“, in: *Coatings* 9 (6) (2019)

[19] Lyu, Y., Chen, Y. und Wan, Y.: „A novel post-processing method for 316L steel specimen generated by SLM using TiN/TiAlN multilayer coating“, in: *Rapid Prototyping Journal* (2019)

[20] Walczak, M., Pasierbiewicz, K. und Szala, M.: „Adhesion and Mechanical Properties of TiAlN and AlTiN Magnetron Sputtered Coatings Deposited on the DMSL Titanium Alloy Substrate“, in: *Acta Physica Polonica A* 136 (2) (2019)

[21] Battiston, S., Fiorese, A., Biffi, C. A., Montagner, F., Zin, V., Gionda, A., Fiocchi, J. und Tuissi, A.: „AlTiN Coating of Ti6Al4V Alloy Additive Manufactured Parts“, in: *La Metallurgia Italiana* (2) (2020)

[22] Zhang, B., Zhu, L., Liao, H. und Coddet, C.: „Improvement of surface properties of SLM parts by atmospheric plasma spraying coating“, in: *Applied Surface Science* 263 (2012)

[23] Gordon, E., Shokrani, A., Flynn, J. M., Goguelin, S., Barclay, J. und Dhokia, V., Hrsg.: *A Surface Modification Decision Tree to Influence Design in Additive Manufacturing*, Bd. 52, Smart Innovation, Systems and Technologies, Cham: Springer International Publishing, 2016

[24] Akhouri, D., Banerjee, D. und Mishra, S. B.: „A review report on the plating process of fused deposition modelling (FDM) built parts“, in: *Materials Today: Proceedings* 26 (2020)

[25] Tamburrino, F., Barone, S., Paoli, A. und Razionale, A. V.: „Post-processing treatments to enhance additively manufactured polymeric parts: a review“, in: *Virtual and Physical Prototyping* 16 (2) (2021)

[26] Sugavaneswaran, M., Thomas, P. und Azad, A.: „Effect of electroplating on surface roughness and dimension of FDM parts at various build orientations“, in: *FME Transactions* 47 (4) (2019)

[27] Saleh, N., Hopkinson, N., Hague, R. und Wise, S.: „Effects of electroplating on the mechanical properties of stereolithography and laser sintered parts“, in: *Rapid Prototyping Journal* 10 (5) (2004)

[28] Khan, M. S., Mishra, S. B., Kumar, M. A. und Banerjee, D.: „Optimizing Surface Texture and Coating Thickness of Nickel Coated ABS-3D Parts“, in: *Materials Today: Proceedings* 5 (9) (2018)

[29] Tezel, T.: „Fatigue Life Improvement of 3D-Printed Aluminum by Electroplating with Nickel“, in: *JOM* (2021)

[30] Wang, X., Wang, Z., Shen, L., Xu, M., Wang, K. und TIan, Z.: „Properties of Jet electrodeposition Nickel Coating on TC4 Alloy Prepared by Selective Laser Melting“, in: *International Journal of Electrochemical Science* (2019)

[31] Cheng, H., Xu, B., Xie, D., Yang, Y., Shen, L., Qiu, M., Chen, Y., Lou, G., Zhao, J. und Tian, Z.: „Improvement of selective laser melting substrate surface performance via combined processing of jet electrochemical machining and jet electrodeposition“, in: *Surface and Coatings Technology* 412 (2021)

[32] Cheng, H., Xu, B., Zhao, J., Qiu, M., Lou, G., Wang, F., Chen, Y., Shen, L. und Yang, Y.: „High-performance nickel coating on SLM 316L stainless steel processed by jet electrochemical machining and jet electrodeposition“, in: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture* (2021)

[33] Emmelmann, C., Kranz, J., Herzog, D. und Wycisk, E.: „Laser Additive Manufacturing of Metals“, in: *Laser Technology in Biomimetics*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013

[34] Klocke, F.: *Gießen, Pulvermetallurgie, Additive Manufacturing*, 4. Auflage, Bd. Bd. 5, VDI-Buch, Düsseldorf: VDI-Verlag, 2015

[35] Milewski, J. O.: *Additive manufacturing of metals: From fundamental technology to rocket nozzles, medical implants, and custom jewelry / John O. Milewski*, Bd. volume 258, Springer series in materials science, 0933-033X, Cham, Switzerland: Springer, 2017

[36] F42 Committee: *Terminology for Additive Manufacturing Technologies*, West Conshohocken, Pennsylvania, 2012

[37] Gebhardt, A. und Hötter, J.-S.: *Additive manufacturing: 3D printing for prototyping and manufacturing*, Munich und Cincinnati: Hanser Publishers und Hanser Publications, 2016

[38] Thijs, L., Verhaeghe, F., Craeghs, T., van Humbeeck, J. und Kruth, J.-P.: „A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti–6Al–4V“, in: *Acta Materialia* 58 (9) (2010)

[39] Tan, X., Kok, Y., Tan, Y. J., Descoins, M., Mangelinck, D., Tor, S. B., Leong, K. F. und Chua, C. K.: „Graded microstructure and mechanical properties of additive manufactured Ti–6Al–4V via electron beam melting“, in: *Acta Materialia* 97 (2015)

[40] Kempen, K., Thijs, L., Vrancken B., van Humbeeck, J. und Kruth, J.-P.: „Lowering Thermal Gradients in Selective Laser Melting By Pre-Heating the Baseplate“, in: *Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings*, 2013

[41] Rahmati, S. und Vahabli, E.: „Evaluation of analytical modeling for improvement of surface roughness of FDM test part using measurement results“, in: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 79 (5-8) (2015)

[42] Qiu, C., Panwisawas, C., Ward, M., Basoalto, H. C., Brooks, J. W. und Attallah, M. M.: „On the role of melt flow into the surface structure and porosity development during selective laser melting“, in: *Acta Materialia* 96 (2015)

[43] Niu, H. und Chang, I.: „Instability of scan tracks of selective laser sintering of high speed steel powder“, in: *Scripta Materialia* 41 (11) (1999)

[44] Gu, D. und Shen, Y.: „Balling phenomena in direct laser sintering of stainless steel powder: Metallurgical mechanisms and control methods“, in: *Materials and Design* 30 (8) (2009)

[45] Kruth, J. P., Froyen, L., van Vaerenbergh, J., Mercelis, P., Rombouts, M. und Lauwers, B.: „Selective laser melting of iron-based powder“, in: *Journal of Materials Processing Technology* 149 (1-3) (2004)

[46] Yasa, E., Deckers, J. und Kruth, J.-P.: „The investigation of the influence of laser re–melting on density, surface quality and microstructure of selective laser melting parts“, in: *Rapid Prototyping Journal* 17 (5) (2011)

[47] Calignano, F., Manfredi, D., Ambrosio, E. P., Iuliano, L. und Fino, P.: „Influence of process parameters on surface roughness of aluminum parts produced by DMLS“, in: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 67 (9-12) (2013)

[48] Mumtaz, K. und Hopkinson, N.: „Top surface and side roughness of Inconel 625 parts processed using selective laser melting“, in: *Rapid Prototyping Journal* 15 (2) (2009)

[49] Spierings, A. B., Herres, N. und Levy, G.: „Influence of the particle size distribution on surface quality and mechanical properties in AM steel parts“, in: *Rapid Prototyping Journal* 17 (3) (2011)

[50] Scherillo, F.: „Chemical surface finishing of AlSi10Mg components made by additive manufacturing“, in: *Manufacturing Letters* 19 (2019)

[51] Tyagi, P., Goulet, T., Riso, C., Stephenson, R., Chuenprateep, N., Schlitzer, J., Benton, C. und Garcia-Moreno, F.: „Reducing the roughness of internal surface of an additive manufacturing produced 316L steel component by chempolishing and electropolishing“, in: *Additive Manufacturing* 25 (2019)

[52] Baicheng, Z., Xiaohua, L., Jiaming, B., Junfeng, G., Pan, W., Chen-nan, S., Muiling, N., Guojun, Q. und Jun, W.: „Study of selective laser melting (SLM) Inconel 718 part surface improvement by electrochemical polishing“, in: *Materials and Design* 116 (2017)

[53] Wycisk, E., Solbach, A., Siddique, S., Herzog, D., Walther, F. und Emmelmann, C.: „Effects of Defects in Laser Additive Manufactured Ti-6Al-4V on Fatigue Properties“, in: *Physics Procedia* 56 (2014)

[54] Spierings, A. B., Starr, T. L. und Wegener, K.: „Fatigue performance of additive manufactured metallic parts“, in: *Rapid Prototyping Journal* 19 (2) (2013)

[55] Marimuthu, S., Triantaphyllou, A., Antar, M., Wimpenny, D., Morton, H. und Beard, M.: „Laser polishing of selective laser melted components“, in: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 95 (2015)

[56] Yung, K. C., Wang, W. J., Xiao, T. Y., Choy, H. S., Mo, X. Y., Zhang, S. S. und Cai, Z. X.: „Laser polishing of additive manufactured CoCr components for controlling their wettability characteristics“, in: *Surface and Coatings Technology* 351 (2018)

[57] Farayibi, P. K., Abioye, T. E., Murray, J. W., Kinnell, P. K. und Clare, A. T.: „Surface improvement of laser clad Ti–6Al–4V using plain waterjet and pulsed electron beam irradiation“, in: *Journal of Materials Processing Technology* 218 (2015)

[58] Tillmann, W., Schaak, C., Nellesen, J., Schaper, M., Aydinöz, M. E. und Hoyer, K.-P.: „Hot isostatic pressing of IN718 components manufactured by selective laser melting“, in: *Additive Manufacturing* 13 (2017)

[59] Günther, J., Krewerth, D., Lippmann, T., Leuders, S., Tröster, T., Weidner, A., Biermann, H. und Niendorf, T.: „Fatigue life of additively manufactured Ti–6Al–4V in the very high cycle fatigue regime“, in: *International Journal of Fatigue* 94 (2017)

[60] Liu, J., Suslov, S., Ren, Z., Dong, Y. und Ye, C.: „Microstructure evolution in Ti64 subjected to laser-assisted ultrasonic nanocrystal surface modification“, in: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 136 (2019)

[61] King, W. E., Barth, H. D., Castillo, V. M., Gallegos, G. F., Gibbs, J. W., Hahn, D. E., Kamath, C. und Rubenchik, A. M.: „Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing“, in: *Journal of Materials Processing Technology* 214 (12) (2014)

[62] Rai, R., Elmer, J. W., Palmer, T. A. und DebRoy, T.: „Heat transfer and fluid flow during keyhole mode laser welding of tantalum, Ti–6Al–4V, 304L stainless steel and vanadium“, in: *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (18) (2007)

[63] Elmer, J. W., Vaja, J., Pong, R., Gooch, T. H. und Barth H. D.: „The Effect of Ar and N2 Shielding Gas on Laser Weld Porosity in Steel, Stainless Steels, and Nickel“, in: *The Welding Journal* (2014)

[64] Elmer, J. W., Vaja, J. und Carleton, H. D.: „The Effect of Reduced Pressure on Laser Keyhole Weld Porosity and Weld Geometry in Commercially Pure Titanium and Nickel“, in: *The Welding Journal* (2016)

[65] Mukherjee, T., Zuback, J. S., De, A. und DebRoy, T.: „Printability of alloys for additive manufacturing“, in: *Scientific reports* 6 (2016)

[66] Arun, K., Aravindh, K., Raja, K., Jeeva, P. A. und Karthikeyan, S.: „Metallization of PLA plastics prepared by FDM-RP process and evaluation of corrosion and hardness characteristics“, in: *Materials Today: Proceedings* 5 (5) (2018)

[67] Gesellschaft für Tribologie: „Arbeitsblatt 7: Tribologie“, in: (2002)

[68] BMFT: *Damit Rost und Verschleiss nicht Milliarden fressen*, 2. Aufl., Fortschritt durch Forschung, Bonn, 1984

[69] BMBF: *Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft: Artikel 31294*, Bonn, 2018

[70] Tyagi, A., Walia, R. S., Murtaza, Q., Pandey, S. M., Tyagi, P. K. und Bajaj, B.: „A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications“, in: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 78 (2019)

[71] Mehran, Q. M., Fazal, M. A., Bushroa, A. R. und Rubaiee, S.: „A Critical Review on Physical Vapor Deposition Coatings Applied on Different Engine Components“, in: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 43 (2) (2018)

[72] Krella, A.: „Resistance of PVD Coatings to Erosive and Wear Processes: A Review“, in: *Coatings* 10 (10) (2020)

[73] Awang, M., Khalili, A. A. und Pedapati, S. R.: „A Review: Thin Protective Coating for Wear Protection in High-Temperature Application“, in: *Metals* 10 (1) (2020)

[74] Gu, Y., Xia, K., Wu, D., Mou, J. und Zheng, S.: „Technical Characteristics and Wear-Resistant Mechanism of Nano Coatings: A Review“, in: *Coatings* 10 (3) (2020)

[75] Czichos, H. und Habig, K.-H.: *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik / Horst Czichos, Karl-Heinz Habig, Herausgeber*, 4., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiesbaden Germany: Springer Vieweg, 2015

[76] Wuttke, W.: *Tribophysik: Reibung u. Verschleiß von Metallen*, 1. Aufl., Leipzig: Fachbuchverlag, 1986

[77] Czichos, B.: „Festkörperreibung – Teilgebiet der Tribologie“, in: *Umschau* (98) (1971)

[78] zum Gahr, K. H.: „Furchungsverschleiß duktiler Metalle“, in: *International Journal of Materials Research* 73 (5) (1982)

[79] zum Gahr, K. H., Hrsg.: *Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen: Vortragstexte eines Symposiums der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde, 1989*, Oberursel: DGM-Informationsges. Verl., 1990

[80] Weissbach, W.: *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*, 15., Viewegs Fachbücher der Technik, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2004

[81] Berns, H. und Theisen, W.: *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*, 4., bearb. Aufl., Berlin und Heidelberg: Springer, 2008

[82] Edenhofer, B., Gräfen, W. und Müller-Ziller, J.: „Plasma-carburising — a surface heat treatment process for the new century“, in: *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001)

[83] Gütegemeinschaft Galvanotechnik e.V.: *Gütersicherung in der Galvanotechnik*, 1987

[84] Kanani, N.: *Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie*, 2., überarb. und erw. Aufl., München und Wien: Hanser, 2009

[85] Schlesinger, M. und Paunovic, M., Hrsg.: *Modern electroplating*, 5th ed., The Electrochemical Society series, Hoboken, N.J: Wiley, 2010

[86] Nickel Institute: *Nickel Plating Handbook*, hrsg. von Nickel Institute, 2014

[87] Kanani, N.: *Chemische Vernicklung: Nickel-Phosphor-Schichten; Herstellung - Eigenschaften - Anwendungen*, 1. Aufl., Bd. 39, Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, Bad Saulgau: Leuze, 2007

[88] Nahle, A., Kerr, C. Barker, B.D. und Wals, F. C.: „A Rapid Electrochemical Test for Porosity in Electroless Nickel Coatings on Carbon Steel Substrates“, in: *Transactions of the IMF* (76) (1998)

[89] Brenner, A. und Riddell, G. E.: „Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction“, in: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* (37) (1946)

[90] Mallory, G. O. und Hajdu, J. B.: *Electroless Plating - Fundamentals and Applications*, American Society of Civil Engineers, 1990

[91] DIN-Normenausschuss Materialprüfung: *DIN EN ISO 4527: Metallische Überzüge - Autokatalytisch (außenstromlos) abgeschiedene Nickel-Phosphor-Legierungs-Überzüge*, 2003

[92] Keong, K., Sha, W. und Malinov, S.: „Hardness evolution of electroless nickel–phosphorus deposits with thermal processing“, in: *Surface and Coatings Technology* 168 (2-3) (2003)

[93] Delaunois, F.: *Electroless Nickel Plating: Fundamentals to Applications*, CRC Press, 2020

[94] Staia, M. H., Puchi-Cabrera, E. S., Santana, Y. Y., La Barbera-Sosa, J. G., Iost, A., Chicot, D., Delgado, Y. P. und Baets, P. de: „Increase of the load carrying capacity of aluminum 2024-T3 by means of a NiP-CrC-DLC coating“, in: *International Journal Sustainable Construction & Design* 4 (2) (2014)

[95] Lanzoni, E., Martini, C., Poli, G. und Prandstraller, D.: „Tribological Behaviour Of ACD Ni-P/PVD Nitride/DLC Multilayered Coatings“, in: *Tribotest* (12) (2006)

[96] Dresler, N., Inberg, A., Ashkenazi, D., Shacham-Diamand, Y. und Stern, A.: „Silver Electroless Finishing of Selective Laser Melting 3D-Printed AlSi10Mg Artifacts“, in: *Metallography, Microstructure, and Analysis* 8 (5) (2019)

[97] Inberg, A., Ashkenazi, D., Kimmel, G., Shacham-Diamand, Y. und Stern, A.: „Gold plating of AlSi10Mg parts produced by a laser powder-bed fusion additive manufacturing technique“, in: *Progress in Additive Manufacturing* 5 (4) (2020)

[98] Inberg, A., Ashkenazi, D., Kimmel, G., Shacham-Diamand, Y. und Stern, A.: „Gold–Silver Electroless Plating on Laser Powder-Bed Fusion Additively Printed AlSi10Mg Parts“, in: *Metals* 10 (5) (2020)

[99] Mäkinen, M., Jauhiainen, E., Matilainen, V.-P., Riihimäki, J., Ritvanen, J., Piili, H. und Salminen, A.: „Preliminary Comparison of Properties between Ni-electroplated Stainless Steel Parts Fabricated with Laser Additive Manufacturing and Conventional Machining“, in: *Physics Procedia* 78 (2015)

[100] Watts, O. P.: „Rapid Nickel Plating“, in: *Trans. Am. Electrochem. Soc* (1916)

[101] Watson, S. A. und Edwards, J.: „An Investigation of the Mechanism of Levelling in Electrodeposition“, in: *Transactions of the IMF* 34 (1) (1956)

[102] Kannan, S. und Senthilkumaran D.: „Assessment of mechanical properties of Ni-coated ABS plastics using FDM process“, in: *International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering* (14) (2014)

[103] Kannan, S. und Senthilkumaran D.: „Investigating the influence of electroplating layer thickness on the tensile strength for fused deposition processed abs thermoplastics“, in: *International Journal of Engineering and Technology* (6) (2014)

[104] Balamurugan, L., Sathishkumar, N., Arunkumar, N. und Aravind G.: „Investigation of mechanical behaviour and surface roughness properties on electroplated FDM ABS parts“, in: *International Journal of Engineering Research in Mechanical and Civil Engineering* (2) (2017)

[105] Dowson, D.: „Thin Films in Tribology“, in: *Thin Films in Tribology, Proceedings of the 19th Leeds-Lyon Symposium on Tribology held at the Institute of Tribology, University of Leeds*, Bd. 25, Tribology Series, Elsevier, 1993

[106] Schmellenmeier, H.: „Die Beeinflussung von festen Oberflächen durch eine ionisierte Gasatmosphäre“, in: *Exp. Tech. Phys 1* (1953)

[107] Schmellenmeier, H.: „Kohlenstoffschichten mit Diamantstruktur“, in: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (1) (1956)

[108] Aisenberg, S. und Chabot, R. W.: „Physics of Ion Plating and Ion Beam Deposition“, in: *Journal of Vacuum Science and Technology* 10 (1) (1973)

[109] Bewilogua, K. und Hofmann, D.: „History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications“, in: *Surface and Coatings Technology* 242 (2014)

[110] Ignatowitz, E., Hrsg.: *Das Periodensystem der Elemente*, Bd. 004, Technisches Informationsblatt, Haan-Gruiten: Verl. Europa-Lehrmittel, 2010

[111] Mortimer, C. E., Müller, U. und Beck, J.: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie : 410 Abbildungen, 545 Formelbilder*, 12., korrigierte und aktualisierte Auflage, Stuttgart und New York: Georg Thieme Verlag, 2015

[112] Pierson, H. O.: *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: Properties, processing, and applications*, Materials science and process technology series. Electronic materials and process technology, Park Ridge, N.J: Noyes Publications, 1993

[113] VDI-Gesellschaft Produktion und Logistik: *VDI 2840: Kohlenstoffschichten - Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften*, 2012

[114] Ferrari, A. C. und Robertson, J.: „Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond“, in: *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 362 (1824) (2004)

[115] Haefer, R. A.: *Oberflachen- und Duennschicht-Technologie Teil 1 - Beschichtung von Oberflächen*, Springer Berlin Heidelberg, 1987

[116] Mattox, D. M.: *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, 2. ed., Amsterdam und Oxford: Elsevier und William Andrew, 2010

[117] Wahl, G., Davies, P. B., Bunshah, R. F., Joyce, B. A., Bain, C. D., Wegner, G., Remmers, M., Walsh, F. C., Hieber, K., Sundgren, J.-E., Bachmann, P. K., Miyazawa, S., Thelen, A., Strathmann, H. und Edler, K. J.: „Thin Films“, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000

[118] Günther, M., Bialuch, I., Peter, S., Bewilogua, K. und Richter, F.: „High rate deposition of hard a-C:H films using microwave excited plasma enhanced CVD“, in: *Surface and Coatings Technology* 205 (2011)

[119] Sahoo, S., Pradhan, S. S., Bhavanasi, V. und Pradhan, S. K.: „Structural and mechanical characterization of diamond like carbon films grown by microwave plasma CVD“, in: *Surface and Coatings Technology* 204 (16-17) (2010)

[120] Kelly, P. und Arnell, R.: „Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications“, in: *Vacuum* 56 (3) (2000)

[121] Boxman, R. L., Hrsg.: *Handbook of vacuum arc science and technology: Fundamentals and applications*, Materials science and process technology series, Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1995

[122] Ehrich, H., Hasse, B., Mausbach, M. und Müller, K. G.: „The anodic vacuum arc and its application to coating“, in: *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 8 (3) (1990)

[123] Robertson, J.: „Diamond-like amorphous carbon“, in: *Materials Science and Engineering* (2002)

[124] Moseler M., Gumbsch P., Casiraghi, C., Ferrari, A. C. und Robertson, J.: „The Ultrasmoothness of Diamond-like Carbon Surfaces“, in: *SCIENCE* (2005)

[125] Gangopadhyay, A. K., Willermet, P. A., Vassell, W. C. und Tamor, M. A.: „Amorphous hydrogenated carbon films for tribological applications II. Films deposited on aluminium alloys and steel“, in: *Tribology International* 30 (1) (1997)

[126] Hainsworth, S. V. und Uhure, N. J.: „Diamond like carbon coatings for tribology: Production techniques, characterisation methods and applications“, in: *International Materials Reviews* 52 (3) (2013)

[127] Thorwarth, K., Thorwarth, G., Figi, R., Weisse, B., Stiefel, M. und Hauert, R.: „On interlayer stability and high-cycle simulator performance of diamond-like carbon layers for articulating joint replacements“, in: *International journal of molecular sciences* 15 (6) (2014)

[128] Ugolini, D., Eitle, J. und Oelhafen, P.: „Influence of process gas and deposition energy on the atomic and electronic structure of diamond-like (a-C:H) films“, in: *Vacuum* 41 (4-6) (1990)

[129] Kobs, K., Dimigen, H., Denissen, C. J. M., Gerritsen, E., Politiek, J., van Ijzendoorn, L. J., Oechsner, R., Kluge, A. und Ryssel, H.: „Friction reduction and zero wear for 52100 bearing steel by high–dose implantation of carbon“, in: *Applied Physics Letters* 57 (16) (1990)

[130] Sheeja, D., Tay, B. K., Lau, S. P., Shi, X. und Ding, X.: „Structural and tribological characterization of multilayer ta-C films prepared by filtered cathodic vacuum arc with substrate pulse biasing“, in: *Surface and Coatings Technology* 132 (2000)

[131] Drees, D., Celis, J. P., Dekempeneer, E. und Meneve, J.: „The electrochemical and wear behaviour of amorphous diamond-like carbon coatings and multilayered coatings in aqueous environments“, in: *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996)

[132] Mohs, F.: *Grund-Riss der Mineralogie: Theil 1: Terminologie, Systematik, Nomenklatur, Charakteristik*, 1822

[133] Broitman, E.: „Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview“, in: *Tribology Letters* 65 (1) (2017)

[134] Agilent Technologies: *Indentation Rules of Thumb*, hrsg. von Agilent Technologies, 2010

[135] Fischer-Cripps, A. C.: *Nanoindentation, 3rd Edition (Mechanical Engineering Series)*, 3. Aufl., Springer New York Dordrecht Heidelberg London, 2011

[136] Oliver, W. C. und Pharr, G. M.: „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments“, in: *Journal of Materials Research* 7 (6) (1992)

[137] DIN Normenausschuss Werkstofftechnologie: *DIN EN ISO 20502: Hochleistungskeramik - Bestimmung der Haftung von keramischen Schichten mit dem Ritztest*, November 2016

[138] GKN Additive Materials: *Low Alloy Steels*, URL: https://www.gknpm.com/globalassets/downloads/additive-manufacturing/datasheets-am-materials/datasheets—iron-alloys/low-alloy-steels.pdf/ (geprüft 13.01.2023)

[139] DIN Normenausschuss Werkstofftechnologie: *DIN EN ISO 3928: Sintermetallwerkstoffe, ausgenommen Hartmetalle - Probekörper für die Ermüdungsprüfung*, 2017-03

[140] Henning, T.: *Redox-Nickel - stromloser Nickelelektrolyt: Sicherheitsdatenblatt*, 2021 - URL: https://drgalva.com/mediafiles/Sonstiges/DE-Redox-Nickel.pdf (geprüft 10.03.2023)

[141] Erdmann, I.: „Beeinflussung der tribologischen und morphologischen Eigenschaften von lichtbogenerzeugten amorphen Kohlenstoffschichten durch Variation der Biasspannung, ihrer Pulsweite und Frequenz“, Dissertation, Wuppertal: Bergische Universität Wuppertal, 2020

[142] Deutsche Edelstahlwerke GmbH, Hrsg.: *Cr-Mn-legierter Einsatzstahl: 1.7147/1.7149 20MnCr5/20MnCrS5*, 2011

[143] Japanese Industrial Standards: *JIS B 0601-2001: Geometric Product Specifications (GPS) - Surface Texture - Profile Method*, 2001

[144] DIN-Normenausschuss Materialprüfung: *DIN EN ISO 6507: Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers*

[145] Young, A. T.: „Rayleigh scattering“, in: *Applied optics* 20 (4) (1981)

[146] Banwell, C. N. und McCash, E. M.: *Molekülspektroskopie: Ein Grundkurs*, München und Wien: Oldenbourg, 1999

[147] Brandmüller, J.: *Einführung in die Ramanspektroskopie*, Bd. 70, Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Heidelberg: Steinkopff, 1962

[148] Ferrari, A. C. und Robertson, J.: „Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon“, in: *Physical Review B* 61 (20) (2000)

[149] Ferrari, A. C. und Robertson, J.: „Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon“, in: *Physical Review B* 64 (7) (2001)

[150] Ren, Y., Wang, H.-K. und Deuerler, F.: „Multi-Peak Fitting Analysis of Visible Raman Spectra on DLC Coatings Deposited by Vacuum Arc“, in: *DEStech Transactions on Materials Science and Engineering* (2017)

[151] Linnemann, A., Kühl, S., Lenz, S. und Thaler, M., Hrsg.: *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie*, Bd. 4864, UTB Biologie Medizin Molekularbiologie Ernährungs-/Lebensmittelwissenschaften, Stuttgart: UTB, 2018

[152] Bauch, J. und Rosenkranz, R.: *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*, Berlin und Heidelberg: Springer Vieweg, 2017

[153] Skoog, D. A. und Leary, J. J.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer-Lehrbuch, Berlin und Heidelberg: Springer, 1996

[154] Bragg, W. L. und Bragg, W. H.: „The reflection of X-rays by crystals“, in: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 88 (605) (1913)

[155] Akchurin, A.: *Hertzian Stress Calculator – Elliptical and Point Contacts*, 2022

[156] Gong, H., Nadimpalli, V. K., Rafi, K., Starr, T. und Stucker, B.: „Micro-CT Evaluation of Defects in Ti-6Al-4V Parts Fabricated by Metal Additive Manufacturing“, in: *Technologies* 7 (2) (2019)

[157] Schmitt, M., Bösele, M., Schlick, G. und Reinhart, G.: „Influence of Support Structures on the Microstructure and Mechanical Properties of Case Hardening Steel in Laser Powder Bed Fusion“, in: *SSRN Electronic Journal* (2020)

[158] Schmitt, M., Kamps, T., Siglmüller, F., Winkler, J., Schlick, G., Seidel, C., Tobie, T., Stahl, K. und Reinhart, G.: „Laser-based powder bed fusion of 16MnCr5 and resulting material properties“, in: *Additive Manufacturing* 35 (2020)

[159] Schmitt, M., Kempter, B., Inayathulla, S., Gottwalt, A., Horn, M., Binder, M., Winkler, J., Schlick, G., Tobie, T., Stahl, K. und Reinhart, G.: „Influence of Baseplate Heating and Shielding Gas on Distortion, Mechanical and Case hardening Properties of 16MnCr5 fabricated by Laser Powder Bed Fusion“, in: *Procedia CIRP* 93 (2020)

[160] Schmitt, M., Kempter, B., Schlick, G. und Reinhart, G.: „Parameter identification approach for support structures in laser powder bed fusion and analysis of influencing factors“, in: *Procedia CIRP* 94 (2020)

[161] Kamps, T.: „Leichtbau von Stirnzahnrädern aus Einsatzstahl mittels Laserstrahlschmelzen“, Dissertation, Technische Universität München, 2018

[162] Song, B., Zhao, X., Li, S., Han, C., Wei, Q., Wen, S., Liu, J. und Shi, Y.: „Differences in microstructure and properties between selective laser melting and traditional manufacturing for fabrication of metal parts: A review“, in: *Frontiers in Mechanical Engineering* 10 (2) (2015)

[163] Haghdadi, N., Laleh, M., Moyle, M. und Primig, S.: „Additive manufacturing of steels: a review of achievements and challenges“, in: *Journal of Materials Science* 56 (1) (2021)

[164] Yang, M. und Sisson, R. D.: „Carburizing Heat Treatment of Selective-Laser-Melted 20MnCr5 Steel“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance* 29 (6) (2020)

[165] Wawoczny D., S. M.: „Statistische Festigkeit eines additiv gefertigten 20MnCr5 nach dem Einsatzhärten“, in: *Prozesswaerme* (2020)

[166] Karabelchtchikova, O., Brown, C. A. und Sisson, R. D.: „Effect of surface roughness on kinetics of mass transfer during gas carburising“, in: *International Heat Treatment and Surface Engineering* 1 (4) (2007)

[167] Lorusso, M.: „Tribological and Wear Behavior of Metal Alloys Produced by Laser Powder Bed Fusion (LPBF)“, in: *Friction, Lubrication and Wear [Working Title]*, IntechOpen, 2019

[168] Ohana, T., Suzuki, M., Nakamura, T., Tanaka, A. und Koga, Y.: „Tribological properties of DLC films deposited on steel substrate with various surface roughness“, in: *Diamond and Related Materials* 13 (11-12) (2004)

[169] Kubart, T., Mala, Z., Novak, R. und Novakova, D.: „Effect of coated edge geometry on internal stress distribution in multilayered coatings“, in: *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001)

[170] Bentzon, M. D., Mogensen, K., Hansen, J. B., Barholm-Hansen, C., Tr holt, C., Holliday, P. und Eskildsen, S. S.: „Metallic interlayers between steel and diamond-like carbon“, in: *Surface and Coatings Technology* 68-69 (1994)

[171] Ashkenazi, D., Inberg, A., Shacham-Diamand, Y. und Stern, A.: „Gold, Silver, and Electrum Electroless Plating on Additively Manufactured Laser Powder-Bed Fusion AlSi10Mg Parts: A Review“, in: *Coatings* 11 (4) (2021)

[172] Mohanty, U. S., Tripathy, B. C., Singh, P., Keshavarz, A. und Iglauer, S.: „Roles of organic and inorganic additives on the surface quality, morphology, and polarization behavior during nickel electrodeposition from various baths: a review“, in: *Journal of Applied Electrochemistry* 49 (9) (2019)

[173] Jiang, J. und Arnell, R. D.: „The effect of substrate surface roughness on the wear of DLC coatings“, in: *Wear* (2000)

[174] Kessler, O., Hoffmann, F. und Mayr, P.: „The Role of CVD Parameters in Producing the "Eggshell" Effect During the Coating of Steel“, in: *Chemical Vapor Deposition* 6 (5) (2000)

[175] Lim, J. H., Park, E. C., Joo, J. und Jung, S.-B.: „Effect of Additives on Microstructure and Mechanical Properties of Nickel Plate/Mask Fabricated by Electroforming Process“, in: *Journal of The Electrochemical Society* 156 (3) (2009)

[176] Nayana, K. O. und Venkatesha, T. V.: „Effect of ethyl vanillin on ZnNi alloy electrodeposition and its properties“, in: *Bulletin of Materials Science* 37 (5) (2014)

[177] Pharr, G. M., Herbert, E. G. und Gao, Y.: „The Indentation Size Effect: A Critical Examination of Experimental Observations and Mechanistic Interpretations“, in: *Annual Review of Materials Research* 40 (1) (2010)

[178] Beake, B. D.: „The influence of the H/E ratio on wear resistance of coating systems – Insights from small-scale testing“, in: *Surface and Coatings Technology* 442 (2022)

[179] Salamania, J., Johnson, L., Schramm, I. C., Calamba, K. M., Boyd, R., Bakhit, B., Rogström, L. und Odén, M.: „Influence of pulsed-substrate bias duty cycle on the microstructure and defects of cathodic arc-deposited Ti1-xAlxN coatings“, in: *Surface and Coatings Technology* 419 (2021)

[180] Bilek, M., Tarrant, R. N., McKenzie, D. R., Lim, S. und McCulloch, D. G.: „Control of stress and microstructure in cathodic arc deposited films“, in: *IEEE Transactions on Plasma Science* 31 (5) (2003)

[181] Wazumi, K., Koga, Y. und Tanaka, A.: „Tribological properties of a-C:H films on Si substrate prepared by plasma CVD in pulse-biased process“, in: *Diamond and Related Materials* 12 (3-7) (2003)

[182] Ohana, T., Nakamura, T., Suzuki, M., Tanaka, A. und Koga, Y.: „Tribological properties and characterization of DLC films deposited by pulsed bias CVD“, in: *Diamond and Related Materials* 13 (4-8) (2004)

[183] Filipov, O.: „Correlation of particle fluxes and film properties deposited by vacuum arc“, Dissertation, Universität Duisburg Essen, 2013

[184] Ren, Y., Erdmann, I., Khlopyanova, V., Deuerler, F. und Buck, V.: „Comparison of the wear particle size distribution of different a-C coatings deposited by vacuum arc“, in: *Diamond and Related Materials* 44 (2014)

[185] Ren, Y.: „Diamond-like carbon coatings deposited by vacuum arc in artificial hip joints“, Dissertation, Wuppertal: Bergische Universität Wuppertal, 2013

[186] Hearne, K. R. und Nixon S.A.: „Electrode temperatures of carbon and graphite arcs“, in: *Journal of Physics D: Applied Physics* (2) (1969)

[187] Svahn, F., Kassman-Rudolphi, Å. und Wallén, E.: „The influence of surface roughness on friction and wear of machine element coatings“, in: *Wear* 254 (11) (2003)

[188] Salvadori, M. C., Martins, D. R. und Cattani, M.: „DLC coating roughness as a function of film thickness“, in: *Surface and Coatings Technology* 200 (16-17) (2006)

[189] Irmer, G. und Dorner-Reisel, A.: „Micro-Raman Studies on DLC coatings“, in: *Advanced Engineering Materials* 7 (8) (2005)

[190] Farayibi, P. K., Hankel, J., van gen Hassend, F., Blüm, M., Weber, S. und Röttger, A.: „Tribological characteristics of sintered martensitic stainless steels by nano-scratch and nanoindentation tests“, in: *Wear* 512-513 (2023)

[191] Ager, J. W., Anders, S., Anders, A. und Brown, I. G.: „Effect of intrinsic growth stress on the Raman spectra of vacuum–arc–deposited amorphous carbon films“, in: *Applied Physics Letters* 66 (25) (1995)

[192] Anders, A.: „Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review“, in: *Surface and Coatings Technology* 93 (2-3) (1997)

[193] Schwarz, A., Ebner, M., Lohner, T., Stahl, K., Bobzin, K., Brögelmann, T., Kalscheuer, C. und Thiex, M.: „DLC-coated spur gears – part I: friction reduction“, in: *Industrial Lubrication and Tribology* 73 (3) (2021)

[194] Carbidur Hartmetall AG: *Hartmetall Präzisions Kugeln - Kennwerte*, URL: https://www.carbidur.de/hartmetall-kugeln/ (geprüft 11.01.2023)

[195] Grote, K.-H. und Feldhusen, J., Hrsg.: *Taschenbuch für den Maschinenbau*, 24., aktualisierte und erweiterte Auflage, Berlin und Heidelberg: Springer Vieweg, 2014

[196] Kolaska, H.: *Pulvermetallurgie der Hartmetalle*, Fachverband Pulvermetallurgie, 1992

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist aus Datenschutzgründen nur in der gedruckten Version enthalten.