

## Reihe 1

Konstruktions-  
technik/  
Maschinen-  
elemente

Nr. 440

Dipl.-Ing. (FH) Bernd Vierendeel,  
Haßfurt

## Verschleiß- und feuchteresistente MoS<sub>2</sub>- Festschmierstoffschichten für den Gleit- und Wälzkontakt

Lehrstuhl für

**Konstruktionstechnik**

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Prof. Dr.-Ing. Sandro Wartzack





# **Verschleiß- und feuchteresistente MoS<sub>2</sub>-Festschmierstoffschichten für den Gleit- und Wälzkontakt**

**Herstellung, Charakterisierung, technische Anwendung**

Der Technischen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität  
Erlangen-Nürnberg  
zur  
Erlangung des Doktorgrades Dr.-Ing.

vorgelegt von  
Bernd Vierendeusel  
aus Haßfurt

Als Dissertation genehmigt  
von der Technischen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 06. März 2017

Vorsitzender des Promotionsorgans: Prof. Dr.-Ing. Reinhard Lerch

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Sandro Wartzack  
Prof. Dr. rer. nat. Mathias Göken

# Fortschritt-Berichte VDI

## Reihe 1

Konstruktionstechnik/  
Maschinenelemente

Dipl.-Ing. (FH) Bernd Vierneusel,  
Haßfurt

## Nr. 440

Verschleiß- und  
feuchteresistente MoS<sub>2</sub>-  
Festschmierstoffschichten  
für den Gleit- und Wälz-  
kontakt

Lehrstuhl für

**Konstruktionstechnik**

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Prof. Dr.-Ing. Sandro Wartzack



Vierneusel, Bernd

## **Verschleiß- und feuchteresistente MoS<sub>2</sub>-Festschmierstoffschichten für den Gleit- und Wälzkontakt**

Fortschr.-Ber. VDI Reihe 1 Nr. 440. Düsseldorf: VDI Verlag 2017.

220 Seiten, 90 Bilder, 21 Tabellen.

ISBN 978-3-18-344001-6, ISSN 0178-949X,

€ 76,00/VDI-Mitgliederpreis € 68,40.

**Für die Dokumentation:** Dünnschichttechnologie – Festschmierstoff – Verschleißfestigkeit – Umgebungsbedingungen – Gleit-/Wälzlager

Die vorliegende Arbeit wendet sich an Ingenieure und Wissenschaftler, die sich mit der Entwicklung trockenlaufender Tribosysteme unter extremen und wechselnden Umgebungsbedingungen befassen. Angetrieben durch das Ziel ein leistungsstarkes, vakuumfähiges und zugleich feuchteresistentes Dünnschichtsystem bereitzustellen, befasst sich die Arbeit mit der inneren Beschaffenheit von Molybdändisulfid-(MoS<sub>2</sub>) Schichten, welche als Bindeglied zwischen dem Herstellungsprozess und den gewünschten Schichteigenschaften systematisch untersucht und weiterentwickelt wurde. Eine ausführliche Werkstoffcharakterisierung verschiedener Schichtmodifikationen sowie deren tribologische Validierung in der realen Anwendung von Axial-Rillenkugellagern dienen dazu, Aufbau und Verhalten von MoS<sub>2</sub>-Schichtsystemen besser nachvollziehen und beurteilen zu können. Darüber hinaus können die experimentell gewonnenen Erkenntnisse in Verbindung mit der erarbeiteten Simulation des Zerstäubungs- und Transportprozesses von Beschichtungsteilchen als Grundlage zur zielgerichteten Herstellung verschleißfester MoS<sub>2</sub>-Schichten dienen.

### **Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet unter <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

### **Bibliographic information published by the Deutsche Bibliothek**

(German National Library)

The Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliographie (German National Bibliography); detailed bibliographic data is available via Internet at <http://dnb.ddb.de>.

D 29

© VDI Verlag GmbH · Düsseldorf 2017

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Fotokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, im Internet und das der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 0178-949X

ISBN 978-3-18-344001-6

## Danksagung

Die Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent am Lehrstuhl für Konstruktionstechnik (KTmfk) der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU). Die wesentliche Grundlage dazu lieferte das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderte Projekt „Optimierung des tribologischen Verhaltens von Molybdändisulfid-PVD-Schichten im Hinblick auf wechselnde Umgebungsbedingungen“. Dieses wurde gemeinsam mit der Abteilung Materialschutz und Oberflächentechnik der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) sowie dem Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Für das erfolgreiche Abschließen meiner Promotion haben viele Personen beigetragen, denen ich hiermit herzlich danken möchte.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Sandro Wartzack für die Möglichkeit, diese Arbeit unter seiner Leitung durchführen zu können. Ich bedanke mich besonders für das entgegengebrachte Vertrauen, die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, viele wertvolle Anregungen und stete Hilfsbereitschaft.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Mathias Göken, Inhaber des Lehrstuhls für allgemeine Werkstoffeigenschaften, bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferates. Die Unterstützung seines Lehrstuhls hat wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Mein herzlicher Dank gilt an dieser Stelle Frau Lisa Benker und Herrn Dr. Benoît Merle für die zeitintensiven Eigenspannungsanalysen und die wertvollen fachlichen Diskussionen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Peter Felfer für seinen Einsatz als fachfremder Prüfer sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald Meerkamm für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und die ermutigenden persönlichen Gespräche.

Herrn Dr. Stephan Tremmel, Leiter der Abteilung Maschinenelemente des KTmfk, danke ich für die hervorragende fachliche Betreuung meiner Forschungsarbeit, seine ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft und die inhaltliche Prüfung des Manuskripts.

Für die ausgezeichnete Zusammenarbeit im gemeinsamen Forschungsprojekt danke ich Mitarbeitern der BAM, insbesondere Herrn Dr. Thomas Gradt und Herrn Dr. Thomas Schneider. Herrn Dr.-Ing. Werner Österle und Frau Dr. Ilona Dörfel danke ich für die dort ausgeführten mikroskopischen Untersuchungen sowie Herrn Matthias Heidrich und Herrn Olaf Berndes für die Durchführung der tribologischen Prüfungen im Vakuum.

Herrn Prof. Dr. Rainer Hock vom Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik der FAU danke ich für die röntgenographischen Analysen und die wichtigen fachlichen Anregungen.

Danken möchte ich zudem allen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen, die mich in meiner Zeit am KTmfk begleitet haben und für eine hervorragende Arbeitsatmosphäre sorgten. Allen Studentinnen und Studenten, die als Hilfskraft oder im Rahmen einer Abschlussarbeit zur Arbeit beitrugen, möchte ich ebenfalls herzlich danken.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt meiner Frau Simone, die mir bei der Entstehung der Arbeit viel Rückhalt gab, motivierte und unterstützte.

Zu guter Letzt danke ich meiner Cousine Stefanie Beck für das ausführliche Lektorat des Manuskripts.

*Rügheim, 2017*

*Bernd Vierneusel*



# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung .....</b>	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>V</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>IX</b>
<b>Chemische Elementsymbole und Summenformeln .....</b>	<b>X</b>
<b>Einheiten und Einheitenpräfixe.....</b>	<b>XI</b>
<b>Formelzeichen .....</b>	<b>XI</b>
<b>Kurzfassung.....</b>	<b>XV</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>XVII</b>
<b>1     <b>Einleitung .....</b></b>	<b>1</b>
1.1    Motivation .....	1
1.2    Defizite in der aktuellen Forschung, abgeleiteter Handlungsbedarf und Lösungsweg.....	3
1.3    Vorüberlegungen zur methodischen Schichtentwicklung.....	6
<b>2     <b>Grundlagen der Tribologie .....</b></b>	<b>9</b>
2.1    Das tribologische System .....	10
2.2    Tribologische Mess- und Prüftechnik .....	11
2.3    Kontaktkinematik und -beanspruchung.....	12
2.4    Reibung.....	14
2.5    Verschleiß .....	16
2.6    Zusammenhang von Reibung und Verschleiß.....	17
<b>3     <b>Feststoffgeschmierte Wälzlagerungen .....</b></b>	<b>19</b>
3.1    Gebrauchsdauerberechnung .....	19
3.2    Beanspruchung und Kinematik im Axial-Rillenkugellager .....	20
<b>4     <b>Dünne tribologische Schichten .....</b></b>	<b>23</b>
4.1    Schichtstruktur.....	24
4.2    Verschleiß dünner Schichten.....	25
4.2.1   Verschleißbildung durch Ausbreitung von Mikrorissen.....	25
4.2.2   Beanspruchung eines Schicht-Substrat-Systems.....	27
4.2.3   Beanspruchbarkeit eines Schicht-Substrat-Systems .....	30

<b>5</b>	<b>PVD-Technik.....</b>	<b>32</b>
5.1	Kathodenzerstäuben (Sputtern).....	32
5.2	Lichtbogenverdampfen .....	35
5.3	Schichtbildung und -struktur.....	35
5.3.1	Keimbildung und -wachstum.....	36
5.3.2	Koaleszenz von Inseln .....	37
5.3.3	Kontinuierliches Schichtwachstum .....	37
5.3.4	Ausbildung kristallographischer Vorzugsorientierungen .....	41
5.3.5	Entstehung von Eigenspannungen.....	43
<b>6</b>	<b>Molybdändisulfid und dessen Eignung als Festschmierstoff .....</b>	<b>47</b>
6.1	Kristallstruktur .....	47
6.2	Extrinsische Einflüsse auf das tribologische Verhalten dünner MoS <sub>2</sub> -Schichten.....	48
6.3	Intrinsische Einflüsse auf das tribologische Verhalten dünner MoS <sub>2</sub> -Schichten.....	51
6.3.1	Schichtstruktur und kristallographische Orientierung .....	51
6.3.2	Stöchiometrie.....	54
6.3.3	Fremdelemente .....	55
6.3.4	Eigenspannungen.....	57
6.4	Tribologisches Verhalten im Gleitkontakt.....	58
6.5	Tribologisches Verhalten im Wälzkontakt .....	61
<b>7</b>	<b>Analyse des Sputter- und Transportprozesses mittels Monte-Carlo-Simulation .....</b>	<b>64</b>
7.1	Überblick und Zielsetzung der Untersuchungen.....	64
7.2	Simulationsverfahren und -modell.....	65
7.3	Der Einfluss der Kathodenspannung auf die Energieverteilung gesputterter Partikel .....	69
7.4	Der Einfluss des Prozessdrucks auf den Impuls des Teilchenstroms .....	70
7.5	Der Einfluss der Kathodenspannung auf den Impuls des Teilchenstroms .....	72
7.6	Der Einfluss des Target-Substrat-Abstands auf die Winkelverteilung gesputterter Partikel .....	73
7.7	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen für die experimentellen Arbeiten.....	75
<b>8</b>	<b>Substratvorbereitung, Schichtherstellung und -charakterisierung .....</b>	<b>77</b>
8.1	Substratwerkstoffe .....	77
8.2	Schichtherstellung.....	79
8.3	Schichtdickenmessung.....	80
8.4	Topographische Untersuchungen.....	81
8.5	Strukturelle Charakterisierung.....	81
8.5.1	Röntgenographische Untersuchungen (XRD).....	81

8.5.2	Elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM, TEM).....	83
8.6	Mechanische Charakterisierung .....	84
8.6.1	Instrumentierte Eindringprüfung.....	84
8.6.2	Eigenspannungsmessung.....	86
8.6.3	Haftungsuntersuchungen.....	88
8.7	Tribologische Untersuchungen.....	88
8.7.1	Modellversuche unter Gleitbewegung .....	88
8.7.2	Bauteilversuche unter Wälzbedingungen.....	91
<b>9</b>	<b>Entwicklung nicht-dotierter Molybdädisulfid-Schichtvarianten .....</b>	<b>94</b>
9.1	Überblick und Zielsetzung der Untersuchungen .....	94
9.2	Versuchsplanung und Auswertung.....	95
9.2.1	Versuchsplanung.....	95
9.2.2	Überblick eingesetzter statistischer Methoden zur Datenauswertung .....	97
9.3	Tribologisches Verhalten.....	101
9.4	Mechanische Eigenschaften .....	108
9.4.1	Überblick.....	108
9.4.2	Einfluss mechanischer Eigenschaften auf das tribologische Verhalten .....	111
9.5	Strukturell-chemische Merkmale .....	112
9.5.1	Überblick.....	112
9.5.2	Einfluss der Schichtmerkmale auf die mechanischen Eigenschaften ....	120
9.5.3	Einfluss der Merkmale auf das tribologische Verhalten.....	124
9.6	Herstellungsbedingungen .....	128
9.7	Erweiterte Untersuchung des Einflusses von Eigenspannungen auf die Leistungsfähigkeit nicht-dotierter MoS <sub>2</sub> -Schichten .....	133
9.8	Zusammenfassung .....	140
<b>10</b>	<b>Entwicklung dotierter Molybdädisulfid-Schichtvarianten .....</b>	<b>144</b>
10.1	Überblick und Zielsetzung der Untersuchungen .....	144
10.2	Versuchsumfang und Auswertung .....	144
10.3	Tribologisches Verhalten.....	145
10.4	Mechanische Eigenschaften und Einflüsse auf das tribologische Verhalten ....	148
10.5	Strukturell-chemische Merkmale und Einflüsse auf mechanische Eigenschaften und das tribologische Verhalten .....	149
10.6	Zusammenfassung .....	152
<b>11</b>	<b>Studie zur Wälzbeständigkeit der entwickelten Beschichtungen .....</b>	<b>154</b>
11.1	Überblick und Zielsetzung der Untersuchungen .....	154
11.2	Versuchsumfang und Auswertung .....	154
11.3	Tribologisches Verhalten.....	155

11.4	Mechanische Eigenschaften und Einflüsse auf das tribologische Verhalten.....	160
11.5	Strukturell-chemische Merkmale und Einflüsse auf mechanische Eigenschaften und das tribologische Verhalten.....	161
11.6	Zusammenfassung.....	162
<b>12</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>163</b>
<b>13</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>167</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>179</b>

## Abkürzungsverzeichnis

a-C	Amorpher Kohlenstoff
AFM	Atomic force microscope
ASTM	American Society for Testing and Materials
a. u.	Arbitrary unit (willkürliche/unskalierte Einheit)
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BP	Bipolar gepulst
C1	Lichtbogenkathode C1
C3	Lichtbogenkathode C2
C4	Sputterkathode
CCD	Central composite design
CPM	Characteristics-properties modelling
CVD	Chemical vapor deposition
DIC	Digital image correlation
DIN	Deutsches Institut für Normung
DLC	Diamond-like carbon
E1...E3	Eigenschaft 1 bis 3
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
EN	Europäische Norm
FEM	Finite Elemente Methode
FIB	Focused ion beam
H1... H4	Herstellungseinfluss 1 bis 4
HR-TEM	High resolution-TEM
K	Käfig
LB	Laufbahn
LSM	Laser scanning microscope
M	Modus
Me	Metallisches Element
M1...M3	Merkmal 1 bis 3
n. v.	Nicht vorhanden
N/A	Nicht angegeben
NASA	National aeronautics and space administration
PACVD	Plasma-assisted chemical vapor deposition
PE	Polyethylen
PI	Polyimid
PSPP	Processing, structure, properties and performance
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	Physical vapor deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop
rF	Relative Feuchte
RKL	Rillenkugellager
RT	Raumtemperatur

SAED	Selected area electron diffraction
SRIM	Stopping and range of ions in matter
ta-C	Tetraedrisch-amorpher Kohlenstoff
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TS	Technische Spezifikation
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
V1...V4	Verhalten 1 bis 4
WK	Wälzkörper
XFEM	Extended finite element method
XRD	X-ray diffraction

## Chemische Elementsymbole und Summenformeln

2H-MoS <sub>2</sub>	Hexagonales Molybdädisulfid
3R-MoS <sub>2</sub>	Rhomboedrisches Molybdädisulfid
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
Ar	Argon
BN	Bornitrid
C	Kohlenstoff
Cr	Chrom
Fe <sub>2</sub> W <sub>3</sub> C	Eisen-Wolfram-Carbid
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Molybdän(III)-oxid
MoO <sub>2</sub>	Molybdändioxid
MoO <sub>3</sub>	Molybdäntrioxid
MoS <sub>2</sub>	Molybdädisulfid
Ni	Nickel
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
P	Phosphor
S	Schwefel
Si	Silicium
SiC	Siliziumkarbid
SO	Schwefelmonoxid
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
Ti	Titan
TiB <sub>2</sub>	Titandiborid
TiN	Titannitrid
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
TiS <sub>2</sub>	Titandisulfid

V	Vanadium
W	Wolfram
WC	Wolframkarbid
WS <sub>2</sub>	Wolframdisulfid

## Einheiten und Einheitenpräfixe

°	Grad
°C	Grad Celsius
A	Ampere
Å	Angström ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ )
eV	Elektronenvolt ( $1 \text{ eV} \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ )
g	Gramm
Hz	Hertz
J	Joule
K	Kelvin
m	Meter
N	Newton
Pa	Pascal
s	Sekunde
u	Atomare Masseneinheit ( $1 \text{ u} \approx 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ )
V	Volt
W	Watt
G	Giga ( $10^9$ )
M	Mega ( $10^6$ )
k	Kilo ( $10^3$ )
d	Dezi ( $10^{-1}$ )
c	Centi ( $10^{-2}$ )
m	Milli ( $10^{-3}$ )
μ	Mikro ( $10^{-6}$ )
n	Nano ( $10^{-9}$ )
p	Piko ( $10^{-12}$ )

## Formelzeichen

<i>a</i>	Risslänge
<i>A</i>	Fläche
<i>b</i>	Halbmesser der Kontaktfläche
<i>d</i>	Durchmesser
<i>d</i> <sub>außen</sub>	Außendurchmesser
<i>d</i> <sub>c</sub>	Kritische Ritzspurbreite
<i>d</i> <sub>innen</sub>	Innendurchmesser

$E$	Elastizitätsmodul
$E$	Teilchenenergie
$e$	Volumendehnung (Summe der Dehnungen in alle drei Raumrichtungen)
$E_{\text{Ar}}$	Argon-Ionenenergie
$E_{\text{IT}}$	Eindringmodul
$E_{\text{Mo}}$	Energie von Molybdänteilchen
$E_{\text{S}}$	Elastizitätsmodul der Schicht
$E_{\text{S}}$	Energie von Schwefelteilchen
$E_{\text{Su}}$	Elastizitätsmodul des Substrats
$F, F^*$	Kraft
$F_{\text{a}}$	Axialkraft
$F_{\text{N}}$	Normalkraft
$F_{\text{R}}$	Reibungskraft
$F_{\text{Z}}$	Zentripetalkraft
$g$	Faktor zur Berücksichtigung der Körper- und Rissgeometrie
$G$	Energiefreisetzungsrate
$G_{\text{c}}$	Kritische Energiefreisetzungsrate
$GD$	Gebrauchsdauer
$G_{\text{I}}$	Energiefreisetzungsrate für den Rissöffnungsmodus I
$H$	Härte
$H_0$	Kritische Härte für das Einsetzen der Versetzungsbewegung (Werkstoffkonstante)
$H_{\text{IT}}$	Eindringhärte
$K$	Spannungsintensitätsfaktor
$K$	Proportionalitätsfaktor zwischen Volumendehnung $e$ und dem Verhältnis aus der Teilchendichte verzerrter Atome $n$ und der (Gesamt-) Teilchendichte $N$
$k$	Verschleißkoeffizient
$k$	Variable zur Zusammenfassung mehrerer Konstanten (Abschnitt 5.3.5)
$k$	Erweiterungsfaktor
$K_{\text{c}}$	Bruchzähigkeit (kritischer Spannungsintensitätsfaktor)
$K_{\text{H}}$	Korngrenzenwiderstand (Werkstoffkonstante)
$K_{\text{I}}$	Spannungsintensitätsfaktor für den Rissöffnungsmodus I
$K_{\text{V}}$	Reibenergie-Verschleiß-Faktor
$L_{\text{c}}$	Kritische Last
$M_{\text{K}}$	Kreiselmoment
$M_{\text{S}}$	Bohrmoment
$M_{\text{S}}$	Molare Masse der Schichtatome
$n$	Teilchendichte der von der Verzerrung betroffenen Atome (Atome im Ungleichgewichtszustand)
$n$	Stichprobenumfang
$n$	Überrollungen
$N$	Teilchenzahl
$N$	Teilchendichte (Atomanzahl pro Volumeneinheit)
$N_{\text{A}}$	Avogadro-Konstante ( $6,022... \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$p$	Pressung
$p_0$	Maximale Hertzsche Pressung
$p_{\text{Ar}}$	Argon-Prozessdruck
$Q$	Molare Energie (Energie pro Stoffmenge)
$q$	Elektrische Ladung
$r$	Weg in radialer Richtung



$R^2$	Determinationskoeffizient
$rF$	Relative Luftfeuchtigkeit
$r_{\text{Kugel}}$	Kugeldurchmesser
$R_S$	Spezifische Gaskonstante
$s$	Weg
$s$	Standardabweichung
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$t_{\text{krit}}(95\%)$	Kritischer t-Wert für ein Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$
$T_M$	Schmelztemperatur
$t_S$	Schichtdicke
$T_{\text{Su}}$	Substrattemperatur
$t_{\text{Su}}$	Dicke des Substrats
$v$	Geschwindigkeit
$v_G$	Gleitgeschwindigkeit
$V_p$	Nutzbare Schmierstoffvolumen
$W_{\text{SR}}$	Summenreibenergie
$W_V$	Verschleißvolumen
$x$	Weg in x-Richtung
$z$	Weg in z-Richtung
$\mu$	Reibungszahl
$\alpha$	Ausgangs-Berührungswinkel
$\alpha$	Signifikanzniveau (oder Irrtumswahrscheinlichkeit)
$\alpha_0$	Betriebs-Berührungswinkel
$\alpha_S$	Ausdehnungskoeffizient der Schicht
$\alpha_{\text{Su}}$	Ausdehnungskoeffizient des Substrats
$\beta$	Winkel des transportierten Teilchens (zur Oberflächennormalen des Targets)
$\beta_0$	Winkel des gesputterten Teilchens beim Verlassen des Targets (zur Oberflächennormalen des Targets)
$\delta$	Faktor zur Berücksichtigung der Kohäsionsenergie bei der Eigenspannungsberechnung nach Windischmann (Abschnitt 5.3.5)
$\Delta T$	Temperaturdifferenz
$\Delta\sigma_{\text{th}}$	Änderung thermischer Eigenspannungen
$\theta$	Auftreffwinkel (zur Oberflächennormalen des Targets)
$\theta$	Beugungswinkel
$\nu$	Querdehnzahl
$\nu_S$	Querdehnzahl der Schicht
$\nu_{\text{Su}}$	Querdehnzahl des Substrats
$\pi$	Kreiszahl ( $\pi = 3,1415926\dots$ )
$\rho$	Dichte
$\rho_S$	Dichte der Schicht
$\sigma$	(Normal-)Spannung
$\sigma_0$	Eigenspannung
$\sigma_0^\circ, \sigma_{45^\circ}, \dots$	Richtungsabhängige Spannung
$\sigma_c$	Kritische Spannung
$\sigma_i$	Intrinsische Eigenspannungen
$\sigma_I, \sigma_{II}$	Hauptspannung

$\sigma_{i,\text{Druck}}$	Intrinsische Druckeigenspannungen
$\sigma_n$	Nennspannung
$\sigma_r$	Normalspannung in radialer Richtung
$\sigma_{th}$	Thermische Eigenspannungen
$\sigma_v$	Vergleichsspannung
$\sigma_x$	Normalspannung in x-Richtung
$\sigma_z$	Normalspannung in z-Richtung
$\tau$	Schubspannung
$\tau_{\max}$	Maximale Schubspannung
$\Phi$	Teilchenfluss(-dichte)
$\Phi_{\text{Mo}}$	Teilchenfluss(-dichte) von Molybdänteilchen
$\Phi_S$	Teilchenfluss(-dichte) von Schwefelteilchen
$\omega_B$	Winkelgeschwindigkeit des Wälzkörpers um die Bohrachse
$\omega_K$	Winkelgeschwindigkeit des Käfigs
$\omega_R$	Winkelgeschwindigkeit des Wälzkörpers um die Rollachse
$\omega_{\text{res}}$	Resultierende Winkelgeschwindigkeit

## Kurzfassung

Der Schlüssel zu leistungsstarken, trockenlaufenden Gleit- und Wälzlagerungen sind innovative Festschmierstoffsysteme. Dünne Schichten aus Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ) kommen zur reibungsarmen Trennung gegeneinander bewegter Kontaktflächen zwar häufig zum Einsatz, allerdings verhalten sie sich äußerst sensibel gegenüber den Umgebungsbedingungen. So ist das tribologische Verhalten von  $\text{MoS}_2$  im Vakuum zwar ausgezeichnet, unter der oxidativen Wirkung hoher Feuchtigkeits- und Sauerstoffkonzentrationen in normaler Luft verschleißt es dagegen sehr stark. Dieses bislang unbewältigte Problem führt in Anwendungen, in denen Komponenten über den gesamten Produktlebenszyklus sowohl im Vakuum als auch in Luft betrieben werden, zu erheblichen Herausforderungen bei der funktionssicheren Auslegung. Es gilt dies durch Weiterentwicklung des Werkstoffs zu bewältigen.

Das hieraus abgeleitete Ziel der Arbeit ist ein leistungsstarkes, vakuumfähiges und zugleich feuchteresistentes  $\text{MoS}_2$ -Festschmierstoffsystem. Die systematische Prozessanalyse und der daraus abgeleitete Beitrag zum nachhaltigen Systemverständnis des tribologischen Schichtverhaltens und dessen Verknüpfung mit der Mikrostruktur und den Herstellungsbedingungen bilden den wissenschaftlichen Kern der Arbeit. Es wird angestrebt, den Nutzen der so entwickelten Schichten durch Übertrag in eine konkrete technische Anwendung zu bestätigen.

Die Arbeit gliedert sich in einen simulativen und einen experimentellen Teil. Durch eine zweistufige Monte-Carlo-Simulation des Zerstäubungs- und des Transportvorgangs von Beschichtungsteilchen werden im ersten Teil Effekte der Prozessparameter auf die Intensität des schichtbildenden Teilchenstroms analysiert, um damit das Potential verschiedener Parametereinstellungen für das Wachstum verschleißbeständiger  $\text{MoS}_2$ -Schichten zu bewerten. Im anschließenden experimentellen Teil erfolgt die Schichtabscheidung durch physikalische Gasphasenabscheidung. Zur Erhöhung der Verschleiß- und Feuchteresistenz wird die Schichtstruktur zum einen durch Prozessparametereinstellungen beim Kathodenzerstäuben und zum anderen durch die Dotierung mit Fremdmetallen modifiziert. Die Validierung erfolgt unter reiner Gleitbewegung im Stift-Scheibe-Modellversuch und unter Wälzbewegung im Bauteilversuch mit Axial-Rillenkugellagern.

Bei den erzeugten Schichten mit der höchsten Verschleißbeständigkeit korrespondieren die Verschleißkoeffizienten in Luft nahezu mit denen im Vakuum. Die hierfür verantwortliche kompakte Mikrostruktur bildet sich unter der verdichtenden Wirkung hoch-energetischer Partikelströme bei der Herstellung. Niedriger Prozessdruck und geringer

Abstand zwischen Beschichtungsquelle und Substrat sind dafür die maßgeblichen Voraussetzungen. Weitere Faktoren für die Leistungsfähigkeit der Schichten sind hohe Druckeigenspannungen, ein geringer Schwefelanteil und ein hohes Verhältnis zwischen der Schichthärte und dem Schicht-Eindringmodul ( $H/E$ -Verhältnis). Die Bauteilversuche zeigen, dass die Gebrauchsdauer trockenlaufender Axial-Rillenkugellager mit einer solchen strukturmodifizierten  $\text{MoS}_2$ -Schicht die bislang aus der Literatur bekannten Werte bei vergleichbaren Randbedingungen deutlich übersteigt.

Insgesamt konnte zum einen das angestrebte Ziel einer leistungsfähigen, verschleiß- und feuchteresistenten  $\text{MoS}_2$ -Schicht umgesetzt werden. Zum anderen ermöglicht das in der Arbeit geschaffene Systemverständnis des Herstellungsprozesses zukünftigen Forschungs- und Entwicklungsprojekten eine systematische und zielgerichtete Synthese dieser Schichten.

## Abstract

The key to high-performance dry-running sliding and rolling bearings are innovative solid lubricants. Although thin solid lubricant coatings of molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) are often employed to ensure low friction between moving surfaces, their performance is very sensitive to varying environmental conditions. While  $\text{MoS}_2$  provides outstanding tribological performance in vacuum, the wear of  $\text{MoS}_2$  in air is extremely high. Therefore it is difficult to achieve the functionality of mechanical components which are exposed to both environmental conditions throughout the entire product lifecycle. As a consequence, there is a substantial need for the further development of this material.

The derived objective of this work is a powerful vacuum-capable and moisture resistant  $\text{MoS}_2$  solid lubricant system. The sustainable understanding of the coating behavior and its link to the microstructure and the required manufacturing conditions constitutes the main scientific challenge. It is further aimed to confirm the benefit of the developed coatings by transferring them into an industrial application.

The thesis consists of a simulative and an experimental part. In the simulative part, effects of the process parameters on the intensity of the particle flux are analyzed by a two-step Monte Carlo simulation of particle sputtering and transport. The calculation results enable assessing the potential of different parameter settings for the creation of high wear resistant  $\text{MoS}_2$  coatings. Within the experimental part, coatings are deposited by physical vapor deposition. To increase the wear and moisture resistance, the coating structures are modified by metal doping and by adjusting the parameters of the sputtering process. The validation is carried out under pure sliding using pin-on-disc-testing and under rolling motion using component tests with thrust ball bearings.

Coatings with highest performance show wear coefficients in air that almost correspond to those in vacuum. These highly wear resistant coatings are characterized by dense microstructures, high compressive residual stresses, low sulfur contents and high ratios between hardness and indentation modulus ( $H/E$ -ratio). Essential requirements to achieve such coatings are high energy particle fluxes during manufacturing which can be obtained by low process pressures and low target-substrate-distances. Compared to literature, the service life of dry-running thrust ball bearings could be significantly extended by equipping them with the developed  $\text{MoS}_2$ -coatings.

On the one hand, the aim of a powerful wear- and moisture-resistant  $\text{MoS}_2$  coating has been successfully developed. On the other hand, the gained scientific understanding of the manufacturing process enables a targeted synthesis of wear resistant  $\text{MoS}_2$ -coatings.



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Die Betriebssicherheit technischer Produkte wie Antriebsmaschinen, Getrieben oder Kupplungen hängt von zahlreichen Komponenten und deren Zuverlässigkeit bei der Übertragung von Bewegungsenergie ab. Der Bewegung wird durch mechanisch-physikalische Wechselwirkungen an den kontaktierenden Oberflächen ein Widerstand entgegengesetzt. Solche Reibungsvorgänge werden grundsätzlich von Verschleiß – dem Materialverlust an den Kontaktflächen – begleitet. Um diese Verluste so gering wie möglich zu halten, müssen Kontaktflächen stets durch Schmierstoffe voneinander getrennt werden. Sind Kontaktpartner charakteristischen Belastungen und Umgebungsbedingungen wie extrem niedrigen oder hohen Temperaturen, Vakuumbedingungen, Schwerelosigkeit oder hohen Strahlenbelastungen ausgesetzt, so ist hierzu der Einsatz leistungsfähiger Festschmierstoffe erforderlich, da flüssige Schmierstoffe wie Fette und Öle nach /161/ und /219/ verdampfen oder eindicken können und zudem schwer abdichten sind. Dies ist Grund dafür, dass zur Realisierung von Tribosystemen der Raumfahrt, wo eine Kombination extremer Umgebungsbedingungen vorliegt, Festschmierstoffe wie das in der Arbeit betrachtete Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ) zum Einsatz kommen.

Die Forschungsarbeiten der NASA Anfang der 1960er Jahre haben sich aufgrund des hervorragenden Gleitverhaltens unter Vakuumbedingungen intensiv mit  $\text{MoS}_2$  auseinandergesetzt (siehe z. B. /161/ /208/). Eine bemerkenswerte, frühe Anwendung war der Einsatz auf den ausziehbaren Beinen der Apollo Mondlandefähre im Jahr 1969 /139/. Während im Apollo-Programm allerdings noch  $\text{MoS}_2$ -Gleitlacke zum Einsatz kamen, berichtete SPALVINS ebenfalls im Jahr 1969 von sehr reibungs- und verschleißarmen  $\text{MoS}_2$ -Schichten, die durch das PVD-Verfahren Kathodenzerstäubung (*Sputtern*) hergestellt werden können /236/.

Trotz über 40 Jahren Entwicklungsarbeit im Bereich gesputterter  $\text{MoS}_2$ -Schichten erfüllt nach /161/ derzeit kein Tribosystem, welches für den Einsatz im Weltall entwickelt wurde, die tribologischen Anforderungen in extremen Weltraumumgebungen und in den auf der Erde herrschenden Bedingungen gleichermaßen gut. Anders als bei der Verwendung von Öl und Fett, welche den tribologischen Kontakt zur umgebenden Atmosphäre größtenteils abschirmen, kommt es bei trockenlaufenden Systemen mit Festschmierstoffen zur direkten physikalisch-chemischen Wechselwirkung der tribologisch beanspruchten Bereiche mit Bestandteilen des Umgebungsmediums. Als Folge dieser *tribochemischen Reaktionen* zeigen auch heutige  $\text{MoS}_2$ -Schichtsysteme das Phänomen

einer Luftfeuchteabhängigkeit der Reibungs- und Verschleißmessgrößen. Während Reibung und Verschleiß bei Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff – sprich im Vakuum – gering sind, steigt die Reibung in feuchter Luft durch Oxidation stark an und es kommt zu einem katastrophalen Versagen der Schichten durch extremen Verschleiß.

Die Feuchteempfindlichkeit von  $\text{MoS}_2$  führt besonders dann zu Problemen, wenn Komponenten nicht nur Vakuumbedingungen, sondern auch normaler Umgebungsluft ausgesetzt sind, wie folgende Beispiele zeigen.

- Bei einem Weltraum-Rendezvous werden in der bemannten Raumfahrt zwei Module miteinander gekoppelt (*docking*). Beim Ankoppelmanöver kommen die mechanischen Verriegelungsmechanismen der Luken zunächst mit dem Vakuum des Weltraums, dann aber auch mit der feuchten Luft aus der Kabine in Kontakt. Gerade diese Phase wird als besonders sicherheitskritisch angesehen, da bei Misslingen dieses Manövers eine Rückkehr zur Erde nicht mehr möglich ist.
- Weltraumkomponenten müssen auf der Erde getestet werden. Um hierbei Vorschädigungen der Lagerstellen zu vermeiden, wird versucht diese Tests unter Vakuum oder in trockener Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchzuführen /87/. Kann dies aufgrund der Baugröße der Komponente und den damit verbundenen Kosten nicht erfolgen, werden die verwendeten  $\text{MoS}_2$ -Schichten bei den Versuchen in Luft zwangsläufig vorgeschädigt. In Bild 1.1 wird ein solcher Versuch an der in der Marsatmosphäre betriebenen Raumsonde CURIOSITY unter terrestrischen Bedingungen gezeigt. Im Roboterarm der Sonde kommen  $\text{MoS}_2$ -geschmierte Wälzlager zum Einsatz /31/.



a)



b)

Bild 1.1 Test des Fahrwerks (a) und Roboterarm (b) der Marssonde CURIOSITY (mit freundlicher Genehmigung der NASA)



Die Beispiele zeigen, dass das bislang drastisch verschlechterte tribologische Verhalten von  $\text{MoS}_2$  in feuchter Umgebungsluft und insbesondere der hohe Verschleiß derzeit noch ein erhebliches Risiko für die Betriebssicherheit von Produkten darstellt. Gegenüber der isolierten Betrachtung einer Vakuumumgebung stellt die zusätzliche Berücksichtigung des Umgebungsmediums Luft demnach weitaus höhere Anforderungen an  $\text{MoS}_2$ -Schichten. Die Frage nach möglichen Maßnahmen zur Verbesserung der Verschleiß- und Feuchteresistenz gesputterter  $\text{MoS}_2$ -Schichten bildet deshalb die grundlegende Motivation dieser Arbeit.

## 1.2 Defizite in der aktuellen Forschung, abgeleiteter Handlungsbedarf und Lösungsweg

Wenn Schmierstoffsysteme für die Vakuumumgebung in normaler Luftumgebung versagen, ist dies häufig ein Ausschlusskriterium für deren Einsatz. Bislang existiert weder eine befriedigende Lösung für das Problem der Feuchteempfindlichkeit von  $\text{MoS}_2$ -Schichten, noch sind die Ursachen dafür vollständig verstanden. Im hier beschriebenen Forschungsvorhaben wird daher das tribologische Verhalten von  $\text{MoS}_2$ -Schichten in Vakuum- und Luftumgebung weiter aufgeklärt und verbessert. Im Zentrum der Betrachtung steht das Umgebungsmedium Luft, da dies die höchsten Anforderungen  $\text{MoS}_2$ -Schichten stellt. Die Arbeit fokussiert sich zudem auf eine Verringerung des Schichtverschleißes, da die üblicherweise geringe Schichtlebensdauer die großtechnische Anwendung von  $\text{MoS}_2$ -Schichten in normaler Luftumgebung bisher verhindert.

Ein grundlegendes Problem von  $\text{MoS}_2$ -Schichten ist die in Bild 1.2a gezeigte bevorzugte Bildung einer *kolumnaren Struktur*.

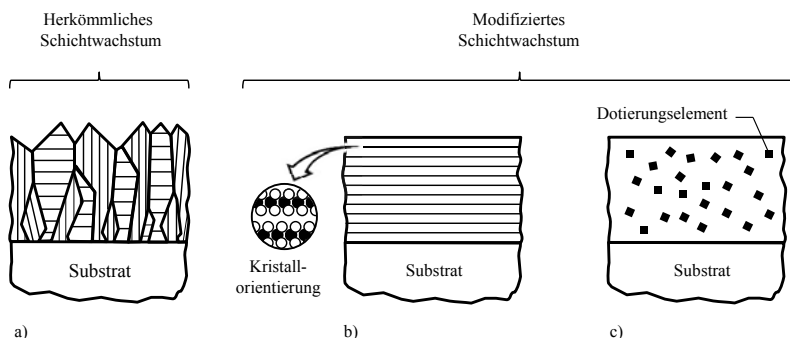


Bild 1.2 a) Kolumnare  $\text{MoS}_2$ -Schicht mit regelloser Gitterorientierung (Schräffur)  
 b) Nicht-kolumnare  $\text{MoS}_2$ -Schicht mit basaler Gitterorientierung (Schräffur)  
 c) Nicht-kolumnare  $\text{MoS}_2$ -Schicht mit einer Fremdelementdotierung

Die einzelnen, lose aneinander gebundenen Kristallitstängel kolumnarer Schichten brechen unter mechanischer Beanspruchung leicht ab und sind aufgrund ihrer großen Oberfläche einem verstärkten oxidativen Angriff aus der Luft ausgesetzt /139/.

Sehr vielversprechende Lösungsansätze zur Steigerung der Verschleißbeständigkeit von MoS<sub>2</sub>-Schichten ergeben sich bei Schichten, die durch das PVD-Verfahren Kathodenzerstäuben (Sputtern) hergestellt werden, da hier die Mikrostruktur in sehr weiten Bereichen beeinflusst werden kann. Die folgenden Möglichkeiten zur Strukturmodifikation werden in der Arbeit betrachtet:

- Durch eine Anpassung der Abscheidebedingungen ist es möglich, das typische kolumnare Wachstum der Kristallite zu unterdrücken und dichte, weitgehend porenfreie Schichten hoher tribologischer Beanspruchbarkeit zu erzeugen. Sind dabei zusätzlich die hexagonalen Basisflächen des Kristalls parallel zur Substratoberfläche angeordnet, so entsteht eine Oxidationsbarriere, die die Schichten zusätzlich schützt. Diese spezielle Art der Netzebenenausrichtung wird als *basale Orientierung* bezeichnet und ist in Bild 1.2b veranschaulicht. Abschnitt 6.3.1 liefert dazu ausführliche Erläuterungen.
- Die in Bild 1.2c gezeigte, zweite Möglichkeit zur Strukturmodifikation beinhaltet einen Einbau bestimmter Dotierungselemente in die Schicht. Dies trägt durch Bildung einer porenarmen Struktur ebenfalls zur Verbesserung des tribologischen Verhaltens bei. Weitere Informationen über dotierte MoS<sub>2</sub>-Schichten liefert Abschnitt 6.3.3.

Um das angestrebte Ziel einer feuchteresistenten MoS<sub>2</sub>-Schicht erreichen zu können, werden beide Ansätze gemeinsam genutzt und weiterentwickelt. Die Arbeit erhebt darüber hinaus den Anspruch, die erzeugten Schichten zur Anwendung in Wälzlagern zu bringen. Den wissenschaftlichen Kern der Arbeit bilden die systematische Prozessanalyse und der daraus abgeleitete Beitrag für ein nachhaltiges Systemverständnis des tribologischen Schichtverhaltens und dessen Verknüpfung mit der Mikrostruktur und den Herstellungsbedingungen. Als Antwort auf die genannten Zielsetzungen werden die folgenden drei Arbeitspakete bearbeitet:

- 1) Erarbeitung einer Vorgehensweise zur simulativen Abbildung des MoS<sub>2</sub>-Beschichtungsprozesses
- 2) Systematische Entwicklung verschleiß- und feuchteresistenter MoS<sub>2</sub>-Schichtvarianten durch Modifikation der Mikrostruktur
- 3) Erprobung der entwickelten Schichten in trockenlaufenden Wälzlagern

Das Ziel des ersten Arbeitspakets ist eine fundierte Kenntnis des Schichtherstellungsprozesses als Grundlage für die beiden nachfolgenden experimentellen Arbeitspakete. Auf Basis der Berechnungsergebnisse erfolgt eine Bewertung des Potentials verschiede-

dener Prozessparametereinstellungen zur Herstellung verschleißfester MoS<sub>2</sub>-Schichten. Möglich wird dies durch Energie-Betrachtung der Beschichtungsteilchen, denn die Prozessparameter wirken sich bei der Schichtherstellung nur mittelbar auf das Beschichtungsergebnis aus. Sie steuern vielmehr die energetischen Größen *Teilchenfluss* und *Teilchenenergie*, welche sich unmittelbar auf das Schichtwachstum auswirken und deshalb wichtige Faktoren für die erzielbare Schichtqualität darstellen. Teilchenfluss und auch Teilchenenergie sind nur unter hohem messtechnischen Aufwand zu erfassen, so dass der Herstellungsprozess in den meisten Studien lediglich als Black Box betrachtet wird. Bisherige Untersuchungen beschränken deshalb auf den Zusammenhang zwischen den Prozessparametern und den resultierenden Schichtmerkmalen. Um dieses Informationsdefizit zu beheben und dabei gleichzeitig den erheblichen messtechnischen Aufwand bei der experimentellen Bestimmung zu umgehen, wird eine Möglichkeit zur simulativen Abbildung des Beschichtungsprozesses entwickelt. Dabei soll die Möglichkeit geschaffen werden, Fluss und Energie der gesputterten und transportierten Molybdän- und Schwefelteilchen in Abhängigkeit der Prozessparameter zu bestimmen, die auch im experimentellen Versuchsplan Verwendung finden. Zu diesem Zweck wird das Monte Carlo Simulationsprogramm SRIM (*stopping and range of ions in matter*) eingesetzt. Detaillierte Beschreibungen und Ergebnisse des Arbeitspakets liefert **Kapitel 7**.

Das zweite Arbeitspaket bildet den Schwerpunkt der Arbeit und beinhaltet die experimentelle Entwicklung verschleiß- und feuchteresistenter MoS<sub>2</sub>-Schichten auf Basis der beschriebenen Strukturmodifikationen durch Anpassung des Herstellungsprozesses und der Dotierung. Viele aktuelle Studien liefern aufgrund von Einzelversuchen oder Versuchsreihen mit nur einer Parametervariation nur ungenügende Erkenntnisse über das Zusammenwirken von Herstellung und resultierender Schicht. In der Arbeit werden deshalb Gesetzmäßigkeiten zwischen dem Herstellungsprozesses und der daraus hervorgehenden Schicht analysiert und bereitgestellt. Zugleich gewährleistet der Einsatz statistischer Versuchsplanungsmethoden (*Design of Experiments, DoE*) durch eine systematisierte Analyse des Prozessfensters die effiziente Entwicklung verschleiß- und feuchteresistenter MoS<sub>2</sub>-Schichten. Die Ergebnisse des zweiten Arbeitspakets finden sich in **Kapitel 9**, in dem die Strukturmodifikation nicht-dotierter MoS<sub>2</sub>-Schichten betrachtet wird, und **Kapitel 10**, welcher die Modifikation durch Dotierung beinhaltet.

Abschließend erfolgt eine Erprobung der entwickelten Schichten in Wälzlagern, da hier die Kenntnisse zur Einsatzfähigkeit verschiedenartig modifizierter MoS<sub>2</sub>-Schichten bislang unzureichend sind. Beispielsweise gelangen WEISE et al. in /277/ nach intensiver Entwicklung verschleißfester MoS<sub>2</sub>-Schichten zur Erkenntnis, dass „weitere Forschungsarbeiten notwendig sind, um die Ergebnisse in die Industrie übertragen zu können“. Dieser Aufgabe nimmt sich das dritte und letzte Arbeitspaket an, um mit Untersuchungen zum Einsatz der entwickelten MoS<sub>2</sub>-Schichtsysteme in Axial-

Rillenkugellagern die Aussichten für einen erfolgreichen Übertrag in die industrielle Anwendung zu steigern. Die Ergebnisse des Arbeitspakets liefert **Kapitel 11**.

## 1.3 Vorüberlegungen zur methodischen Schichtentwicklung

Beschichtungen können als Konstruktionselemente aufgefasst werden. Während das *Konstruieren mit Beschichtungen* die Auslegung des beschichteten Bauteils unter Berücksichtigung komplexer Beanspruchungen beinhaltet, wird bei der *Konstruktion von Beschichtungen* der innere Aufbau, das heißt die Mikro- und Nanostruktur des Schichtsystems, durch den Schichtentwickler festgelegt /250/ /249/. Die Arbeit beschäftigt sich vorrangig mit letzterer Aufgabenstellung.

Mit dem Ziel, bestimmte funktionale Anforderungen an das Schicht-Substrat-System zu erfüllen, erfolgt nach heutigem Stand eine weitgehend empirische Anpassung der prozesssteuernden Parameter des Beschichtungsvorgangs. Ursache für dieses zeit- und kostenintensive Vorgehen ist eine fehlende Kenntnis des Zusammenspiels von Prozessbedingungen und strukturellem Aufbau der resultierenden Schicht. Schichtbildungsmodelle, wie etwa das von THORNTON (Abschnitt 5.3.3), versuchen einen Teil dieser Informationslücke zu schließen, indem sie Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern und der resultierenden Schichtstruktur beschreiben. Aufgrund werkstoffunspezifischer Angaben und einer begrenzten Anzahl von berücksichtigten Prozessparametern ist die Schichtentwicklung auf Basis dieser Modelle jedoch schwierig.

Bevor die Prozessparameter bei der Schichtabscheidung gewählt werden können, muss der prinzipielle Aufbau der Schicht bereits festgelegt sein. Er bildet aufgrund seines Einflusses auf die funktionalen Anforderungen eine der wichtigsten Zielgrößen des Schichtentwicklers. Der hohe Stellenwert der Schichtarchitektur und -struktur (Abschnitt 4.1) geht beispielsweise durch HOLMBERG et al. /111/ hervor, indem sie eine Möglichkeit zur beanspruchungsgerechten Auslegung und Optimierung der Gefügestruktur tribologischer Schichten mittels rechnerunterstützter XFEM zeigen. Außerdem wird darin festgestellt, dass der Schichtentwicklungsprozess in die *Herstellung (processing)*, die daraus resultierende *Schichtstruktur (structure)* und die wiederum hieraus abgeleiteten *Eigenschaften (properties)* sowie das *Leistungsvermögen (performance)* der Schicht zu untergliedern ist. Dieser PSPP-Ansatz zeigt starke Ähnlichkeiten zu dem in der Produktentwicklung bekannten CPM-Konzept (*characteristics-properties modelling*), bei dem die Modellierung von Produkten auf Basis von *Merkmale* (Produktstruktur und -gestalt), *Eigenschaften* (funktionale Anforderungen) und *Verhalten* (Anforderungen unter Nutzungs- und Umgebungsbedingungen) erfolgt /273/ /274/ /135/. Dementsprechend wird auch bei tribologischen Schichten bereits zwischen

Merkmale und Eigenschaften unterschieden (z. B. in /253/). Auf dieser Grundlage erfolgt in der Arbeit eine Nutzung der Terminologie des PSPP-Ansatzes, bei dem die Begriffe *Herstellung*, *Merkmale*, *Eigenschaften* und *Verhalten* die englischsprachigen Begriffe *processing*, *structure*, *properties* und *performance* ersetzen. Die Verkettung dieser Begriffe und die jeweilig zugeordneten Kenngrößen zeigt Bild 1.3.

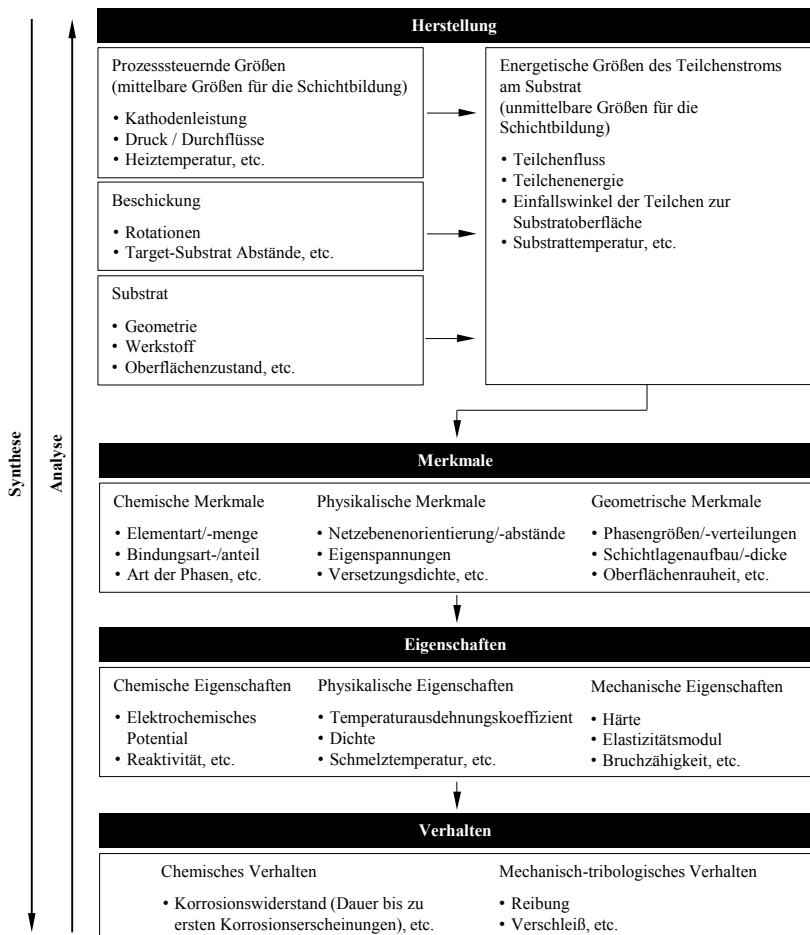


Bild 1.3 Terminologie der Arbeit (die Untergliederung in chemische, physikalische und weitere Größen erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit)

In Erweiterung des PSPP-Ansatzes wird in Bild 1.3 der Herstellungsprozess in seine wichtigsten Bestandteile untergliedert. Der Aufbau des experimentellen Teils der Arbeit orientiert sich an dieser Darstellung.

Reibung und Verschleiß hängen laut SOMMER et al. /232/ nicht nur von den Eigenschaften des Werkstoffs abhängen, sondern auch vom *tribologischen System*, in dem sich die Oberfläche befindet. Dementsprechend sind sie als Kenngrößen zur Beschreibung des *tribologischen Verhaltens* eingeordnet.

Wie in Bild 1.3 außerdem angedeutet ist, zielt die bei den Experimenten stattfindende Analyse darauf ab, zukünftigen Forschungs- und Entwicklungsprojekten eine systematische und zielgerichtete Synthese von MoS<sub>2</sub>-Schichten zu ermöglichen.

## 2 Grundlagen der Tribologie

Im Jahr 1966 wurde erstmals der Begriff *Tribologie* durch den englischen Wissenschaftler PETER JOST geprägt. Er leitet sich aus den beiden griechischen Begriffen *triberein* (reiben) und *logica* (Lehre) ab und bedeutet wörtlich übersetzt „Reibungslehre“ /33/. Die in Deutschland gültige Definition von Tribologie stammt aus der zurückgezogenen Norm DIN 50321-1:

*„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.“* /6/

Die Tribologie schafft den Rahmen für die interdisziplinäre Untersuchung von Reibungs- und Verschleißproblemen durch Zusammenwirkung von Maschinenbau, Physik, Chemie und Werkstoffwissenschaften /57/.

Reibungs- und Verschleißprozesse finden gleichzeitig auf verschiedenen Skalenebenen statt. Tribologie wird dementsprechend in die Dimensionsbereiche *Makro*-, *Mikro*-, und *Nanotribologie* gegliedert. Makrotribologie hat die Aufgabe, in der Technik benötigte Funktionen der Kraft- und Energieübertragung mittels geeigneter Wirkflächen zu realisieren und zur Verminderung reibungs- und verschleißbedingter Energie- und Materialverluste beizutragen /57/. Die Mikrotribologie behandelt Aspekte wie Rauheitswechselwirkungen, Bruch- und Verschleißphänomene, plastische Werkstoffdeformationen oder die Tribofilmbildung. Die Nanotribologie umfasst die Wechselwirkung zwischen Molekülen und Atomen sowie die Auswirkung interatomarer Kräfte, die durch die Kristallstruktur und die Bindungsanteile der Materialien bestimmt werden /155/ /30/.

Das Aufkommen und die Verbreitung von Messinstrumenten wie Elektronen- und Rasterkraftmikroskope sowie die Entwicklung rechnerunterstützter Verfahren zur Simulation der Wechselwirkung von Oberflächen ermöglicht die Untersuchung von Grenzflächenproblemen auf atomarer Ebene<sup>1</sup>. Das so geschaffene tiefgreifende Verständnis der tribologischen Mechanismen erlaubt das Rückführen von Lösungen für technische Problemstellungen auf größerem Maßstab.

---

<sup>1</sup> Die Auflösung für Transmissionselektronenmikroskope (TEM) liegt derzeit bei unter 0,2 nm und die Auflösungsgrenze für Rasterkraftmikroskope (AFM) bei etwa 0,2 nm /147/.

## 2.1 Das tribologische System

Im Unterschied zu Werkstoffeigenschaften wie Härte oder Elastizitätsmodul resultieren Reibungs- und Verschleißmessgrößen aus dem Zusammenwirken aller beteiligten Stoffe und der Beanspruchung eines tribologischen Kontakts. Im Laufe einer tribologischen Beanspruchung treten üblicherweise stoffliche Veränderungen der Kontaktpartner auf, die wiederum eine Veränderung des tribologischen Verhaltens nach sich ziehen. Tribologische Kenngrößen beschreiben daher das systembezogene Verhalten gegeneinander bewegter Körper unter der Wirkung unmittelbar beteiligter Stoffe und Beanspruchungen. Alle diese Einflussgrößen können bei der Betrachtung des Kontaktproblems als *tribologisches System* berücksichtigt werden /55/ /217/. Hierbei erfolgt eine gedankliche Abtrennung der unmittelbar im Kontakt stehenden Bauteile und Stoffe von der technischen Gesamtkonstruktion. Entsprechend Bild 2.1 werden die beteiligten Bauteile *Grund-* und *Gegenkörper* und die beteiligten Stoffe *Zwischen-* und *Umgebungsmedium* als *Systemstruktur* bezeichnet. Um sie vollständig beschreiben zu können, müssen deren Eigenschaften und geometrische Merkmale sowie ihre Veränderung unter der tribologischen Beanspruchung bekannt sein /4/. Die auf das tribologische System von außen einwirkenden Beanspruchungsgrößen (Bewegung, Belastung, Temperatur usw.) bilden das *Beanspruchungskollektiv* /6/ /4/, welches bei jedem Verschleißvorgang wirkt. Es setzt sich aus der Bewegungsform, dem zeitlichen Bewegungsablauf sowie den technisch-physikalischen Beanspruchungsparametern – Last, Relativgeschwindigkeit, Temperatur und Beanspruchungsdauer – zusammen. Verschleißerscheinungsformen, Verschleiß und Reibung sind systemspezifisch und vom Beanspruchungskollektiv und der Systemstruktur abhängige Größen.

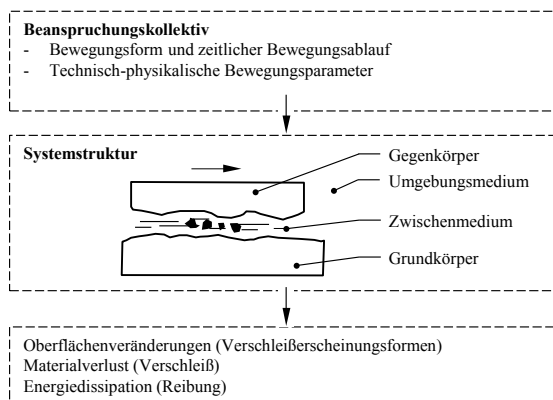


Bild 2.1 Darstellung eines tribologischen Systems (in Anlehnung an /4/ /57/)



## 2.2 Tribologische Mess- und Prüftechnik

Zur ersten Analyse der tribologischen Systeme werden in der Arbeit Modelluntersuchungen herangezogen. Um die daraus erlangten Kenntnisse später erfolgreich in die Praxis zu übertragen, muss zunächst der Abstraktionsgrad solcher Untersuchungen betrachtet werden.

Allgemein erstreckt sich die tribologische Prüftechnik von der Untersuchung kompletter technischer Systeme unter realen Betriebsbedingungen bis hin zu Modellprüfungen mit vereinfachten Probekörpern. Die verschiedenen Prüfverfahren lassen sich in sechs Kategorien einteilen, deren Abstufung eine schrittweise Vereinfachung des tribologischen Systems darstellt. In Bild 2.2 werden einige Vor- und Nachteile dieser Vereinfachung vom Feldversuch bis hin zum Modellversuch gegenübergestellt.

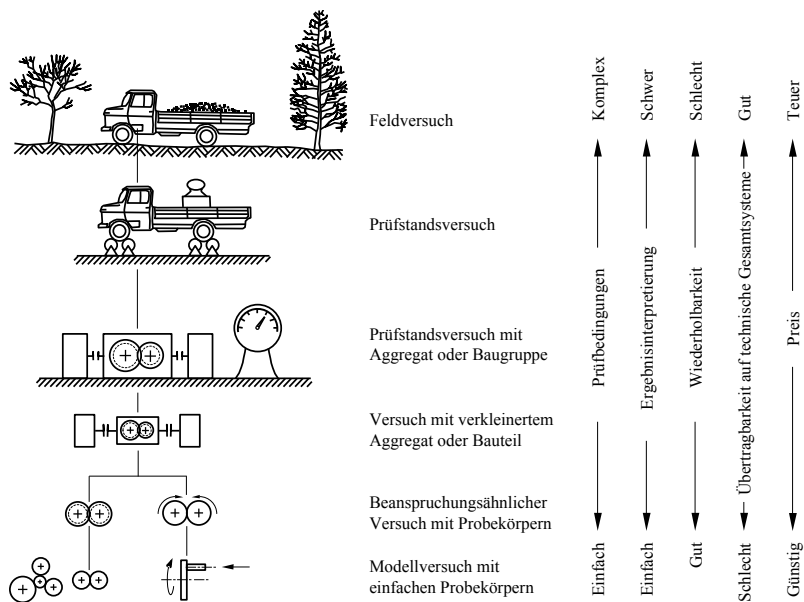


Bild 2.2 Kategorien tribologischer Prüfungen am Beispiel eines LKW-Getriebes (nach /5/)

Um die Vielzahl notwendiger Versuche zu Anfang der Schichtentwicklung bewältigen zu können, empfiehlt der Schichtentwicklungsprozess nach TREMMEL et al. /250/ die Verwendung von Modellversuchen. Hierfür wird der am weitesten verbreitete Modellversuch, der Stift-Scheibe-Versuch, herangezogen (Abschnitt 8.7.1). Dieser Test ermöglicht eine starke Reduktion von Störeinflüssen, da die Systemstruktur und das Bean-

sprachungskollektiv gut kontrolliert werden können. Eine gute Wiederholbarkeit und die Vergleichbarkeit tribologischer Kenngrößen von Untersuchungen mit ähnlichem Prüfaufbau werden hierdurch gewährleistet /5/. Aufgrund des hohen Abstraktionsgrads sinkt allerdings die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf technische Gesamtsysteme. Um jedoch auch Aussagen über das Schichtverhalten in komplexeren technischen Systemen treffen zu können, kommen im experimentellen Teil der Arbeit auch Prüfstandversuche mit Axial-Rillenkugellagern zum Einsatz. Die Anzahl und Geometrie der beteiligten Kontaktpartner als auch die Bewegungsabläufe in den Kontakten selbst sind hierbei deutlich komplexer (siehe Abschnitt 3.2).

## 2.3 Kontaktkinematik und -beanspruchung

Die Bewegungsabläufe in den Kontakten definieren sich durch die vier *Elementarbewegungsformen* der Kinematik /57/:

- 1) *Gleiten*: Gleiten entspricht einer rein translatorischen Relativbewegung zwischen zwei Körpern, bei der sich der Gegenkörper parallel zur Kontaktfläche bewegt.
- 2) *Rollen*: Die Drehachse eines rotationssymmetrischen Gegenkörpers ist parallel zur Kontaktfläche angeordnet. Dreht sich der Gegenkörper, so verläuft seine Bewegungsrichtung senkrecht zu dieser Achse. Überlagerte Mikroschlupfvorgänge beim technischen Rollen charakterisieren die Bewegungsform *Wälzen*.
- 3) *Bohren*: Die Drehachse eines rotationssymmetrischen Gegenkörpers verläuft senkrecht zur Kontaktfläche. Während der Bewegung um die Drehachse bleibt die Position der Berührungsfläche konstant.
- 4) *Stoßen*: Der Gegenkörper führt eine Translation senkrecht zur Kontaktfläche durch, wobei stets ein intermittierender Kontaktzustand vorliegt.

In realen Anwendungen kommt es meist zu einer Überlagerung dieser Bewegungsarten.

Die Geschwindigkeit der Bewegung und die zwischen den Körpern wirkende Pressung bestimmen maßgeblich die Beanspruchung der Oberfläche. Erste analytische Lösungen zur Berechnung der Pressungen zwischen gekrümmten, elastischen Körpern wurden 1882 von HEINRICH HERTZ veröffentlicht /102/. Auf seine Betrachtungen des Punktkontakts wird aufgrund der Relevanz des die in der Arbeit eingesetzten Stift-Scheibe- und Wälzlagerversuchs im Folgenden eingegangen.

Nähern sich eine Kugel und eine Ebene einander an, so berühren sie sich zunächst in einem Punkt. Mit zunehmender Krafterhöhung zwischen den Körpern kommt es zu einer elastischen Deformation, sodass sich die Berührungsfläche vergrößert. Die Pressung innerhalb dieser Fläche nimmt den in Bild 2.3a dargestellten Verlauf  $p(r)$  an.

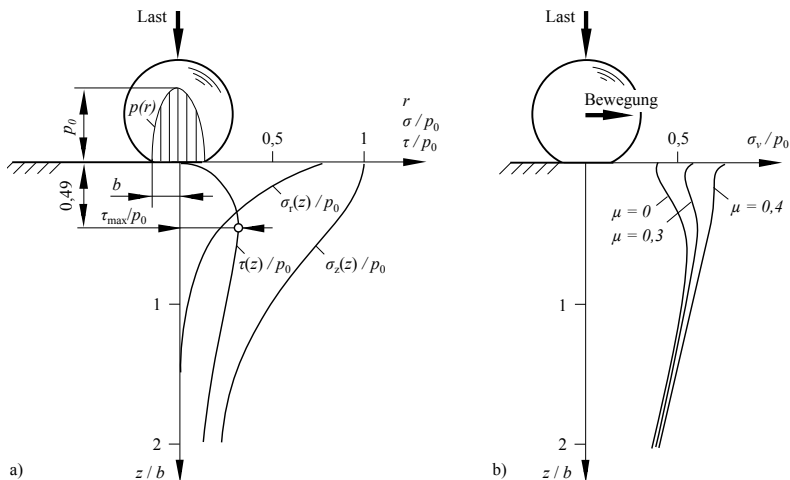


Bild 2.3 a) Verlauf verschiedener einzelner Spannungskomponenten im HERTZschen Kugel/Ebene-Kontakt bei Normalbeanspruchung (nach /280/ /197/)  
 b) Verlauf der Vergleichsspannung nach der Gestaltänderungsenergiehypothese bei Normal- und Tangentialbeanspruchung für verschiedene Reibungszahlen  $\mu$  (nach /292/)

Kommt es unter der Wirkung einer Druckkraft  $F_N$  zum Kontakt zwischen einer Kugel mit dem Durchmesser  $d$  und einem ebenen Körper, so ergibt sich bei übereinstimmenden Elastizitätsmoduln  $E$  und Querdehnzahlen  $\nu$  eine maximale HERTZsche Pressung  $p_0$  nach Formel 2.1 /218/.

$$p_0 = \sqrt[3]{\frac{6 F_N E^2}{\pi^3 (1 - \nu^2)^2 d^2}} \quad \text{Formel 2.1}$$

Im zweidimensionalen Modell aus Bild 2.3a setzen sich die Spannungen unterhalb der Oberfläche aus einer Schubspannungskomponente  $\tau(z)$  sowie aus Normalspannungskomponenten in radialer Richtung  $\sigma_r(z)$  und in Richtung der Oberflächennormalen  $\sigma_z(z)$  zusammen (Bild 2.3a). Während die Normalspannungskomponenten von der Oberfläche ausgehend mit zunehmender Tiefe  $z$  abnehmen, nimmt der Schubspannungsverlauf  $\tau(z)$  zu und erreicht bei Stahl/Stahl-Paarungen im Abstand von  $z = 0,49b$  zur Oberfläche sein Maximum  $\tau_{\max}$  /197/. Die Variable  $b$  bezeichnet den Radius der Kontaktfläche.

Die Werkstoffanstrengung bei Wälzbeanspruchung kann nach /41/ durch die Vergleichsspannung nach der Gestaltänderungsenergiehypothese beschrieben werden. Die Vergleichsspannung aus den genannten Spannungskomponenten bildet den im Bild 2.3b

ingezeichneten Spannungsverlauf  $\sigma_v$ . Im Gegensatz zu den Grundbelastungsfällen Torsion und Biegung liegt der Ort der maximalen Beanspruchung für den reibungsfreien HERTZschen Kontakt ( $\mu = 0$ ) somit nicht an der Bauteiloberfläche, sondern darunter. Aus zahlreichen Untersuchungen wie z. B. /261/ /260/ /292/ ist bekannt, dass ermüdungsbedingte Werkstoffschädigungen unter HERTZscher Beanspruchung von diesem Bereich ausgehen.

Bewegt sich der Gegenkörper zusätzlich zur Normalbeanspruchung translatorisch über den Grundkörper, so überlagern sich Scherspannungen an der Oberfläche, sodass der Ort der maximalen Beanspruchung sich in Richtung der Oberfläche verschiebt. Mit zunehmender Reibung wird der oberflächennahe Grenzbereich damit zur höchstbelasteten Stelle (Bild 2.3b). Die Verschiebung der maximalen Beanspruchung wird aber nicht nur durch Reibung, sondern auch durch Eigenspannungen im Werkstoff beeinflusst. Ausführliche Erklärungen hierzu finden sich in /292/.

## 2.4 Reibung

Da Reibung mit einem meist unerwünschten Energieverlust verbunden ist, wird oft angestrebt diese so weit wie möglich zu verringern. Nach /19/ wird Reibung wie folgt definiert:

*„Reibung ist eine Wechselwirkung zwischen sich berührenden Stoffbereichen von Körpern. Sie wirkt einer Relativbewegung entgegen. Bei äußerer Reibung sind die sich berührenden Stoffbereiche verschiedenen Körpern, bei innerer Reibung ein und demselben Körper zugehörig.“*

Makroskopische Reibungsphänomene können nach gängiger Auffassung auf vier grundlegende Reibungsmechanismen zurückgeführt werden:

- 1) *Adhäsion*: Durch Lage- und Formabweichungen sowie der Oberflächenrauheit realer Körper kommt es innerhalb der Kontaktfläche zu Mikrokontakten. Innerhalb dieser hochbelasteten Bereiche können sich atomare oder molekulare Bindungen zwischen den Kontaktpartnern ausbilden, die bei Relativbewegung unter Energieverlust wieder getrennt werden müssen.
- 2) *Deformation und Furchung*: Bei diesen beiden Mechanismen, welche oftmals kombiniert betrachtet werden (siehe z. B. /113/), ist die Reibungswirkung auf plastische Verdrängung von Rauheitsspitzen und Mikroerhebungen zurückzuführen.
- 3) *Dämpfung*: In Kontakt stehende Körper werden elastisch bzw. plastisch deformiert. Der Mechanismus *Dämpfung* basiert auf Reibung im Werkstoffinneren, da die durch Verformung eingebrachte Energie aufgrund einer elastischen Hysterese des Werkstoffs nicht vollständig zurückgewonnen werden kann. Hinsicht-

lich der Energiebilanz sind hierdurch selbst elastische Verformungen nicht vollständig reversibel /57/ /59/.

Das Resultat aller Reibungsmechanismen ist eine Energiedissipation, das bedeutet eine Umwandlung der eingeleiteten Bewegungsenergie in andere Energieformen. Die Energieemission vollzieht sich nach /57/ durch folgende physikalische Prozesse:

- 1) *Phononenemission*: Vom tribologischen Kontakt werden akustische Wellen in Form von Gitterschwingungen (Phononen bzw. Körperschall) abgestrahlt. Dies ist einer der wichtigsten Dissipationspfade und Quelle der Wärmeentwicklung tribologisch beanspruchter Kontaktpartner. Nähert sich die Temperatur der Kontaktpartner dem absoluten Nullpunkt, so werden Gitterschwingungen unterbunden und die Phononenemission nimmt ab. Deshalb wäre bei einer Temperatur von 0 K theoretisch reibungsfreies Gleiten möglich.
- 2) *Photonenemission*: Bei der Photonenemission oder Tribolumineszenz werden Elektronen von Oberflächenatomen durch Reibung zunächst angeregt und anschließend durch Rekombinationsprozesse wieder in den Grundzustand überführt. Der Übergang zwischen beiden Zuständen wird durch Emission optischer Strahlung begleitet.
- 3) *Elektronen- und Ionenemission*: Ähnlich wie bei der Photonenemission werden durch die tribologische Beanspruchung Elektronen der Oberflächenatome soweit angeregt, dass sie von der Oberfläche emittieren. Um den Reibkontakt kann sich so ein Mikroplasma ausbilden.

Erste empirische Untersuchungen der Reibung gehen auf DA VINCI (1495), AMONTONS (1699) und COULOMB (1781) zurück. Nach letzteren beiden ist das in den Ingenieurwissenschaften gültige AMONTONS-COULOMB Reibungsgesetz benannt, welches nach /197/ und /252/ wie folgt zusammengefasst werden kann:

- 1) Die Reibungskraft ist unabhängig von der scheinbaren Kontaktfläche.
- 2) Die Reibungskraft ist unabhängig von der Gleitgeschwindigkeit.
- 3) Die Reibungskraft ist proportional zur Normalkraft.

Der Proportionalitätsfaktor zwischen Reibungskraft  $F_R$  und Normalkraft  $F_N$  wird *Reibungszahl*  $\mu$  genannt (Formel 2.2).

$$F_R = \mu F_N \quad \text{Formel 2.2}$$

Bestrebungen, das Phänomen Reibung besser verstehen zu wollen, haben zu Reibungsmodellen auf nanoskaliger Ebene geführt (eine Übersicht befindet sich in /252/). Klassische makroskopische Reibungsmodelle von AMONTONS und COULOMB können jedoch auch hier bestätigt werden. So konnte beispielsweise MO et al. /162/ anhand molekuldynamischer Simulationen feststellen, dass die Reibung zwischen zwei Körpern propor-

tional zur Anzahl der im Kontakt befindlichen Atome ist und damit ebenso proportional zur aufgetragenen Last.

## 2.5 Verschleiß

Nach der zurückgezogenen Norm DIN 50320 ist Verschleiß definiert als...

*„...der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers.“* /4/

Die meist unerwünschte Oberflächenveränderung durch Verschleiß kann die Schädigung eines Bauteils und dessen Ausfall nach sich ziehen. Die Verschleißreduzierung ist daher eine wesentliche Möglichkeit zur Gebrauchsdauererhöhung technischer Produkte. Ähnlich zu den Mechanismen der Reibung kann die Materialdissipation nach /4/, /57/ und /59/ auf vier grundlegende physikalisch-chemische Verschleißmechanismen zurückgeführt werden:

- 1) *Abrasion*: Bei der Abrasion führt ein wiederholtes Ritzen der Rauheitshügel eines harten Gegenkörpers oder eines harten Zwischenstoff-Partikels zu einer Mikroerspannung des Grundkörpers. Es bilden sich dadurch Kratzer und Riefen in der Oberfläche.
- 2) *Adhäsion*: Innerhalb der hochbelasteten Mikrokontakte in der Kontaktfläche werden schützende Oberflächendeckschichten durchgebrochen und die Kontaktpartner werden durch Bildung von Oberflächengrenzbindungen lokal kaltverschweißt. Ist die Festigkeit dieser lokalen Verbindungen höher als die Kohäsionskräfte innerhalb des Werkstoffs, so erfolgt bei Relativbewegung eine Trennung der angrenzenden Werkstoffvolumen. Die damit verbundenen Verschleißerscheinungsformen sind Fresser, Schuppen und Materialüberträge.
- 3) *Oberflächenzerrüttung*: Bedingt durch eine Wechselbeanspruchung im tribologischen Kontakt bilden sich ermüdungsbedingte Mikrorisse in oberflächennahen Bereichen, die bei entsprechender Ausbreitung zu Materialablösungen führen.
- 4) *Tribochemische Reaktion*: Durch reibungsbedingte lokale Erwärmung innerhalb der Mikrokontakte können Blitztemperaturen von bis zu 1000 °C entstehen /155/. Durch die resultierende erhöhte Reaktionsbereitschaft geht der Werkstoff eine chemische Verbindung mit Atomen oder Molekülen des Zwischen- oder Umgebungsmediums ein. Bei trockenem Stahl-Stahl Kontakt in Luft bilden sich beispielsweise dunkel gefärbte oxydische Deckschichten (auch bekannt als *Tribooxidation* oder *Tribokorrosion*).

Im tribologischen Kontakt wirken gewöhnlich mehrere Mechanismen gleichzeitig, so dass eine klare Trennung zwischen ihnen oft nicht möglich ist /112/. Die klassische Ein-

teilung in vier Verschleißmechanismen wird z. B. in /113/, /155/ und /249/ allerdings zunehmend kritisiert. HOLMBERG et al. merken in /113/ beispielsweise an, dass die Verschleißmechanismen erst dann zum Verschleiß führen, wenn durch sie ein Materialverlust hervorgerufen wird. Sie zählen die tribochemische Reaktion folglich nicht zu den Verschleißmechanismen, weil Reaktionsschichten per se noch keinen Materialverlust mit sich bringen, sondern die übrigen risseinleitenden Verschleißmechanismen (Abrasion, Adhäsion und Oberflächenzerrüttung) lediglich begünstigen. Demnach sind letzten Endes alle Verschleißerscheinungsformen auf (Mikro-)Risse und Brüche zurückzuführen /249/. Auf die speziell bei Schichten vorkommenden Verschleißphänomene wird im Abschnitt 4.2 näher eingegangen.

Gestalt- bzw. Masseänderungen durch Verschleiß sind mithilfe indirekter Verschleißmessgrößen quantifizierbar. Die Herleitung der am häufigsten verwendeten Maßzahl beruht auf folgenden Überlegungen: Bei der Berührung technischer Oberflächen nehmen die wahre Kontaktfläche und damit die Anzahl der beanspruchten Mikrokontakte proportional mit der wirkenden Normalkraft  $F_N$  zu. Bei überlagerter Relativbewegung steigt die Anzahl der beanspruchten Mikrokontakte außerdem mit zunehmendem Gleitweg  $s$ . Die Beanspruchung eines Mikrokontakts führt wiederum mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zum Verschleiß, sodass folgende Aussagen getroffen werden /57/:

- 1) Das Verschleißvolumen  $W_V$  steigt linear mit zunehmender Normalkraft  $F_N$ .
- 2) Das Verschleißvolumen  $W_V$  steigt linear mit zurückgelegtem Weg  $s$ .

Diese Erkenntnisse führen zum Verschleißgesetz nach Formel 2.3, welches auf Arbeiten von ARCHARD /21/ zurückgeht.

$$W_V = k F_N s \quad \text{Formel 2.3}$$

Der Proportionalitätsfaktor  $k$  wird als *Verschleißkoeffizient* bezeichnet und dient weltweit als Verschleißreferenzgröße (*wear rate*). Hierdurch sind Messungen miteinander vergleichbar, die mit unterschiedlichen Geometrien, Versuchszeiten und Lasten gewonnen wurden /57/.

## 2.6 Zusammenhang von Reibung und Verschleiß

Reibung und Verschleiß können nicht als Werkstoffeigenschaften angesehen werden, sondern als zwei Antwortgrößen eines tribologischen Systems /126/. Da beide zugleich Ergebnisse desselben tribologischen Prozesses zwischen zwei Körpern sind, stehen sie miteinander in Beziehung. Obwohl die genauen Wechselwirkungen zwischen den Systemgrößen Reibung und Verschleiß noch nicht vollständig verstanden sind /112/, kann in experimentellen Studien oft beobachtet werden, dass eine niedrige Reibung mit einem niedrigen Verschleiß einhergeht. Besonders anschaulich wird dies anhand einer

Auswertung von Reibungs- und Verschleißdaten aus der Datenbank TRIBOCOLLECT, wie in Bild 2.4 dargestellt. In dieser Datenbank sammelt die *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung* (BAM) Untersuchungsergebnisse aus unterschiedlichsten tribologischen Prüfungen.

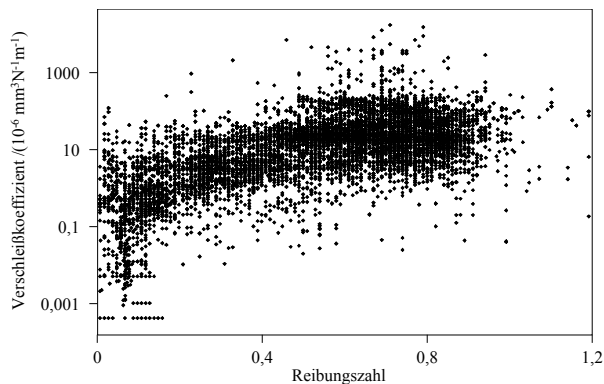


Bild 2.4 Verschleißkoeffizient und Reibungszahl von Versuchsergebnissen; Die Daten spiegeln den Gesamtbestand der Datenbank TRIBOCOLLECT wider (nach /57/).

Ein Großteil der Wertepaare konzentriert sich auf bestimmte Bereiche, sodass ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Verschleiß und der Reibung vermutet werden kann. Aufgrund der hohen Streubreite der Ergebnisse liefert das Diagramm allerdings auch die Erkenntnis, dass keine verallgemeinerbare Gesetzmäßigkeit zwischen Reibung und Verschleiß herrscht. So gibt es beispielsweise Fälle, bei denen trotz hoher Reibung niedrige Verschleißraten gewährleistet werden (vgl. Bremsbeläge) und umgekehrt.



### 3 Feststoffgeschmierte Wälzlagerungen

Rotative Wälzlager bestehen meist aus zwei gegeneinander beweglichen Lagerringen mit integrierten Laufbahnen und den Wälzkörpern, welche auf den Laufbahnen abwälzen und beide Ringe voneinander trennen. Zwischen Lagerringen und Wälzkörpern tritt hauptsächlich Rollreibung auf. Die Reibungszahl beim Rollen ist stets erheblich kleiner als beim reinen Gleiten. Weil hierdurch die Energieverluste mithilfe von Wälzlagern äußerst gering gehalten werden können, gelten sie als Basiserfindung der Technik. Um die gegenseitige Berührung der Wälzkörper zu verhindern, werden sie in der Regel mithilfe eines Käfigs geführt und in einem gleichmäßigen Abstand zueinander gehalten.

Konventionell werden Wälzkörper und Ringe aus vergütetem Stahl gefertigt und mit Öl bzw. Fett geschmiert. In speziellen Anwendungen versagen diese Schmierstoffe jedoch, da sie im Vakuum und bei hohen Temperaturen verdampfen oder bei geringen Temperaturen verharzen können /219/. Für diese Sonderanwendungen kommen feststoffgeschmierte Lager zum Einsatz.

#### 3.1 Gebrauchsdauerberechnung

Der sukzessive Schädigungsverlauf feststoffgeschmierter Wälzlager wird anhand der Gebrauchsdauerberechnung deutlich. Im Gegensatz zur konventionellen Lebensdauerberechnung öl- oder fettgeschmierter Wälzlager, welche auf ermüdungsbasierte Schädigung im Bereich der maximalen Kontaktbeanspruchung unterhalb der Oberfläche basiert, schreitet das Versagen feststoffgeschmierter Wälzlager durch sukzessiven Abbau des Schmierstoffreservoirs infolge eines oberflächennahen Schichtverschleißes voran. In der Gebrauchsdauerberechnung wird angenommen, dass dieser Verschleißverlauf proportional zur dissipierten Reibenergie ist. Dementsprechend kann nach BIRKHOFFER und KÜMMERLE /32/ die Gebrauchsdauer  $GD$  nach Formel 3.1 abgeschätzt werden.

$$GD = \frac{V_p}{W_{SR} \cdot K_V} \quad \text{Formel 3.1}$$

Darin bezeichnet  $V_p$  das nutzbare Festschmierstoffvolumen,  $W_{SR}$  die Summenreibenergie und  $K_V$  den Reibenergie-Verschleiß-Faktor. Die Bestimmung der letzteren beiden Faktoren setzt empirische Studien voraus. Für weiterführende Informationen zur Gebrauchsdauerberechnung feststoffgeschmierter Lagerungen wird auf die Literaturquellen /32/, /39/ und /100/ verwiesen.

## 3.2 Beanspruchung und Kinematik im Axial-Rillenkugellager

Axial-Rillenkugellager dienen zur Aufnahme reiner Axialbelastungen. Sie werden eingesetzt, wenn die axiale Belastbarkeit von Radiallagern zu gering ist oder eine starre axiale Wellenführung erforderlich ist /58/. Die in der Arbeit eingesetzten Axial-Rillenkugellager bestehen aus einer Wellen- und Gehäusescheibe sowie dem Kugelkranz, der sich wiederum aus den Kugeln und einem Käfig zusammensetzt (Bild 3.2).

Die maximale HERTZsche Pressung  $p_0$  zwischen konvex geformter Kugel und konkaver Laufbahn ergibt sich bei dem in der Arbeit herangezogenen Axial-Rillenkugellager vom Typ 51201 für eine bestimmte Axiallast  $F_a$  nach Formel 3.2.

$$p_0 = 342,69 \frac{\text{N}^{\frac{2}{3}}}{\text{mm}^2} \cdot \left(\frac{F_a}{10}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Formel 3.2}$$

Berücksichtigt werden darin bereits der Kugeldurchmesser von 5,55 mm, ein Elastizitätsmodul für Stahl von 210 GPa, eine Querdehnzahl von 0,3 und eine Wälzkörperanzahl von 10. Die Ausgangsformeln finden sich in /218/.

Nach der eben veranschaulichten Theorie der Gebrauchsdauerberechnung bewirkt die Reibbeanspruchung den Verschleiß einer Festschmierstoffschicht /32/. Das Reibmoment eines feststoffgeschmierten Axial-Rillenkugellagers setzt sich aus der Gleitreibung zwischen Wälzkörper und Käfig und dem Gleit-/Rollwiderstand beim Abrollen der Wälzkörper auf den Laufbahnen zusammen. Letzterer ergibt sich aus einem Dämpfungsanteil des Werkstoffs und einem Gleitwiderstand durch Schlupfbewegungen. Energiedissipation durch Dämpfung entsteht durch die elastische, aber dennoch irreversible Deformation von Wälzkörpern und Ringen unter Last, da die Verformungsarbeit beim Abrollen aufgrund der elastischen Hysterese nicht vollständig zurückgewonnen werden kann und so zu einer Erwärmung des Lagers führt /39/. Besondere Bedeutung bei der Schlupfbewegung im Axial-Rillenkugellager haben Mikrogleitbewegungen infolge einer überlagerten Wälz- und Bohrbeanspruchung (vgl. /58/ /40/ /134/). Nachfolgend sollen deshalb die beiden Begriffe Differential- und Bohrschlupf erläutert werden.

*Differentialschlupf* (Bild 3.1a): Bezogen auf die Rollachse ergeben sich über die Breite dieser Ellipse unterschiedliche Rollradien. Bei gleichmäßiger Winkelgeschwindigkeit des Wälzkörpers  $\omega_R$  resultieren daraus unterschiedliche Umfangsgeschwindigkeiten über die Druckellipsenbreite. Deshalb findet nicht an jedem Punkt der Kontaktzone Rollen ohne jeglichen Schlupf statt. Vielmehr stellt sich im Kontakt eine Geschwindigkeitsverteilung mit vor- und nachteilenden Bereichen ein, zwischen denen lediglich Punkte reinen Rollens existieren /32/ /219/.

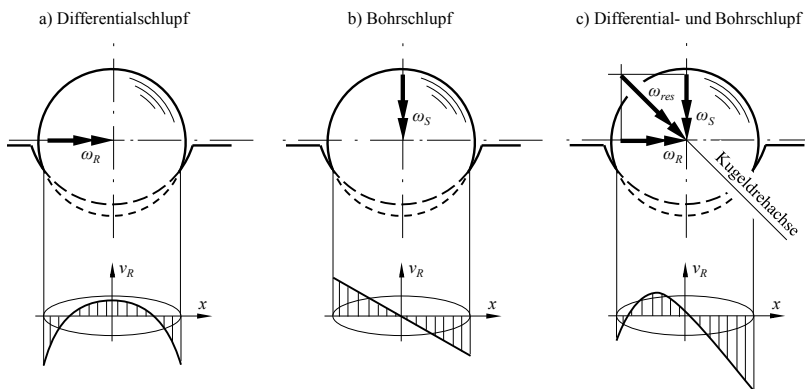


Bild 3.1 Geschwindigkeitsverteilung über die Breite der Druckellipse bei verschiedenem Schlupf (nach /32/)

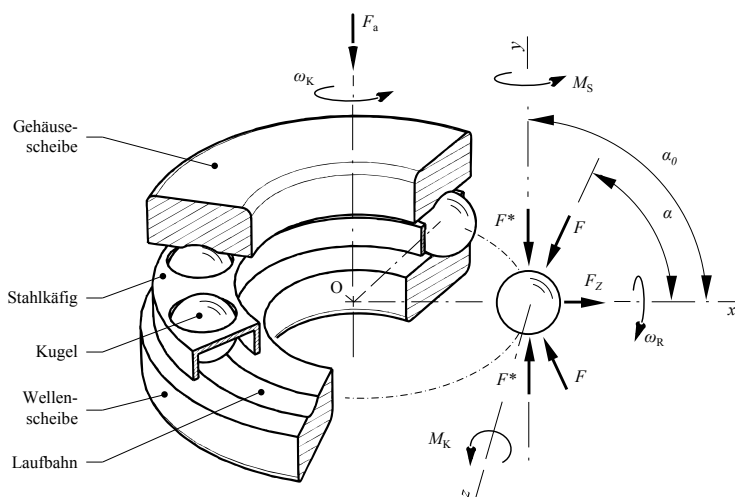


Bild 3.2 Aufbau eines Axial-Rillenkugellagers und freigeschnittener Wälzkörper mit angreifenden Kräften und Momenten (nach /58/ und /40/)

**Bohrschlupf:** Bild 3.2 zeigt eine freigeschnittene Kugel eines Axial-Rillenkugellagers und die an sie angreifenden Kräfte und Momente. Beim Abrollvorgang dreht sich die Kugel mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega_R$  um die  $x$ -Achse. Da die  $x$ -Achse dabei stets auf den Lagermittelpunkt  $O$  gerichtet ist, erfährt die Kugeldrehachse eine kontinuierliche Richtungsänderung mit der Winkelgeschwindigkeit des Käfigs  $\omega_K$  um die Lagerdrehachse. Hierdurch ergibt sich ein Bohrmoment  $M_S$ , wodurch sich die Kugel bei jeder

Umdrehung des Käfigs einmal um ihre  $z$ -Achse dreht /40/. Die Vektoren der Bahngeschwindigkeiten liegen beim resultierenden Bohrschlupf punktsymmetrisch zum Mittelpunkt der Druckellipse und nehmen zu den Rändern der Ellipse linear zu (Bild 3.1b).

Überlagern sich Differential- und Bohrschlupf, so ergibt sich die asymmetrische Geschwindigkeitsverteilung nach Bild 3.1c, bei der die Punkte reinen Rollens gegenüber der Laufbahnmitte verschoben sind /32/. Weiterführende Untersuchungen zum geometrie- und lastabhängigen Mikroschlupf in Axial-Rillenkugellagern finden sich in /97/.

Eine weitere Folge der stetigen Richtungsänderung der Kugeldrehachse ist das tangential an den Kugelteilkreis angreifende Kreismoment  $M_K$  um die  $z$ -Achse (Bild 3.2) /40/. Bohr- und Kreismoment wirkt je ein entsprechendes Reibungsmoment entgegen, welches die Schlupfbewegung hemmt. Da die Reibungsmomente mit zunehmender Normalbelastung auf die Kugeln zunehmen, werden schädliche Schlupfbewegungen bei ausreichender Lagerbelastung begrenzt. Bedingt durch den großen Berührungswinkel ( $\alpha_0 = 90^\circ$ ) herrschen in Axial-Rillenkugellagern hohe Schlupfanteile und insgesamt eher ungünstige Abwälzverhältnisse /219/. Auch deshalb werden Axial-Rillenkugellager zur Validierung der Schichten ausgewählt, da durch die schlupfbedingt hohen Reibungsanteile die positiven Effekte einer Festschmierstoffschicht auf das Lagerreibungsmoment deutlich von einem nicht-beschichteten Referenzlager abzugrenzen sind.

Ein Punkt der Laufbahn eines Wälzlagers ist einer zyklischen Belastung durch Überrollung der Wälzkörper ausgesetzt. Wird davon ausgegangen, dass jede Beanspruchung eines Mikrokontakts mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu einem Verschleißpartikel führt (vgl. ARCHARDSches Gesetz des Gleitverschleißes in /57/), so nimmt der gebrauchsdauerbegrenzende Verschleiß der beschichteten Laufbahn mit steigenden Belastungszyklen zu. Für die Gebrauchsdauer ist deshalb die Anzahl der Überrollungen eines Punkts der Laufbahn maßgebend. Rollen die Kugeln in einem Axial-Rillenkugellager ideal auf der Laufbahn ab und steht eine der Scheiben still, so entspricht bei einem Berührungswinkel von  $\alpha = 90^\circ$  die Winkelgeschwindigkeit des Käfigs  $\omega_K$  der halben Winkelgeschwindigkeit der bewegten Lagerscheibe. Somit ergibt sich die Anzahl der Überrollungen für einen Punkt auf der Laufbahn aus Multiplikation der zurückgelegten Lagerumdrehungen mit der halben Wälzkörperanzahl.

Bei schnell laufenden Axial-Rillenkugellagern werden die Kugeln durch Fliehkräfte  $F_Z$  radial nach außen gedrückt (Bild 3.2). Die in Achsrichtung auf eine Kugel wirkende Kraft  $F^*$  überlagert sich mit  $F_Z$ , sodass sich eine resultierende Last  $F$  einstellt, welche unter dem Betriebsberührungswinkel  $\alpha$  an die Kugel angreift. Änderungen des Berührungswinkels mit einer relevanten Auswirkung auf die Käfigdrehzahl treten allerdings erst bei sehr hohen Drehzahlen auf, sodass bei der im experimentellen Teil gewählten Versuchsdrehzahl der Einfluss auf die eben genannte Überrollungsanzahl vernachlässigt werden kann.

## 4 Dünne tribologische Schichten

Allgemein spricht man bei Schichtdicken von unter 10  $\mu\text{m}$  von dünnen tribologischen Schichten. Sie können insbesondere mithilfe der PVD<sup>2</sup>- (aber auch CVD<sup>3</sup>-) Dünnschichttechnologie erzeugt werden. Detaillierte Informationen zur PVD-Technologie liefert Kapitel 5. Tribologische Dünnschichten können nach ihrem Einsatzzweck in folgende Kategorien eingeteilt werden:

- 1) *Schichten mit der Hauptfunktion einer Reibungsreduzierung*: Die Wirkungsweise von *Festschmierstoffschichten* basiert auf der leichten Verformbarkeit weicher Metalle (wie Silber, Blei oder Gold), auf der geringen Adhäsionsneigung einiger Kunststoffe (wie PTFE, PE und PI) oder auf dem leichten Abgleiten von Gitterebenen in lamellaren Materialien (wie  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  oder Graphit) /64/.
- 2) *Schichten mit der Hauptfunktion einer Verschleißreduzierung*: Schichten aus dem Bereich der *Hartstoffschichten* können nach ihrem chemischen Bindungszustand in metallische Hartstoffe (wie TiN oder WC), kovalent gebundene Hartstoffe (wie BN, SiC oder Diamant) und ionisch gebundene Hartstoffe (wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$ ) eingeteilt werden /213/. Wie der Name bereits ausdrückt, besitzen die Schichten eine hohe Härte, um den Grundwerkstoff vor abrasivem und adhäsivem Verschleiß zu schützen.
- 3) *Schichten mit der Funktion einer Reibungs- und Verschleißreduzierung*: Durch einige Varianten amorpher Kohlenstoff- und Diamantschichten kann sowohl die Reibung als auch der Verschleiß reduziert werden. Die hohe Verschleißbeständigkeit basiert auf einer mit Hartstoffschichten vergleichbaren oder gar höheren Härte. Die niedrige Reibung beruht auf speziellen tribologischen Mechanismen, die z. B. in /103/ erläutert werden.

Durch gezielte Modifikation der Schichtstruktur kann auf die Schichteigenschaften und das resultierende tribologische Verhalten von Schichten Einfluss genommen werden. Schichten, die in dieser Weise an das Anforderungsprofil einer Zielanwendung angepasst sind, werden *tailored coatings* – also maßgeschneiderte Beschichtungen – genannt /249/. Der nachfolgende Abschnitt 4.1 gibt einen Einblick in unterschiedliche Schichtstrukturen.

---

<sup>2</sup> Engl. *Physical vapor deposition*, deutsch: Physikalische Gasphasenabscheidung

<sup>3</sup> Engl. *Chemical vapor deposition*, deutsch: Chemische Gasphasenabscheidung

## 4.1 Schichtstruktur

Eine *Schichtlage* bezeichnet einen hinsichtlich des Schichtmaterials und/oder der Schichtmorphologie abgrenzbaren Bereich definierter Schichtdicke. Die innere Beschaffenheit (Morphologie) einer Schichtlage wird wiederum durch die *Schichtstruktur* beschrieben, wohingegen der Aufbau eines Schichtsystems durch Kombination verschiedener Schichtlagen durch die *Schichtarchitektur* gekennzeichnet ist /3/. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich einlagige Schichten betrachtet werden, konzentrieren sich die folgenden Ausführungen auf die strukturellen Modifikationen *einer* Schichtlage.

Es wird zwischen ein- und mehrphasigen<sup>4</sup> Schichtlagen unterschieden (Bild 4.1). Besteht die Schicht aus nur einer Phase, so kann diese entweder im amorphen oder kristallinen Zustand vorliegen. Im letzteren Fall besteht die Schicht aus nur einem einzigen Kristall. Diese Schichten besitzen verglichen zu Schichten mit einer rein amorphen Struktur (z.B. amorphe Kohlenstoffschichten) bisher keine Relevanz für technische Anwendungen. Hohe industrielle Bedeutung haben mehrphasige Schichtlagen: Der in der Regel polykristalline Aufbau ergibt sich aus vielen, meist kleinen Einzelkristallen (Kristallite), die wiederum durch amorphe Korngrenzen voneinander getrennt sind /279/ (Bild 4.1). Das Gitter der einzelnen Kristallite weist im Normalfall prozesstechnisch bedingte Vorzugsrichtungen (Texturen) auf /213/.

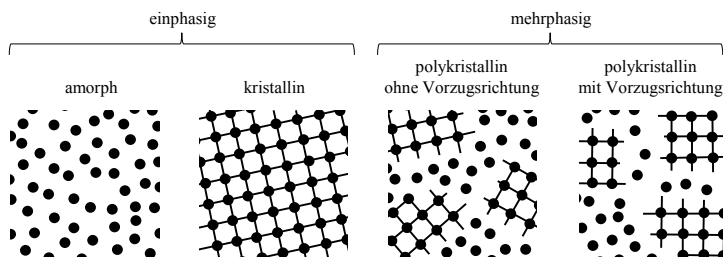


Bild 4.1 Strukturen in einphasigen und mehrphasigen Schichtlagen

Die Struktur mit ihren vielfältigen Einflussgrößen – wie etwa die räumliche Anordnung, Form und Abmessungen von Phasen und deren innere Defektdichte etc. – bietet die Möglichkeit zur gezielten Einflussnahme auf die Schichteigenschaften. Die Härte von Schichten kann beispielsweise durch eine Verringerung der Kristallitgröße gesteigert

<sup>4</sup> Eine Phase ist ein in sich homogener Körper mit etwa konstanten Eigenschaften, der sich durch eine Grenzfläche von andersartigen Phasen abgrenzt /279/. Ein Stoff bestimmter chemischer Zusammensetzung kann in unterschiedlichen Modifikationen (Phasen) vorliegen.

werden. Dieser durch die HALL-PETCH-Beziehung<sup>5</sup> beschriebene Effekt beruht auf Behinderung der Versetzungsbewegung an Phasengrenzflächen (Korngrenzen).

Bei der Entwicklung verschleißfester Dünnschichten spielt die Härte eine wichtige Rolle, da mit ihr der Widerstand gegen Furchung und damit der Schutz des beschichteten Körpers vor Abrasion zunimmt /103/. Bei polykristallinen Schichten mit Kristallitgrößen im Nanometerbereich – sogenannten *nanostrukturierten Schichten* – können extreme Härtesteigerungen erzielt werden, da der wichtigste Mechanismus der Versetzungsbewegung und -vervielfachung, die FRANK-READ-Quelle<sup>6</sup>, unterhalb einer Kristallitgröße von etwa 50 nm nicht mehr stattfinden kann. Diese hieraus resultierende Härtesteigerung findet innerhalb der Kristallite statt und wird daher als *intrakristalliner Effekt* bezeichnet. Entgegen der in der HALL-PETCH-Beziehung getroffenen Annahme, dass die Härte bei immer kleiner werdenden Kristallitgrößen unendlich stark zunimmt, kommt bei extrem kleinen Kristallitgrößen zwischen 3 und 30 nm ein *interkristalliner Effekt* zum Tragen, der einen Härteabfall zur Folge hat /165/. Ursächlich hierfür ist eine allmähliche Verlagerung plastischer Deformationen in die amorphe Gefügematrix, da die Versetzungsbewegung innerhalb der sehr kleinen Kristallite unterdrückt wird. Die hohe Defektdichte innerhalb der amorphen Matrix erlaubt eine rasche Atom- und Fehlstellendiffusion/-migration, sodass dieser Effekt als *Korngrenzenabgleiten* oder als *inverse Hall-Petch-Beziehung* bekannt ist /223/. Beide Effekte – Feinkornhärtung (intrakristallin) und Korngrenzenabgleitung (interkristallin) – überlagern sich, sodass ein Härtemaximum bei Korngrößen um 10 nm zu erwarten ist /179/ /46/.

Schädigungstoleranz und Verschleißfestigkeit dünner Schichten werden neben der Härte von weiteren Materialeigenschaften wie dem Elastizitätsmodul und der Bruchzähigkeit beeinflusst (Abschnitt 4.2.3).

## 4.2 Verschleiß dünner Schichten

### 4.2.1 Verschleißbildung durch Ausbreitung von Mikrorissen

Ausgehend von der Definition des Verschleißes als oberflächennaher Materialverlust bildet sich dieser durch (Mikro-)Risse und Ausbrüche in oberflächennahen Bereichen. Aus den in Abschnitt 2.5 definierten Verschleißmechanismen Adhäsion, Abrasion und

<sup>5</sup> Die HALL-PETCH-Beziehung  $H = H_0 + K_H d^{1/2}$  drückt die Abhängigkeit der Härte  $H$  eines Werkstoffs vom Kristallitdurchmesser  $d$  aus.  $H_0$  und  $K_H$  sind werkstoffabhängige Konstanten /115/.

<sup>6</sup> Die FRANK-READ-Quelle beschreibt einen Mechanismus, bei dem sich eine Versetzungslinie unter Schubspannungen radial ausbreitet und einen Versetzungsring bildet. Bei der Bildung dieses Rings entsteht eine neue Versetzungslinie, die sich wiederum zu einem neuen Ring formt. Dieser Vorgang wiederholt sich bei immer weiter anhaltender Schubbeanspruchung /25/.

Oberflächenzerrüttung resultieren nach HOLMBERG und MATTHEWS /112/ drei unterschiedliche Verschleißerscheinungsformen bei dünnen Schichten:

- 1) *Oberflächennaher Schichtverschleiß*: Mikrorisse nahe der Oberfläche verursachen ein Abschälen sehr feiner, schuppen- oder lamellenförmiger Partikel auf bis zu atomarer Ebene.
- 2) *Delamination*: Risse entlang der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat verursachen ein Abplatzen großer, splitterförmiger Schichtpartikel von der Substratoberfläche.
- 3) *Substratausbrüche*: Durch stark ausgeweitete Rissbildung bis unter die Substratoberfläche lösen sich große Verschleißpartikel, die sowohl Material der Schicht als auch des Substrats enthalten.

Um die Verschleißerscheinungsformen grundlegend verstehen zu können, müssen demnach die Mechanismen der Rissbildung und Rissausweitung betrachtet werden.

Jede Art der Verformung eines Risses kann als Überlagerung von drei grundlegenden kinematischen Rissöffnungsarten angesehen werden, die in Bild 4.2 schematisch dargestellt sind /137/.

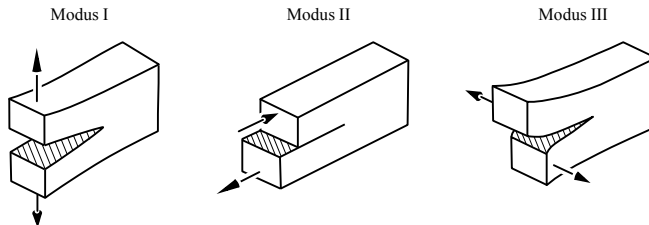


Bild 4.2 Die drei grundlegenden Rissbeanspruchungsarten der Bruchmechanik (nach /137/)

Die Beanspruchung an der Risspitze kann nach IRWIN /119/ durch den Spannungsfaktors  $K$  und nach GRIFFITH /93/ durch die Energiefreisetzungsrate  $G$  beschrieben werden. Beide Größen eignen sich nach LEYLAND und MATTHEWS /144/ zur Beschreibung der *Beanspruchung des Schicht-Substrat-Systems*, wie im nachfolgenden Abschnitt 4.2.2 gezeigt wird.

Erreichen die Beanspruchungsgrößen  $K$  bzw.  $G$  einen kritischen Wert  $K_c$  bzw.  $G_c$  so tritt eine Risserweiterung ein. Sowohl  $K_c$  als auch  $G_c$  charakterisieren somit die Fähigkeit eines Werkstoffs, der Rissausbreitung zu widerstehen, und sind demnach als Zähigkeitskennwerte zu interpretieren. Sie sind von hoher Bedeutung, weil die Zähigkeit ne-

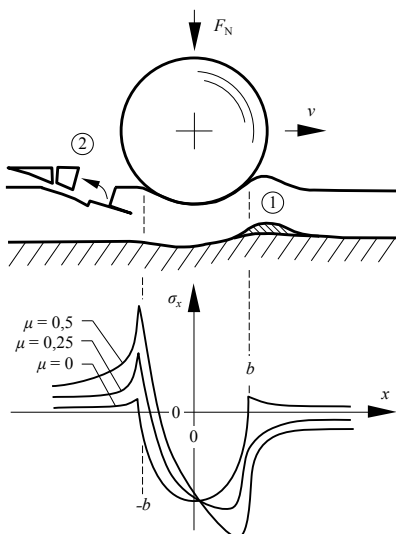


ben der Festigkeit und Elastizität die *Beanspruchbarkeit eines Schicht-Substrat-Systems* beeinflussen, wie Abschnitt 4.2.3 zeigt.

## 4.2.2 Beanspruchung eines Schicht-Substrat-Systems

Die Beanspruchungen im Kugel/Ebene-Kontakt und im Axial-Rillenkugellager führen ohne eine Beschichtung zu der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Werkstoffanstrengung der Oberfläche. Beim Hinzufügen einer Schicht ändert sich die Werkstoffanstrengung und folglich auch die auftretende Verschleißerscheinungsform, da im Schicht-Substrat-Verbund zum einen Werkstoffe unterschiedlicher Materialeigenschaften kombiniert werden und die aufgetragenen Schichten zum anderen meist eigenspannungsbehaftet sind. Auf die sich dabei ändernden Triebkräfte der Rissausbreitung und des Schichtverschleißes wird nachfolgend näher eingegangen.

Infolge der tribologischen Beanspruchung werden Kräfte in den Schicht-Substrat-Verbund eingeleitet, die zu unterschiedlichen Versagens- und Verschleißarten führen können. Oberflächennaher Schichtverschleiß und Delamination werden durch Risse an der Oberfläche bzw. in der Schicht-Substrat-Grenzfläche verursacht (Bild 4.3).



- ① Schicht-Delamination
- ② Oberflächennahe Riss- und Verschleißbildung

*Bild 4.3 Wichtige Versagensformen von Schicht-Substrat-Systemen und der Verlauf der Oberflächenspannungen  $\sigma_x$  in Gleitrichtung in Abhängigkeit der Reibungszahl  $\mu$  ( $\sigma_x$ -Verlauf nach /98/). Die Variable  $b$  kennzeichnet den Kontaktradius.*

### *Triebkräfte der Schicht-Delamination*

Eine Delamination der Schicht kann durch das Wirken von Druckspannungen hervorgerufen werden. Diese entstehen einerseits durch die Bewegung des Gegenkörpers entlang des beschichteten Grundkörpers, da die angreifenden Normal- und Reibungskräfte eine Stauchung der Schicht unmittelbar vor dem Gegenkörper bewirken. Zum anderen überlagern sich diese Druckspannungen aus der Beanspruchung mit den Druckeigenspannungen in der Schicht. Die resultierenden lateralen Druckspannungen erzeugen senkrecht zur Substratoberfläche gerichtete Spannungskomponenten (Beulspannungen), welche zum torusförmigen Aufwölben des Schicht-Substrat-Systems führen und eine Delamination der Schicht nach sich ziehen können /44/ /110/. Die Delamination wird gewöhnlich durch eine laterale Rissentstehung entlang der Schicht-Substrat-Grenzfläche eingeleitet (Nr. 1 in Bild 4.3). Breitet sich der Riss anschließend in der Schicht aus und erreicht die Schichtoberfläche, so entstehen schalenförmige Abplatzungen (nicht im Bild dargestellt).

Die Triebkraft für die eben beschriebene Delamination wird nach vorherigem Abschnitt 4.2.1 durch die Energiefreisetzungsrate  $G$  charakterisiert. Direkt vor einem bewegten Gegenkörper berechnet sich  $G$  laut /48/ gemäß Formel 4.1 aus der dort wirkenden Spannung  $\sigma$ , der Schichtdicke  $t_S$  und dem Schicht-Elastizitätsmodul  $E_S$ . Die Spannungen  $\sigma$  an der Oberfläche ergeben sich entsprechend Formel 4.2 aus einer Überlagerung von Eigenspannungen  $\sigma_0$  und Lastspannungen  $\sigma_x$ , die unmittelbar vor dem Kugelgegenkörper bei  $x = b$  in dessen Bewegungsrichtung  $x$  verursacht werden (Bild 4.3,  $b$  = Kontaktradius). Bei gegebener Reibungszahl  $\mu$ , Last  $F_N$ , und Substrat-Querdehnzahl  $v_{Su}$  kann die Lastspannung  $\sigma_x$  nach /141/ mithilfe der Formel 4.3 berechnet werden. Druckeigenspannungen sind darin mit negativem Vorzeichen zu berücksichtigen.

$$G = \frac{\sigma^2 t_S}{2 E_S} \quad \text{Formel 4.1}$$

$$\sigma = \sigma_x + \sigma_0 \quad \text{Formel 4.2}$$

$$\sigma_x(x = b) = - \frac{F_N}{2 \pi b^2} \left[ (4 + v_{Su}) \frac{3 \pi \mu}{8} - (1 - 2 v_{Su}) \right] \quad \text{Formel 4.3}$$

Um das Schichtversagen durch Delaminationen zu vermeiden, muss die Energiefreisetzungsrate  $G$  zwingend unterhalb der kritischen Energiefreisetzungsrates  $G_c$  liegen. Die oben genannten Formeln verdeutlichen die hierfür zu kontrollierenden Einflussfaktoren: Ist das Schicht-Substrat-System bei der Auslegung beschichteter Bauteile vorgegeben – das heißt sind die Größen  $t_S$ ,  $E_S$ ,  $\sigma_0$  und  $v_{Su}$  bekannt – so kann die Schichtdelamination durch geringe Beanspruchungen  $F_N$ , größere Kontaktabmessungen  $b$  und geringere Rei-

bungszahlen  $\mu$  verhindert werden. Letzteres gelingt beispielsweise durch Festlegung eines geeigneten Gegenkörperwerkstoffs (vgl. Abschnitt 2.1). Ist bei der Auslegung dagegen die Beanspruchung durch die Gestalt und Funktion des Produkts bereits vorgegeben, so kann es zur Unterdrückung von Delamination notwendig sein, die Merkmale der Schicht auf die Anwendung anzupassen und beispielsweise Druckspannungen auf ein bestimmtes Maß zu begrenzen (vgl. *tailored coatings*).

#### *Triebkräfte der oberflächennahen Riss- und Verschleißbildung*

Während Druckspannungen zur Delamination führen, können in Regionen hoher Zug- und Scherspannungen Risse an der Schichtoberfläche entstehen. Wie in Bild 4.3 illustriert, brechen durch die Ausbildung eines Rissnetzwerks einzelne Fragmente aus der Schichtoberfläche aus, sodass Zug- bzw. Scherspannungsrisse maßgeblich für den oberflächennahen Schichtverschleiß verantwortlich sind (vgl. /29/ /47/ /285/). Entsprechend des in Bild 4.3 gezeigten Verlaufs der Spannungen  $\sigma_x$  an der Oberfläche in Bewegungsrichtung  $x$ , sind die höchsten Zugspannungsspitzen aus der Belastung unmittelbar hinter der sich bewegenden Kontaktfläche bei  $x = -b$  zu erwarten. HAMILTON /98/ gibt diese maximale Lastspannung nach Formel 4.4 an.

$$\sigma_x(x = -b) = \frac{3 F_N}{2 \pi b^3} \left[ \frac{1 - 2 \nu_{Su}}{3} + \frac{4 + \nu_{Su}}{8} \pi \mu \right] \quad \text{Formel 4.4}$$

Die Zug-Lastspannungen überlagern sich entsprechend der Formel 4.2 wiederum mit den Eigenspannungen in den Schichten. Die für den Rissöffnungsmodus I verantwortlichen Zugspannungen können somit durch entsprechend hohe Druckeigenspannungen reduziert werden. Auf diesem Effekt beruhen die Beobachtungen von GUNNARS und ALAHELISTEN: Sie zeigen in /96/, dass die ohnehin gute Verschleißresistenz von Diamantschichten mit steigenden Druckeigenspannungen weiter zunimmt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Lastspannungen und Eigenspannungen Triebkräfte der Rissausbreitung sind und damit zur Energiefreisetzungsrate  $G$  beitragen. Die in PVD-Schichten üblicherweise enthaltenen Druckeigenspannungen mindern  $G$  im Zugbereich des tribologischen Kontakts und damit den Verschleiß. Im Druckbereich des Kontakts sorgen sie jedoch für eine Erhöhung der Energiefreisetzungsrate  $G$  und eine damit verbundene Delaminationsgefahr.

Die eben genannten Gleichungen für die Lastspannungen  $\sigma_x$  in Bewegungsrichtung gelten für Spannungskomponenten an der Schichtoberfläche. Aus den Grundlagen zur Kontaktbeanspruchung in Abschnitt 2.3 wird jedoch ersichtlich, dass nicht nur oberflächennahe Spannungen zur Schädigung führen können, sondern auch Spannungskomponenten unterhalb der Oberfläche. Hierfür hat TREMMEL in /249/ unter anderem Einflüsse des Werkstoffs auf die Vergleichsspannung nach der Gestaltänderungsenergiehypothese

unterhalb der Oberfläche für beschichtete Stahl-Kontakte intensiv untersucht. Ohne überlagertem Gleitanteil bleibt demnach die Höhe und Lage des Vergleichsspannungsmaximums im Bereich üblicher Schicht-Elastizitätsmoduln von 105 – 350 GPa, Querdehnzahlen von 0,25 – 0,35 und Schichtdicken von 1 – 3  $\mu\text{m}$  für (wälzlager-)typische Kontaktabmessungen und -kräfte gegenüber dem nicht-beschichteten Kontakt praktisch unbeeinflusst und liegt deutlich unterhalb der Schicht im Substratwerkstoff. Bei geringem Gleitanteil zwischen den Kontaktpartnern wird die Beanspruchung des Substrats durch Einsatz dünner Schichten demnach nicht gesenkt. Für die Beanspruchung der Schicht selbst haben die oben genannten Materialeigenschaften jedoch einen teils erheblichen Einfluss: Ist etwa der Elastizitätsmodul der Schicht deutlich kleiner als der des Substratmaterials (wie bei  $\text{MoS}_2$  auf Stahlsubstraten nach /202/ und /200/ zu erwarten ist), so tritt stets ein lokales Vergleichsspannungsmaximum innerhalb der Schicht in der Nähe des Schicht-Substrat-Grenzbereichs auf. Daher ist dort das Schichtversagen durch Wälzermüdung zu erwarten.

### 4.2.3 Beanspruchbarkeit eines Schicht-Substrat-Systems

Die Beanspruchbarkeit eines Schicht-Substrat-Systems ist neben den Materialeigenschaften von den Verbundeigenschaften, wie der Haftung, abhängig.

#### *Widerstand gegen die Schicht-Delamination*

Wie im Bild 4.3 zu sehen, tritt das Rissereignis beim Versagen durch Delamination im Bereich der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat auf. Der Widerstand gegen diese laterale Rissausbreitung ist nach CHEN und BULL /48/ ein Maß für die zwischen Schicht und Substrat wirkenden Adhäsionskräfte. Die zur Trennung des Verbundes zu überwindende Adhäsionsarbeit kann in Form einer kritischen Energiefreisetzungsrate  $G_c$  ausgedrückt werden, welche in der englischsprachigen Literatur als *interface toughness* – also als Grenzflächenzähigkeit – bezeichnet wird (vgl. /48/ /45/).

Die kritische Last  $L_c$  auf einen Eindringkörper, bei der im Ritztest (Abschnitt 8.6.3) eine Schichtdelamination stattfindet, kann nach BULL und RICKERBY /45/ durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden (Formel 4.5):

$$L_c = \frac{\pi d_c^2}{8} \left( \frac{2 E_S G_c}{t_S} \right)^{1/2} \quad \text{Formel 4.5}$$

Diese kritische Last  $L_c$ , welche als Maß für die Schichthaftung herangezogen werden kann, ist demnach umso größer, je höher die Adhäsionskräfte der Schicht zum Substrat (ausgedrückt durch  $G_c$ ), je höher der Schicht-Elastizitätsmodul  $E_S$  und je geringer die Schichtdicke  $t_S$  ist. Letzteres liefert eine Erklärung für die häufig zu beobachtende Verschlechterung der Schichthaftung mit zunehmender Schichtdicke (siehe z. B. /44/). Die

Variable  $d_c$  bezeichnet die kritische Ritzspurbreite, welche neben den Schichteigenschaften von der Stützwirkung des Substrats abhängt.

#### *Widerstand gegen die oberflächennahe Riss- und Verschleißbildung*

Bezüglich des oberflächennahen Schichtverschleißes galt lange Zeit eine hohe Schichthärt<sup>7</sup>  $H$  als Hauptindikator für einen hohen Verschleißwiderstand. Heute fließen üblicherweise weitere Materialeigenschaften in die Betrachtungen ein, die zum Widerstand gegen die Rissausbreitung und den damit verbundenen Verschleiß einen Beitrag leisten. Eine anschauliche Begründung hierfür liefert die in Formel 4.6 gezeigte analytische Lösung zur Rissentstehung bei Eindruck eines Eindringkörpers wie dem VICKERS- oder BERKOVICH-Diamanten. Gemäß /196/ und /289/ bilden sich an den Kanten des Eindrucks unter einer Prüflast  $F_N$  radiale Risse der Länge  $a$ . Je kleiner die Risslänge, desto höher ist wiederum der Widerstand gegen die Rissausbreitung zu bewerten.

$$a = \left( \frac{0,016 F_N}{K_c \left( \frac{H}{E} \right)^{1/2}} \right)^{2/3} \quad \text{Formel 4.6}$$

Entsprechend Formel 4.6 ist die Risslänge  $a$  umso kleiner, je höher die Bruchzähigkeit  $K_c$  und je höher das Verhältnis von Härte zu Elastizitätsmodul ( $H/E$ ) der Schicht ist. Da der Widerstand gegen die Rissausbreitung in direkter Verbindung mit dem Verschleiß steht, erachten HOLMBERG et al. /113/ die Härte, den Elastizitätsmodul und die Bruchzähigkeit als wichtigste Eigenschaften zur Ausbildung hoher Verschleißwiderstände.

Die Bedeutung des  $H/E$ -Verhältnisses kann wie folgt interpretiert werden: Es ist bekannt, dass der Verschleiß technischer Werkstoffe mit dem Grenzwert der elastischen Dehnung – der Fließdehnung  $R_e/E$  (yield strain) – in enger Beziehung steht /112/. Sie beschreibt die Fähigkeit des Schichtwerkstoffs sich unter tribologischer Belastung zu dehnen bevor plastische Deformation eintritt /157/. Da die Streckgrenze  $R_e$  in etwa dreimal der Härte  $H$  entspricht /144/, ist das  $H/E$ -Verhältnis direkt proportional zur Fließdehnung  $R_e/E$ . Werkstoffe mit einer hohen Härte bei gleichzeitig geringem E-Modul tolerieren deshalb starke Oberflächendeformationen ohne zu versagen und sind daher besonders verschleißfest /154/ /156/.

Härte, Elastizitätsmodul und Bruchzähigkeit sind direkt abhängig vom inneren Schichtaufbau, welcher durch die Bedingungen bei der Schichtabscheidung beeinflusst werden kann. Demzufolge ist eine genaue Kenntnis des Herstellungsverfahrens eine Grundvoraussetzung für eine zielgerichtete Schichtentwicklung. Das folgende Kapitel 5 vermittelt die dafür notwendigen Grundlagen.

<sup>7</sup> Hierunter wird meist die Eindringhärte  $H_{IT}$  verstanden (siehe Abschnitt 8.6.1).

## 5 PVD-Technik

Die physikalische Gasphasenabscheidung (*physical vapor deposition*, PVD) bezeichnet eine Gruppe von Vakuumbeschichtungsverfahren, mit denen dünne Schichten abgeschieden werden können. Im Gegensatz zur chemischen Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD), bei der das Ausgangsmaterial bereits im gasförmigen Zustand vorliegt, muss bei der PVD-Technik ein zunächst festes Ausgangsmaterial (auch *Target*) in den gasförmigen Zustand überführt werden. Anschließend erfolgt der Transport der Gasteilchen vom Target zum Substrat, an dessen Oberfläche die Teilchen als Schicht kondensieren. Der PVD-Prozess gliedert sich damit in die Prozessschritte *Überführen in die Gasphase*, *Transport* und *Schichtbildung*.

Die einzelnen PVD-Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich der Art der Überführung in die Gasphase. Thermische Verfahren werden als *Verdampfungsprozesse* bezeichnet und ionengestützte Verfahren als *Zerstäubungsprozesse*. In der Arbeit wird vorrangig das sehr weit verbreitete Verfahren *Kathodenzerstäuben* (auch *Sputtern*) verwendet. Das Verfahren *Lichtbogenverdampfen* (*Arc evaporation*) wird ferner zur Dotierung der Schichten herangezogen.

### 5.1 Kathodenzerstäuben (Sputtern)

Das Kathodenzerstäuben ist ein ionengestütztes Verfahren, bei dem das Ausgangsmaterial durch Ionenbombardement in den gasförmigen Zustand überführt wird. Die Ionen stammen aus einem inerten Prozessgas (meist Argon, Elementsymbol Ar), welches dem zuvor evakuierten Rezipienten in geringen Mengen zugeführt wird. Die Ionisation des Argon-Prozessgases erfolgt durch Anlegen einer negativen Spannung im Bereich einiger hundert Volt an das Target, während am Gehäuse des Beschichtungsrezipienten Massepotential anliegt. Das Target fungiert so als *Kathode* und eine Glimmentladung (*Plasma*) zündet aufgrund des starken elektrischen Feldes. Bedingt durch den Stromfluss im Plasma geben Argonatome Elektronen ab und bilden  $\text{Ar}^+$ -Ionen. Wie im Bild 5.1 dargestellt, werden diese Ionen (Symbol „ $\oplus$ “), aufgrund ihrer positiven Ladung in Richtung der negativ geladenen Kathode beschleunigt. Dort treffen sie unter dem Winkel  $\theta$  auf die Targetoberfläche. Die kinetische Energie der  $\text{Ar}^+$ -Ionen beträgt je nach angelegter Spannung einige 100 eV bis 1.000 eV und übertrifft damit bei Weitem die Bindungsenergie der Atome im Festkörperverbund. Durch eine Folge quasielastischer Zweierstöße verteilt sich ein Teil dieser kinetischen Energie auf die Gitteratome des Targets. Infolge dieser Stoßkaskade, die sich über einen

Bereich von etwa 10 nm erstreckt, werden einige Targetatome (Symbol „●“) zur Targetoberfläche zurückgestreut. Sind diese in der Lage die Oberflächenbindungsenergie<sup>8</sup> zu überwinden, verlassen sie das Gitter des Targets unter einem Winkel von  $\beta_0$  und liegen ab diesem Zeitpunkt im gasförmigen Zustand vor. Dieser Vorgang wird als *Sputtern* bezeichnet. Die Anzahl der gesputterten Atome je einfallendes Ar-Ion wird *Zerstäubungsausbeute*  $Y$  genannt. Eine Ionisierung der aus dem Target gelösten Teilchen findet in der Regel nicht statt /85/ /213/.

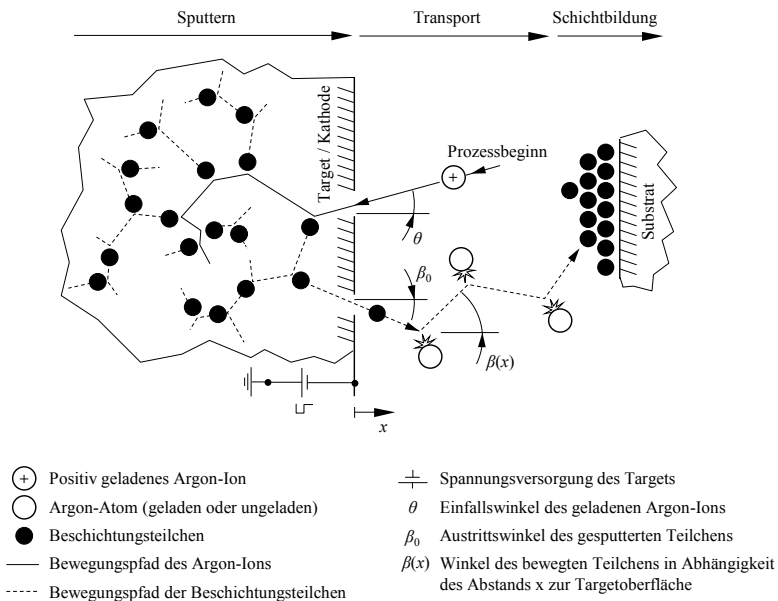


Bild 5.1 Prozess des Kathodenzerstäubens

Im Anschluss an das Sputtern bewegt sich der emittierte Teilchenstrom während der *Transportphase* in Richtung des Substrats. Hierbei wird der Teilchenbewegung im Rezipienten ein gewisser Widerstand entgegengesetzt (*stopping power*, *Bremsvermögen*), da die Teilchen während der Flugbewegung auf Atome des Prozess- und Restgases<sup>9</sup> treffen, an diesen gestreut werden und Energie verlieren. Durch die wiederholt ablaufenden stochastischen Stoßprozesse verändert sich die

<sup>8</sup> Die Oberflächenbindungsenergie ist die zu überwindende Energiebarriere beim Austritt eines Atoms aus dem Festkörperverbund. Da sie nur für wenige Materialien bekannt ist, wird sie oft durch die Sublimationsenergie angenähert /291/.

<sup>9</sup> Das Restgas bezeichnet die Luft-Restmenge nach der Evakuierung des Rezipienten, die auch trotz leistungsfähiger Vakuumpumpen stets vorhanden ist.

Bewegungsrichtung  $\beta(x)$  eines Beschichtungsteilchens in Abhängigkeit seines Transportswegs  $x$ . Hierdurch ergeben sich spezifische Bewegungspfade für jedes Teilchen. Sobald eines der Teilchen auf eine Festkörperoberfläche – das Substrat – trifft, kommt es zur Kondensation und damit zur *Schichtbildung*. Der Schichtbildungsprozess wird in Abschnitt 5.3 detailliert beschrieben.

In Erweiterung des im Bild 5.1 dargestellten Prozesses, kann durch zusätzliches Anlegen einer negativen Spannung an das Substrat (auch *Biasspannung*) ein Teilchenbombardement der aufwachsenden Oberfläche durch das ionisierte Prozessgas erfolgen. Hiermit lassen sich nach /160/ Verdichtungs effekte während des Schichtwachstums einstellen. Des Weiteren haben sich im Laufe der Zeit Verfahren etabliert, mit denen sich die Aufwachsrate der Schichten beim Sputtern erhöhen lässt. Werden Permanentmagnete hinter dem Target angeordnet, so überlagert sich das teilchenbeschleunigende elektrische Feld mit einem Magnetfeld. Hierbei wird das Plasma vor dem Target eingeschlossen und die Elektronen bewegen sich darin auf Helixbahnen um die magnetischen Feldlinien. Durch vermehrte Stöße mit den Argonatomen erhöht sich so die Ionisationsdichte und sorgt für eine intensivere Zerstäubung /85/. Aufgrund der charakteristischen Magnetanordnung wird dieses Verfahren als *Magnetronsputtern* bezeichnet. Eine weitere Abwandlung dieses Verfahrens ist das in der Arbeit angewandte *unbalanced magnetron sputtering*. Durch die hierbei stattfindende Überlagerung des Magnetronmagnetfelds mit dem Magnetfeld einer externen Spule dehnt sich das resultierende Magnetfeld in Richtung des Anlageninnenraums aus. Die erhöhte Magnetfelddichte sorgt für eine Ausweitung der Entladung und für die Bildung eines Sekundärplasmas in der Nähe des Substrats /272/ /180/. Die Schichtqualität wird hierdurch verbessert.

Eine weitere Besonderheit des in der Arbeit angewandten Beschichtungsverfahrens ist das Zerstäuben eines polyatomaren Materials (*compound sputtering*) bei der Verwendung eines  $\text{MoS}_2$ -Targets. Dabei führt der Ionenbeschuss des Targets zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung an dessen Oberfläche. Dieser Effekt beruht auf der Ausbildung elementabhängiger Zerstäubungsausbeuten, da jede Atomspezies zum Verlassen des Targets eine andere Oberflächenbindungsenergie überwinden muss /291/. Der Vorgang ist laut /85/ als *partielles* oder *selektives Zerstäuben* bekannt. Das Element mit der geringeren Oberflächenbindungsenergie wird zu Beginn des Prozesses bevorzugt zerstäubt, sodass die Konzentration dieses Elements in der Targetoberfläche abnimmt. Bei  $\text{MoS}_2$  ist dies das Element Schwefel. Abhängig von der räumlichen Ausdehnung der Kollisionskaskade dringt das resultierende Konzentrationsgefälle nur bis zu einer bestimmten Tiefe vor. Ab diesem Zeitpunkt bewegt sich die Front des Konzentrationsgefälles gleichmäßig mit dem Abtrag an der Oberfläche. Dieser Beharrungszustand wird *Sputtergleichgewicht* genannt. Die Zusammensetzung des dabei emittier-



ten Teilchenstroms entspricht wiederum der ursprünglichen Zusammensetzung des Targets /127/ /272/.

## 5.2 Lichtbogenverdampfen

Beim Lichtbogenverdampfen (*arc evaporation*) wird durch kurzzeitiges Herstellen eines initialen Kurzschlusses mittels Zündelektrode ein Lichtbogen zwischen dem negativ geladenen Target (Kathode) und der Wand des Rezipienten (Anode) gezündet. Danach brennt der Lichtbogen selbsterhaltend. Im Gegensatz zum Sputtern läuft das Lichtbogenverdampfen bei hohen Strömen (ca. 100 A) und niedrigen Spannungen ( $< 25$  V) ab /158/. Das bestimmende Element des Prozesses ist der Kathodenbrennfleck, der sich stochastisch über die Targetoberfläche bewegt. Innerhalb des Brennflecks von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  Ausdehnung kommt es zur konzentrierten Entladung der gesamten elektrischen Leistung des Lichtbogens. Die sehr hohe Leistungsdichte von bis zu  $10^7$   $\text{Wcm}^{-2}$  führt zu einer lokalen Erosion der Targetoberfläche durch Sublimation und Aufschmelzung des Werkstoffs /158/ /213/. Der sublimierte Materialdampf besteht zu über 90 % aus geladenen Ionen und kann durch zusätzliches Anlegen einer negativen Spannung am Substrat (Bias) auf dessen Oberfläche beschleunigt werden /34/ /158/. Die resultierenden sehr hochenergetischen Teilchenflüsse ermöglichen die Herstellung von harten und gut haftenden Schichten. Ein entscheidender Nachteil der Lichtbogentechnologie ist jedoch die Ausbildung von aufgeschmolzenen Tröpfchen (*Droplets*) an den Rändern des Brennflecks, die sich vom Target ablösen und in Form von Makropartikeln in die Schicht gelangen. Die Folgen hiervon sind eine starke Zunahme der Oberflächenrauheit und der Fehlstellen, welche Ausgangspunkt von Rissen sein können. In der Arbeit wird die Bildung von Makropartikeln in der Schicht umgangen, indem die Oberflächen der Substrate den Lichtbogenkathoden beim Beschichten abgewandt sind. Hierdurch wird zudem eine sehr hohe Konzentration der Dotierungselemente vermieden.

## 5.3 Schichtbildung und -struktur

Neben der Art des Schichtwerkstoffs hängen die tribologischen Eigenschaften aufgedampfter Dünnschichten maßgeblich von der Schichtstruktur ab, die bei der PVD-Beschichtungstechnik wie bei kaum einer anderen Technik beeinflusst werden kann.

In Bild 5.2 werden die einzelnen Stadien der Schichtbildung dargestellt. Bei entsprechender Energie der Beschichtungsteilchen (vgl. /213/) kommt es im ersten Schritt zu einer Anlagerung von Schichtteilchen an die Substratoberfläche. Die Teilchen migrieren auf der Substratoberfläche und ballen sich zu Keimen zusammen, an denen sich nachkommende Teilchen wiederum bevorzugt anlagern. Bei entsprechendem Keimwachstum bilden sich daraufhin Inseln im Bereich einiger Nanometer, welche sich bei gegen-

seitiger Berührung vereinen (Koaleszenz). Im Anschluss daran setzen sich bestimmte Wachstumsformen durch und es erfolgt ein kontinuierliches Schichtwachstum auf mikroskaliger Ebene. Die drei Stadien werden in den nachfolgenden Abschnitten detailliert beschrieben.

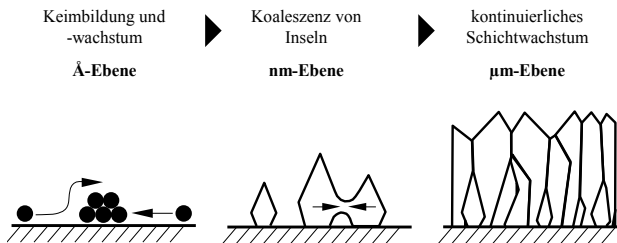


Bild 5.2 Stadien der Schichtbildung

### 5.3.1 Keimbildung und -wachstum

Die Art der Bildung und das anschließende Wachstum der Keime werden durch die Beweglichkeit der kondensierenden Teilchen (*Adatome*) auf der Schichtoberfläche bestimmt. Diese hängt im Wesentlichen von der Energie des einfallenden Teilchens und der Substrattemperatur /89/ sowie vom Einfallswinkel /199/ /246/ und dem Substratmaterial /158/ ab. Es können drei verschiedene Arten des Keimwachstums unterschieden werden, die jeweils nach ihren Entdeckern benannt sind:

- 1) Beim VOLMER-WEBER-Wachstum – auch Inselwachstum genannt – bilden sich einzelne dreidimensionale Cluster an der Oberfläche, die sich durch sukzessive Kondensation der Teilchen vergrößern. In Bild 5.2 ist diese Art der Keimbildung dargestellt.
- 2) Das FRANK-VAN DER MERVE-Wachstum bezeichnet ein schichtweises Wachstum, bei dem sich zunächst einzelne einlagige Atomcluster bilden, die sich bei weiterer Kondensation zu einer Monolage schließen. Erst nach vollständiger Ausbildung einer Monolage wächst die darauffolgende Monolage nach dem gleichen Prinzip auf.
- 3) Das STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum stellt eine Kombination der beiden genannten Wachstumsformen dar. Während sich zunächst einzelne Monolagen auf dem Substrat abscheiden, verursachen angehäuften inneren Spannungen einen abrupten Wechsel zu einem inselförmigen Wachstum. Dieses kombinierte Wachstum ist typisch für Metall-Nichtmetall-Verbindungen wie  $\text{MoS}_2$  /158/.

### 5.3.2 Koaleszenz von Inseln

Im Allgemeinen beschreibt die Koaleszenz das Verbinden tropfenförmiger, flüssiger Stoffe zu größeren Tropfen. Die treibende Kraft bei der Koaleszenz ist die frei werdende Oberflächenenergie infolge einer Verkleinerung der Gesamtoberfläche. Auch Schichtwerkstoffe zeigen beim Zusammenschluss mehrerer Inseln dieses flüssigkeitsähnliche Verhalten /99/ /194/.

Zwischen Inseln befinden sich zunächst größere Abstände, die mit zunehmendem Keimwachstum kleiner werden. Koaleszenz tritt auf, sobald der Abstand zwischen den Keimen so klein wird, dass sich einzelne Keime miteinander vereinen können /27/. Da bei der Koaleszenz aus zwei Kristallen unterschiedlicher Gitterorientierung ein neuer Einkristall entsteht, ist sie eine der wichtigsten Ursachen zur Ausbildung kristallographischer Vorzugsorientierungen. Üblicherweise setzt sich die Orientierung der dichtesten Ebene durch, welche beim kubisch-flächenzentrierten Gitter der (111)-Ebene, beim kubisch-raumzentrierten Gitter der (110)-Ebene und beim hexagonalen Gitter der (002)-Ebene entspricht /194/.  $\text{MoS}_2$  zeigt eine hexagonale Raumstruktur.

### 5.3.3 Kontinuierliches Schichtwachstum

Das primäre Schichtwachstum nahe der Substratoberfläche wird sehr stark von der Keimbildung und damit vom Substratmaterial und dessen Oberflächenzustand geprägt. Erst ab etwa 100 nm Schichtdicke setzen sich bestimmte Formen des Wachstums durch, welche anhand sogenannter Strukturzonenmodelle beschrieben werden können /158/.

Das erste Strukturzonenmodell wurde 1969 von MOVCHAN und DEMCHISHIN /171/ entwickelt. Da dieses Modell streng genommen nur für thermisch aufgedampfte Schichten gilt, wurde es 1974 von THORNTON in /248/, /245/, /246/ und /247/ erweitert, um das Schichtwachstum gesputterter Schichten zu beschreiben. Innerhalb dieses in Bild 5.3 dargestellten Modells wird die Morphologie durch fünf verschiedene Zonen repräsentiert, deren Entstehung vom *Argon-Prozessdruck*  $p_{\text{Ar}}$  und dem Temperaturverhältnis  $T_{\text{Su}}/T_{\text{M}}$  (*homologe Temperatur*) abhängt, wobei  $T_{\text{Su}}$  die *Substrattemperatur* und  $T_{\text{M}}$  die *Schmelztemperatur* des Schichtwerkstoffs ist. Die Verwendung der homologen Temperatur verbessert die Allgemeingültigkeit des Modells /89/.

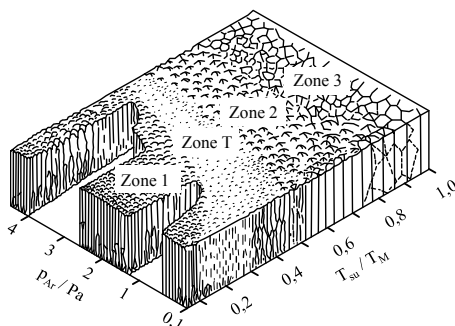


Bild 5.3 Strukturzonenmodell von THORNTON  
(nach /248/ /245/)

Der Prozessdruck repräsentiert indirekt die Energie des schichtbildenden Teilchenstroms, da mit steigendem Druck die Kollisionswahrscheinlichkeit transportierter Teilchen mit Atomen des Prozessgases zunimmt /89/.

**Zone 1:** Die Zone 1 ist gekennzeichnet durch das Wachstum einer *kolumnaren Struktur* mit stängelförmigen Kristalliten. Aus den kuppenförmigen Enden der Kristallite folgt ein Anstieg der Oberflächenrauheit und damit ein mattes Reflexionsverhalten /247/. Die Bildung der kolumnaren Struktur erfolgt bevorzugt bei niedriger bis mittlerer homologer Temperatur ( $T_{su}/T_M$ ) und einem hohem Prozessdruck, da dieser eine niedrige Energie schichtbildender Teilchen und eine Verringerung der Keimdichte sowie eine Vergrößerung des Keimdurchmessers bewirkt /213/ /176/. Neben dem Prozessdruck und der Temperatur ist ein starker Einfluss der Teilchenflussrichtung auf die Bildung der Struktur aus Zone 1 festzustellen: Durch Abschattung des Teilchenstroms bei streifenförmigem Einfall werden die Abstände zwischen den Kristalliten umso größer, je spitzer der Winkel des Teilchenflusses zur Substratoberfläche ist /158/ /247/.  $\text{MoS}_2$ -Schichten der Zone 1 zeigen zwischen den Kristallitstängeln Abstände von bis zu  $100 \text{ \AA}$  /233/. Sie brechen aufgrund der fehlenden gegenseitigen Stützwirkung unter Belastung rasch ab.

**Zone T:** Schichten der Zone T (*transition*) besitzen ein porenarmes, faseriges Gefüge und eine glatte, spiegelnde Oberfläche. Außerdem ist bei ihnen mit der Entstehung hoher Eigenspannungen und einer hohen Versetzungsichte zu rechnen /247/ /245/. Sie entstehen vorrangig bei niedriger Substrattemperatur und niedrigem Prozessdruck (Bild 5.3), welcher eine hohe Energie des schichtbildenden Teilchenstroms nach sich zieht. Wie MÜLLER /174/ /176/ /177/ mithilfe von molekulardynamischen Simulationen zeigt, verursacht das Bombardement mittels hochenergetischer Teilchen einerseits das Wiederzerstäuben von lose gebundenen Atomen und andererseits das Besetzen von Leerstellen im Kristallgitter. Bild 5.4a zeigt eines seiner Simulationsergebnisse am Beispiel einer Nickelschicht. Darin wird deutlich, dass die Steigerung der Teilchenenergie von

0,05 eV auf 1,5 eV ein deutlich porenärmeres und dichteres Schichtwachstum bewirkt. Eine wichtige Voraussetzung für die Struktur der Zone T ist zudem ein weitgehend rechtwinkliger Teilchenfluss zur Substratoberfläche, welcher wiederum durch niedrige Prozessdrücke /247/, aber auch durch eine geringe Oberflächenrauheit der Substrate /245/ gewährleistet wird. Da auch Probenrotationen einen streifenden Teilcheneinfall fördern, wird hierauf in der Arbeit verzichtet. Aufgrund der hohen mechanischen Tragfähigkeit der Schichten aus Zone T ist dieser Bereich der Schichtbildung zu bevorzugen.

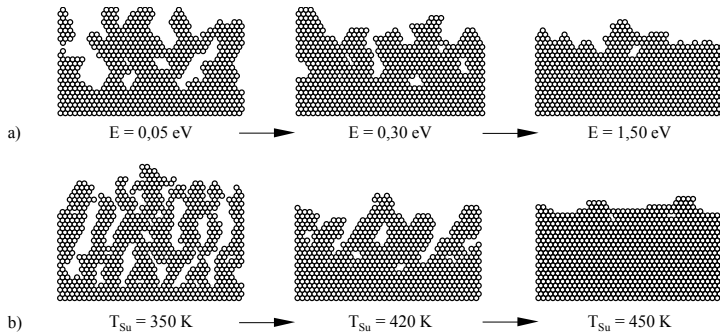


Bild 5.4 a) Einfluss der Energie des Teilchenstroms auf die Schichtstruktur (nach /176/)   
 b) Einfluss der Substrattemperatur auf die Schichtstruktur (nach /173/)

**Zone 2:** Schichten der Zone 2 zeigen eine kolumnare Struktur, deren Kristallitstängel jedoch nicht durch Hohlräume, sondern durch metallographische Korngrenzen voneinander getrennt sind /246/. Sie zeigen gegenüber den Schichten der Zone 1 daher deutlich weniger Poren und sind mechanisch belastbarer. Weitgehend unabhängig vom Prozessdruck bildet sich die Struktur der Zone 2 bei hoher homologer Temperatur ( $T_{Su}/T_M$ ) zwischen 0,5 und 0,8 (Bild 5.3). Infolge einer thermisch bedingten Migration von Teilchen auf der Schichtoberfläche können Leerstellen auch trotz eines niedrigenergetischen Teilchenstroms bei geringem Prozessdruck überwunden und geschlossen werden /158/. Wiederum kann MÜLLER diesen Vorgang in /173/ und /175/ mittels molekuldynamischer Simulation am Beispiel einer Nickelschicht anschaulich nachweisen. Das in Bild 5.4b dargestellte Simulationsergebnis lässt erkennen, dass es bereits bei geringer Erhöhung der Substrattemperatur möglich wird, Hohlräume zwischen benachbarten Kristallitssäulen zu schließen. Kolumnare Schichten der Zone 2 sind deshalb kompakter und mechanisch belastbarer als die kolumnaren Strukturen der Zone 1. Hohe Substrattemperaturen begünstigen zudem die Relaxation von Eigenspannungen /213/.

**Zone 3:** Die Morphologie der Schichten aus Zone 3 ähnelt der eines rekristallisierten Materials, wobei je nach vorausgegangenem Eigenspannungszustand sowohl gleichach-

sige, polyedrische Kristallitverbände, als auch kolumnare Gefügestrukturen auftreten können /245/. Bilden sich kolumnare, stängelige Kristallitstrukturen, treten diese in modifizierter Form auf, bei der die einzelnen Stängel nur noch aus einem Kristall gleicher Gitterorientierung bestehen /158/. Die Struktur in der Zone 3 wird durch temperaturbedingte Volumendiffusionsprozesse im Inneren der bereits abgeschiedenen Schicht geprägt /246/. Sie können ab einem  $T_{\text{Su}}/T_{\text{M}}$ -Verhältnis von etwa 0,7 auftreten. Die Festigkeit der Schichten ist von der Korngröße abhängig /245/.

Um dem hohen Entwicklungsstand heutiger PVD-Anlagen Rechnung tragen zu können, sind in neueren Literaturquellen häufig Modifikationen des in den 1970er Jahren entwickelten Strukturzonenmodells von THORNTON zu finden (siehe z. B. /151/ /178/ /179/). MUSIL beschreibt beispielsweise in /178/ und /179/ das Entstehen neuartiger nanokristalliner Schichten beim Kathodenverdampfen unter extrem geringem Prozessdruck (*low-pressure sputtering*).

Neben den Herstellungsbedingungen wie dem Prozessdruck und der Temperatur kann die Modifikation der Struktur auch durch eine Dotierung mit Fremdelementen erfolgen. Die Fremdelemente verschieben die Zonen des Strukturzonenmodells und bewirken eine Änderung der Korngröße. Diese beiden Aspekte werden im Strukturzonenmodell von BARNA und ADAMIK /26/ in Bild 5.5 berücksichtigt.

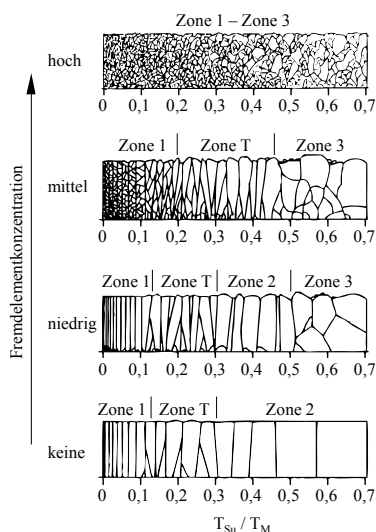


Bild 5.5 Strukturzonenmodell nach BARNA und ADAMIK (nach /26/)

Die Benennung der einzelnen Zonen des Modells orientiert sich am Strukturzonenmodell von THORNTON. Das Modell zeigt die Schichtstruktur in Abhängigkeit der Fremdelementkonzentration und der homologen Temperatur ( $T_{Su}/T_M$ ).

Grundsätzlich können Fremdelemente im Kristallgitter des Basisschichtwerkstoffs gelöst werden (Mischkristallbildung) oder eine eigene Phase bilden, welche sich bevorzugt an der Kristallitoberfläche und den Korngrenzen anlagert /26/ /27/. Sie beeinflussen dadurch die Schichtbildung bereits in den frühen Phasen des Keimwachstums und der Koaleszenz. Bedecken die Fremdelemente die Oberfläche von Kristallisationskeimen, so kann eine Koaleszenz aufgrund einer eingeschränkten Korngrenzenmobilität nicht stattfinden und das Kornwachstum wird behindert /26/. Die Struktur wird damit feinkörniger. Da heutige Hochleistungsschichten meist aus zwei- bzw. mehrkomponentigen Werkstoffsystemen bestehen, ist das Strukturzonenmodell von BARNÄ und ADAMIK zur Entwicklung nanokristalliner Strukturen besonders relevant /179/.

### 5.3.4 Ausbildung kristallographischer Vorzugsorientierungen

Die kristallographische Orientierung beschreibt die Lage spezifischer Netzebenen eines Kristallgitters im Raum. Vorzugsorientierungen (*Texturen*) beeinflussen das tribologische Verhalten von MoS<sub>2</sub>-Schichten, sodass ihre Entstehungsmechanismen verstanden sein müssen. Im Wesentlichen wird die Texturbildung vom Substratwerkstoff, dem Schichtwerkstoff und den Prozessparametereinstellungen bei der Beschichtung beeinflusst. Im Folgenden wird hierauf näher eingegangen.

#### *Einfluss von Substrat- und Schichtwerkstoff auf die kristallographische Orientierung*

Auf amorphen Substratwerkstoffen wachsen Kristallisationskeime üblicherweise mit einer regellosen Gitterorientierung auf /27/, während es auf kristallinen Substratmaterialien zu einem *epitaktischen*<sup>10</sup> Wachstum kommt. Hierbei wird die Gitterorientierung der Kristallisationskeime vom Kristallgitter des Substrats beeinflusst. Da sich Schicht- und Substratwerkstoff in der Regel unterscheiden, nennt man diesen Vorgang *Heteroepitaxie*. Sobald eine erste Atomlage das Substrat bedeckt, findet das darauffolgende Wachstum zwischen zwei gleichen Werkstoffen statt, sodass in dieser Phase des Schichtwachstums *Homoepitaxie* herrscht.

Die Heteroepitaxie ist umso stärker ausgeprägt, je weniger sich die Gitterkonstanten zwischen Substrat- und Schichtwerkstoff unterscheiden, das heißt je kleiner die *Gitterfehlانpassung* (*lattice mismatch*) ist. Bei geringer Gitterfehlانpassung übernimmt das

<sup>10</sup> Epitaxie bezeichnet das nach dem Kristallgitter eines Grundwerkstoffs gerichtete, defektfreie Aufbauen eines Kristallgitters derselben oder einer anderen Phase /279/ /262/. Sie kann folglich sowohl bei der Verwachsung zweier unterschiedlicher Materialien als auch bei einer Verwachsung ein und desselben Materials auftreten.

aufwachsende Material die Gitterkonstante des Substrats. Bei etwas größeren Abweichungen der Gitterkonstanten erfährt sowohl die aufwachsende Schicht als auch das Substrat eine mechanische Vorspannung und es entstehen Eigenspannungen, die im Verlauf der Homoepitaxie mit steigender Schichtdicke akkumulieren. Übersteigt die gespeicherte Verspannungsenergie einen kritischen Wert, bei dem keine weitere Dehnung des Kristallgitters möglich ist, wird die Spannung durch Entstehung von Versetzungen und anderen Defekten kompensiert /77/. Bei extrem hoher Gitterfehlانpassung stellt sich unmittelbar im Übergangsbereich zwischen Substrat und Schicht eine hohe Fehlstellendichte ein /158/.

Der Einfluss des Substratmaterials auf die Ausbildung einer Textur konnte von RICKERBY und BURNETT /205/ bei einer Titanitridschicht (TiN) anschaulich nachgewiesen werden: Während sich auf martensitisch gehärtetem HS6-5-2C<sup>11</sup> Schnellarbeitsstahl eine Textur mit einer (200)-Vorzugsorientierung entwickelt, zeigt die Abscheidung von TiN auf dem austenitischen Chromstahl X20Cr13<sup>12</sup> neben einigen (200)-orientierten Kristalliten eine regellose Gitterorientierung.

#### *Einfluss der Prozessparametereinstellung auf die kristallographische Orientierung*

Das Anlagern von Teilchen an energetisch günstigen Stellen des Kristallgitters durch Oberflächenmigration setzt eine ausreichende Mobilität der kondensierten Teilchen voraus /264/. Diese steigt wiederum mit zunehmender Temperatur, sodass ein epitaktisches Wachstum erst ab einer kritischen *epitaktischen Temperatur* möglich ist /189/. Liegt die Substrattemperatur weit unterhalb dieser Temperaturschwelle, werden die anfangs gebildeten Kristallisationskeime regellos orientiert /194/. Beim anschließenden Keimwachstum setzt sich nach MAHIEU et al. /149/ in der Zone T die Orientierung der Keime durch, welche die höchste Wachstumsgeschwindigkeit in Richtung des Teilchenflusses besitzen. Bei Schichten der Zone 2 orientieren sich die Ebenen der kleinsten Oberflächenenergie parallel zur Substratoberfläche. Im MoS<sub>2</sub>-Kristall entspricht die Ebene der kleinsten Oberflächenenergie der (002)-Basisebene /68/.

Die Mobilität kondensierter Teilchen steigt neben der Temperatur auch mit der Energie des schichtbildenden Teilchenstroms, sodass die kritische epitaktische Temperatur mit steigender Teilchenenergie sinkt /158/. Hohe Teilchenenergien dürften auch für die bei gesputterten Aluminiumnitrid- /123/ /106/ und Zinkoxid-Schichten /142/ /143/ zu beobachtende Texturbildung verantwortlich sein. In beiden Schichtwerkstoffen ordnen sich die (002)-Ebenen bei geringem Prozessdruck und geringen Target-Substrat-Abständen – beides bedingt einen hochenergetischen Teilchenstrom – bevorzugt parallel zur Substratoberfläche an. Sowohl Aluminiumnitrid als auch Zinkoxid kristallisieren

<sup>11</sup> Originale amerikanische Werkstoffbezeichnung der Quelle: AISI M2 (Werkstoffnummer 1.3343)

<sup>12</sup> Originale amerikanische Werkstoffbezeichnung der Quelle: AISI 420 (Werkstoffnummer 1.4021)



wie MoS<sub>2</sub> bevorzugt im hexagonalen Raumsystem, sodass hochenergetische Teilchenströme auch bei der Texturbildung in MoS<sub>2</sub>-Schichten eine wichtige Rolle spielen dürfen.

### 5.3.5 Entstehung von Eigenspannungen

Eigenspannungen werden aufgrund ihres wesentlichen Einflusses auf das Verschleißverhalten in Abschnitt 4.2.3 bereits diskutiert. Im aktuellen Abschnitt werden die Ursachen zur Entstehung von Eigenspannungen in dünnen Schichten beleuchtet. Da sie über die elastischen Materialeigenschaften mit den Gitterdehnungen verknüpft sind, liegen Spannungen in einer Schicht vor, sobald die Abstände zwischen den Atomen nicht mehr ihren Gleichgewichtsabständen entsprechen /237/. Bei unter Zugeigenspannungen stehenden Schichten sind die Atomabstände gegenüber dem Gleichgewichtszustand größer, unter Druckeigenspannungen dagegen kleiner /158/.

Der makroskopische Eigenspannungszustand  $\sigma_0$  in PVD-Schichten setzt sich laut /112/ und /192/ aus einem thermischen Spannungsanteil  $\sigma_{th}$  und einem intrinsischen Anteil  $\sigma_i$  zusammen:

$$\sigma_0 = \sigma_{th} + \sigma_i \quad \text{Formel 5.1}$$

#### *Thermische Eigenspannungen*

Thermische Eigenspannungen entstehen infolge unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Schicht- und Substratwerkstoff. In PVD-Beschichtungsanlagen herrschen in der Regel erhöhte Temperaturen, um bestimmte Schichtmerkmale erzeugen zu können (vgl. *epitaktische Temperatur*). Werden die Komponenten nach dem Beschichten auf Raumtemperatur abgekühlt, so erfahren Substrat und Schicht unterschiedliche Temperaturdehnungen. Da die Schicht gegenüber den Substratabmessungen vernachlässigbar dünn ist, werden die Dehnungen des Substrats der Schicht aufgezwungen /114/. Dehnungsbehinderungen bzw. Zwangsdehnungen der Schicht rufen schließlich thermische Eigenspannungen  $\Delta\sigma_{th}$  hervor, welche sich nach /114/, /192/ und /112/ mithilfe der Formel 5.2 berechnen lassen.

$$\Delta\sigma_{th} = \frac{\Delta T (\alpha_{Su} - \alpha_S) E_S}{1 - \nu_S} \quad \text{Formel 5.2}$$

$\Delta T$  bezeichnet die bei der Abkühlung auftretende Temperaturdifferenz,  $\alpha_{Su}$  und  $\alpha_S$  stehen für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrats bzw. der Schicht.  $E_S$  und  $\nu_S$  kennzeichnen den Elastizitätsmodul und die Querdehnzahl der Schicht. Je nach Verhältnis von  $\alpha_{Su}$  zu  $\alpha_S$  können sowohl thermische Zug- als auch Druckeigenspannungen entstehen.

### *Intrinsische Zugeigenspannungen*

Intrinsische Spannungen bezeichnen Eigenspannungen, die während des Wachstums der Schichten entstehen. Sie resultieren typischerweise aus einer Ansammlung kristallographischer Gitterbaufehler /114/. Die Energie des Teilchenflusses zum Substrat bestimmt Art und Höhe der intrinsischen Spannungen. Ab einer bestimmten Höhe der Teilchenenergie kann ein Übergang von Zug- zu Druckspannungen beobachtet werden /283/.

Die am häufigsten herangezogene Modellvorstellung für das Entstehen von Zugeigenspannungen in dünnen PVD-Schichten ist das Korngrenzenrelaxationsmodell (vgl. /83/ /107/ /108/). Die Voraussetzung dafür sind niedrigerenergetische Teilchenströme, sodass sich aufgrund des VOLMER-WEBER-Wachstums ein Inselwachstum einstellt. Durch das Bestreben, sich durch Koaleszenz zu vereinen, herrschen zwischen benachbarten Inseln interatomare Anziehungskräfte. Die Gegenkraft dazu schaffen die Adhäsionskräfte zwischen Insel und Substrat. Diese Zwangsbedingung führt zu einer elastischen Deformation der Korngrenzen (Relaxation) und folglich zu inneren Zugspannungen /283/ /183/. Aufgrund der Voraussetzung niedrigerenergetischer Teilchenströme, können Zugeigenspannungen nur in porösen Schichten beobachtet werden /191/.

### *Intrinsische Druckeigenspannungen*

Unter Druckspannung stehende Schichten sind aufgrund ihrer höheren Dichte und ihrer mechanischen Belastbarkeit für tribologische Anwendungen anzustreben. Bei geringen Substrattemperaturen überwiegt der intrinsische Anteil der Druckeigenspannungen. Bei steigenden Substrattemperaturen nimmt dagegen der Anteil der thermischen Spannungen zu /247/.

Intrinsische Druckeigenspannungen können auf eine Verfestigung der bereits kondensierten Schicht durch Beschuss mit Atomen des nachkommenden Teilchenstroms zurückgeführt werden. Diese von D'HEURLE /60/ entwickelte Modellvorstellung, die in der englischsprachigen Literatur als *forward sputtering model* bezeichnet wird, konnte durch einige Autoren wie THORNTON /247/, HOFFMAN /108/, KNOTEK et al. /132/ und WINDISCHMANN /282/ bestätigt und erweitert werden. Das Modell beschreibt einen Verfestigungsmechanismus durch das atomare Bombardement schichtbildender Teilchen (*atomic peening*). Bei der Kollision zwischen einfallenden Teilchen und der bereits abgeschiedenen Schicht bildet sich eine Stoßkaskade aus, bei der die Atome unterhalb der Schichtoberfläche aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt werden. Bei hinreichend geringer Substrattemperatur ( $T_{\text{Su}} < 0,25 \cdot T_{\text{M}}$ ) können die von der Stoßkaskade betroffenen Atome nicht in ihre Ausgangslage zurückkehren und die volumetrische Verzerrung wird eingefroren /283/. Durch die Implantation hochenergetischer Teilchen entstehen Defekte wie beispielsweise Versetzungen, welche eine wesentliche Quelle von Eigenspannungen in Kristallen darstellen /237/.

Der hohe Impuls der einfallenden Teilchen ermöglicht nach KNOTEK /132/ außerdem das Besetzen sehr kleiner Gitterplätze, sodass die Atomabstände in der Regel verkürzt werden. Hierdurch erfährt die Schicht eine Volumenzunahme, der die stützende Wirkung des umgebenden Schichtmaterials und die Adhäsionskräfte zwischen Schicht und Substrat allerdings entgegenwirken. Die Folge dieser Verformungsbehinderung sind intrinsische Druckeigenspannungen  $\sigma_i$ . Der Mechanismus ist in Bild 5.6 dargestellt. Interatomare Kräfte zwischen benachbarten Atomen werden darin durch Federelemente veranschaulicht.

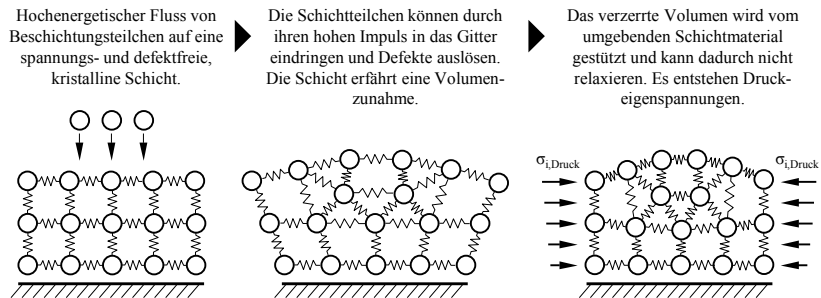


Bild 5.6 Entstehung von intrinsischen Druckeigenspannungen in kristallinen Schichten

Nach WINDISCHMANN /282/ /283/ können die intrinsischen Druckspannungen mithilfe der Formel 5.3 berechnet werden.

$$\sigma_{i, \text{Druck}} = \left[ \frac{E_S M_S}{(1 - \nu_S) \rho_S} \right] \frac{4,79 K \delta}{N_A} \Phi \sqrt{E} = Q k \Phi \sqrt{E} \quad \text{Formel 5.3}$$

$$K = \frac{e}{n/N} \quad \text{Formel 5.4}$$

$E_S$  und  $\nu_S$  beschreiben darin den Elastizitätsmodul bzw. die Querdehnzahl der Schicht,  $\rho_S$  die Schicht-Dichte und  $M_S$  die molare Masse der Schicht.  $K$  stellt entsprechend der Formel 5.4 einen Proportionalitätsfaktor zwischen der Volumendehnung  $e$  und dem Verhältnis  $n/N$  dar, welches aus der Teilchendichte der von der Verzerrung betroffenen Atome  $n$  und der (Gesamt-)Teilchendichte  $N$  gebildet wird. Weiterhin bezeichnet  $N_A$  die AVOGARDO-Konstante und  $\delta$  berücksichtigt die Kohäsionsenergie im Materialinneren (eine ausführliche Herleitung von  $\delta$  liefert /190/).  $\Phi$  und  $E$  beschreiben schließlich den Fluss bzw. die Energie der auf das Substrat treffenden Teilchen. Der Term  $(E_S \cdot M_S) / [(1 - \nu_S) \cdot \rho_S]$  entspricht der molaren Energie  $Q$  der Schicht, sodass die Formel 5.3 wie oben stehend vereinfacht werden kann. Der Term  $(4,79 \cdot K \cdot \delta) / N_A$  wird in der

vereinfachten Form durch die Variable  $k$  ersetzt, mit welcher die verschiedenen Konstanten zusammengefasst werden /282/. Arbeiten von PAULEAU geben einen Überblick über den eben vorgestellten Ansatz zur Vorhersage des Druckeigenspannungszustands und zeigen dessen Verifizierung mittels experimenteller Ergebnisse (siehe hierzu /191/ /192/ /190/ /170/).

Eine für diese Arbeit wichtige Erkenntnis aus der oben genannten Formel 5.3 ist der direkt proportionale Zusammenhang der intrinsischen Druckeigenspannungen mit dem Faktor  $\Phi E^{1/2}$ , welcher über *Teilchenflüsse* und *-energien* die Vorgänge innerhalb des Beschichtungsrezipienten berücksichtigt. Der Faktor  $\Phi E^{1/2}$  wird als *normalisierter Impuls* (*normalized momentum*) bezeichnet. Da der Fluss  $\Phi$  und die Energie  $E$  eines Teilchenstroms nur unter hohem Aufwand messtechnisch zu erfassen sind, konnte der Zusammenhang zwischen  $\Phi E^{1/2}$  und den Druckeigenspannungen bisher nur für wenige Schichtsysteme bestätigt werden. Zwei Arbeiten hierzu stammen von MOUNIER und PAULEAU /169/ /170/, welche sich mit Eigenspannungen in amorphen Kohlenstoffschichten (a-C) beschäftigen. Die Teilchenenergien werden in beiden Untersuchungen unter hohem messtechnischem Aufwand mithilfe einer LANGMUIR-Sonde ermittelt.

Ferner wird der intrinsische Eigenspannungszustand von Fremd- und Dotierungselementen beeinflusst. Deren Auswirkung auf die Eigenspannungen hängt von ihren Schmelzpunkten und chemischen Eigenschaften ab. Beispielsweise erzeugen Elemente und Verbindungen, die in Beschichtungsprozessen oftmals als Verunreinigung angesehen werden (z. B. Sauerstoff und Wasser), aufgrund einer Phasenumwandlung Druckspannungen /283/. Bei Dotierung amorpher Kohlenstoffschichten mit metallischen Elementen kann dagegen allgemein ein Abbau von Druckeigenspannungen beobachtet werden.

In polykristallinen Schichten variiert der Eigenspannungszustand zwischen einzelnen Kristalliten, aber auch innerhalb der Kristallite aufgrund inhomogener Verteilungen von Versetzungen, Stapelfehlern und Ausscheidungen. Das Bezugssystem ist wegen der Ortsabhängigkeit des Eigenspannungszustands daher grundsätzlich anzugeben. Unter Eigenspannungen I. Art versteht man den Mittelwert der Spannungen in einem Volumen, das genügend viele Kristallite aller vorhandenen Werkstoffphasen enthält, um als repräsentativ für das Material zu gelten. Eigenspannungen I. Art werden daher auch als makroskopische Eigenspannungen bezeichnet. Demgegenüber sind Mikroeigenspannungen II. Art als die Differenz der mittleren Spannung eines Kristallits zur Eigenspannung I. Art definiert. Mikroeigenspannungen III. Art sind die ortsabhängigen Abweichungen von Spannungen von der Summe der Spannungen I. und II. Art innerhalb eines Kristallits /237/. Der in der Arbeit verwendete Eigenspannungsbegriff bezieht sich ausschließlich auf Eigenspannungen I. Art. Der Eigenspannungszustand dünner Schichten wird ferner als eben und rotationssymmetrisch angenommen (siehe z. B. /129/).

## 6 Molybdändisulfid und dessen Eignung als Festschmierstoff

Das dunkle, blaugrau glänzende Molybdändisulfid mit der Summenformel  $\text{MoS}_2$  bildet die auf der Erde am häufigsten auftretende Verbindung des Elements Molybdän und wird aufgrund des häufigen, natürlichen Vorkommens meist bergmännisch gewonnen /139/.  $\text{MoS}_2$  ist die chemisch stabilste Phase im Mo-S-System und wird dank seiner guten Gleiteigenschaften bereits seit Jahrhunderten als Festschmierstoff eingesetzt.

### 6.1 Kristallstruktur

$\text{MoS}_2$  kristallisiert überwiegend im hexagonalen Raumgitter. Hierin werden die beiden charakteristischen Ebenen der prismatischen Elementarzelle wie in Bild 6.1 als *Basis*- bzw. *Prismenebene* bezeichnet /125/. Jede Molybdänebene im Kristall ist von zwei sehr stark kovalent angebundenen Schwefelebenen umgeben, sodass sich dicht gepackte S-Mo-S-Lamellen ausbilden /281/.

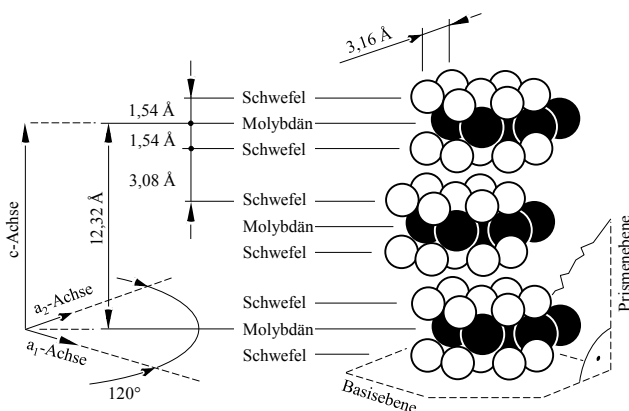


Bild 6.1 Kristallstruktur von  $2\text{H-MoS}_2$  mit drei aufeinanderfolgenden S-Mo-S-Lamellen (Gitterparameter und Netzebenenabstände nach /235/ und /139/)

Wie im Bild 6.1 dargestellt, stapeln sich diese Lamellen entlang der kristallographischen  $c$ -Achse übereinander. Beim Übergang von einer Lamelle zur nächsten stehen sich zwei Schwefelebenen gegenüber, zwischen denen lediglich schwache

VAN-DER-WAALS Kräfte wirken. Die Distanz zwischen zwei Schwefelebenen, welche als VAN-DER-WAALS Lücke bezeichnet wird, ist daher mit  $3,08 \text{ \AA}$  kaum kleiner als die Dicke einer gesamten S-Mo-S-Lamelle. Die einzelnen Lamellen können dank der schwachen Wechselwirkung zwischen den Ebenenpaketen leicht aufeinander abgleiten. Dies führt zu einer geringen Scherfestigkeit in Gleitebenenrichtung (parallel zur Basis-ebene) und damit zu einem guten Gleitverhalten. Weitere Auswirkungen des lamellaren Aufbaus sind die leichte Spaltbarkeit des Werkstoffs in den VAN-DER-WAALS Lücken und die leichte Transferfilmbildung auf einem kontaktierenden Gegenkörper (vgl. /139/ /233/ /95/). Aufgrund dieser Eigenschaften wird das Kristallgitter von  $\text{MoS}_2$  oftmals mit dem von Graphit verglichen.

Neben der dargestellten hexagonalen 2H-Modifikation kann  $\text{MoS}_2$  auch im rhomboedrischen 3R-Kristallsystem kristallisieren /37/. Die Ziffer der 2H- bzw. 3R-Nomenklatur gibt an, wie viele S-Mo-S-Lamellen die Einheitszelle bilden. Im 2H-System sind zwei aufeinanderfolgende S-Mo-S-Lamellen gegeneinander versetzt angeordnet, d.h. jede dritte Lamelle liegt wieder genau über der ersten (Bild 6.1). Diese Periodizität wird durch den Netzebenenabstand  $c$  gekennzeichnet. Dagegen sind im 3R-Kristallsystem drei aufeinanderfolgende S-Mo-S-Lamellen gegeneinander versetzt. Dementsprechend ist der Netzebenenabstand größer als im 2H-System. Die Anordnung der Atome innerhalb einer Lamelle ist in beiden Systemen nahezu identisch /281/ /37/. Die hexagonale Modifikation ist in natürlich vorkommendem  $\text{MoS}_2$  häufiger anzutreffen. Einer der Gründe hierfür ist die vergleichsweise geringe chemische Stabilität der rhomboedrischen Kristallstruktur, sodass sich diese bei langanhaltender Temperaturlagerung zwischen  $400 \text{ °C}$  und  $1.200 \text{ °C}$  in die stabilere hexagonale Struktur umwandelt. Es existieren Hinweise darauf, dass das Gleitverhalten beider Kristallmodifikationen gleich gut ist, was auf eine reibungsinduzierte Umwandlung der rhomboedrischen in die hexagonale Struktur zurückzuführen sein dürfte /139/.

## 6.2 Extrinsische Einflüsse auf das tribologische Verhalten dünner $\text{MoS}_2$ -Schichten

Bei keinem bisher bekannten Tribowerkstoff ist die Leistungsfähigkeit völlig unabhängig von den externen Umgebungseinflüssen. So zeigt  $\text{MoS}_2$  zwar eine hohe Resistenz gegenüber den extremen Bedingungen des Weltraums, der Einsatz auf der Erde ist allerdings durch eine starke Zunahme des Verschleißes in Luft begrenzt. Im Folgenden werden die wichtigsten Umgebungseinflüsse auf die Beständigkeit des Werkstoffs und auf das tribologische Verhalten dargestellt und diskutiert.

### *Ionisierende Strahlung*

Wie die meisten kristallinen anorganischen Feststoffe ist auch MoS<sub>2</sub> gegenüber dem Einfluss ionisierender Strahlung resistent. Einige Autoren berichten z. B. in /69/ und /94/ sogar über positive Effekte hochenergetischer Strahlung auf die Reibung. Wegen der deutlich schlechteren Strahlungsbeständigkeit organischer Substanzen, wie Öle und Fette /139/, ist MoS<sub>2</sub> konventionellen Schmierstoffen in einigen Spezialanwendungen, wie z. B. Röntgenröhrenlagerungen (vgl. /221/), deutlich überlegen.

### *Hohe Temperaturen*

Unter Sauerstoffausschluss besitzt MoS<sub>2</sub> eine hohe thermische Stabilität bis über 1.000 °C. Für langzeitige tribologische Beanspruchungen sollte eine Temperatur von 650 °C allerdings nicht überschritten werden. In sauerstoffhaltiger Atmosphäre hingegen zersetzt sich der Werkstoff durch Oxidation bereits schon bei niedrigeren Temperaturen, sodass langzeitige Anwendungen auf 350 °C und Kurzzeitanwendungen auf bis zu 500 °C begrenzt sind /139/.

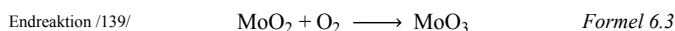
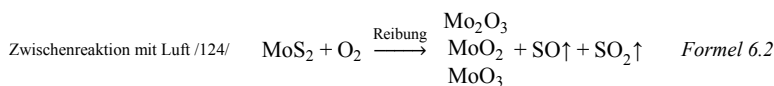
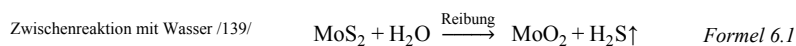
### *Luftfeuchtigkeit und Luftsauerstoff*

Der Einfluss von Luftfeuchtigkeit und Luftsauerstoff auf das tribologische Verhalten kann am besten veranschaulicht werden, indem zunächst die Reibung im Vakuum betrachtet wird. Wie von ROBERTS /210/ und DONNET et al. /65/ /66/ nachgewiesen, können im Vakuum besonders niedrige Reibungszahlen bis zu 0,002 gemessen werden. Zum Vergleich: Die Reibungszahl für Eis gegen Eis bei 0 °C beträgt 0,025 /38/. Für ihre Messungen benutzten DONNET et al. eine komplexe Apparatur, in der die Schichtherstellung, das tribologische Experiment sowie die notwendige Analytik durchgeführt werden können, ohne das Vakuum zu brechen. Die sehr niedrige Reibung kann somit auf den völligen Luftausschluss und damit auf eine besonders geringe Oxidation zurückgeführt werden. Zwar wäre für viele Anwendungen eine vergleichbar niedrige Reibung wünschenswert, aber die notwendigen stark idealisierten Bedingungen lassen sich für reale Tribosysteme nicht aufrechterhalten.

Sind die Schichten – wie üblich – zwischen der Herstellung und dem tribologischen Versuch im Vakuum der Raumluft ausgesetzt, so ergeben sich zu den Versuchen von DONNET et al. zwar erhöhte Reibungszahlen um 0,03 (vgl. /57/), die aber trotz dieser Erhöhung als sehr gering angesehen werden können (*ultra low friction*-Bereich, vgl. /233/). Ähnlich geringe Reibungszahlen von 0,003 bis 0,06 sind nach /66/, /139/ und /95/ auch in trockener Stickstoff- oder Argonatmosphäre zu erwarten. Werden die tribologischen Versuche dagegen in Luft durchgeführt, so erhöhen sich die Reibungszahlen infolge einer Tribooxidation auf Werte zwischen 0,1 und 0,2 /235/ /66/ /112/. Diese Steigerung der Reibung kann nach GROSSEAU-POUSSARD et al. /95/ durch eine Zunah-

me der Scherfestigkeit des Werkstoffs erklärt werden, indem eine erhöhte Sauerstoffkonzentration in der Schicht das Abgleiten von S-Mo-S-Lamellen behindert. Nach /66/ ergibt sich die Scherfestigkeit der Schichten in Luft zu 56 MPa, in trockener Stickstoffatmosphäre zu 1,1 MPa und im Ultrahochvakuum zu 0,7 MPa.

Es wird angenommen, dass die Erhöhung von Reibung und Verschleiß hauptsächlich durch das abrasiv wirkende Molybdändioxid ( $\text{MoO}_2$ ) verursacht wird. Aus den simultan ablaufenden chemischen Reaktionen werden nachfolgend die für das Oxidationsverhalten von  $\text{MoS}_2$  wichtigsten drei betrachtet. In den von Formel 6.1 bis Formel 6.3 dargestellten Reaktionsgleichungen wird auf die Angabe der Molekülverhältnisse verzichtet. In Verbindung mit dem Wasserdampf in der Luft entsteht das abrasiv wirkende  $\text{MoO}_2$  unter Ausgasung von Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (Formel 6.1) /139/. Bei der Reaktion mit Luftsauerstoff werden  $\text{MoO}_2$  und verschiedene andere Molybdänoxide unter Ausgasung von Schwefelmonoxid ( $\text{SO}$ ) und Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) gebildet (Formel 6.2) /124/. Das Zwischenprodukt  $\text{MoO}_2$  zerfällt in Verbindung mit Sauerstoff schließlich zum chemisch stabileren Molybdäntrioxid ( $\text{MoO}_3$ ), welches ebenfalls reibungssteigernd wirkt (Formel 6.3) /139/. Es gibt nach /81/ allerdings auch Anhaltspunkte dafür, dass ein gewisser Anteil des äußerst stark reibungssteigernden  $\text{MoO}_2$  nicht weiter reagiert und in der Schicht zurückbleibt.



Die beschriebene Oxidation bei Lagerung und Gebrauch von  $\text{MoS}_2$ -Schichten in Luft ist nicht zu verwechseln mit der Substitution von Schwefel durch Sauerstoff, welche bereits bei der Schichtabscheidung stattfindet. Während die Oxidation im Anschluss an die Herstellung stets reibungssteigernd wirkt, kann eine bei der Herstellung verursachte Substitution von Schwefel durch Sauerstoff reibungsreduzierend wirken /82/. Erläuterungen hierzu liefert Abschnitt 6.3.3.



## 6.3 Intrinsische Einflüsse auf das tribologische Verhalten dünner MoS<sub>2</sub>-Schichten

Die innere Beschaffenheit einer MoS<sub>2</sub>-Schicht bietet die Möglichkeit zur Modifikation des tribologischen Verhaltens und ist in der Arbeit das wichtigste Mittel zum Erreichen einer verschleiß- und feuchteresistenten MoS<sub>2</sub>-Schicht. Die wesentlichen Einflussgrößen werden nachfolgend dargestellt und diskutiert.

### 6.3.1 Schichtstruktur und kristallographische Orientierung

Schichtstruktur und kristallographische Orientierung üben auf viele verschleißrelevante Eigenschaften einen hohen Einfluss aus. Im Folgenden sollen Schichthaftung und Oxidationsneigung aufgrund ihrer Bedeutung für die vorliegende Arbeit betrachtet werden.

#### *Einfluss von Struktur und kristallographischer Orientierung auf die Schichthaftung*

Während die chemisch-physikalische Wechselwirkung zwischen Molybdän und Schwefel innerhalb einer S-Mo-S-Lamelle sehr stark ist, so ist die Affinität eines Schwefelatoms zur Interaktion mit externen Atomen schwach /139/. Bei perfekter Anordnung der Schwefelatome sind komplett geschlossene Schwefelebenen daher als chemisch inert<sup>13</sup> anzusehen und sorgen im Werkstoffinneren für die Ausbildung der VAN-DER-WAALS Lücken. Einerseits werden hierdurch zwar die guten Gleiteigenschaften des Werkstoffs gewährleistet, andererseits ist die schwache Bindungsneigung der S-Mo-S-Lamellen laut FLEISCHAUER /79/ nachteilig für eine gute Anbindung an das Substrat. Um diesen beiden gegenläufigen Anforderungen – leichtes Abgleiten von Gitterebenen und gute Schichthaftung – gerecht zu werden, müssen zwei Grenzfälle der kristallographischen Orientierungen näher betrachtet werden: Den ersten Sonderfall bilden Strukturen, bei denen die (002)-Basisebenen der Lamellen parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind, wie im Bild 6.2a gezeigt.

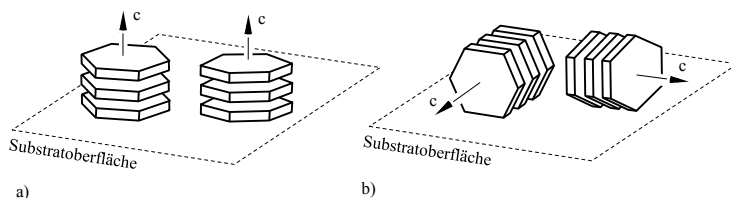


Bild 6.2 Grenzfälle der Orientierung in MoS<sub>2</sub>-Schichten mit paralleler (a) und senkrechter Anordnung der Basisebenen zur Substratoberfläche

<sup>13</sup> Als chemisch inert bezeichnet man reaktionsträge Substanzen, die unter bestimmten Bedingungen nicht oder kaum mit einem anderen Stoff reagieren.

Überwiegt diese Form der Kristallorientierung in einer Schicht, so wird diese als *basal-orientiert* bezeichnet (vgl. /79/ /233/). Einen zweiten Grenzfall stellen Schichten dar, in denen die Basisebenen der Kristallite vorwiegend senkrecht zur Substratoberfläche orientiert sind (Bild 6.2b).

Bestünde eine Schicht aus einem Einkristall, in dem defektfreie S-Mo-S-Lamellen parallel zur Substratoberfläche orientiert sind, so würden chemisch inerte Schwefelebenen an die Substratoberfläche angrenzen und es könnten sich in der Folge keine starken Adhäsionskräfte zum Substrat aufbauen. Um im Falle einer basal-orientierten Schicht (Bild 6.2a) eine gute Haftung zum Substrat herzustellen, müssen deshalb die chemisch inaktiven Schwefelebenen an Defektstellen aufgebrochen werden. Solche Schwefel-Fehlstellen wirken nach FLEISCHAUER /79/ als Ankerplätze, an die sich Substratome binden können. Die hohe Tendenz von  $\text{MoS}_2$  zur Ausbildung von Gitterdefekten ist für die Haftung somit vorteilhaft. Schichten, bei denen die Basisebenen wie bei dem im Bild 6.2b gezeigten Grenzfall vorrangig senkrecht zur Substratoberfläche angeordnet sind, können dagegen auch ohne Schwefelmangel starke chemische Bindungskräfte zur Substratoberfläche aufbauen, denn die Reaktionsfreudigkeit ist entlang der Prismenebenen des  $\text{MoS}_2$ -Kristalls allgemein höher als an den Basisebenen /79/ /139/. Nach /139/ und /32/ zeigt der Werkstoff  $\text{MoS}_2$  meist eine gute Haftung auf Stahl, wodurch eine Haftschrift in der Regel überflüssig wird.

#### *Einfluss von Struktur und kristallographischer Orientierung auf die Oxidationsneigung*

Wie bei der Schichthaftung spielt die Anisotropie der chemischen Reaktivität des  $\text{MoS}_2$ -Kristallgitters auch bei der Oxidation in Luft eine entscheidende Rolle: Die Affinität zur chemischen Wechselwirkung mit externen Atomen ist entlang der Prismenebene (Bild 6.1) wesentlich höher als an den Basisebenen der S-Mo-S-Lamellen /139/ /81/. Der überwiegende Teil der Oxidation findet daher dort statt, wo Sauerstoff an den Rändern der Lamellen angreifen kann, also an Defekten, Versetzungen oder Fehlstellen. Dahingegen bilden vollständig geschlossene Schwefelebenen eine Oxidationsbarriere /81/. FLEISCHAUER konnte in /78/ nachweisen, dass die Oxidation bei Auslagerung in feuchter Umgebung bei regellos orientierten Schichten bis zu einer Tiefe von 10 nm unter die Oberfläche vordringt, bei basal-orientierten Schichten dagegen nur bis zu einer Tiefe von 1 nm. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der Gleitweg bis zum Schichtversagen bei in Feuchtigkeit ausgelagerten, regellos orientierten Schichten um den Faktor 50 geringer ist als unmittelbar nach dem Beschichtungsprozess. Die Lebensdauer der ausgelagerten basal-orientierten Schicht wird hingegen kaum beeinflusst /78/. Nachfolgende Untersuchungen von ZHANG et al. /290/ und WANG et al. /268/ /267/ /269/ bestätigen das feuchteunempfindliche tribologische Verhalten der basal-orientierten Schichten und geben erste Hinweise auf die für deren Herstellung notwendigen Prozessbedingungen. Die hierin angewandten Versuchsreihen ermöglichen jedoch keine Gegenüberstellungen

der Effekststärke einzelner Prozessparameter und ihrer gegenseitigen Wechselwirkung. Deshalb herrscht nach wie vor Unklarheit über die elementaren Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern, den Teilchenenergien und der Schichtstruktur. Hieran knüpft die vorliegende Arbeit an. Um diese in die bisherigen Entwicklungsarbeiten einordnen zu können, erfolgt im Anschluss ein Einblick in die bekannten Herstellungseinflüsse auf die Schichtstruktur und den kristallographischen Orientierungsgrad.

#### *Herstellungseinflüsse auf die Struktur und den kristallographischen Orientierungsgrad*

Die ersten gesputterten MoS<sub>2</sub>-Schichten von SPALVINS /236/ zeigten ein Schichtwachstum der Zone 1 (nach THORNTON /246/), bei dem die Kristallitstängel dazu neigen, unter Belastung leicht abzureißen. Die Gleiteigenschaften werden somit durch einen nur 0,2 µm dünnen Film dichter Struktur aufrechterhalten, der sich in einer frühen Phase des Schichtwachstums ausbildet /235/. Daher erwiesen sich zu Beginn der Entwicklung gesputterter MoS<sub>2</sub>-Schichten lediglich Dicken von 0,2 bis 0,6 µm als zweckmäßig /233/.

LINCE et al. /146/ stellten fest, dass der dünne Film nahe der Grenzfläche zum Substrat ein basales Schichtwachstum zeigt. Danach schließt ein Wachstum mit senkrechter Orientierung der Basisebenen zur Substratoberfläche an. Sie schlussfolgern deshalb, dass die Erzeugung dichter und vollständig basal-orientierter Schichten nur bei Mehrlagenschichten gelingt, bei denen das Wachstum immer wieder gezielt unterbrochen wird.

Übereinstimmend mit dem Strukturzonenmodell von THORNTON kann heute das poröse kolumnare Wachstum dank moderner Anlagentechnik durch einen geringen Prozessdruck verhindert werden. Dabei gilt ein Druck von 0,4 Pa laut /277/, /290/, /267/ und /133/ für die Herstellung dichter und porenfreier MoS<sub>2</sub>-Schichten als ausreichend gering. Entgegen der Annahme von LINCE et al. /146/, dass eine basale Textur nur bei Mehrlagenschichten erreicht werden kann, zeigt die dicht gepackte Schicht in /290/ ein basales Schichtwachstum über eine Schichtdicke von bis zu 1,6 µm.

Neben dem Druck beeinflusst die Beschichtungstemperatur in hohem Maße die Kristallinität von MoS<sub>2</sub>-Schichten, da mit steigender Temperatur die Mobilität der abgeschiedenen Teilchen zunimmt und Ausheilungs- und Umordnungsvorgänge<sup>14</sup> stattfinden können (vgl. Abschnitt 5.3.3). Bei Substrattemperaturen unter 7 °C werden MoS<sub>2</sub>-Schichten zunehmend amorph. Bei kryogenen Beschichtungstemperaturen entstehen vollständig amorphe MoS<sub>2</sub>-Schichten, die sehr spröde sind und eine hohe Reibung aufweisen. Bei Temperaturen über 25 °C entstehen dagegen vorwiegend kristalline Schichten niedriger Reibung und Korngrößen von ca. 50 Å. Wird die Temperatur auf 320 °C gesteigert, erhöht sich die Korngröße auf 110 Å, die Reibung wird jedoch nicht weiter verringert /234/.

---

<sup>14</sup> Ausheilen und Umordnen bezeichnet das temperaturbedingte Beseitigen von Gitterbaufehlern und Eigenspannungen infolge einer höheren Atombeweglichkeit (man spricht von Kristallerholung).

Neben dem Prozessdruck und der Temperatur existieren verschiedene andere Einflüsse des Herstellungsprozesses auf die Schichtmerkmale und -eigenschaften: Bipolar gepulste Kathodenspannungen etwa bedingen gegenüber reinen Gleichspannungen die Bildung basal-orientierter Schichten mit hoher Verschleißfestigkeit /267/. Hohe Kathodenstromdichten von  $15 \text{ mA/cm}^2$  fördern dagegen die Bildung regellos orientierter Schichten und sollten daher vermieden werden /268/. Der Einfluss des Target-Substrat-Abstands wird in der Literatur kontrovers diskutiert: Während CHRISTY und LUDWIG /51/ einen positiven Einfluss geringer Abstände auf den Verschleiß feststellen, berichtet WEISE et al. /277/ über einen negativen Effekt geringer Abstände auf die Gebrauchsdauer.

Trotz der hohen Zahl an Publikationen über die Herstellungseinflüsse auf die Struktur gesputterter  $\text{MoS}_2$ -Schichten sind die vorhandenen Erkenntnisse teils widersprüchlich, bruchstückhaft oder nicht ausreichend fundiert. Als Antwort hierauf werden in der vorliegenden Arbeit die bislang unberücksichtigten Teilchenflüsse und -energien bei der Herstellung und deren Auswirkung auf die Schichtstruktur untersucht. Diese Vorgehensweise erlaubt die Rückführung der Beobachtungen auf physikalische Wirkprinzipien und eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Beschichtungsanalagen.

### 6.3.2 Stöchiometrie

$\text{MoS}_2$  hat wie alle Übergangsmetalldichalkogenide eine hohe Tendenz Gitterdefekte auszubilden. Das stöchiometrische Verhältnis von Schwefel- zu Molybdänteilchen des idealen  $\text{MoS}_2$ -Kristalls von 2 ist daher meist nicht vorhanden. Hinzu kommt, dass Schwefel mit einer Atommasse von ca. 32 u ein weitaus geringeres Atomgewicht aufweist als Molybdän mit ca. 96 u. Aufgrund der damit zusammenhängenden, geringeren Sublimationsenergie<sup>15</sup> besitzt Schwefel eine höhere Neigung, von der bereits abgeschiedenen Oberfläche zu desorbieren<sup>16</sup>. Hierdurch neigen gesputterte Schichten im Allgemeinen zur Bildung eines Schwefelmangels /81/ /42/. Um die Abweichung der chemischen Schichtzusammensetzung zum stöchiometrischen Ideal zu verdeutlichen, wird statt  $\text{MoS}_2$  oftmals die Summenformel  $\text{MoS}_x$  verwendet.

Nach DIMIGEN et al. /61/ ergibt sich eine minimale Reibungszahl in trockener Stickstoffatmosphäre bei einem leichten Schwefelmangel ( $\text{MoS}_{1,5}$ ), welcher durch niedrige Prozessdrücke oder hohe Biasspannungen erzielt wird. Die Art des Substratwerkstoffs hat dagegen weniger Einfluss auf das Atomverhältnis. Gegenüber Schichten mit höhe-

<sup>15</sup> Sublimationsenergie ist die Energie, die für den direkten Übergang eines Stoffes vom festen in den gasförmigen Zustand aufgewendet werden muss. Sie stimmt mit der Oberflächenbindungsenergie überein, welche von einem Teilchen überschritten werden muss, um zerstäubt zu werden /291/.

<sup>16</sup> Desorption bezeichnet den Vorgang, bei dem Atome die Oberfläche eines Festkörpers verlassen.

rem Schwefelgehalt sind Schichten mit Schwefelmangel insgesamt verschleißfester und weisen einen höheren Anteil basal-orientierter Kristallite auf /268/.

### 6.3.3 Fremdelemente

Fremdelemente können auf verschiedene Wege in die Schicht gelangen und wirken sich meist signifikant auf das tribologische Schichtverhalten aus. Ein gewisser Anteil an Fremdelementen, z. B. in Form einer Kontamination von Sauerstoff, ist prozesstechnisch unvermeidbar. Der Vorgang, bei dem der Schicht Fremdelemente bewusst zugeführt werden, wird Dotierung genannt. Dotierungselemente besitzen meist einen metallischen Charakter. Die Auswirkungen von Sauerstoffkontamination und Dotierungselementen werden nachfolgend erläutert.

#### *Sauerstoffkontamination*

Eine stets vorhandene Restgasmenge im Prozess bewirkt, dass gesputterte MoS<sub>2</sub>-Schichten immer einen gewissen Sauerstoffanteil enthalten. Während die Reibung bei geringen Sauerstoffgehalten zunächst zunimmt (vgl. /187/), kann bei höheren Sauerstoffkonzentrationen ein erneuter Abfall der Reibung beobachtet werden /81/. Die Ursache für diesen Abfall liegt in der Substitution des Schwefels durch Sauerstoff. Die so in das Gitter eingelagerten Sauerstoffatome erlauben als Elektronenakzeptor ein stärkeres Aneinanderrücken der umgebenden Schwefelatome und damit eine Verkürzung der Atomabstände in der kristallographischen *a*-Richtung. Diese Kontraktion der Elementarzelle in *a*-Richtung verursacht gleichzeitig eine Expansion in *c*-Richtung, also eine Aufweitung der VAN-DER-WAALS Lücken. Es wird in /81/, /82/ und /79/ angenommen, dass hierdurch die Anziehungskräfte zwischen den benachbarten S-Mo-S-Lamellen sinken und es zu einer Abnahme der Scherfestigkeit und infolge dessen zu einer verringerten Reibung kommt. Allerdings erreicht die Reibung hoch sauerstoffkontaminierter MoS<sub>2</sub>-Schichten nicht das sehr niedrige Reibungsniveau von reinem MoS<sub>2</sub>. Das gezielte Einbringen von Sauerstoff spielt bei der MoS<sub>2</sub>-Schichtentwicklung daher kaum eine Rolle. Vielmehr wird mithilfe sehr geringer Basisdrücke versucht, Schichten hoher Reinheit herzustellen.

#### *Dotierungselemente*

In Übereinstimmung mit dem Strukturzonenmodell von BARNA und ADAMIK erzeugen Dotierungselemente in MoS<sub>2</sub>-Schichten eine feinkörnige Mikrostruktur aufgrund einer eingeschränkten Korngrenzenmobilität bei der Schichtbildung. Für nickeldotierte MoS<sub>2</sub>-Schichten konnte dieser Mechanismus anschaulich von LINCE et al. /146/ nachgewiesen werden: Durch einen Stoffmengenanteil von 2 % Nickel bilden sich während des

Wachstums Nickeloxide<sup>17</sup> ( $\text{NiO}_x$ ) an der Oberfläche von Kristallisationskeimen, die eine Barriere für das Kornwachstum und die Koaleszenz darstellen. Die Bildung größerer Körner wird so verhindert und es entsteht ein sehr feinkörniges Gefüge. Die durch eine Dotierung bedingte Kornfeinung in  $\text{MoS}_2$ -Schichten kann ebenso in /206/, /207/ und /220/ festgestellt werden.

Die Kornfeinung geht mit einer meist deutlichen Härtesteigerung und einer höheren Gebrauchsdauer in verschiedenen Umgebungsmedien einher /146/. Insbesondere titandotierte  $\text{MoS}_2$ -Varianten werden in /203/, /204/ und /84/ als hart und verschleißfest herausgestellt. Gegenüber einer nicht-dotierten  $\text{MoS}_2$ -Schicht mit einer Härte von 4 GPa und einem E-Modul von 71 GPa wird in /200/<sup>18</sup> für  $\text{MoS}_2$ :Ti-Schichten beispielsweise von einer Härte von 16,4 GPa bei einem Elastizitätsmodul von 136 GPa berichtet. Es wird davon ausgegangen, dass bei den weiteren bekannten Dotierungselementen in  $\text{MoS}_2$ -Schichten wie Niob /22/ /73/, Chrom /62/, Aluminium /181/ /76/, Gold /229/ /109/, Titanitrid /91/ und Titandiborid /238/ ebenfalls Härtesteigerungen eintreten.

Ein weiterer positiver Effekt, der beim zusätzlichen Verdampfen eines Metalls auftritt, ist das Gettern von Verunreinigungen wie Sauerstoff und Wasser aus dem Restgas der Anlage /146/. Bei diesem Prozess gehen Dotierungselemente bei der Bewegung durch den Rezipienten eine direkte chemische Verbindung mit den unerwünschten Gasmolekülen oder -atomen ein oder halten diese durch Sorption<sup>19</sup> fest. Auf diese Weise werden Verunreinigungen des Restgases eingefangen. Wichtig ist hierbei eine entsprechend hohe chemische Affinität des Dotierungselements zu Sauerstoff bzw. Wasser. Bei den so abgeschiedenen Schichten sind die  $\text{MoS}_2$ -Kristallite weitestgehend frei von oxydischen Verunreinigungen /81/ /200/. Das Gettern von Sauerstoff tritt nach Meinung einiger Autoren /229/, /265/, /128/ und /22/ auch während der tribologischen Beanspruchung in Luft auf, da die sauerstoffaffinen Dotierungselemente eine Oxidation des  $\text{MoS}_2$  verhindern, indem sie selbst mit der Umgebung reagieren.

Die Dotierungselemente können auf unterschiedliche Art in die Struktur der  $\text{MoS}_2$ -Schichten eingelagert werden. Für  $\text{MoS}_2$ :Ti-Schichten beschreibt RENEVIER et al. /202/ eine Schichtstruktur mit  $\text{MoS}_2$ -Kristalliten von der Größe einiger Nanometer, die in einer amorphen Titan-Matrix eingebettet sind, wie in Bild 6.3a dargestellt.

<sup>17</sup> Der Sauerstoff der  $\text{NiO}_x$ -Verbindung stammt aus dem Restgas der Beschichtungsanlage.

<sup>18</sup> Die Autoren verwenden zur Messung der Härte und des E-Moduls ein ähnliches Mikrohärtemessgerät wie es in der vorliegenden Arbeit Anwendung findet. Sie verwenden weiterhin einen VICKERS-Eindringkörper bei einer Prüflast von 5 mN. Die Härteangaben entsprechen der plastischen Universalhärte  $\text{HU}_{\text{plast}}$ .

<sup>19</sup> Sorption bezeichnet die Anreicherung eines Stoffs mit Fremdelementen (vgl. Desorption, Fußnote 16).

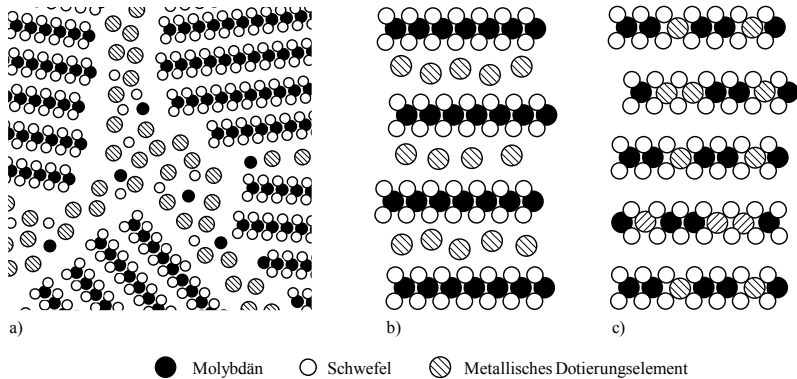


Bild 6.3 Mögliche Positionen von Metall-Dotierungselementen im  $\text{MoS}_2$ -Gefüge

- Einlagerung als amorphe Mischphase entlang von  $\text{MoS}_2$ -Korngrenzen (gemäß /202/)
- Einlagerung zwischen den S-Mo-S-Lamellen (Interkalation) (gemäß /116/ /121/ /184/)
- Substitution von Mo-Atomen durch Dotierungselemente (gemäß /116/ /121/)

HSU et al. beschreibt in /116/ dagegen die Möglichkeit zur Interkalation von Titanatomen in die VAN-DER-WAALS Lücke zwischen zwei benachbarten  $\text{MoS}_2$ -Lamellen (Bild 6.3b). Hierdurch kommt es zu einer Expansion der 2H-Elementarzelle und einer Zunahme des Netzebenenabstands in Richtung der kristallographischen  $c$ -Achse. Berechnungen zufolge dehnt sich die Zelle durch Interkalation von Titan um 8,7 % und durch Interkalation von  $\text{Ti}^{2+}$ -Ionen um 4,8 %. Aufgrund ähnlicher Atomradien von Molybdän (129 pm) und Titan (132 pm) und wegen eines zum  $\text{MoS}_2$  ähnlichen Aufbaus von  $\text{TiS}_2$  geht HSU et al. /116/ außerdem von einer möglichen Substitution von Molybdän durch Titan aus (Bild 6.3c). Die dadurch hervorgerufenen Änderungen der Netzebenenabstände fallen weitaus geringer aus als bei einer Interkalation /116/. Berechnungen zur elektronischen Struktur von  $\text{MoS}_2\text{-Nb}$ -Schichten weisen ebenfalls darauf hin, dass für Niob die Möglichkeit sowohl zur Interkalation als auch zur Substitution von Molybdän besteht. Obwohl von einer Koexistenz beider Varianten ausgegangen wird, ist nach IVANOVSKAYA et al. /121/ eine Substitution wahrscheinlicher.

### 6.3.4 Eigenspannungen

Auch wenn es eine umfassende Literatur über Eigenspannungen in dünnen Schichten gibt, ist über die Höhe und Auswirkungen von Eigenspannungen bei  $\text{MoS}_2$ -Schichten bisher sehr wenig bekannt. HOLMBERG et al. /114/ berichten von Druckeigenspannungen in  $\text{MoS}_2$ -Schichten auf Siliziumwafern von 160 MPa und von Zugspannungen auf

Stahlsubstraten zwischen 800 und 1300 MPa. Die Autoren betonen, dass sie für die Entstehung von Zugeigenspannungen auf Stahlsubstraten keine Erklärung finden können. Versuche von WEISE et al. /277/ bestätigen das Entstehen von Druckeigenspannungen auf Siliziumsubstraten, jedoch variiert deren Höhe bei unterschiedlichen Prozessbedingungen zwischen 100 und 500 MPa. Die Höhe der eingebrachten Druckeigenspannung steigt mit abnehmendem Argon-Prozessdruck. Bei einem Druck von nur 0,27 Pa steigen die Druckeigenspannungen so weit an, dass es ohne äußere Belastung zur Schichtdelamination kommt /277/. Obwohl gerade letzteres Beispiel die Bedeutung von Eigenspannungen in MoS<sub>2</sub>-Schichten unterstreicht, herrscht bisher Unklarheit darüber, in welcher Form sie sich auf das tribologische Verhalten auswirken, ob ein Zusammenhang mit anderen strukturellen Merkmalen besteht und wie sie sich mithilfe der Prozessparameter gezielt einstellen lassen. Im experimentellen Teil der Arbeit werden hierauf detaillierte Antworten gegeben.

## 6.4 Tribologisches Verhalten im Gleitkontakt

Die meisten Erkenntnisse zum Reibungs- und Verschleißverhalten von MoS<sub>2</sub>-Schichten im Gleitkontakt stammen aus einfachen Modellversuchen mit Stift-Scheibe-Anordnung. Ein wesentlicher Mechanismus, der darin auftritt, ist die Tribofilm- und Transferfilmbildung. TEM-Untersuchungen in /166/ ergeben, dass sich die Kristallitebenen unter der Wirkung von Schubspannungen aus der Gleitbeanspruchung in einem Bereich von 30 nm nahe der Oberfläche neu orientieren. Dabei werden die Gleit- bzw. Basisebenen des MoS<sub>2</sub>-Kristalls in Gleitrichtung so angeordnet, dass der Bewegung ein möglichst geringer Widerstand entgegengesetzt wird. In der Folge entsteht ein basal-orientierter Tribofilm. Ein Teil dieses Tribofilms wird auf den Gegenkörper übertragen, sodass sich ein ebenso basal-orientierter Transferfilm ausbildet, aus dem sukzessive Abriebpartikel im Nanometerbereich herausbrechen.

Molekulardynamische Simulationen von MORITA et al. /164/ geben einen Einblick in den Mechanismus der Tribofilmbildung, wie in Bild 6.4 dargestellt. Das amorphe Ausgangsmodell besteht aus 180 Molybdän- und 360 Schwefelatomen, welche mithilfe beidseitig anliegender Stahlsubstrate mit einer Pressung von 0,5 GPa belastet werden. Bei Einleitung einer Relativgeschwindigkeit von 100 ms<sup>-1</sup>, beginnen sich die Atome neu zu ordnen (Zeitpunkte  $t_1 = 25$  ps und  $t_2 = 35$  ps). Zum Zeitpunkt  $t_3 = 100$  ps liegt eine in Gleitrichtung kristallisierte und basal-orientierte MoS<sub>2</sub>-Schicht vor. Bis zum vollständigen Abschluss der Kristallisation (nach ca. 2 ns) kann ein starker Abfall der Reibungszahl von >1 auf 0,006 beobachtet werden. Die anfangs sehr hohe Reibung repräsentiert demnach die Arbeit, die für die Umordnung der Atome notwendig ist. Diese Beobachtung eines anfänglichen Reibungsabfalls wird üblicherweise auch im realen Experiment gemacht (vgl. /139/).



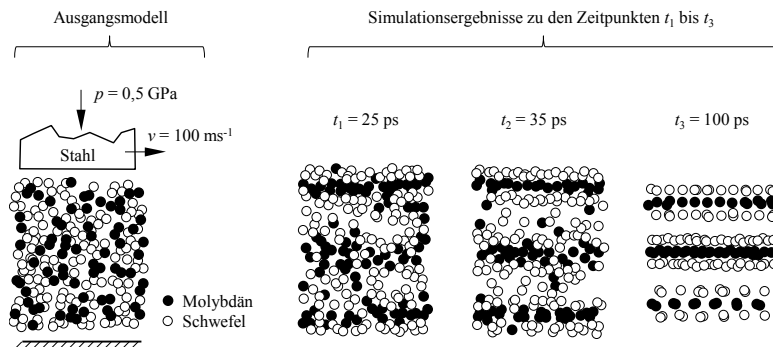


Bild 6.4 Molekulardynamische Simulation einer MoS<sub>2</sub>-Schicht (Tribofilmbildung)  
(nach [164/])

Tabelle 6.1 liefert eine Übersicht wichtiger Untersuchungen an nicht-dotierten MoS<sub>2</sub>-Schichten. Hierin sind die anhand von Stift-Scheibe-Versuchen ermittelten tribologischen Kennwerte gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass im Laufe der Jahre dazu übergegangen wurde, den Verschleißkoeffizienten anstatt der ertragenen Lastzyklenzahl bis zum Schichtversagen für die Schichtvalidierung heranzuziehen. Neben der besseren Vergleichbarkeit des auf die Last normierten Verschleißkoeffizienten liegen dessen Vorteile in der Möglichkeit Kurzzeitversuche durchzuführen.

Die Tabelle zeigt außerdem die hohe Bandbreite der tribologischen Messergebnisse. Die Reibungszahl in Luft reicht von 0,02 (bei sehr trockener Luft) bis 1,8 und die Reibungszahl im Vakuum variiert zwischen 0,005 und 0,25. Ähnlich starke Schwankungen sind bei den Lastzyklenzahlen bzw. den Verschleißkoeffizienten zu erkennen, welche auf starke Unterschiede der erzielten Mikrostruktur und die starke Empfindlichkeit gegenüber den Umgebungsmedien zurückzuführen sind.

Tabelle 6.1 Gegenüberstellung tribologischer Kennwerte nicht-dotierter MoS<sub>2</sub>-Schichten aus der Literatur (Werte mittels Stift-Scheibe-Versuchen ermittelt, geordnet nach Jahr)

Autor	Jahr	Max. Pressung p <sub>0</sub> nach HERTZ/(GPa)	Schichtsystem	Umgebungsbedingung	Reibungszahl	Verschleißkoeffizient /(mm·N <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup> )	Lebenszyklen bis zum Schichtversagen /(10 <sup>3</sup> Zyklen)
FUSARO /86/	1978	0,14*	MoS <sub>2</sub>	Luft 50 % rF	≈ 0,1*	-	1–70
			MoS <sub>2</sub>	Argon (trocken)	≈ 0,03*	-	70–4.450
MÜLLER et al. /172/	1988	1,1*	MoS <sub>2</sub>	Luft 98 %	-	-	1–1.000*
ROBERTS /210/	1989	1,78*	MoS <sub>2</sub>	Vakuum 6,7·10 <sup>-7</sup> mbar	≈ 0,02*	-	13–450
FLEISCHAUER et al. /80/	1990	0,7	MoS <sub>2</sub>	Vakuum	-	-	45–201
BOLSTER et al. /35/	1991	2,15*	TiN/MoS <sub>2</sub> TiB <sub>2</sub> /MoS <sub>2</sub>	Luft 5 % rF	0,024*	-	10–200
				Luft 60 % rF	0,08*	-	1–10
				Luft 90 % rF	0,13*	-	0,2–1
ROBERTS et al. /211/	1992	1,5*	MoS <sub>2</sub>	Vakuum 6,7·10 <sup>-7</sup> mbar	≈ 0,02*	-	3–1.000*
WEISE et al. /277/	1997	1,6*	Cr/MoS <sub>2</sub>	Luft 32–45 % rF	0,03–1,8	-	3,2–65
PFLÜGER und SAVAN /195/	1999	1,5*	MoS <sub>2</sub>	Luft 50 % rF	≈ 0,25*	-	≈ 30*
WANG et al. /266/	1999	1,37 / 1,73*	MoS <sub>2</sub>	Luft 90 % rF	≈ 0,1*	6,45·10 <sup>-6</sup> –9,8·10 <sup>-6</sup> *	-
			DLC/MoS <sub>2</sub>	Luft 90 % rF	0,05–0,1*	1,4·10 <sup>-6</sup> –2,3·10 <sup>-6</sup> *	-
JIANG et al. /122/	2000	1,3–3,3*	MoS <sub>2</sub>	Luft 7 % rF	≈ 0,04*	0,5–3·10 <sup>-7</sup> *	-
WAHL et al. /263/	2000	1,4	MoS <sub>2</sub>	Luft (trocken)	0,02–0,04	-	3,7–20
KOCH et al. /133/	2007	-	MoS <sub>2</sub>	Stickstoff	-	-	2.800
			MoS <sub>2</sub>	Luft 10 % rF	0,05–0,3*	2·10 <sup>-6</sup> –1·10 <sup>-5</sup> *	-
			MoS <sub>2</sub>	Luft 50 % rF	0,07–0,35*	5·10 <sup>-6</sup> –1,5·10 <sup>-5</sup> *	-
ZHANG et al. /290/	2001	0,47*	MoS <sub>2</sub>	Luft 90 % rF	0,15–0,45*	5·10 <sup>-6</sup> –4,5·10 <sup>-5</sup> *	-
			MoS <sub>2</sub>	Luft < 10 % rF	≈ 0,05–0,15*	≈ 6,7·10 <sup>-7</sup> –2·10 <sup>-6</sup> *	-
			MoS <sub>2</sub>	Luft 50 % rF	≈ 0,05–0,3	≈ 1·10 <sup>-6</sup> –1,4·10 <sup>-5</sup> *	-
WANG et al. /267/	2002	0,47*	MoS <sub>2</sub>	Vakuum 10 <sup>-5</sup> mbar	≈ 0,25*	8·10 <sup>-11</sup> / 10 <sup>-10</sup>	1,5–13,6
			ta-C/MoS <sub>2</sub>	Vakuum 10 <sup>-5</sup> mbar	0,005–0,02	≈ 6·10 <sup>-12</sup> –10 <sup>-10</sup> *	74,5– 551,2
			ta-C/MoS <sub>2</sub>	Luft 40 % rF	0,2–0,3	≈ 4·10 <sup>-10</sup> –6·10 <sup>-9</sup> *	-

\* Die Werte wurden aus den Diagrammen abgelesen oder aus mehreren Angaben in der Quelle errechnet.

## 6.5 Tribologisches Verhalten im Wälzkontakt

Zwar sind vereinzelte Studien zum Verhalten von MoS<sub>2</sub>-Schichten im Wälzkontakt bekannt, jedoch ist die Anzahl der Publikationen gegenüber denen mit Stift-Scheibenanordnung gering. Besonders für die neuesten Schichtentwicklungen sind kaum Daten zur Gebrauchsdauer von trockenlaufenden MoS<sub>2</sub>-geschmierten Wälzlagerungen bekannt. Eine Ausnahme bildet die während der Entstehung dieser Arbeit veröffentlichte Studie von SINGH et al. /231/, welche Untersuchungen zur Gebrauchsdauer von titandotierten MoS<sub>2</sub>-Schichten in vollkugelligen Axial-Rillenkugellagern zeigt. Während aktuelle Untersuchungen oftmals ökologisch motiviert sind, stammen Untersuchungen der 1970er und 1980er Jahre vorwiegend aus der Weltraumforschung, weshalb die Untersuchungen meist unter Vakuum oder Stickstoff durchgeführt wurden.

Die Reibungs- und Verschleißmechanismen von MoS<sub>2</sub>-Schichten im Wälzkontakt sind denen im reinen Gleitkontakt sehr ähnlich. So kann die Ausbildung eines Tribofilms, der sich auf den Gegenkörper überträgt, in beispielsweise /152/ auch bei Radial-Rillenkugellagern beobachtet werden. Der typische Reibungsmomentverlauf, der von MESGARNEJAD und KHONSARI /159/ bei Axial-Rillenkugellagern mit MoS<sub>2</sub>-beschichteten Laufbahnen festgestellt wird, gliedert sich in fünf Phasen: In einer ersten kurzen *Einlaufphase* (1) fällt die Reibung ab und pendelt sich auf einen bestimmten Wert ein. Innerhalb der nachfolgenden *Betriebsphase* (2) mit intakter Schicht ist ein stationärer Reibungszustand zu beobachten, in welchem die feststoffgeschmierten Axiallager bevorzugt einzusetzen sind. Danach setzt eine *Übergangsphase I* (3) ein, in der die Reibung sukzessive ansteigt. Diese Phase wird wiederum von einer weiteren *Übergangsphase II* (4) abgelöst, in welcher die Reibungszahl erneut fällt. Dieser Abfall ist dabei stärker ausgeprägt als der Anstieg aus Übergangsphase I. Abschließend sind in der *Versagensphase* (5) deutliche Anzeichen des Lagerausfalls durch einen hohen und stark fluktuierenden Reibungsverlauf festzustellen.

In Tabelle 6.2 sind verschiedene Studien zu MoS<sub>2</sub>-Schichten unter Wälzbeanspruchung dokumentiert. Die Gegenüberstellung beinhaltet ausschließlich Studien bei denen die Schichten auf Laufbahnen (LB), Wälzkörpern (WK) oder dem Käfig (K) durch Sputtern aufgebracht wurden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bleiben die in der Tabelle gezeigten Ergebnisse auf Experimente unter kontinuierlicher Rotationsbewegung beschränkt. Hinsichtlich der Versuchsbedingungen und dem verwendeten Schichtsystem zeigen die Untersuchungen von MESGARNEJAD und KHONSARI /159/ und SINGH et al. /231/ die höchste Übereinstimmung mit den aktuellen Untersuchungen, obwohl in beiden Fällen geringere Pressungen zwischen Wälzkörper und Laufbahn vorherrschen.

Tabelle 6.2 Gegenüberstellung der Gebrauchsdauer trockenlaufender MoS<sub>2</sub>-beschichteter Wälzlager aus der Literatur unter Berücksichtigung von Untersuchungen bei kontinuierlicher Drehbewegung (geordnet nach Jahr, Abkürzungen siehe Tabellenende)

Autor	Jahr	Lasten / HERTZ- sche Pressung	Schichtsystem	Beschichtete Bau- teile	Lagerart	Käfig(-werkstoff)	Umgebungs- medium	Umdrehungen / Überrollungen bis Gebrauchsdauer- ende
GARDOS et al. /88/	1979	0,414 GPa	MoS <sub>2</sub>	LB	Axial- RKL	Stahl	Vakuum 10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-3</sup> Pa	286 - 400 · 10 <sup>3*</sup> 1 - 1,4 · 10 <sup>6*</sup>
							Stickstoff	4 - 5 · 10 <sup>6*</sup> 14 - 17,5 · 10 <sup>6*</sup>
CHRISTY /50/	1980	F <sub>a</sub> = 445 N	MoS <sub>2</sub>	LB, WK	Axial- RKL	n. v.	Luft	47 · 10 <sup>3*</sup> 305 · 10 <sup>3*</sup>
							Stickstoff	408 · 10 <sup>3*</sup> 2.652 · 10 <sup>3*</sup>
NIEDERHÄUSER et al. /182/	1983	N/A	MoS <sub>2</sub>	LB	Radial- RKL	n. v.	Luft rF = 50 %	12 · 10 <sup>3</sup>
			TiC/MoS <sub>2</sub>					560 · 10 <sup>3</sup>
			Ag/MoS <sub>2</sub>					90 · 10 <sup>3</sup>
ROBERTS /209/	1986	F <sub>a</sub> = 40 N	MoS <sub>2</sub>	LB, K	Schräg- kugel- lager	Stahl	Hoch- vakuum	1 · 10 <sup>6</sup>
				LB, WK, K			Hoch- vakuum	4 · 10 <sup>6</sup>
				LB, WK, K			Luft	0,25 · 10 <sup>6</sup>
HILTON et al. /104/	1992	0,48 GPa	MoS <sub>2</sub>	LB	Axial- RKL	Stahl	Stickstoff	2,7 - 3,6 · 10 <sup>6*</sup>
			MoS <sub>2</sub> /Ni Multilayer					3,2 - 4,8 · 10 <sup>6*</sup>
			MoS <sub>2</sub> /Au Multilayer					1,1 - 9,2 · 10 <sup>6*</sup>
SCHWARZMAIER /225/	2003	F <sub>r</sub> = 90 N, F <sub>a</sub> = 110 N 1,338 GPa	MoS <sub>2</sub>	WK	Radial- RKL 6001	n. v.	Vakuum 5 · 10 <sup>-6</sup> Pa, 265 - 440 °C	269 - 427 · 10 <sup>3</sup>
MESGARNEJAD und KHONSARI /159/	2010	F <sub>a</sub> = 178 N 0,024 GPa	MoS <sub>2</sub>	LB	Axial- RKL	Stahl	Luft rF ≈ 70 %	4 · 10 <sup>3*</sup> 24 · 10 <sup>3*</sup>
SINGH et al. /231/	2015	1 GPa	MoS <sub>2</sub> :Ti	WK	Axial- RKL 51306	n. v.	Luft rF ≈ 20 %, RT	20 · 10 <sup>3</sup> 120 · 10 <sup>3*</sup>
				LB				20 · 10 <sup>3</sup> 120 · 10 <sup>3*</sup>
				LB, WK				160 · 10 <sup>3</sup> 960 · 10 <sup>3*</sup>

\* Die Werte wurden aus den Diagrammen abgelesen oder aus mehreren Angaben der Quelle errechnet.  
Abkürzungen: N/A = nicht angegeben, LB = Laufbahn, WK = Wälzkörper, K = Käfig, RKL = Rillenkugellager,  
n. v. = nicht vorhanden

Wie aus den Untersuchungen von SING et al. /231/ und ROBERTS /209/ in Tabelle 6.2 hervorgeht, lässt sich die Gebrauchsdauer von Lagern mit beschichteten Laufbahnen und Wälzkörpern gegenüber Lagerungen mit nur jeweils einer beschichteten Komponente deutlich erhöhen. Die Ergebnisse von ROBERTS /209/ zeigen außerdem, dass die Gebrauchsdauer MoS<sub>2</sub>-beschichteter Wälzlager um den Faktor 16 abnimmt, sobald die Lager statt im Vakuum in Luft betrieben werden. Insgesamt variieren die ertragbaren Umdrehungen/Überrollungen bis zum Ende der Gebrauchsdauer abhängig von dem aufgetragenen Schichtsystem, der Anzahl beschichteter Komponenten, dem Lagertyp, der Last und insbesondere dem Umgebungsmedium. Die Bandbreite der ertragbaren Umdrehungen reicht im Vakuum bzw. Stickstoff von 269.000 bis 9.200.000 und in Luft lediglich von 4.000 bis 560.000. Die deutlich geringeren Werte für das Umgebungsmedium Luft zeigen, dass die Entwicklung neuer MoS<sub>2</sub>-Schichten zur Erhöhung der Gebrauchsdauer trockenlaufender Wälzlager noch erhebliches Forschungspotenzial bietet.

## 7 Analyse des Sputter- und Transportprozesses mittels Monte-Carlo-Simulation

### 7.1 Überblick und Zielsetzung der Untersuchungen

Die meisten Studien in der Schichtentwicklung beschränken sich auf eine Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Prozessparametern und der Schichtstruktur und sehen den Herstellungsprozess als Blackbox-System an. Aufgrund dieser Vereinfachung wird über den Einfluss der Prozessgrößen *Teilchenfluss*, *Teilchenenergie* und *Einfallswinkel* schichtbildender Teilchen im Bereich der MoS<sub>2</sub>-Schichten bislang allenfalls spekuliert (siehe z. B. /268/). Die Wichtigkeit dieser Größen ist für die Schichtbildung aber äußerst bedeutsam. Beispielsweise erachten MAHIEU et al. /150/ nach intensiven Studien des Sputterprozesses die Wechselwirkung zwischen den energetischen Größen des Teilchenstroms und den Schichtmerkmalen als essentiell um ein elementares und nachhaltiges Prozessverständnis zu erlangen.

Die vorliegende Arbeit setzt hier an und vermittelt nachfolgend einen Einblick in die Wechselwirkung zwischen den Prozessparametern und den energetischen Größen des MoS<sub>2</sub>-Beschichtungsprozesses. Durch die dabei erlangten Kenntnisse von Teilchenflüssen und -energien wird im experimentellen Teil eine gezielte Erzeugung definierter Schichtstrukturen ermöglicht. Die genannten Größen Teilchenfluss und Teilchenenergie sind Teil des *forward sputtering model* von WINDISCHMANN, mit welchem die entstehenden Eigenspannungen in Schichten überschlägig bestimmt werden können (Abschnitt 5.3.5). Die Prozessbedingungen bei der Beschichtung werden darin durch den normalisierten Impuls – dem Produkt aus dem Teilchenfluss und der Quadratwurzel der Teilchenenergie  $E$  – berücksichtigt. Dieses  $\Phi E^{1/2}$ -Produkt gilt in den nachfolgenden Berechnungen daher als Bezugsgröße, um das Potential zur prozessphysikalischen Verdichtung der Schicht und deren damit verbundenen strukturellen Veränderung, insbesondere Eigenspannungen, zu bewerten.

Fluss und Energie des schichtbildenden Teilchenstroms sind experimentell nur unter hohem Aufwand mithilfe einer LANGMUIR-Sonde messbar (vgl. /169/). Deshalb wird der Beschichtungsprozess rechnerunterstützt im Monte-Carlo-Simulationsprogramm SRIM (*stopping and range of ions in matter*) abgebildet.

Für 13 verschiedene Prozessparameterkonstellationen werden sowohl die  $\Phi E^{1/2}$ -Faktoren berechnet als auch reale Beschichtungsexperimente durchgeführt. Die ermit-

telten Eigenspannungen dieser Schichten werden mit den berechneten  $\Phi E^{1/2}$ -Faktoren abgeglichen und dienen unter Voraussetzung der Gültigkeit des *forward sputtering model* von WINDISCHMANN zur Validierung der Simulation. Die Ergebnisse dieser Validierung finden sich in Abschnitt 9.6 des experimentellen Teils der Arbeit.

Teile dieser Studie zur Simulation des Sputter- und Transportprozesses von MoS<sub>2</sub> wurden in /259/ veröffentlicht.

## 7.2 Simulationsverfahren und -modell

Das seit 1983 entwickelte Simulationsprogramm SRIM ermöglicht eine Berechnung der Wechselwirkung bewegter Ionen und Atome mit Gasen und Feststoffen /291/. In den Untersuchungen kommt die Programmversion SRIM 2013.00 zur Anwendung.

SRIM basiert auf einem Monte-Carlo-Ansatz. Dabei wird das Bremsvermögen der zu durchdringenden Materie anhand einer zufälligen Auswahl des Stoßparameters zwischen bewegten Teilchen und ruhenden Atomen approximiert. Das Programm berechnet die Bewegungsbahnen der einfallenden Teilchen in drei Dimensionen. SRIM geht dabei immer von einer amorphen Materie mit regellos angeordneten Atomen aus. Ausführliche Beschreibungen der Berechnungsvorgänge in SRIM liefert ZIEGLER et al. /291/. Die Stoßvorgänge in amorphen Feststoffen gelten nach ECKSTEIN /72/ in guter Näherung auch für polykristalline Materialien wie MoS<sub>2</sub>.

Die Eingangsdaten für die Simulation umfassen die kinetische Energie und den Einfallswinkel der bewegten Teilchen einer bestimmten Spezies (im Falle der vorliegenden Arbeit Argon, Molybdän und Schwefel). Außerdem muss die chemische Zusammensetzung und Dichte der zu durchdringenden Materie definiert sein. Die berechneten Daten beinhalten Informationen zur Bewegung und Energie der Teilchen, aber auch zur ausgelösten Kollisionskaskade und zu den gesputterten Atomen. SRIM kann somit sowohl zur Analyse des Sputterns von Atomen des Targets (Sputterphase) sowie zur Analyse des Transportprozesses der gesputterten Teilchen durch die Gasphase (Transportphase) genutzt werden. Um beide Simulationsstufen zu koppeln, wird ein zweistufiger Simulationsprozess nach Bild 7.1 aufgebaut.

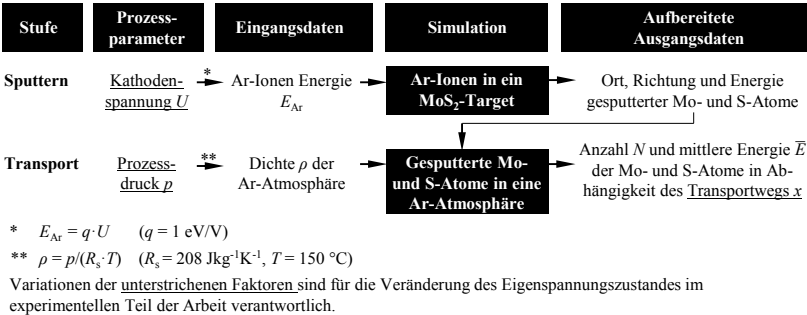


Bild 7.1    *Prinzipieller Ablauf der SRIM-Simulationen mit den zur Untersuchung variierten Eingangsdaten; Die als konstant angenommenen Eingangsgrößen (z. B. Dichte und Stöchiometrie des MoS<sub>2</sub>-Targets) sind dagegen im Text erwähnt.*

Sputterphase

Ziel der ersten Simulationsstufe ist die Berechnung der Anzahl, Richtung und Energie der aus dem MoS<sub>2</sub>-Target herausgelösten Molybdän- und Schwefelatome. Für jeden Simulationsdurchlauf erfolgt ein Beschuss des Targets mit einer konstanten Anzahl von 10<sup>5</sup> Ar-Ionen. Diese Vereinfachung vernachlässigt zwar die Abhängigkeit der auf die Zeit bezogenen Anzahl einfallender Ar-Ionen von den Prozessparametern, jedoch zeigen MAHIEU et al. /148/, dass der Einfluss der Prozessparameter auf den Teilchenfluss im Falle einer vergleichenden Studie vernachlässigt werden kann: Sie berechnen die Teilchenflussprofile für verschiedene Metalle und unterschiedliche Prozessparameterkombinationen des Prozessdrucks und des Target-Substrat-Abstands, indem sie eine konstante Anzahl von 5·10<sup>5</sup> Ar-Ionen verwenden. Diese Teilchenflussprofile vergleichen sie mit experimentell bestimmten Schichtdickenprofilen, die innerhalb einer konstanten Zeit von 15 s abgeschieden werden. Den Autoren gelingt so der Beweis, dass die simulierten Dickenprofile gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Auf Grundlage dieser Arbeiten kann darauf geschlossen werden, dass der Einfluss der Prozessparameter auf den Ionenbeschuss des Targets geringer ist als auf den Teilchenfluss während der Sputter- bzw. Transportphase.

Da die Ar-Ionen infolge des elektrischen Feldes zwischen Kammerwand und Kathode beschleunigt werden, wird der Prozessparameter Kathodenspannung in der Simulation durch die Energie der Ionen beim Auftreffen auf das Target repräsentiert. Deswegen kann die Ar-Ionenenergie  $E_{Ar}$  durch Formel 7.1 angegeben werden.

$$E_{Ar} = q \cdot U$$

Formel 7.1



Darin entspricht  $q$  der Teilchenladung und  $U$  der Kathodenspannung. Die Einheit der Teilchenenergie ist Elektronenvolt (eV). Ein Elektronenvolt ist die Energie, die ein einfach geladenes Teilchen aufnimmt, wenn es bei Vakuumbedingungen die Potentialdifferenz von einem Volt durchläuft. Das Energieniveau wird demnach für drei Durchläufe entsprechend den Kathodenspannungen von 400 V, 600 V und 800 V auf 400 eV, 600 eV und 800 eV eingestellt. Die festgelegte Vorgehensweise setzt die übliche Annahme voraus, dass sich in der angeregten Atmosphäre des Beschichtungsrezipienten hauptsächlich einfach geladene  $\text{Ar}^+$ -Ionen befinden ( $q = 1 \text{ eV/V}$ ). Angesichts des senkrecht zur Targetoberfläche gerichteten elektrischen Felds, durch das die Ionen beschleunigt werden, ist weiterhin die Annahme eines senkrecht auf die Targetoberfläche gerichteten Ionenstroms zulässig. Die Dichte des  $\text{MoS}_2$ -Targets wird nach /233/ zu  $4,8 \text{ g/cm}^3$  angenommen und die chemische Zusammensetzung im ideal stöchiometrischen Verhältnis. Die Oberflächenbindungsenergien von Molybdän und Schwefel entsprechen den Sublimationsenergien von 6,83 eV bzw. 2,88 eV. Diese Energien gelten zwar für reines Molybdän und Schwefel, können aber laut /291/ in guter Näherung auch für Verbindungen angenommen werden.

In der Simulation trifft jedes Ar-Ion auf ein unbeeinflusstes Target im ideal stöchiometrischen Verhältnis. In der Realität kommt es aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenbindungsenergien allerdings zu einem bevorzugten Verdampfen von Schwefel in oberflächennahen Bereichen des Targets /24/. Es tritt hierdurch eine initiale Schwefelverarmung der Targetoberfläche auf. Folglich würde sich nach dieser anfänglichen Verarmung in der Praxis ein Beharrungszustand einstellen, bei dem die Mengen der verdampften Gasteilchen im Atomverhältnis des Targets, also dem ideal stöchiometrischen Verhältnis, zueinander stehen (vgl. Sputtergleichgewicht, Abschnitt 5.1). Aufgrund der Vernachlässigung dieses Effekts in der Simulation ist eine Interpretation des Verhältnisses der Teilchenflüsse, beispielsweise in Verbindung mit der entstehenden chemischen Zusammensetzung in den Schichten, nicht zulässig.

### *Transportphase*

Die aus der ersten Berechnung der Sputterphase gewonnenen Informationen zur Menge und Art gesputterter Molybdän- und Schwefelpartikel sowie deren Austrittswinkel und Energien werden als Eingangsgrößen für die Simulation der Transportphase durch die Ar-Gasatmosphäre des Beschichtungsrezipienten genutzt (Bild 7.1). Der Zusammenstoß eines Beschichtungsteilchens mit einem Teilchen des Prozessgases unterliegt einer vom zurückgelegten Weg abhängigen Wahrscheinlichkeit. Die mittlere Strecke, die ein Teilchen ohne Zusammenstoß zurücklegen kann, entspricht der *mittleren freien Weglänge* /85/. Diese hängt unter anderem von der Dichte des Prozessgases ab. Durch die Eingabegröße Gasdichte  $\rho$  kann somit der Prozessparameter Prozessdruck  $p$  mithilfe der idealen Gasgleichung berücksichtigt werden (Formel 7.2).

$$\rho = \frac{p}{R_s \cdot T} \quad \text{Formel 7.2}$$

Die spezifische Gaskonstante für Argon wird gemäß /276/ zu  $R_s = 208 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  angenommen. Aus Formel 7.2 wird deutlich, dass die Gasdichte neben dem Druck durch die Gastemperatur beeinflusst wird. Die Temperatur beeinflusst jedoch auch das Relaxieren von Eigenspannungen durch Kristallerholung. Da sich das *forward sputtering model* von WINDISCHMANN für die Berechnung thermischer Effekte nur eingeschränkt eignet, wird der Einfluss der Temperatur auf den Teilchenfluss und die Teilchenenergie simulativ nicht untersucht. Sie wird deshalb in Hinblick auf die Durchschnittstemperatur des experimentellen Teils der Arbeit auf 150 °C konstant gehalten. Luftatome aus dem Restgas im Rezipienten werden vernachlässigt, da Nachrechnungen zeigen, dass bei einem Restdruck von  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar und einem Prozessdruck von  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar (entspricht den Randbedingungen der Experimente) die Stoffmenge der Argonteilchen um den Faktor 1.000 größer ist als die der Luftteilchen. Aufgrund dieser Tatsache wird – wie auch in /148/ – angenommen, dass die transportierten Teilchen nur mit den Argonteilchen und nicht mit gesputterten Teilchen kollidieren. Außerdem bleiben ungleichmäßige Druckverteilungen infolge inhomogener Temperaturen im Beschichtungsrezipienten unberücksichtigt (vgl. /148/).

Teilchenflüsse und -energien werden in Abhängigkeit des zurückgelegten Weges im Beschichtungsrezipienten (*Target-Substrat-Abstand*) ausgewertet. Die meisten Molybdän- und Schwefelteilchen verlassen das Target bei relativ geringen Energien von einigen 10 eV. Da SRIM gemäß WITTMACK /284/ bei geringen Teilchenenergien Defizite bei der Berechnung der Teilchenstreuung zeigt, wird ein geringer Fehler bei den SRIM-Simulationen der Transportphase erwartet. Dieser spielt in den Untersuchungen allerdings eine untergeordnete Rolle, da die Interpretation der Ergebnisse auf dem qualitativen Verlauf der Teilchenflüsse und -energien basiert.

Die Begriffe *Fluss*, *Fluenz* und *Flussdichte* werden in der Literatur oft miteinander vermischt. In Anlehnung an Fachveröffentlichungen aus dem Bereich der Vakuumbeschichtungstechnik (wie z. B. /169/ und /186/) entspricht der hier verwendete Begriff des Teilchenflusses  $\Phi$  der Teilchenzahl  $N$ , die während der Zeit  $t$  durch die Querschnittsfläche  $A$  fließt (Formel 7.3).

$$\Phi = \frac{d^2 N}{dA \cdot dt} \quad \text{Formel 7.3}$$

In der Simulation wird eine Punktquelle, also ein infinitesimal kleiner Teilbereich der Targetgesamtheit, während einer konstanten Zeit betrachtet, in der  $10^5$  Ar-Ionen auf die Targetoberfläche auftreffen. Die berechnete Teilchenmenge  $N(x)$  in Abhängigkeit des Target-Substratabstandes  $x$  ist daher direkt proportional zum Teilchenfluss  $\Phi(x)$ .

Weiterhin ist das Produkt aus den Teilchenmengen  $N(x)$  und der Wurzel der berechneten Durchschnittsenergie  $\bar{E}(x)$  proportional zum normalisierten Impuls  $\Phi E^{1/2}$  des *forward sputtering model*. Dementsprechend wird letzteres Berechnungsergebnis im Folgenden als  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktor bezeichnet (Formel 7.4).

$$N(x) \cdot \sqrt{\bar{E}(x)} := \text{"}\Phi E^{1/2}\text{-Proportionalitätsfaktor"}$$
Formel 7.4

Er beschreibt das Potential des am Substrat ankommenden Teilchenstroms zur Erzeugung eines Druckeigen Spannungszustands und einer damit einhergehenden dichten Mikrostruktur. Während der anschließende Abschnitt 7.3 zunächst die Ergebnisse der Sputterphase zeigt, werden in den Abschnitten 7.4 und 7.5 die Abhängigkeiten des  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktors von den Prozessparametern beschrieben. Abschnitt 7.6 zeigt abschließend die Richtungsabhängigkeit des Teilchenstroms vom Target-Substrat-Abstand.

Verursacht durch die diskretisierte Auswertung von Teilchenanzahl und -fluss, bestehen die Kurvenverläufe aus Geradenabschnitten zwischen einzelnen Stützpunkten. Um die Änderungen des  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktors im Nahbereich der Kathode besser abbilden zu können, wird eine variable Diskretisierung eingesetzt, bei der das Wegintervall zwischen zwei Stützpunkten mit steigendem Target-Substrat-Abstand zunimmt. Hierdurch treten bei hohem Target-Substrat-Abstand kleinere Unstetigkeitsstellen in den Verläufen auf, die bei der Ergebnisinterpretation zu vernachlässigen sind.

### 7.3 Der Einfluss der Kathodenspannung auf die Energieverteilung gesputterter Partikel

Dieser Abschnitt zeigt die Berechnungsergebnisse des ersten Schritts im zweistufigen Simulationsvorgang mit dem Ziel, den Effekt der Kathodenspannung auf die Energie und Häufigkeit gesputterter Molybdän- und Schwefelpartikel zu beschreiben.

Innerhalb der Sputterphase werden Anzahl, Richtung und Energie der aus dem MoS<sub>2</sub>-Target herausgelösten Molybdän- und Schwefelatome berechnet. Das Energieniveau der 10<sup>5</sup> Ar-Ionen wird in jedem Simulationsablauf entsprechend der Kathodenspannungen von 400 V, 600 V und 800 V auf 400 eV, 600 eV und 800 eV eingestellt.

Die Energieverteilungen gesputterter Mo- und S- Atome aus Bild 7.2 folgen einer THOMPSON-Funktion (vgl. /244/). In der Grafik wird die Anzahl der gesputterten Atome einer Spezies auf die Gesamtzahl der Spezies bei Kathodenspannungen von 800 V normiert. Somit entspricht das Integral der Häufigkeitsverteilung bei 800 V sowohl bei Molybdän als auch bei Schwefel 100 %.

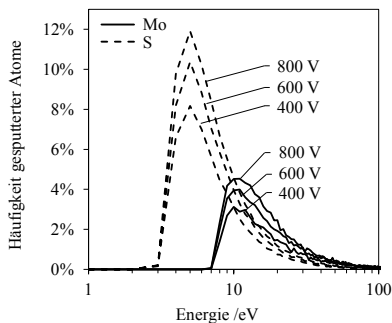


Bild 7.2 Energieverteilung gesputterter Molybdän- und Schwefelatome in Abhängigkeit der Kathodenspannung

Geringere Kathodenspannungen von 600 V bzw. 400 V resultieren in beiden Fällen in einem Abfall des Häufigkeitsmaximums und somit in einer Abnahme der kumulierten Häufigkeit, das heißt in einer verringerten Sputterausbeute<sup>20</sup>. Die Energieverteilungen in Bild 7.2 zeigen, dass der Großteil der gesputterten Teilchen im niederenergetischen Bereich emittiert wird.

Das Maximum der Energieverteilung liegt bei Molybdän auf einem höheren Energieniveau, da die Molybdänteilchen zum Verlassen des Targets eine höhere Oberflächenbindungsenergie überwinden müssen. Das Maximum der Häufigkeitsverteilung ist dagegen bei Molybdän geringer, da bei Molybdän eine höhere Varianz der Teilchenenergie vorherrscht. Viele der gesputterten Molybdänatome weisen demnach eine deutlich höhere Energie auf als die Lage des Häufigkeitsmaximums. Dies ist laut [283] der Grund dafür, dass die Durchschnittsenergien meist deutlich über der Lage des Verteilungsmaximums liegen.

## 7.4 Der Einfluss des Prozessdrucks auf den Impuls des Teilchenstroms

Mithilfe der nachfolgenden Berechnungsergebnisse können Auswirkungen variierender Prozessdrücke und Target-Substrat-Abstände auf die Bildung von Druckeigenspannungen abgeschätzt werden. Die Untersuchung der Auswirkung unterschiedlicher Prozessdrücke auf den  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktor wird für drei typische Prozessdrücke 0,5 Pa, 1 Pa und 1,5 Pa durchgeführt. Die Kathodenspannung wird hierbei konstant auf 600 V gehalten.

<sup>20</sup> Die Sputterausbeute ist definiert als die Anzahl der gesputterten Atome pro einfallendes Ion.

Aufgrund der Relevanz für den experimentellen Teil der Arbeit ist der Bereich bis 500 mm zur Targetoberfläche dargestellt. Die in der Arbeit verwendete Beschichtungsanlage H-O-T TT 300-K4 (Abschnitt 8.2) weist einen Abstand von ca. 375 mm zwischen der Targetoberfläche und der Mitte des Rezipienten auf.

Im Moment des Austritts aus der Targetoberfläche, das heißt bei einem Target-Substrat-Abstand von  $x = 0$ , sind die  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren am höchsten, wie in Bild 7.3 dargestellt.

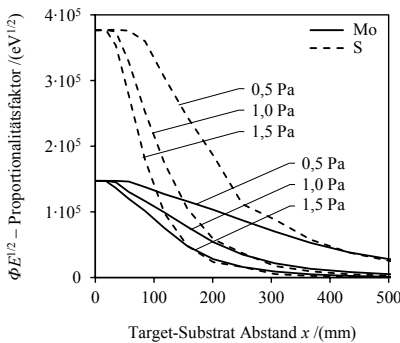


Bild 7.3  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren der Mo- und S-Teilchenströme in Abhängigkeit des Prozessdrucks und des Target-Substrat-Abstands

Die Verläufe in Bild 7.3 ähneln einer Glockenkurve. Mit zunehmendem Transportweg fallen die  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren kontinuierlich ab, weil die bewegten Atome durch Kollisionen mit dem Prozessgas gebremst bzw. gestoppt werden. Im Nahbereich der Targetoberfläche bleiben die  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren abhängig vom Prozessdruck für einen Moment konstant und fallen danach kontinuierlich ab, bis alle Teilchen vollständig abgebremst werden. Auch in /168/ und /163/ wird ein solch glockenförmiger Verlauf der Teilchenflüsse beobachtet. Es ist außerdem festzustellen, dass die  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren der Schwefelteilchen rascher abnehmen als die der Molybdänteilchen. Dies liegt am höheren Energieniveau der gesputterten Molybdänatome (vgl. Bild 7.2), wodurch sie für die vollständige Energieabgabe an das Prozessgas eine höhere Anzahl an Stoßprozessen überwinden als die Schwefelatome.

Zusammenfassend nehmen die  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren (der normalisierte Impuls) mit steigendem Prozessgasdruck und zunehmendem Target-Substrat-Abstand stark ab. Unter Berücksichtigung des *forward sputtering model* (Abschnitt 5.3.5), welches einen direkt proportionalen Zusammenhang zwischen dem Faktor  $\Phi E^{1/2}$  und den intrinsischen Druckeigenspannungen beschreibt, können die höchsten Druckeigenspannungszustände und damit auch die dichtesten Schichtstrukturen bei geringen Prozessdrücken und geringen Target-Substrat-Abständen erwartet werden. Außerdem führen

den Berechnungen zufolge selbst geringfügige Vergrößerungen des Target-Substrat-Abstands zu einem starken Abfall von Druckeigenspannungen. Die Beschickung des Rezipienten übt demnach einen starken Einfluss auf das Beschichtungsergebnis aus.

## 7.5 Der Einfluss der Kathodenspannung auf den Impuls des Teilchenstroms

In Abschnitt 7.3 ist bereits nachgewiesen, dass steigende Kathodenspannung eine Zunahme der Anzahl gesputterter Molybdän- und Schwefelteilchen – das heißt eine Zunahme der Sputterausbeute – nach sich zieht. Deshalb dürfte ihr Einfluss auf den resultierenden Druckeigenspannungszustand vermutlich hoch sein. Diese These wird in den nachfolgenden Simulationen zum Teilchentransport mithilfe der  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren geprüft. Die Auswertung erfolgt für die Kathodenspannungen 400 V, 600 V und 800 V. Der Prozessparameter Prozessdruck wird für die Untersuchung auf 1 Pa konstant gehalten.

Bild 7.4 verdeutlicht, dass sich die  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren im Moment des Austritts aus der Targetoberfläche (bei  $x = 0$ ) mit steigenden Kathodenspannungen erhöhen. Ursächlich hierfür ist der bereits vermutete Einfluss der Kathodenspannungen auf die Sputterausbeute, das heißt auf den Teilchenfluss  $\Phi$ .

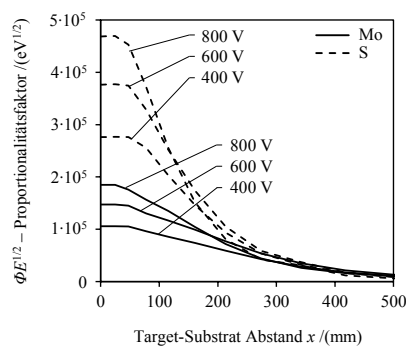


Bild 7.4  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren der Mo- und S-Teilchenströme in Abhängigkeit der Kathodenspannung und des Target-Substrat-Abstands  $x$

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt, ergibt sich ein glockenförmiger Verlauf der Teilchenmengen über den Transportweg, bei dem der normalisierte Impuls durch energiereichere Stöße mit dem Prozessgas sukzessive abnimmt. Gegenüber den Teilchenströmen, die bei Kathodenspannungen von 400 V bzw. 600 V entstehen, nimmt der Impuls des Teilchenstroms, der bei hohen Kathodenspannungen von 800 V erzeugt wird,

mit zunehmendem Transportweg zügiger ab. Deshalb nähern sich die Kurven der  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren bei Target-Substrat-Abständen größer als ca.  $x = 150$  mm einander an. Die Ursache hierfür liegt in der Energieverteilung gesputterter Teilchen (Bild 7.2): Obwohl der Durchschnitt der Teilchen bei steigenden Kathodenspannungen ein höheres Energieniveau beim Verlassen des Targets besitzt, stammt ein Großteil (siehe Bereich des Maximums der Häufigkeitsverteilung) aus niederenergetischen Bereichen. Auch bei hohen Kathodenspannungen wird so die Teilchenanzahl durch Stöße mit dem Prozessgas zügig reduziert, da die geringe Anfangsenergie bei einem Großteil der Teilchen rasch aufgezehrt ist. Hinzu kommt, dass höherenergetische Teilchen – wie sie beim Sputtern mit höherer Kathodenspannung vermehrt auftreten – das Bremsvermögen<sup>21</sup> und damit die mittlere freie Weglänge beeinflussen. Aus der Zunahme des Bremsvermögens resultieren wiederum geringere Reichweiten.

Um Aussagen über den zu erwarteten Eigenspannungszustand zu treffen, wird wiederum das *forward sputtering model* herangezogen, nach welchem ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen dem Faktor  $\Phi E^{1/2}$  und den Druckeigenspannungen herrscht. So lässt sich zusammenfassend feststellen, dass die höchsten Druckeigenspannungen – und damit die höchste Verdichtung der Schichten – bei geringen Target-Substrat-Abständen und hohen Kathodenspannungen zu erwarten sind. Bei Zunahme des Target-Substrat-Abstands wird der Einfluss der Kathodenspannung auf  $\Phi E^{1/2}$  jedoch geringer, sodass die Höhe der Eigenspannungen bei höheren Target-Substrat-Abständen nicht mehr durch die Kathodenspannung zu beeinflussen ist.

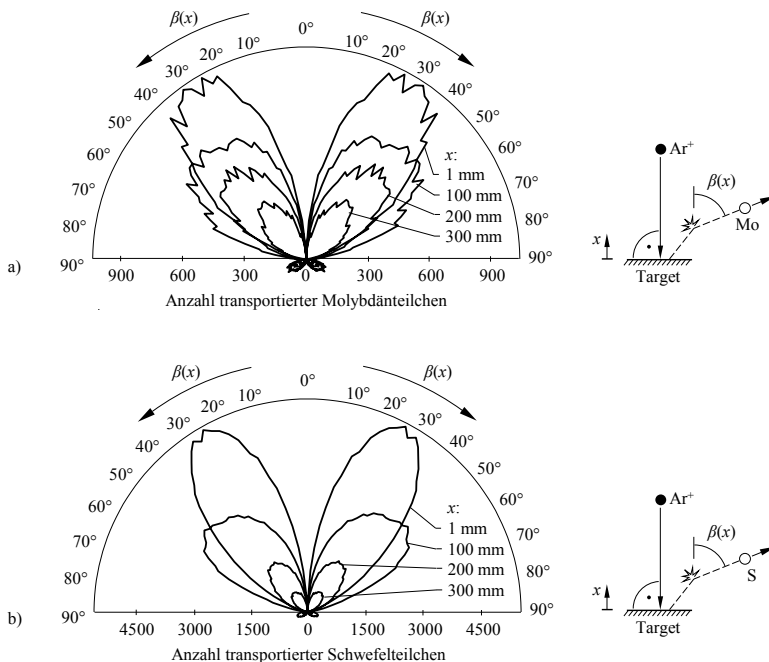
## 7.6 Der Einfluss des Target-Substrat-Abstands auf die Winkelverteilung gesputterter Partikel

Ein streifender Einfall des Teilchenstroms auf die Substratoberfläche ruft verstärkt Abschattungseffekte an den bereits abgeschiedenen Kristallisationskeimen hervor und beeinflusst das Schichtwachstum deshalb nachteilig. Aus diesem Grund erfolgt nachfolgend die Auswertung der Bewegungsrichtung transportierter Molybdän- und Schwefelteilchen  $\beta(x)$  in Abhängigkeit des Transportwegs  $x$  (vgl. Bild 5.1). Für die Berechnungen werden die Prozessparameter Kathodenspannung auf 800 V und der Prozessdruck auf 0,5 Pa konstant gehalten.

Die Häufigkeit des Winkels  $\beta(x)$  wird in einem Polardiagramm dargestellt. Hierfür ist in Richtung der Polarachsen die Anzahl der Molybdän- bzw. Schwefelteilchen in 2°-Intervallen aufgetragen.

<sup>21</sup> Das Bremsvermögen beschreibt den auf den Transportweg bezogenen Energieverlust eines Teilchens beim Durchdringen von Materie und hängt von der augenblicklichen Teilchenenergie, der Dichte und der Art des Materials ab /291/.

Wie bei niedrigen Energien einfallender Ar-Ionen laut /275/, /20/ und /228/ üblich, ist die beobachtete Winkelverteilung der Molybdän- und Schwefelatome in Bild 7.5 herzförmig.



**Bild 7.5** Winkelverteilungen von Mo- (a) und S-Atomen (b) in Abhängigkeit des Target-Substrat Abstandes  $x$ ; Der Winkel  $\beta(x)$  bezieht sich auf die Normale zur Targetoberfläche (vgl. Bild 5.1). Konstante Prozessparameter: Kathodenspannung 800 V, Prozessdruck 0,5 Pa.

Aus Bild 7.5 geht außerdem hervor, dass der Großteil der Teilchen zu Beginn der Transportphase (bei  $x = 1$  mm) zwischen etwa 10° und 55° zur Oberflächennormalen des Targets orientiert ist. Anschließend werden die Teilchenströme durch Kollision mit den Prozessgasteilchen gestreut, sodass bei einem Target-Substrat-Abstand von  $x = 100$  mm ein erhöhter Anteil der Teilchen bis zu einem Winkel von 80° abgelenkt wird. Solch stark abgelenkte Partikel sind bei weiterem Transport nicht in der Lage, tief in den Beschichtungsrezipienten vorzudringen, sodass sich die Winkelverteilung bei  $x = 200$  mm bis  $x = 300$  mm wieder hin zu kleineren Winkeln verschiebt.



Mit zunehmenden Transportwegen werden die Teilchen sukzessive gestoppt, wodurch die Flächen, die die Kurven einschließen, kleiner werden. Einige Molybdän- und Schwefelteilchen bewegen sich aufgrund sehr starker Streuungen an den Prozessgasteilchen gar wieder zurück in Richtung der Targetoberfläche. Diese Teilmenge wird durch den kleinen Kurvenabschnitt unterhalb der 90°-Polarachse repräsentiert (Bild 7.5).

In der Realität wird die Oberfläche des Targets infolge des Ionenbeschusses und der damit verbundenen Erosion gewöhnlich aufgeraut /28/. Dies beeinflusst nach /287/ und /215/ wiederum die Winkelverteilung der gesputterten Atome und die Sputterausbeute. Vermutlich weichen die berechneten Ergebnisse vom realen Wert leicht ab, da sie diesen Effekt nicht berücksichtigen.

## 7.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen für die experimentellen Arbeiten

Die Struktur von MoS<sub>2</sub>-Schichten ist bislang ausschließlich in Abhängigkeit der Prozessparameter untersucht worden, sodass momentan keine Informationen über den Zusammenhang zwischen dem Schichtwachstum und den energetischen Größen der schichtbildenden Teilchen existieren. Die hier durchgeführten Monte-Carlo-Simulationen des Sputter- und Transportprozesses von MoS<sub>2</sub> und der später in Abschnitt 9.6 gezeigte Abgleich zwischen Simulation und Experiment leisten einen Beitrag, um diese Informationslücke zu schließen.

Die vorliegenden Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass der höchste Grad teilchenbedingter Verdichtungsvorgänge (*atomic peening*, Abschnitt 5.3.5) bei der Herstellung von MoS<sub>2</sub>-Schichten durch niedrige Target-Substrat-Abstände, niedrige Prozessdrücke und hohe Kathodenspannungen erzeugt werden kann. Höhere Kathodenspannungen sorgen jedoch vorrangig im Nahbereich des Targets für eine Erhöhung des für die Verdichtung verantwortlichen Teilchenimpulses. Bei größeren Abständen zeigt die Kathodenspannung kaum noch einen Einfluss. Die Ergebnisse bestätigen insgesamt, dass die Intensität des Teilchenstroms durch alle untersuchten Prozessparameter in gewissen Bereichen beeinflusst werden kann. Insbesondere ist aufgrund der starken Abhängigkeit des  $\Phi E^{1/2}$ -Faktors vom Target-Substrat-Abstand mit einer hohen Empfindlichkeit des Beschichtungsergebnisses gegenüber der Beschickung des Beschichtungsrezipienten zu rechnen.

Durch die nun vorhandene Kenntnis des wegabhängigen Verlaufs des Teilchenimpulses können bei vorgegebenem Target-Substrat-Abstand – beispielsweise bedingt durch eine notwendige Beschickung infolge komplexer Substratgeometrien – die Prozessparameter mithilfe von Bild 7.3 und Bild 7.4 zielgerichtet angepasst werden.

Im experimentellen Teil der Arbeit werden als Folge der Simulationsergebnisse alle drei untersuchten Prozessparameter (Target-Substrat-Abstand, Prozessdruck und Kathodenspannung) in den Versuchsplan aufgenommen. Außerdem wird festgelegt, dass die zu beschichtenden Proben bei der Beschichtung nicht rotieren, um einen stark streifenden Einfall der Teilchen auf die Substratoberfläche möglichst zu vermeiden. Ursächlich für diese Festlegung ist neben einer angestrebten Ähnlichkeit von Simulation und Experiment die höhere Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung eines basalen Schichtwachstums bei möglichst senkrechtem Einfall von Partikeln auf die Substratoberfläche (vgl. Abschnitt 5.3.4).

## 8 Substratvorbereitung, Schichtherstellung und -charakterisierung

### 8.1 Substratwerkstoffe

Als Substratwerkstoffe kommen drei Stähle zum Einsatz. Der Schnellarbeitsstahl S6-5-2C<sup>22</sup> wird für die Proben der Stift-Scheibe-Versuche eingesetzt, der Wälzlagerstahl 100Cr6<sup>23</sup> für die Kugel-Gegenkörper der Stift-Scheibe-Versuche und der Federstahl C100S<sup>24</sup> für die Biegeplättchen zur Eigenspannungsermittlung. Die Scheiben und Kugeln der Axial-Rillenkugellager sind ebenfalls aus 100Cr6 gefertigt.

Der Stahl S6-5-2C wird üblicherweise zur Herstellung verschiedener Zerspanungswerkzeuge eingesetzt, kommt aufgrund seiner ausgewogenen Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften aber auch für hochbeanspruchte Wälzlagerkomponenten zum Einsatz (siehe z. B. /63/). Beim Vergüten dieses Stahls führen größere Beimengungen der Legierungselemente Cr, Mo, V und W bei hohen Anlasstemperaturen zwischen 400 °C und 600 °C zu einem Wiederanstieg der Härte (Tabelle 8.1). Durch diesen als Sekundärhärtung bezeichneten Effekt fällt die Härte auch bei Beschichtungstemperaturen bis ca. 400 °C nicht ab. Das Gefüge des Werkstoffs besteht aus globularen Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C-Karbid von etwa 1 bis 4 µm Durchmesser in einer Matrix aus Ferritnadeln mit submikroskopischen Sonderkarbidausscheidungen (Bild 8.1a). Diese feinen Karbidausscheidungen werden im Zuge der Sekundärhärtung innerhalb mehrmaliger Anlassvorgänge bei hoher Temperatur (bis 500 °C) aus dem hohen Restaustenitanteil und dem Martensit gebildet und sind Ursache der Festigkeitssteigerung /140/. Die Härte des Werkstoffs beträgt ca. 62 HRC.

Der Grundwerkstoff der beschichteten Axial-Rillenkugellager besteht aus 100Cr6. Er wird außerdem aufgrund der guten Verfügbarkeit standardmäßig als Gegenkörperwerkstoff von Kugeln in den Stift-Scheibe-Versuchen verwendet (vgl. /56/ /1/ /19/) und ermöglicht daher eine gute Vergleichbarkeit zu tribologischen Kennwerten anderer Arbeiten. Er gehört nach DIN EN ISO 683-17 /17/ zu den niedriglegierten, durchhärtenden Wälzlagerstählen. Das Gefüge der verwendeten Proben besteht aus globularen Karbiden mit einem Durchmesser von ≤ 1 µm in einer angelassenen, martensitischen Matrix (Bild 8.1b). Der verwendete 100Cr6 wurde nach der Martensithärtung zwischen 150 °C und 180 °C angelassen (SN-Stabilisierung) /101/. Hierdurch ergibt sich eine Härte von ca.

<sup>22</sup> Werkstoffnummer 1.3343, Genormt in DIN EN ISO 4957 /14/

<sup>23</sup> Werkstoffnummer 1.3505, Genormt in DIN EN ISO 683-17 /17/

<sup>24</sup> Werkstoffnummer 1.1274, Genormt in DIN EN 10132-4 /8/

59 HRC. Die zulässige Einsatztemperatur, bei der noch kein Härteabfall zu erwarten ist, liegt bei 120 °C.

Die eingesetzten Biegestreifen zur Eigenspannungsmessung nach der Substratkrümmungsmethode müssen mit 0,05 mm sehr dünn sein und dazu eine gute Oberflächenqualität und Ebenheit aufweisen. Aufgrund dieser Forderung werden einige aus der Literatur bekannte Eigenspannungsmessungen mithilfe von Siliziumbiegestreifen durchgeführt. Allerdings ist hierbei die Differenz zu Eigenspannungen auf Stahlproben aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten und des dadurch abweichenden thermischen Eigenspannungsanteiles als hoch einzustufen. Deshalb kommen im experimentellen Teil der Arbeit Stahl-Biegeplättchen aus C100S zum Einsatz, dessen Wärmeausdehnungs- und Elastizitätseigenschaften mit denen der beschichteten Stahl-scheiben in guter Näherung übereinstimmen. Der genannte Stahl zeichnet sich zudem durch eine gute Verfügbarkeit als Fühlerlehrenband mit hoher Oberflächengüte und Ebenheit aus.

Tabelle 8.1 Chemische Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe (nach /14/ /17/ /8/)

Kurzname		Chemische Zusammensetzung, Massenanteile in %									
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	W	Ni
S6-5-2C	von	0,86	≤ 0,45	-	≤ 0,03	≤ 0,03	3,8	4,7	1,7	5,9	-
	bis	0,94					4,5	5,2	2,1	6,7	
100Cr6	von	0,93	0,15	0,25	≤ 0,025	≤ 0,015	1,35	≤ 0,1	-	-	-
	bis	1,05	0,35	0,45			1,60				
C100S	von	0,95	0,15	0,3	≤ 0,025	≤ 0,015	≤ 0,4	≤ 0,1	-	-	≤ 0,4
	bis	1,05	0,35	0,6							

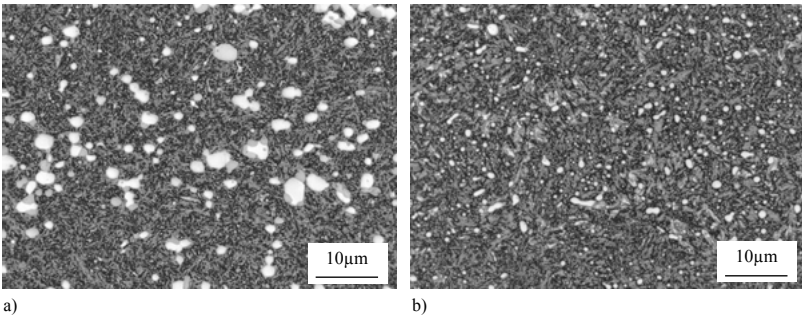
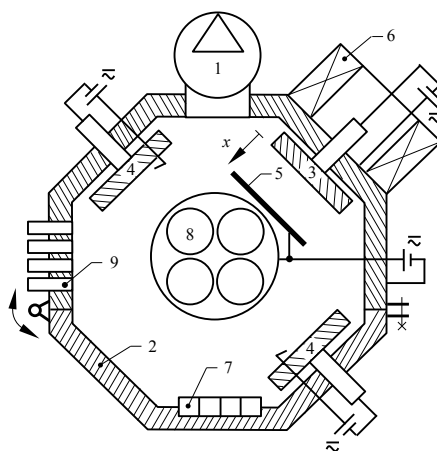
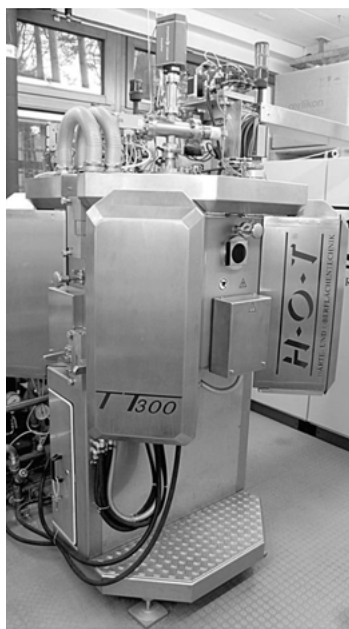


Bild 8.1 Geätzte Schliffbilder der verwendeten Substratwerkstoffe S6-5-2C (a) und 100Cr6 (b) bei 1500-facher Vergrößerung

## 8.2 Schichtherstellung

Die Beschichtungsversuche werden mithilfe der Vakuum-Beschichtungsanlage TT 300-K4 der Firma H-O-T durchgeführt (Bild 8.2), welche sowohl die beiden PVD-Verfahren Lichtbogenverdampfen und Sputtern als auch plasmagestützte CVD-Prozesse (PACVD) ermöglicht. Das Innenraumvolumen der Anlage beträgt 300 dm<sup>3</sup>. Der Abstand zwischen einer Kathode und dem Zentrum der Anlage beträgt ca. 375 mm.

Zur Zeit der durchgeführten Arbeiten befinden sich zwei Lichtbogenkathoden zur Dotierung von MoS<sub>2</sub>-Schichten (Abmessungen 267 x 170 mm) und eine Sputterkathode im Einsatz, mit der das Verdampfen des MoS<sub>2</sub>-Targets erfolgt (Abmessungen 260 x 163 mm). Die verwendete Anlagenkonfiguration arbeitet im *unbalanced magnetron* Modus (siehe Abschnitt 5.1). In der Arbeit wird die Kathode ausschließlich mit bipolar gepulster Spannung betrieben, wobei die Ausschlagsspannung die eingestellte Kathodenspannung repräsentiert. Die Höhe des positiven Pulses entspricht 15 % der eingestellten Kathodenspannung. Die Pulsfrequenz wird auf 40 kHz konstant gehalten, wobei die Länge des Positivpulses 10 µs entspricht.



- |   |                   |    |                 |
|---|-------------------|----|-----------------|
| 1 | Vakuumpumpsystem  | 6  | Magnetspule     |
| 2 | Rezipient         | 7  | IR-Heizung      |
| 3 | Sputterkathode    | 8  | Rotierendes     |
| 4 | Lichtbogenkathode | 9  | Chargiergestell |
| 5 | In x-Richtung     | 10 | Spannungs-      |
|   | beweglicher       |    | versorgung      |
|   | Probenhalter      |    |                 |

Bild 8.2 PVD-/PACVD-Beschichtungsanlage H-O-T TT 300-K4 und schematischer Querschnitt mit den wesentlichen Einzelbaugruppen.

Da ein möglichst senkrechter Teilcheneinfall auf die Substratoberfläche das basale Schichtwachstum unterstützt, wird eine Haltevorrichtung eingesetzt, die es erlaubt den Target-Substrat-Abstand zu variieren, ohne dabei zu rotieren (Pos. 5 in Bild 8.2). Der Probenhalter ist an der Spannungsversorgung des rotierenden Chargiergestells angeschlossen, um das Abfließen von Ladungen zu ermöglichen und dadurch die Ausbildung eines freien Potentials (*floating bias*) zu vermeiden. In den vorgestellten Untersuchungen wird generell auf das Anlegen einer negativen Substratspannung (Substratbias) verzichtet, da in Vorversuchen /257/ ein negativer Einfluss auf das tribologische Verhalten festgestellt werden konnte.

Über Infrarotheizungen kann der Innenraum des Rezipienten auf maximal 450 °C aufgeheizt werden. Die Evakuierung des Rezipienten erfolgt über eine dreistufige Pumpkaskade, bestehend aus Drehschieber-, Wälzkolben- und Turbomolekularpumpe. In dieser Konfiguration wird ein Basisdruck von ca.  $10^{-4}$  Pa erreicht, wodurch eine Schichtabscheidung unter sehr geringen Restgaseinflüssen möglich ist. Über vier flussgesteuerte Ventile können verschiedene Prozess- und Reaktivgase in die Anlage geleitet werden. Die Anlage verfügt für die unterschiedlichen Druckbereiche über ein Kaltkathoden-, ein Wärmeleitungs- und ein Kapazitätsvakuummeter. Weitere Informationen zur Anlagentechnik können /103/ entnommen werden. Die Steuerung der Anlage erfolgt über die Beschichtungsrezepte, welche sich in Tabelle 13.1 und Tabelle 13.2 im Anhang befinden.

Die Scheiben der tribologischen Modellversuche und die der Axial-Rillenkugellager werden vor der Beschichtung im Ultraschallbad in Aceton und 2-Propanol gereinigt und mit trockenem Stickstoff abgeblasen.

### 8.3 Schichtdickenmessung

Zur Bestimmung der Schichtdicke wird das Kalottenschleifverfahren nach DIN EN 1071-2 /10/ eingesetzt. Mithilfe einer Wälzlagerkugel aus 100Cr6 mit einem Durchmesser von 30 mm und der Zugabe einer Diamantsuspension wird eine ca. 1 mm große Kalotte in die Probenoberfläche eingeschliffen. Das Schichtmaterial wird von der Kalotte durchdrungen, sodass bei lichtmikroskopischer Draufsicht ein Ring zu sehen ist. Aus dessen Außendurchmesser  $D$  und Innendurchmesser  $d$  kann nach Formel 8.1 die Schichtdicke  $t_s$  errechnet werden. Mit  $r_{\text{Kugel}}$  wird der Radius der eingeschliffenen Kugel bezeichnet. Die ermittelte Schichtdicke einer Probe entspricht dem arithmetischen Mittelwert aus mindestens fünf Kalottenschliffen.

$$t_s = \sqrt{r_{\text{Kugel}}^2 - 0,25 d^2} - \sqrt{r_{\text{Kugel}}^2 - 0,25 D^2} \quad \text{Formel 8.1}$$

## 8.4 Topographische Untersuchungen

Für topographische Untersuchungen der beschichteten Oberflächen und der Verschleißspuren werden zwei verschiedene Rasterelektronenmikroskope, welche in Abschnitt 8.5.2 beschrieben werden, und ein 3D-Laserrastermikroskop (*laser scanning microscope*, LSM) VK-X210 der Firma KEYENCE eingesetzt. Durch eine Kombination aus Weißlichtquelle und konfokaler Laseroptik ermöglicht das Laserrastermikroskop sowohl herkömmliche lichtmikroskopische Aufnahmen als auch hochauflösende Aufnahmen mit Höheninformationen. Aus diesen können einzelne Profillinien zur Bestimmung der Querschnittsfläche der Verschleißspur und der Bestimmung von Rauheitskennwerten extrahiert werden.

## 8.5 Strukturelle Charakterisierung

### 8.5.1 Röntgenographische Untersuchungen (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (*x-ray diffraction*, XRD) wird zur Analyse der Kristallorientierung und zur Identifikation von Phasen in der Schicht genutzt. Die Kristallorientierung wird dabei über die zur Probenoberfläche parallel liegenden Netzebenen beschrieben, die mithilfe der (*hkl*)-Notation (MILLERSche Indizes) bezeichnet werden.

Die Röntgendiffraktometrie beruht auf Streuung von Röntgenstrahlen an Atomebenen des Kristallgitters. Trifft ein Röntgenstrahl auf einen Kristall, so wird dieser an den Atomebenen in viele Richtungen gestreut. In einigen Richtungen kann eine erhöhte Intensität des reflektierten Strahls beobachtet werden, da es bei günstiger Konstellation zwischen Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung, Einfallswinkel des Röntgenstrahls  $\theta_{hkl}$  und Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  zur *konstruktiven Interferenz*<sup>25</sup> kommt. Diesen Zusammenhang beschreibt die BRAGGSche Gleichung<sup>26</sup>, welche in /237/ ausführlich erläutert wird. Der Winkel, bei dem die konstruktive Interferenz eintritt, wird *Glanzwinkel* genannt.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit werden mithilfe eines Röntgendiffraktometers vom Typ X'Pert Pro-MPD der Firma PHILIPS durchgeführt, welches mit einer Strahlungsquelle der Wellenlänge  $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$  ( $K\alpha_1$ -Emissionsniveau von Kupfer) betrieben wird. Bei der verwendeten BRAGG-BRENTANO-Anordnung, wie in Bild 8.3a gezeigt, bestrahlt eine Röntgenquelle die Probenoberfläche der polykristallinen Schicht unter einem Winkel von  $\theta$ . Tritt Reflexion an einer zur Oberfläche parallel liegenden Netzebene auf, so wird die Strahlung unter dem zum Einfallswinkel gleichen Ausfalls-

<sup>25</sup> Interferenz bezeichnet das Überlagern von Wellen nach dem Superpositionsprinzip. Verstärkt sich dabei die Amplitude der resultierenden Welle gegenüber dem Ausgangszustand spricht man von konstruktiver Interferenz.

<sup>26</sup> BRAGGSche Gleichung:  $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = \lambda$

winkel  $\theta$  reflektiert und gelangt von dort aus zum Detektor. Röntgenquelle und Detektor bewegen sich während des Messverlaufs mit einer konstanten Geschwindigkeit auf einer Kreisbahn aufeinander zu. Der Winkel  $2\theta$  ist der Winkel, um den der einfallende Strahl insgesamt umgelenkt wird. Er ist die allgemeine Bezugsvariable von XRD-Untersuchungen und wird in den vorliegenden Untersuchungen von  $5^\circ$  bis  $80^\circ$  variiert. Ist die BRAGGSche Gleichung erfüllt, so tritt bei einem bestimmten Glanzwinkel eine Verstärkung der Strahlung durch Interferenz auf und der Detektor verzeichnet eine erhöhte Intensität des reflektierten Strahls. Dies soll an einem Beispiel verdeutlicht werden: Die Pfeile in Bild 8.3a veranschaulichen die Richtung einer dazu senkrechten Netzebenen-schar eines Kristallits und deren Länge den zugehörigen Netzebenenabstand. Die Ziffern 0 bis 3 kennzeichnen die Kristallite, die zu bestimmten Intensitätserhöhungen (Reflexen) im Diffraktogramm aus Bild 8.3b beitragen. Bei einem Glanzwinkel  $\theta_1$  erfüllen die beiden mit 1 gekennzeichneten Kristallite die Beugungsbedingung und rufen den in Bild 8.3b gezeigten Beugungsreflex 1 hervor. Wird der Beugungswinkel  $\theta_2$  und  $\theta_3$  weiter vergrößert, bewirken die Kristallite mit der Kennzeichnung 2 bzw. 3 in Bild 8.3a den Reflex 2 bzw. 3 in Bild 8.3b. Wie durch das Beispiel deutlich wird, treten Reflexe von Netzebenen mit hohem Netzebenenabstand bei kleinen  $2\theta$ -Winkeln auf. Netzebenen mit der Kennzeichnung 0, welche nicht parallel zur Oberfläche angeordnet sind, leisten keinen Beitrag zur Höhe der Beugungsreflexe.

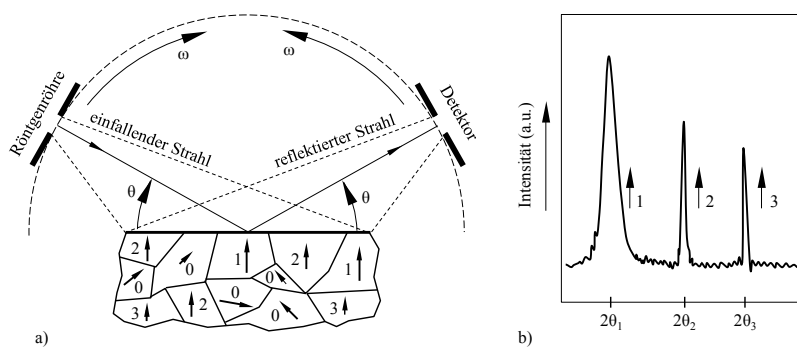


Bild 8.3 a) Röntgenröhren- und Detektoranordnung bei der Diffraktometrie einer Schicht  
b) Mögliches Diffraktogramm der polykristallinen Schicht aus a)

Die XRD-Messungen an allen erzeugten Proben erfolgen im direkten Anschluss aneinander, um alterungsbedingte Intensitätsabnahmen der Röntgenröhre gering zu halten. Zudem wird jeder Winkelschritt mit konstanter Zeit gemessen. Deshalb sind die in der Arbeit aufgenommenen Beugungsdiagramme hinsichtlich der Intensitäten direkt miteinander vergleichbar. Nach SEITZMANN et al. /226/ können die Beugungsintensitäten zur



qualitativen Bewertung des Orientierungsgrades von MoS<sub>2</sub>-Schichten herangezogen werden. Die Autoren normieren dafür die Intensitäten der (002)- und (100)-Reflexe auf die Intensitäten der (200)-Reflexe der Eisenphase im Stahlsubstrat, um die schwankenden Größenunterschiede bei der analysierten Fläche auszugleichen. In der vorliegenden Untersuchung ist ein solcher Ausgleich aufgrund einer immer gleichbleibenden Größe der analysierten Fläche nicht notwendig. Somit erfolgt eine direkte Beurteilung der Beugungsintensitäten.

Zur Analyse von Phasen und Gitterparametern (Anpassungsanalyse) werden die Diffraktogramme mithilfe der Software JADE 9 und der Diffraktometrie-Datenbank der Organisation *International Committee of Diffraction Database* (ICDD) ausgewertet.

### 8.5.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM, TEM)

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen werden mithilfe verschiedener Raster- und Transmissionselektronenmikroskope (REM bzw. TEM) durchgeführt.

**REM:** Mikrostrukturelle Untersuchungen an Schichtoberflächen und Bruchflächen sowie Detailanalysen zum Verschleiß- und Schädigungsverhalten werden mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Hierfür werden die Geräte CROSSBEAM 1540 EsB der Firma ZEISS und JSM-6400 der Firma JEOL verwendet. Ersteres bietet mit 1,1 nm als Feldemitter-REM das höhere Auflösungsvermögen gegenüber letzterem mit 10 nm, welches lediglich mit einer Wolframkathode als Elektronenquelle ausgestattet ist. Gleichermaßen verfügen beide Elektronenmikroskope über die Möglichkeit einer orts aufgelösten Elementanalyse (EDX) der Firma OXFORD INSTRUMENTS.

**TEM:** Zur mikro- und nanostrukturellen Untersuchung der Kristallinität werden transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungsmethoden eingesetzt. Das zu untersuchende Objekt muss ausreichend dünn sein, um vom Elektronenstrahl durchdrungen zu werden. Zu diesem Zweck wird im Elektronenstrahlsystem STRATA 200XP der Firma FEI eine Lamelle aus einer beschichteten Probe mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls (*focused ion beam*, FIB) herausgetrennt. Für konventionelle TEM Untersuchungen an dieser Lamelle wird das Gerät 4000FX der Firma JEOL eingesetzt. Um hochauflösende Aufnahmen der Gitterebenen zu erstellen, kommt das Gerät 2200FS der Firma JEOL (*high resolution-TEM*, HR-TEM) mit einer maximalen Auflösung von 0,14 nm zum Einsatz. In den HR-TEM-Aufnahmen von MoS<sub>2</sub> erscheinen die S-Mo-S-Lamellen in der Seitenansicht als dunkle Linien und VAN-DER-WAALS-Lücken als helle Linien (siehe symbolisch Bild 1.2b und vgl. /278/). Deshalb sind die Kristallebenen und deren Orientierung direkt im Elektronenbild zu erkennen. Das HR-TEM 2200FS der Firma JEOL verfügt zudem über eine Feinbereichselektronenbeugung (*selected area electron diffraction*, SAED) zur Messung der Kristallorientierung. Dieses Verfahren beruht auf

Streuung eines Elektronenstrahls an den Ebenen eines Kristallgitters. Wie bereits bei der Röntgenbeugung, drückt die BRAGGSche Gleichung die Voraussetzung für das Auftreten einer konstruktiven Interferenz aus. Die Visualisierung des Messergebnisses erfolgt im Beugungsbild (Bild 8.4). Im Einkristall, wie in Bild 8.4a dargestellt, entspricht jeder Punkt (Reflex) des Beugungsbildes einer Schar von Netzebenen eines bestimmten MILLERSchen Indizes. Der zentrale (000)-Reflex wird gewöhnlich durch einen Strahlungsstopper abgedeckt, da er durch seine Helligkeit die restlichen Reflexe überstrahlen würde.

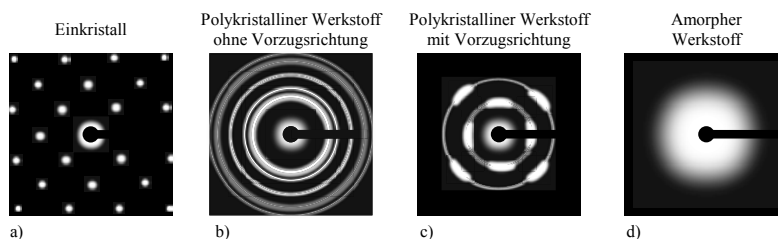


Bild 8.4 Interpretation von schematischen Beugungsdiagrammen einer SAED-Untersuchung

Jeder Ring im Beugungsbild entspricht einer Gruppe von Netzebenen in einem polykristallinen Material mit demselben MILLERSchen Index. Sind alle Kristallorientierungen der einzelnen Kristallite statistisch gleichverteilt, so entstehen Beugungsbilder mit geschlossenen Ringen (Bild 8.4b). Die Ringe sind umso schärfer ausgeprägt, je größer die einzelnen Kristallite sind. Der Kehrwert der Ringradien ist direkt proportional zu den Netzebenenabständen. Treten symmetrisch verteilte Intensitätsfluktuationen innerhalb einzelner Ringe auf, so ist dies ein Hinweis auf kristallographische Vorzugsrichtungen (Texturen) (Bild 8.4c) /243/. Bei einem amorphen Werkstoff wird der Elektronenstrahl vom untersuchten Werkstoff diffus gestreut und es entsteht ein heller Lichthof im Zentrum des Beugungsbildes (Bild 8.4d).

## 8.6 Mechanische Charakterisierung

### 8.6.1 Instrumentierte Eindringprüfung

Die Messung der Eindringhärte  $H_{IT}$  und des Eindringmoduls  $E_{IT}$  der Schicht erfolgen nach der instrumentierten Eindringprüfung gemäß DIN EN ISO 14577-1 /12/ bzw. DIN EN ISO 14577-4 /13/. Im Gegensatz zu konventionellen Härteprüfverfahren, bei denen die Kontaktfläche mithilfe mikroskopischer Verfahren ausgemessen wird, erfolgt

die Bestimmung beider Werkstoffkennwerte  $H_{IT}$  und  $E_{IT}$  anhand der kontinuierlich aufgezeichneten Eindringkraft und der Eindringtiefe (siehe /185/ und /71/).

Bei hohen Eindringtiefen und kleinen Schichtdicken wird die Messung der Schichthärte zunehmend durch die Substrateigenschaften beeinflusst. Daher sollte die Eindringtiefe nach /13/ nicht mehr als 10 % der Schichtdicke betragen. Auf der anderen Seite sollte die minimale Eindringtiefe nach /13/ dem 20-fachen  $Ra$ -Wert entsprechen, um Einflüsse der Rauheit auszuschließen. Als guter Kompromiss der beiden Anforderungen wird die Eindringtiefe unter Berücksichtigung der in der Arbeit untersuchten Schichten und ihrer Rauheit auf die maximal mögliche Eindringtiefe von 10 % der Schichtdicke festgelegt. Da durch den Rauheitseinfluss mit stärkeren Streuungen des Messergebnisses zu rechnen ist, werden zur Bildung eines arithmetischen Mittelwerts von  $H_{IT}$  und  $E_{IT}$  rund 20 Wiederholmessungen je Schicht durchgeführt. Die zur rechnerischen Bestimmung des Eindringmoduls notwendige Querdehnzahl wird in Anlehnung an /288/ zu 0,25 angenommen. Abweichungen durch einen Formfehler infolge einer Verrundung der Eindringkörperspitze werden rechnerisch kompensiert.

Der Großteil der Eindringprüfungen erfolgt mithilfe des Messinstruments FISCHERSCOPE H100 VP der Firma FISCHER. Wichtige Untersuchungen an MoS<sub>2</sub>-Schichten, mit denen die aktuellen Versuchsergebnisse in den nachfolgenden Abschnitten verglichen werden, erfolgen mit sehr ähnlichen Messinstrumenten (z.B. FISCHERSCOPE H100, siehe /76/ /200/ /201/ /84/). Die Eindringkraft kann zwischen 0,4 bis 1.000 mN geregelt werden. Die Messunsicherheit der Wegmessung beträgt  $\pm 2$  nm, die der Kraftmessung  $\pm 0,02$  mN. Durch eine Wegregelung wird die Eindringtiefe für eine Vergleichbarkeit der Eindringhärte auf ca. 0,18  $\mu$ m konstant gehalten (entspricht 10 % der mittleren Schichtdicke aller untersuchten Schichten). Die sich hierbei ergebenden maximalen Eindringkräfte liegen im Mittel bei ca. 4 mN. Weitere Randbedingungen der Prüfung sind in Tabelle 8.2 dokumentiert. Die verwendete Prüfgeometrie entspricht einer vierseitigen Diamant-Pyramide nach VICKERS.

Tabelle 8.2 Versuchsbedingungen der Eindringprüfungen

Prüftemperatur / °C	Zeitlicher Verlauf der Kraftaufbringung	Dauer der Kraftaufbringung / s	Dauer der Halteperiode / s
$\approx 20$	$df^{0.5} / dt = \text{konstant}$	20	5

Die Bestimmung des Eindringmoduls von Proben, die zur Eigenspannungsmessung einer FIB-DIC Untersuchung unterzogen werden (Abschnitt 8.6.2), erfolgt mithilfe des Messinstruments NANOINDENTER XP der Firma MTS. Hierfür kommt ein BERKOVICH-Eindringkörper zum Einsatz. Die Ergebnisse werden ebenfalls bei einer Eindringtiefe

ausgewertet, die 10 % der Schichtdicke entspricht. Die Wegauflösung bei diesem System liegt unter 0,1 nm, die Kraftauflösung bei 0,05 mN.

## 8.6.2 Eigenspannungsmessung

Zur messtechnischen Erfassung des Eigenspannungszustands aller Schichten kommen zwei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz: Die *Substratkrümmungsmethode* mit schlanken Blechbiegestreifen und die *FIB-DIC-Methode* (*focused ion beam – digital image correlation*).

Letztere dient zur Erfassung des Eigenspannungszustandes von Proben, die bei der Beschichtung mittels einer in Abschnitt 9.7 beschriebenen Vorrichtung mechanisch vorge-dehnt werden. Sie erfordert zwar einen hohen Präparationsaufwand, besitzt gegenüber der Substratkrümmungsmethode aber den Vorteil, Eigenspannungen direkt auf der Probenoberfläche erfassen zu können. Hierbei wird ausgenutzt, dass der Eigenspannungszustand innerhalb eines Schichtbereichs das Ergebnis einer Dehnungsbehinderung durch Stützung umliegender Material- bzw. Schichtbereiche darstellt. Wird diese durch Freistellen eines oberflächennahen Volumenbereichs mittels *fokussierten Ionenstrahls* (FIB) aufgehoben, so treten mechanische Dehnungen auf der Schichtoberfläche auf, die durch *digitale Bildkorrelation* (DIC) erfasst werden. Anhand dieser Dehnungen und der elastischen Materialeigenschaften erfolgt anschließend eine Berechnung des Eigenspannungszustands. Eine ausführliche Beschreibung der Methode liefert /136/.

Der Eigenspannungszustand aller anderen Proben wird durch Krümmung schlanker Biegestreifen erfasst, welche simultan zu den scheibenförmigen Proben beschichtet werden. Das in DIN CEN/TS 1071-11 /18/ beschriebene Verfahren beruht auf Relaxation von Schichteigenspannungen durch Biegung dünner Substrate. Aufgrund eines hohen Verhältnisses von Länge zu Breite biegen sich die Biegestreifen unter der Wirkung des ebenen Eigenspannungszustands nur um eine Achse mit dem Krümmungsradius  $R$  /105/. Der Eigenspannungszustand berechnet sich durch Einsetzen des experimentell ermittelten Biegeradius  $R$  in die Formel 8.2.

$$\sigma_0 = - \frac{1}{6} \frac{E_{Su}}{1 - \nu_{Su}} \frac{t_{Su}^2}{t_s} \frac{1}{R} \quad \text{Formel 8.2}$$

Diese nach STONEY /239/ benannte Gleichung beinhaltet außerdem die Schichtdicke  $t_s$ , die Substratdicke  $t_{Su}$ , den Substrat-Elastizitätsmodul  $E_{Su}$  und die Substrat-Querdehnzahl  $\nu_{Su}$ . Für die Stahl-Biegestreifen aus C100S werden ein konstanter Elastizitätsmodul von 210 GPa und eine konstante Querdehnzahl von 0,3 angenommen. Innerhalb der Arbeit wird bei Verwendung des Begriffs *Druckeigenspannungen* auf das negative Vorzeichen verzichtet.

Durch Vernachlässigung der Elastizitätseigenschaften der Schicht wird bei der Näherungslösung in Formel 8.2 der Charakterisierungsaufwand stark reduziert. Um den Fehler aus der Approximation so gering wie möglich zu halten, sollte nach /18/ ein möglichst geringes Verhältnis zwischen der Schicht- und der Substratdicke eingehalten werden. Dieser Forderung stehen jedoch Grenzen bei der experimentellen Bestimmung des Biegeradius gegenüber, denn gerade bei niedrigen Eigenspannungen würden sich große und schwierig zu bestimmende Biegeradien einstellen. Auf der Seite der Messtechnik ist somit eher ein hohes Verhältnis zwischen Schicht- und Substratdicke wünschenswert. Ein guter Kompromiss, bei dem sich die gegenläufigen Forderungen unter Berücksichtigung der in der Arbeit vorherrschenden Variationsbreite von Eigenspannungszuständen miteinander vereinen lassen, ergibt sich bei einer Dicke des Biegestreifens von 0,05 mm und lateralen Abmessungen von 50 x 2 mm.

Die Messung des Krümmungsradius erfolgt mithilfe eines optischen Multisensor-Koordinatenmessgeräts VideoCheck UA 400 der Firma WERTH, dessen Auflösungsvermögen bei 0,3  $\mu\text{m}$  liegt. Beeinflussungen des Biegeradius durch ungleichmäßiges Auflegen der Proben auf den Messtisch werden mithilfe einer magnetischen Haltevorrichtung, bei der die Streifen nur in einem sehr kleinen Bereich fixiert werden, verhindert. Das Koordinatenmessgerät rastert die Kontur des gebogenen Streifens mit einer digitalen Optik ab und berechnet dessen Krümmungsradius anhand einer Kreisfunktion, welche an die mehr als 1.000 Messpunkte angepasst wird. In Bild 8.5 sind zwei MoS<sub>2</sub>-beschichtete Biegeplättchen der durchgeführten Eigenspannungsmessungen gezeigt.



*Bild 8.5 MoS<sub>2</sub>-beschichtete Biegestreifen für die Eigenspannungsmessungen.*

Formel 8.2 und die vorangegangenen Ausführungen machen deutlich, dass sich der Fehler der Eigenspannungsberechnung maßgeblich aus den Abweichungen der durch Kalottenschliff ermittelten Schichtdicke und des gemessenen Biegeradius zusammensetzt. Die entsprechende Fehlerfortpflanzung wird bei Angaben der Gesamt-Messabweichung

von Eigenspannungen berücksichtigt. Um die Streuungen des Biegeradius zu ermitteln, werden pro Beschichtungsvorgang fünf Biegestreifen beschichtet und gemessen.

### 8.6.3 Haftungsuntersuchungen

Da eine Ablösung der Schicht zu einem vollständigen Verlust ihrer Funktion führt, ist die Haftung eine der wichtigsten Eigenschaften des Schicht-Substrat-Verbunds. Ihre Beurteilung erfolgt nach der *ROCKWELL-Eindringprüfung* und dem *Ritztest*.

Die Vorgehensweise bei der Haftungsuntersuchung durch die ROCKWELL-Eindringprüfung ist in DIN CEN/TS 1071-8 /7/ festgelegt. Dabei wird in der Schicht ein Eindruck mithilfe eines Diamant-Eindringkegels nach dem ROCKWELL-Verfahren (EN ISO 6508-1 /16/, Skala C) erzeugt. In der näheren Umgebung des Eindrucks werden Beschädigungen der Schicht hervorgerufen, welche mit einem Mikroskop auf Risse und Ausbrüche hin untersucht werden. Durch einen Vergleich der mikroskopischen Beobachtungen mit den in DIN CEN/TS 1071-8 /7/ enthaltenen Darstellungen kann die Haftung klassifiziert werden.

Zusätzlich dient der Ritztest nach DIN EN 1071-3 /11/ zur Bestimmung der Haftung und Beurteilung von Formen des mechanischen Versagens. Dabei wird ein ROCKWELL-C-Eindringkörper nach EN ISO 6508-1 /16/ mit linear ansteigender Last von 0 bis 30 N translatorisch über die zu prüfende Schichtoberfläche bewegt. Die entstehende 10 mm lange Ritzspur und die auftretenden Schädigungsmerkmale werden mikroskopisch ausgewertet und dienen zur Ermittlung kritischer Lasten  $L_C$ , bei welchen bestimmte Versagensformen eingeleitet werden. Das Versagen kann sowohl kohäsiven als auch adhäsiven Ursprungs sein. Tritt adhäsives Versagen auf, so wird  $L_C$  als Maß für die Haftung herangezogen.

## 8.7 Tribologische Untersuchungen

Zur Beurteilung des tribologischen Schichtverhaltens wird auf Modelluntersuchungen in der Stift-Scheibe-Anordnung sowie Bauteilversuche an beschichteten Axial-Rillenkugellagern zurückgegriffen.

### 8.7.1 Modellversuche unter Gleitbewegung

Die Modellversuche unter Verwendung der Stift-Scheibe-Anordnung ermöglichen aufgrund des vereinfachten Beanspruchungsfalls und ähnlicher Versuchsbedingungen eine Gegenüberstellung von Ergebnissen verschiedener Fachveröffentlichungen.

Die Struktur des tribologischen Systems der Stift-Scheibe-Prüfungen besteht aus einem scheibenförmigen, kontinuierlich rotierenden Grundkörper und einem stationären Stift

als Gegenkörper (Bild 8.6). In den meisten Untersuchungen wird – wie auch in dieser Arbeit – anstelle eines Stifts mit sphärischer Kontaktfläche eine fest eingespannte Kugel verwendet. Diese wird mit definierter Normalkraft  $F_N$  in einem bestimmten Radius zur Scheibenmitte (Reibradius) auf die Scheibenoberfläche gepresst, sodass bei Versuchsbeginn Punktkontakt besteht. Rotiert die Scheibe mit einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ , so wirkt eine Reibungskraft  $F_R$  auf die Kugel, welche mithilfe einer Wägezelle erfasst wird. Aus Normal- und Reibungskraft errechnet sich anschließend die Reibungszahl  $\mu$  nach Formel 2.2. Ein Reibungszahl-Gleitweg-Diagramm gibt die aufgezeichneten Daten wieder.

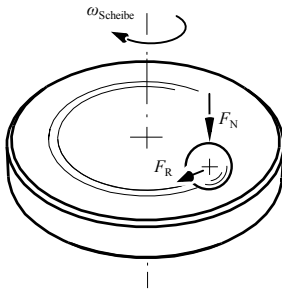


Bild 8.6 Tribologischer Modellversuch mit Stift-Scheibe Anordnung.

Üblicherweise kann im zeitlichen Verlauf der Reibung eine Einlaufphase identifiziert werden und im Anschluss daran ein meist stationärer Reibungsverlauf. Dieser wird in der aktuellen Untersuchung zur Bestimmung der Reibungszahl herangezogen.

Die Bestimmung des Verschleißes erfolgt nach Versuchsende. Hierbei wird durch Messung der Verschleißspur zunächst das Verschleißvolumen ermittelt. Es berechnet sich gemäß DIN EN 1071-13 [9] durch Multiplikation der mittleren Verschleißfläche mit dem Umfang der Verschleißspur. Die Ermittlung der Verschleißfläche erfolgt entsprechend Bild 8.7 durch Auswertung einer Profillinie der Verschleißspur mittels des Laser-Rastermikroskops KEYENCE VK-X210. Zur Mittelwertbildung werden 3 bis 4 Bereiche der Verschleißspur ausgewertet. Ist das Verschleißvolumen bekannt, so kann gemäß Formel 2.3 der Verschleißkoeffizient  $k$  bestimmt werden.

Das festgelegte Beanspruchungskollektiv (Tabelle 8.3) und die Struktur des Tribosystems (Tabelle 8.4) lehnen sich an die Richtlinie ASTM G99-5 [1] und Empfehlungen aus [19] an. Bei den gegebenen Bedingungen stellt sich eine initiale Kontaktpressung  $p_0$  von 1,9 GPa zwischen Grund- und Gegenkörper ein.

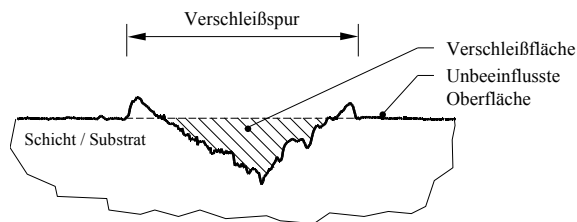


Bild 8.7 Profilschnitt senkrecht durch eine Verschleißspur (Verschleißspur-Querschnitt)

Tabelle 8.3 Beanspruchungskollektiv bei den Stift-Scheibe-Versuchen

Bewegungsform und -ablauf	Gleitweg bis Versuchsende	Normalkraft (zeitlicher Verlauf)	Gleitgeschwindigkeit
Kontinuierliche Gleitbewegung	1.000 m	10 N (konstant)	0,1 ms <sup>-1</sup>

Tabelle 8.4 Elemente der Struktur des tribologischen Systems bei den Stift-Scheibe-Versuchen

Grundkörper	Gegenkörper	Zwischenstoff	Umgebungsbedingung
Beschichtete Scheiben (Ø 30 x 5 mm) aus 1.3343 (vgl. Abschnitt 8.1)	Nicht beschichtete Wälzlager- kugel (Ø 3,969 mm) aus 1.3505 (vgl. Abschnitt 8.1)	Nicht vorhanden	Luft (RT; $rF = 40\%$ ) bzw. Vakuum (RT; $p = 0,016\text{ Pa}$ ) (genauere Spezifikationen nach- folgend)

Als zweites Kriterium für das Versuchsende ist neben 1.000 m Gleitweg das Erreichen einer Reibungszahl von 0,25 festgelegt (angelehnt an /86/). Hierdurch kann gewährleistet werden, dass das Versagen der Schichten rasch detektiert und die Ermittlung des Verschleißkoeffizienten durch den partiellen Stahl-Stahl Kontakt zwischen Substrat und Gegenkörper kaum beeinflusst wird. Bei Schichten, die einen Gleitweg von 1.000 m nicht überdauern, wird zur Berechnung des Verschleißkoeffizienten der entsprechende Gleitweg bis zum Versagen verwendet.

Die Stift-Scheibe-Untersuchungen in Luft erfolgen mithilfe eines am Lehrstuhl für Konstruktionstechnik (KTmfk) entwickelten Tribometers. Die in einem Backenfutter eingespannte Probe wird über einen Riementrieb und einen elektrischen Servoantrieb in Rotation versetzt. Die Messung der Reibungskraft an der stationären Kugel geschieht über eine Plattformwägezelle mit Dehnungsmessstreifen. Die Datenerfassung und -auswertung erfolgt rechnerunterstützt. Das Umgebungsmedium ist Luft bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchte  $rF$  von 40 %. Der Reibradius beträgt 10 mm.



Die Stift-Scheibe-Untersuchungen im Vakuum erfolgen auf dem vakuumfähigen Tribometer CT 3 der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Eine ausführliche Beschreibung des Tribometers liefert /92/. Der Prüffrezipient wird für die Prüfungen auf einen Druck von  $0,016 \pm 0,002$  Pa evakuiert (die Prüftemperatur entspricht Raumtemperatur um etwa 20 °C). Der Reibradius der Stift-Scheibe-Prüfung im Vakuum beträgt 11,5 mm.

8.7.2 Bauteilversuche unter Wälzbedingungen

Die Untersuchungen des Reibungsmoments in den Axial-Rillenkugellagern werden mithilfe des Tribometers TM1000 der Firma WAZAU durchgeführt. Der Messbereichsendwert des verwendeten Drehmomentaufnehmers zur Reibungsmomenterfassung liegt bei 10 Nm. Die Versuchsbedingungen können Tabelle 8.5 entnommen werden.

Tabelle 8.5 Versuchsbedingungen der Prüfungen an beschichteten Axial-Rillenkugellagern

Axialkraft / N	Drehzahl / min <sup>-1</sup>	Temperatur / °C	Relative Luftfeuchte / %
500	1.000	≈ 22	≈ 50

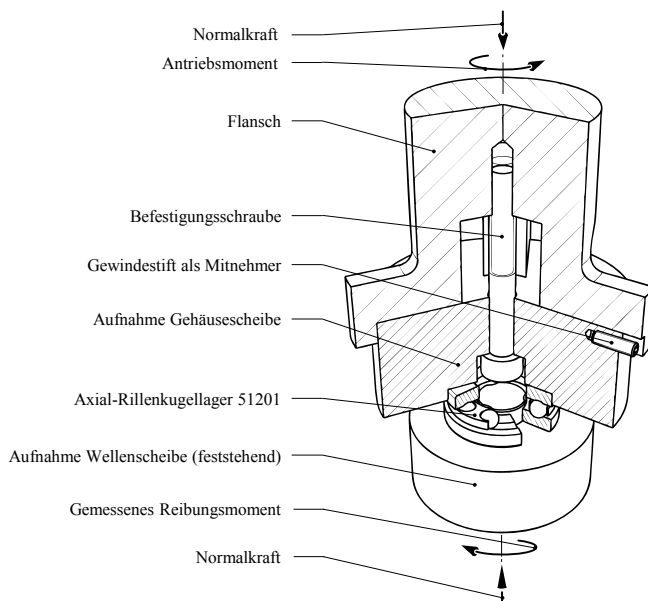
Zur Prüfung werden Axial-Rillenkugellager vom Typ 51201 herangezogen (Bild 8.8). Der prinzipielle Aufbau der Prüfungen samt Probenaufnahme befindet sich in Bild 8.9.



Bild 8.8 Beschichtete Scheiben eines Axial-Rillenkugellagers 51201 und Kugelkranz (Käfig und Kugeln)

Aus der angelegten Axialkraft von 500 N resultiert gemäß Formel 3.2 eine HERTZsche Kontaktpressung von 1.262 MPa im Kugel-Laufbahn-Kontakt. Steigt das Reibungsmoment durch den sukzessiven Verschleiß der Schicht auf einen Wert von 1,3 Nm, was einer Reibungszahl von 0,25 entspricht (analog Versagenskriterium der Modellversuche), so gilt die Gebrauchsdauer des Lagers als beendet. Die zyklische Beanspruchung

eines Volumenelements in der Oberfläche der Axiallagerlaufbahn setzt sich aus einem wiederholten Überrollen der Kugeln zusammen. Um unter diesem Gesichtspunkt ein von der Wälzkörperanzahl unabhängiges Ergebnis zu erhalten, gelten die bis zum Ausfall ertragenen Überrollungen als Bezugsgröße der Lagergebrauchsdauer.



*Bild 8.9 Versuchsaufbau bei den Gebrauchsdauerversuchen: Die dargestellte Vorrichtung befindet sich innerhalb des Tribometers TM1000 der Firma WAZAU.*

In bestimmten Intervallen werden die Versuche für Ex-situ-Untersuchungen des Verschleißes unterbrochen. Die Untersuchungen beinhalten eine visuelle Analyse der Verschleißerscheinungsform durch REM und Lichtmikroskop sowie eine quantitative Verschleißanalyse durch Ermittlung des Volumenverschleißes mittels LSM. Außerdem erfolgt eine Ermittlung des Massenverschleißes an den Scheiben und des Kugelkranzes durch Differenzwägung mithilfe einer Analysewaage vom Typ BP210D der Firma SARTORIUS. Die Präzision der Waage liegt bei 0,03 mg. Die ersten Messungen werden vor Beginn der Prüfung durchgeführt. Um das Einlaufverhalten der Lager zu beurteilen, findet die zweite Messung nach nur 12.500 Überrollungen statt. Die dritte Messung folgt nach 150.000, die vierte nach 300.000 Überrollungen. Die fünfte und letzte Messung wird nach Versuchsende durchgeführt.

Der Vergleich der Gebrauchsdauer erfolgt anhand eines statistischen  $t$ -Tests. Die dafür vorausgesetzte Normalverteilung der Versuchsergebnisse wurde bei allen Testreihen erfolgreich nachgewiesen. Der Vergleich der arithmetischen Mittelwerte der Gebrauchsdauer stellt in Untersuchungen an MoS<sub>2</sub>-beschichteten Wälzlagern ein übliches Vorgehen dar (siehe Abschnitt 6.5). Anpassungstests mithilfe einer WEIBULL-Statistiksoftware haben zudem ergeben, dass sich die Normalverteilung am besten zur Beschreibung der vorliegenden Messergebnisse eignet. Deshalb wird auf die Berechnung der Ausfallwahrscheinlichkeiten und die Darstellung im WEIBULL-Diagramm, wie sie für konventionell geschmierte Lager üblich ist, verzichtet.

## 9 Entwicklung nicht-dotierter Molybdändisulfid-Schichtvarianten

### 9.1 Überblick und Zielsetzung der Untersuchungen

Die Leistungsfähigkeit gesputterter MoS<sub>2</sub>-Schichten variiert abhängig von den Herstellungsbedingungen sehr stark. Wie im Grundlagenabschnitt 6.3 dargelegt, existieren bereits Untersuchungen, die den Einfluss des Herstellungsprozesses auf das resultierende tribologische Verhalten von MoS<sub>2</sub>-Schichten darstellen. Die darin genannten Arbeiten basieren mit einer einzigen Ausnahme auf Einzelfallstudien oder Versuchsreihen, in denen nur jeweils ein Prozessparameter unabhängig von allen anderen untersucht wird (*one-factor-at-a-time method*). Lediglich CHRISTY und LUDWIG verwenden in /51/ einen vollfaktoriellen 2<sup>3</sup>-Versuchsplan, welcher verglichen zu *one-factor-at-a-time*-Studien zwar die Analyse von Wechselwirkungen zwischen den Prozessparametern erlaubt, jedoch keine Aussage über quadratische Effekte ermöglicht, da die Faktoren auf nur zwei Stufen variiert werden. Die Untersuchungen von CHRISTY und LUDWIG /51/ lassen zudem für das Prozessverständnis wichtige Faktoren außer Acht. So werden die erzeugten Schichten (aber auch die anderer Autoren) lediglich auf eine einzige Messgröße – dem Schichtverschleiß – hin untersucht. Dagegen ist der Detaillierungsgrad in der vorliegenden Arbeit durch die Analyse des strukturell-chemischen Schichtaufbaus, der mechanischen Eigenschaften und beider tribologischen Kenngrößen Reibungszahl und Verschleißkoeffizient deutlich höher.

Zur Strukturierung der folgenden Abschnitte wird der in Bild 1.3 eingeführte Prozess herangezogen. Darin kann von einer geordneten Wirkrichtung ausgegangen werden, bei der sich die Herstellung über die Merkmale und Eigenschaften auf das Verhalten der Schicht auswirkt. Zur Analyse und Darstellung dieses Zusammenspiels wird ein Ansatz gewählt, bei dem Zusammenhänge vom Übergeordneten her aufgelöst werden. Dementsprechend wird zunächst das tribologische Verhalten der Schichten betrachtet und anschließend ergründet, das bedeutet die Analyserichtung steht der Wirkrichtung entgegen (vgl. Analyse und Synthese in Bild 1.3). Dies spiegelt das bei der Umsetzung der Experimente angewandte Vorgehen wieder.

Verschiedene Teile dieser Studie zur Entwicklung nicht-dotierter MoS<sub>2</sub>-Schichtvarianten wurden in /259/, /224/, /256/ und /254/ veröffentlicht.

## 9.2 Versuchsplanung und Auswertung

### 9.2.1 Versuchsplanung

Bei der Erstellung eines statistischen Versuchsplans sind die Festlegung von Faktoren und der zu untersuchende Wertebereich äußerst wichtig. Im Idealfall liegen hierzu bereits Annahmen zur Lage eines möglichen Optimums vor. In Voruntersuchungen (veröffentlicht in /257/) wurden zu diesem Zweck relevante Prozessparameter identifiziert, die einen starken Effekt auf den Schichtverschleiß besitzen. Andererseits konnten durch die Voruntersuchungen Prozessparameter identifiziert werden, die eine rein schädliche Wirkung auf den Schichtverschleiß ausüben. So wurde in Übereinstimmung mit Untersuchungen von SPALVINS /234/ beispielsweise der Faktor Biasspannung aufgrund des negativen Einflusses vom Versuchsplan ausgeschlossen. Auf Basis der Ergebnisse der Voruntersuchungen /257/ sowie der durchgeführten SRIM-Simulationen ergeben sich vier zu untersuchende Faktoren:

- 1) *Kathodenspannung*: Die Kathodenspannung repräsentiert die Stärke des elektrischen Feldes, mit der die Ar-Ionen auf die Oberfläche des Targets beschleunigt werden. Somit hängt von ihr die Energie der Ionen beim Auftreffen auf die Targetoberfläche und damit die Ausprägung der Kollisionskaskade ab. Vor dem Hintergrund der Prozessphysik ist die Aufnahme der Kathodenspannung in die Versuchsplanung daher essentiell.
- 2) *Prozessdruck*: Er bestimmt wesentlich die freie Weglänge der Beschichtungs- teilchen im Beschichtungsrezipienten und damit den Teilchenfluss und die Teilchenenergie. Außerdem wurde er sowohl in vorausgehenden eigenen Studien als auch in Untersuchungen anderer Autoren als wichtige Größe für das MoS<sub>2</sub>- Schichtwachstum identifiziert.
- 3) *Target-Substrat-Abstand*: Gemäß den Berechnungsergebnissen mit SRIM nehmen der Teilchenfluss und die Teilchenenergie bei gegebenem Prozessdruck mit zunehmendem Abstand zur Targetoberfläche rasch ab, sodass von einem starken Einfluss des Target-Substrat-Abstands auf die Schichtstruktur ausgegangen werden kann.
- 4) *Temperatur*: Sie beeinflusst nach dem Strukturzonenmodell von THORNTON /248/ /245/ und molekuldynamischen Simulationen von MUELLER /176/ /177/ /173/ die Schichtstruktur durch Zunahme der Teilchenmobilität auf der bereits abgeschiedenen Schichtoberfläche. Unter dem Faktor *Temperatur* ist im gesamten weiteren Verlauf der Arbeit die regelte im Rezipienten zu verstehen. Sie ist die Regelgröße im Regelkreis der Anlage und kann zur Vermeidung von Störwirkungen auf einfache Weise konstant gehalten werden.

Aufgrund der Prozessphysik steigt die Wahrscheinlichkeit für Fehlschläge des Herstellungsvorgangs durch Instabilitäten der Glimmentladung bei einer Kombination aus sehr geringen Prozessdrücken, geringen Temperaturen und geringen Kathodenspannungen. Gemäß den Voruntersuchungen in /257/ wirkt sich ein geringer Prozessdruck jedoch positiv auf das tribologische Verhalten von  $\text{MoS}_2$ -Schichten aus, sodass sich an den Versuchsplan zwei gegenläufige Forderungen ergeben: Einerseits muss ein prozessstabiler Betrieb, aber andererseits auch ein Betrieb der Beschichtungsanlage an ihrer Leistungsgrenze gewährleistet werden, um Schichten mit außergewöhnlichem Verschleißverhalten zu erzielen. Diese Forderungen können über einen BOX-BEHNKEN-Versuchsplan gut vereint werden, da Kombinationen aus extremen Parametereinstellungen („kritische Ecken des Faktorraums“) nicht betrachtet werden (Bild 9.1, vgl. /227/). Der Versuchsplan bietet außerdem die Möglichkeit zur Analyse linearer und quadratischer Effekte sowie Zwei-Faktor-Wechselwirkungen. Die einzelnen Faktorstufenkombinationen des Versuchsplans sind der Tabelle 13.3 im Anhang zu entnehmen.

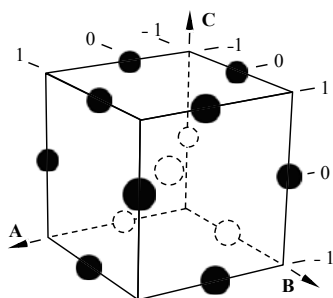


Bild 9.1 BOX-BEHNKEN Design für drei Faktoren mit drei Stufen für jeden einzelnen Faktor (niedrige Stufe: -1; mittlere Stufe: 0; hohe Stufe: 1).

Die Stufen der ausgewählten vier Faktoren in Tabelle 9.1 sind so gelegt, dass der Effekt der einzelnen Faktoren zwischen niedriger und hoher Stufe auf das tribologische Verhalten in etwa gleich hoch ist. Die notwendigen Informationen hierzu stammen aus den genannten Voruntersuchungen /257/ und Literaturrecherchen (siehe Abschnitt 6.3.1). Die mittlere Stufe entspricht dem arithmetischen Mittelwert aus niedriger und hoher Stufe. Weitere Prozessparameter wurden durch Regelung konstant gehalten. Die zur Übertragung der Prozesse auf andere Anlagen wichtige Stromdichte am Target berechnet sich durch Division des Kathodenstroms der jeweiligen Faktorstufenkombination aus der Tabelle 13.3 im Anhang mit der Targetfläche von  $404 \text{ cm}^2$ .

*Tabelle 9.1 Wichtige Bedingungen bei der Schichtherstellung sowie Faktoren und Faktorstufen des BOX-BEHNKEN Versuchsplans*

Prozessparameter		Niedrige Stufe (-1)	Mittlere Stufe (0)	Hohe Stufe (1)	Konst. Wert
Faktor des Versuchsplans	A: Kathodenspannung	600 V	700 V	800 V	-
	B: Target-Substrat Abstand	65 mm	90 mm	115 mm	-
	C: Temperatur	50 °C	150 °C	250 °C	-
	D: Prozessdruck	0,51 Pa	0,73 Pa	0,95 Pa	-
Konstante Parameter / Werte	Bias-Spannung	-	-	-	0 V
	Pulsfrequenz der Kathodenspannung	-	-	-	40 kHz
	Länge des Positivpulses der Kathodenspannung	-	-	-	10 µs
	Targetfläche	-	-	-	404 cm <sup>2</sup>
	Restdruck	-	-	-	≈ 10 <sup>-4</sup> Pa
	Kammervolumen	-	-	-	0,3 m <sup>3</sup>

Das Beschichtungsgrundrezept der monolagigen Schichten besteht aus sechs Einzelschritten und ist in Tabelle 13.1 im Anhang zu finden. Es ist zwingend erforderlich die Schichtdicke der einzelnen Varianten des Versuchsplans konstant zu halten, da das Merkmal Schichtdicke wiederum den Eigenspannungszustand oder die kristallographische Orientierung beeinflusst. Die realisierte Schichtdicke liegt bei etwa 2 µm. Aufgrund der Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht von der Prozessparameterkombination, wurde die notwendige Beschichtungsdauer individuell für jede Faktorstufenkombination im Vorfeld bestimmt.

Durch eine Randomisierung der Durchlaufreihenfolge des Versuchsplans (vgl. *Standard-* und *Durchlaufreihenfolge* in Tabelle 13.3 im Anhang) wird eine systematische Störung der statistischen Auswertung durch nutzungsbedingte Veränderungen der Beschichtungsanlage (Verschmutzungszustand des Rezipienten oder Abtrag des Targets) vermieden. Die Probennummerierung erfolgt anhand der Standardreihenfolge des Versuchsplans (z. B. #12 oder MoS<sub>2</sub>#12).

### 9.2.2 Überblick eingesetzter statistischer Methoden zur Datenauswertung

Die nachfolgende Einführung gibt einen Überblick der verwendeten statistischen Methoden. Zwischen den variierten Faktoren des Versuchsplans – den Prozessparametern – und den Schichtmerkmalen kommen multivariate Regressionsmethoden zum Einsatz

und zwischen zwei Ergebnisgrößen von Merkmalen, Eigenschaften und Verhalten univariate Regressionsmethoden.

### *Multivariate Regressionsanalyse zwischen Prozessparametern und einem Messwert*

Die Beziehung zwischen den Prozessparametern und den Messdaten wird mittels *multivariater Regressionsanalyse* untersucht. Die anhand des BOX-BEHNKEN-Versuchsplans gewonnene mathematische Beschreibung des Zusammenhangs (*Antwortfunktion*) entspricht einem Regressionspolynom 2. Grades /218/. Die entsprechenden Glieder und Koeffizienten dieses Polynoms dienen der Bestimmung von *Effektstärke* und *Wechselwirkung* einzelner Prozessparameter.

Die multivariate Regressionsanalyse erfolgt mithilfe kodierter Einheiten, um den Vergleich der geschätzten Regressionskoeffizienten auf einer gemeinsamen Skala zu ermöglichen. Hierbei werden die niedrigen Einstellungen jedes Faktors auf  $-1$ , die mittleren Einstellungen auf  $0$  und die hohen Einstellungen auf  $1$  gesetzt. Die Koeffizienten können durch diese Maßnahme als Stärke des Einflusses eines Gliedes auf die analysierte Zielgröße betrachtet werden. Die Schätzungen der Koeffizienten unterliegen jedoch unterschiedlichen statistischen Unsicherheiten, die bei einer korrekten Interpretation der Effektstärke Berücksichtigung finden müssen. Zur Bewertung der Signifikanz eines Gliedes bietet sich daher der *standardisierte Effekt* (auch *Effektstärke*) an, der durch Normierung des Koeffizienten auf seinen Standardfehler gebildet wird. Dieser Quotient entspricht dem  $t$ -Wert und kann mit den Grenzwerten  $t_{\text{krit}}$  unterschiedlicher *Vertrauensniveaus* ( $1 - \alpha$ ) verglichen werden. Die Vertrauensniveaus werden entsprechend üblicher *Irrtumswahrscheinlichkeiten* (siehe z.B. /222/) von  $\alpha = 0,05$ ,  $0,01$  und  $0,001$  auf  $95\%$ ,  $99\%$  und  $99,9\%$  festgelegt und dienen zur Unterscheidung *signifikanter*, *hochsignifikanter* und *extrem signifikanter* Effekte. Überschreitet beispielsweise der  $t$ -Wert des linearen Gliedes  $b \cdot x$  den  $t_{\text{krit}}$ -Wert des Signifikanzniveaus von  $99\%$ , liegt jedoch noch unterhalb des  $t_{\text{krit}}$ -Werts von  $99,9\%$ , so ist der lineare Einfluss des Faktors  $x$  als hochsignifikant einzustufen.

Gemäß der in der Statistik üblichen Ansicht, dass das einfachste Regressionsmodell stets das Beste sei (*OCKHAMS Rasiermesser-Prinzip* /153/), werden die Glieder mit nicht signifikantem Koeffizienten sukzessive aus dem Regressionspolynom entfernt. Hierbei wird das Modell zunächst um die nicht signifikanten Wechselwirkungsglieder und erst nach erneuter Regressions- und Signifikanzanalyse um die quadratischen Glieder reduziert. Die linearen Glieder werden dagegen nicht entfernt, um auch bei schwachem Einfluss eines Prozessparameters einen quantitativen Vergleich mit den anderen Prozessparametern zu ermöglichen.



Univariate Regressionsanalyse zwischen einzelnen Messwerten

Der Zusammenhang zwischen zwei Messgrößen wird mithilfe einer univariaten Regression analysiert. Eine visuelle Darstellung der Anpassungslinie erfolgt in Streudiagrammen. Je nach zu beschreibendem Zusammenhang kommt die *lineare* oder *potentielle Regression* nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zum Einsatz. Die Auswahl des Regressionsmodells richtet sich nach der Höhe des *Determinationskoeffizienten*  $R^2$ .

Die potentielle Regression kann durch logarithmische Transformation beider gegenübergestellten Größen wiederum auf eine lineare Regression zurückgeführt werden (d.h. bei logarithmischer Darstellung von Ordinate und Abszisse würde sich wieder eine Gerade ergeben, siehe *log transformation* in /130/). Diese Maßnahme erlaubt bei beiden Regressionsmodellen die einfache Identifikation von Ausreißern durch Anwendung einer *Hauptkomponentenanalyse* und eine damit verbundene Verbesserung der Modellgüte. Bei der Hauptkomponentenanalyse wird die sogenannte *Mahalanobis-Distanz* zwischen den einzelnen Datenpunkten des Streudiagramms und dem Zentroid (Gesamtmittelwert) aller bivariaten Daten mit standardisierten Einheiten ermittelt und einer kritischen Mahalanobis-Distanz für ein Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,05$  gegenübergestellt. Es werden somit Messpunkte aus dem Streudiagramm eliminiert, bei denen es sich mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % um Ausreißer handelt (siehe /271/).

Für eine Beurteilung der Modellgüte bei der multi- und univariaten Regressionsanalyse wird ebenfalls der Determinationskoeffizient  $R^2$  eingesetzt. Die Klassifikation von  $R^2$  erfolgt nach Tabelle 9.2.

Tabelle 9.2 Klassifikation des Determinationskoeffizienten  $R^2$  zur Modelbewertung und zur Beschreibung eines Zusammenhangs zwischen zwei oder mehreren Größen (nach /74/<sup>27</sup>)

$R^2$	Ausprägung des Zusammenhangs
0,64 – 1,00	Sehr stark
0,36 – 0,63	Stark
0,16 – 0,35	Mäßig
0,04 – 0,15	Schwach
0,00 – 0,03	Sehr schwach

<sup>27</sup> In der Tabelle findet eine Umrechnung der Interpretationsgrenzen des Regressionskoeffizienten  $r$  von EVANS /74/ statt. Der Determinationskoeffizient  $R^2$  entspricht dabei dem Quadrat des Regressionskoeffizienten  $r$  (vgl. Umwertung der Interpretationsgrenzen von  $r$  und  $R^2$  in /214/).

In Erweiterung zur Klassifikation des Determinationskoeffizienten  $R^2$  wird die Stärke eines Zusammenhangs mithilfe des  $t$ -Werts der Regression beurteilt. Dieser berücksichtigt neben dem Determinationskoeffizienten zusätzlich den Stichprobenumfang  $n$  und berechnet sich gemäß /216/ nach Formel 9.1.

$$t = \sqrt{R^2} \cdot \sqrt{\frac{n-2}{1-R^2}} \quad \text{Formel 9.1}$$

Zur Prüfung der statistischen Signifikanz wird diesem  $t$ -Wert ein kritischer  $t$ -Wert  $t_{\text{krit}}$  eines Vertrauensniveaus von  $\alpha = 0,05$  gegenübergestellt. Dieser entspricht dem  $(1 - \alpha/2)$ -Quantil einer  $t$ -Verteilung mit  $(n - 2)$  Freiheitsgraden /216/. Überschreitet der  $t$ -Wert diese Schranke, so gilt der Zusammenhang als existent.

Um hinsichtlich der Messgrößen der Schichtmikrostruktur ähnliche Gruppen innerhalb aller betrachteten Schichtvarianten zu identifizieren, wird ferner die *Clusterzentrenanalyse* eingesetzt. Die Anwendung aller genannten statistischen Verfahren erfolgt rechnerunterstützt mithilfe der Statistiksoftware MINITAB 16.

#### *Ergebnisdarstellung und Signifikanzbewertung zwischen zwei Mittelwerten*

Nach Empfehlungen in DIN 1319-3 /2/ wird das Ergebnis einer Messung durch Angabe des arithmetischen Mittelwerts  $\bar{y}$  und dessen *erweiterte Messunsicherheit*<sup>28</sup>  $U(y)$  angegeben. Im Intervall  $\bar{y} \pm U(y)$  befindet sich mit hoher Wahrscheinlichkeit der wahre Wert der Messgröße. Die erweiterte Messunsicherheit berechnet sich nach Formel 9.2 aus der Standardabweichung  $s$ , der Anzahl der Messwerte  $n$  und dem Erweiterungsfaktor  $k$ , welcher bei den vorliegenden Messungen nach Empfehlungen aus DIN 1319-3 /2/ auf 2 festgelegt wird.

$$U(y) = \frac{s}{\sqrt{n}} \cdot k \quad \text{Formel 9.2}$$

In Übereinstimmung mit KLEPPMANN /131/ erfolgt eine Signifikanzbewertung zwischen den Mittelwerten zweier Messgrößen durch Berechnung des *Effekts* (Differenz zwischen den Mittelwerten) und der zugehörigen *Standardabweichung des Effekts* für die Vertrauensniveaus von 95 %, 99% und 99,9%, welcher wiederum zur Differenzierung eines signifikanten, hochsignifikanten und extrem signifikanten Unterschieds zwischen den Mittelwerten herangezogen wird. Ein signifikanter Unterschied zwischen zwei Messgrößen liegt beispielsweise vor, wenn der *wahre Effekt* – welcher der Differenz der wahren Werte der Messgrößen entspricht – mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % nicht Null ist. Entsprechende Diagramme der in der Arbeit betrachteten Mittelwertver-

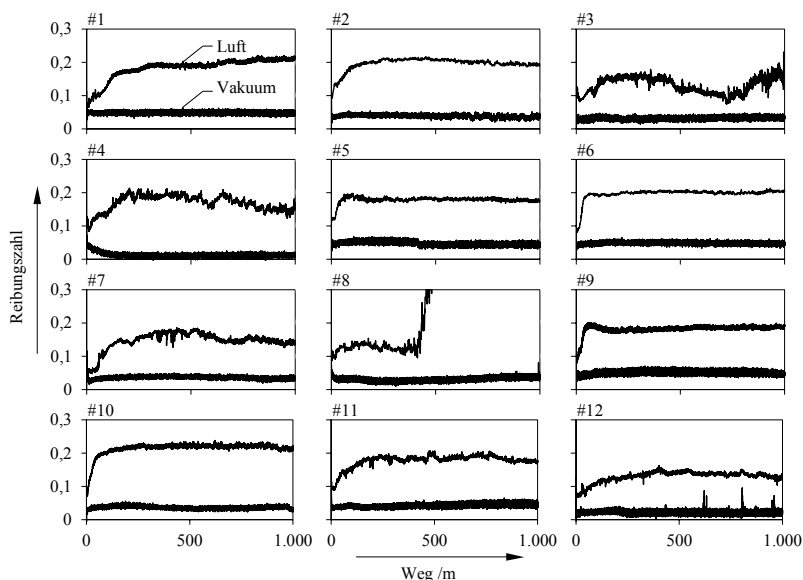
<sup>28</sup> Die erweiterte Messunsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor 2 entspricht nach DIN 1319-3 /2/ einem Vertrauensintervall von etwa 95 % je nach der Anzahl der Messungen.

gleiche befinden sich in Bild 13.1 bis Bild 13.5 im Anhang. Die Bilder zeigen den Effekt (Differenz zwischen den Mittelwerten) und die Standardabweichung des Effekts für die 95 %-, 99 %- und 99,9 %-Vertrauensbereiche.

### 9.3 Tribologisches Verhalten

In diesem Abschnitt erfolgt eine phänomenologische Beschreibung des tribologischen Verhaltens. Rückschlüsse der Verschleiß- und Reibungsgrößen auf Eigenschaften und Merkmale sind in den darauffolgenden Abschnitten zu finden. Die genutzten Stift-Scheibe-Versuche zur tribologischen Charakterisierung in Luft (40 % rF) und Vakuum (0,016 Pa) werden zusammen mit den entsprechenden Prüfparametern in Abschnitt 8.7.1 beschrieben.

In Bild 9.2 und Bild 9.3 sind die Reibkurven aller 27 getesteten Proben inklusive dreier Mehrfachrealisierungen des Zentralpunkts dargestellt. Hierbei ist der Verlauf der Reibungszahl in Abhängigkeit des zurückgelegten Weges dargestellt.



**Bild 9.2** Ergebnisse der Stift-Scheibe-Versuche #1 bis #12; Die jeweilig obere Reibkurve stammt aus den Versuchen in Luft (40 % rF), die untere aus den Versuchen im Vakuum (0,016 Pa).

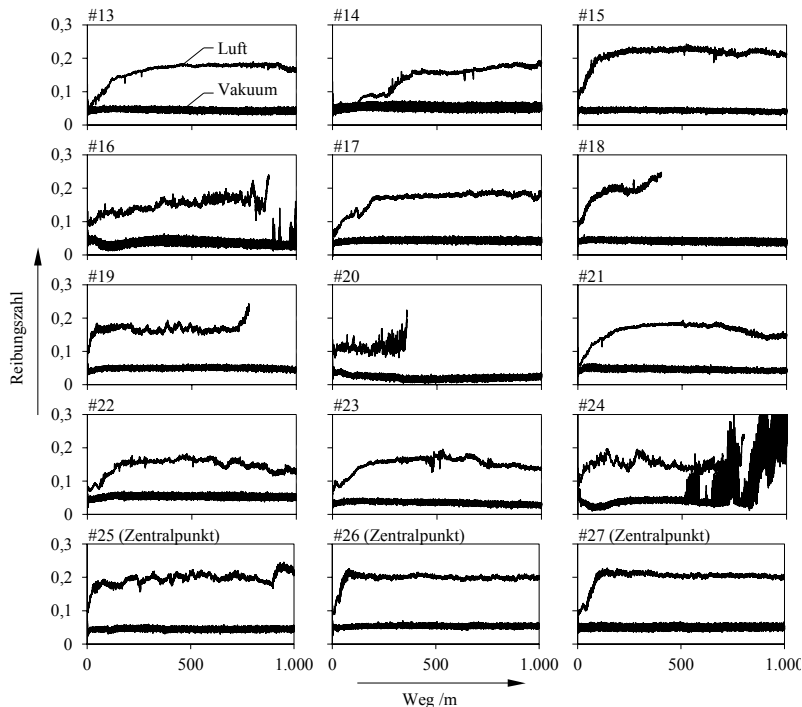


Bild 9.3 Ergebnisse der Stift-Scheibe-Versuche #13 bis #27; Die jeweilige obere Reibkurve stammt aus den Versuchen in Luft (40 % rF), die untere aus den Versuchen im Vakuum (0,016 Pa).

Bis auf Probe #24, welche einen stark fluktuierenden Verlauf der Reibungszahl im Bereich zwischen 500 und 1.000 m Gleitweg zeigt, bleiben bei den Versuchen im Vakuum alle Schichten bis zum Versuchende bei 1.000 m Gleitweg intakt. In Luft zeigen die Schichten #8, #16, #18, #19, #20 und #24 einen frühzeitigen Ausfall durch markanten Anstieg der Reibungszahl über die Abschaltschwelle von 0,25.

Eine graphische Darstellung aller tribologischen Ergebnisgrößen befindet sich in Bild 9.4. Die Reibungszahl wird im stationären Bereich des Reibungsverlaufs erfasst. Auf eine Darstellung der erweiterten Messunsicherheiten wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet (siehe hierfür Tabelle 13.10 im Anhang).

Die Proben #25, #26 und #27 entsprechen dem Zentralpunkt des Versuchsplans. Sie werden unabhängig voneinander gereinigt und in getrennten Prozessen unter Verwendung eines unveränderten Beschichtungsrezepts mit identischen Prozessparametereinstellungen beschichtet. Sie können daher zur Beurteilung der Wiederholpräzision des

Schichtherstellungsprozesses und der Messunsicherheit bei der Versuchsdurchführung herangezogen werden. Anhand der tribologischen Messgrößen in Bild 9.4 und den Reibkurven in Bild 9.3 ist ersichtlich, dass sich die Verschleißkoeffizienten sowie die Reibungszahlverläufe der drei Proben des Zentralpunkts im Vakuum und in Luft in guter Näherung decken. Der Wiederhol-Variationskoeffizient nach DIN ISO 5725 /15/ der tribologischen Größen liegt nur bei etwa 2 % bis 7 %. Somit kann eine gute Wiederholbarkeit des Herstellungsprozesses und der Modellversuche bestätigt werden.

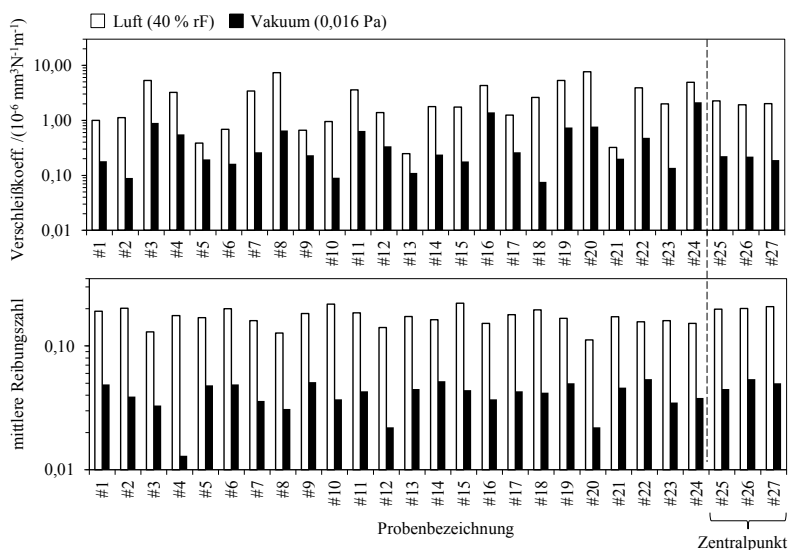


Bild 9.4 Graphische Darstellung der tribologischen Größen aller nicht dotierten Schichtvarianten aus dem Stift-Scheibe Versuch in Luft und im Vakuum.

### Reibung

Die stationären Reibungszahlen liegen bei den Messungen in Luft im Bereich von 0,112 bis 0,221 und im Vakuum zwischen 0,013 und 0,054. In beiden Fällen liegen die Messwerte im Bereich üblicher Literaturwerte (vgl. Tabelle 6.1). Wie erwartet, fällt in der Gegenüberstellung in Bild 9.4 die Reibung bei allen Schichten im Vakuum generell geringer aus als die Reibung in Luft. Die lineare Regressionsanalyse ergibt, dass der Zusammenhang zwischen den Reibungszahlen im Vakuum und den Reibungszahlen in Luft mit  $R^2 = 0,23$  nur mäßig ausgeprägt ist. Demnach bildet eine MoS<sub>2</sub>-Schicht mit niedriger Reibungszahl in Luft nicht zwangsweise eine niedrige Reibung im Vakuum aus und umgekehrt. Trotz der fehlenden Gesetzmäßigkeit zwischen der Reibung im Va-

kuum und in Luft können zufällige Einflüsse aufgrund der hohen Wiederholpräzision der mittleren Reibungszahlen (Bild 9.4) des Zentralpunktes ausgeschlossen werden. Vielmehr werden starke Unterschiede der Struktur und das hiervon abhängige Reaktionsverhalten mit der umgebenden Atmosphäre für das unregelmäßige Reibungsverhalten verantwortlich gemacht.

Das in Bild 9.3 dargestellte Reibungsverhalten unterscheidet sich im Vakuum und in Luft in einem weiteren Punkt: Im Vakuum ist kein auffälliges Einlaufverhalten sichtbar, da die Reibungszahlen sehr rasch konstante Werte annehmen. Bei den tribologischen Experimenten in Luft entwickeln dagegen nahezu alle Schichten eine charakteristische Einlaufphase, bei der die Reibungszahlen innerhalb der ersten 100 m Gleitweg von einem sehr geringen Wert (ca. 0,02 bis 0,05) bis zum Erreichen des stationären Reibungszustands rasch ansteigen. Dieses Einlaufverhalten ist für MoS<sub>2</sub> äußerst ungewöhnlich, da die benötigte Energie zur Ausbildung eines basal-orientierten Tribofilms üblicherweise ein hohes Reibungsniveau zu Versuchsbeginn mit einer nachfolgenden Reibungssenkung bewirkt. In Abschnitt 9.5.1 kann jedoch gezeigt werden, dass einige der entwickelten Schichten bereits vor Versuchsbeginn eine basale Ausrichtung der Gleit- bzw. Basisebenen aufweisen. Energieintensive Neuorientierungsvorgänge in oberflächennahen Bereichen sind dadurch hinfällig und die Reibung in Luft zu Versuchsbeginn korrespondiert folglich mit der Reibung im Vakuum. Es ist als wahrscheinlich anzusehen, dass der nachfolgende Anstieg mit einer sukzessiven Durchmischung oberflächennaher Grenzbereiche mit der umgebenden Luft einhergeht. Dieser Effekt der reibungsinduzierten Durchmischung des Materials mit dem Umgebungsmedium wird in der englischsprachigen Literatur, z. B. [112], als *mechanical intermixing* oder *mechanical alloying* bezeichnet.

Die bekannte Feuchteempfindlichkeit der Reibung von MoS<sub>2</sub>-Schichten ist in den tribologischen Stift-Scheibe-Untersuchungen deutlich sichtbar. Gegenüber dem trockenlaufenden Stahl/Stahl-Kontakt in Luft mit einer stationären Reibungszahl von ca. 0,5 sind die gemessenen Reibungszahlen zwischen 0,1 und 0,2 in Luft jedoch als Verbesserung anzusehen und für viele Anwendungen ausreichend. Die üblicherweise zu beobachtende Zunahme des Schichtverschleißes infolge der abrasiv wirkenden Oxidationsprodukte und die damit einhergehende niedrige Gebrauchsdauer beschichteter Komponenten ist für MoS<sub>2</sub>-Anwendungen in Luft dagegen wesentlich problematischer. Die nachfolgenden Absätze zeigen, dass diesbezüglich bei einigen der hier beschriebenen Schichten eine wesentliche Verbesserung erzielt werden kann.

### *Verschleiß*

Wie zuvor bei der Reibung, so zeigen die erzeugten Schichtvarianten auch hinsichtlich des Verschleißes extreme Unterschiede: Die Mittelwerte der Verschleißkoeffizienten in

Luft liegen zwischen  $0,247 \cdot 10^{-6}$  und  $7,635 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  und variieren damit um den Faktor 31. Die Verschleißkoeffizienten im Vakuum schwanken zwischen  $0,076 \cdot 10^{-6}$  und  $2,126 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  und somit um den Faktor 28. Alle gemessenen Verschleißkoeffizienten in Luft werden in Bild 9.5 den Verschleißkoeffizienten im Vakuum gegenübergestellt. Die Verteilung der Datenpunkte macht deutlich, dass die Spannweite<sup>29</sup> der Verschleißkoeffizienten in Luft deutlich höher ist als die im Vakuum. In Folge weichen die Verschleißkoeffizienten beider Umgebungsmedien teils stark voneinander ab. Die meisten Wertepaare liegen deshalb nicht auf der Winkelhalbierenden des Diagramms, sondern teilweise sehr weit hiervon entfernt. Der Verschleiß vieler Schichten kann dementsprechend als äußerst feuchteempfindlich erachtet werden. Wird dagegen der Bereich geringer Verschleißkoeffizienten betrachtet (Detail in Bild 9.5), so heben sich die Schichtvarianten MoS<sub>2</sub>#5, MoS<sub>2</sub>#13 und MoS<sub>2</sub>#21 durch ein vergleichbar geringes Verschleißniveau in beiden Umgebungsmedien ab. Allen voran zeigt Schicht #13 mit einem Verschleißkoeffizienten von  $0,110 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  im Vakuum und  $0,247 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  in Luft sowohl die höchste Verschleißbeständigkeit als auch geringste Feuchteempfindlichkeit. Diese minimal erzielten Verschleißkoeffizienten sind ebenso gegenüber Literaturwerten (vgl. Tabelle 6.1) als außergewöhnlich niedrig zu bewerten.

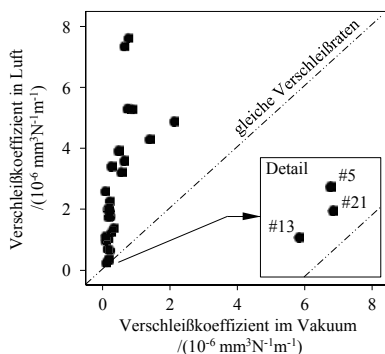


Bild 9.5 Streudiagramm zwischen den Verschleißkoeffizienten in Luft und im Vakuum.

Die Leistungsfähigkeit der entwickelten Schichten wird deutlich durch den Vergleich zu Schichtsystemen, die generell eine sehr hohe Verschleißresistenz in feuchter Luft zeigen: Beispielsweise liegt der Verschleißkoeffizient wasserstoffhaltiger und metalldotierter amorpher Kohlenstoffschichten in feuchter Luft gegen Stahl nach /212/ zwischen  $0,01 \cdot 10^{-6}$  und  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  und nach /103/ zwischen  $0,08 \cdot 10^{-6}$  und

<sup>29</sup> Die Spannweite ist als die Differenz aus Maximal- und Minimalwert definiert.

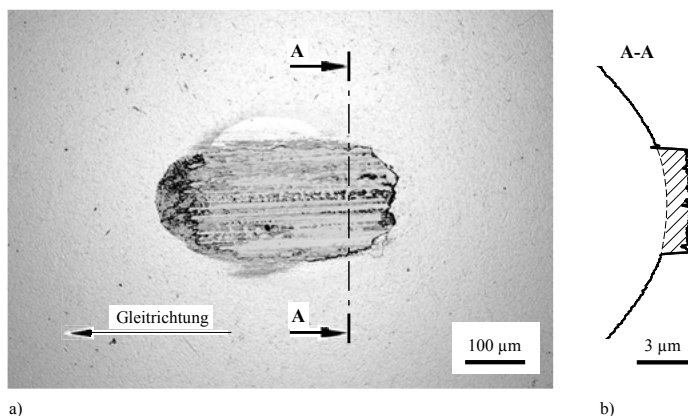
$1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ . In letzterer Quelle wurde zur Durchführung der Experimente die identische technische Ausstattung und gleiche Versuchsbedingungen genutzt.

In der Literatur wird vereinzelt die ertragbare Anzahl der Umdrehungen bis zum Erreichen des Schichtversagens zur Leistungsbeurteilung herangezogen. Dieser Wert wird für die Schicht MoS<sub>2</sub>#13 mit 512.100 Umdrehungen ermittelt. Der Vergleich mit den in Tabelle 6.1 aufgeführten Literaturwerten zeigt, dass ähnlich hohe Lastzyklenzahlen bislang fast ausschließlich im Vakuum oder in inerter Gasatmosphäre erreicht werden konnten.

### *Verschleißerscheinungsformen*

Die Untersuchung und Interpretation der Verschleißerscheinungsformen gewährt einen nachträglichen Einblick in die bei der Beanspruchung wirksamen Reibungs- und Verschleißmechanismen.

In typischer Weise überträgt sich ein Teil der Schicht auf den Gegenkörper und bildet dort einen Transferfilm aus MoS<sub>2</sub>-Schichtwerkstoff. Demnach leistet der Mechanismus Adhäsion einen wesentlichen Beitrag zum Schichtverschleiß, wenngleich er zur Ausbildung geringer Reibungszahlen nicht vollständig unerwünscht ist. Bei den Versuchen in Luft sind diese Anhaftungen besonders deutlich festzustellen, wie in Bild 9.6 am Beispiel des Kugelgegenkörpers aus dem Versuch von Schicht #13 gezeigt wird.



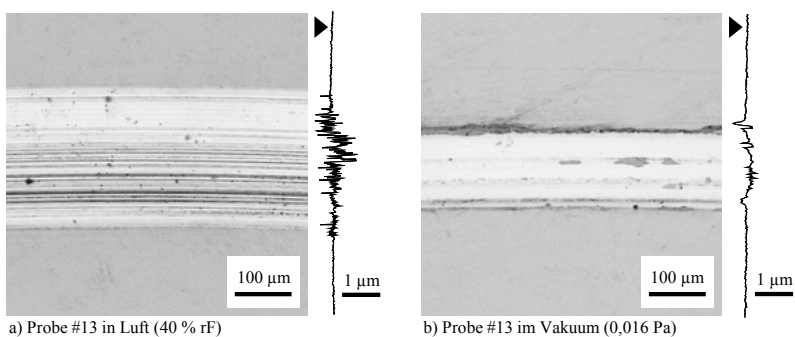
**Bild 9.6** LSM-Untersuchung der Oberfläche des Kugelgegenkörpers aus dem Stift-Scheibe-Versuch von Schicht #13

- Draufsicht auf die Verschleißnarbe der Kugel mit Transferfilmbildung (dunkler Bereich) innerhalb der Kontaktfläche
- Profilschnitt A-A über die Oberfläche der Kugel mit schraffierter Kennzeichnung des Transferfilms



Vermutlich lösen sich im Laufe des Experiments Fragmente dieser Transferschicht vom Kugelgegenkörper als Folge einer sukzessiven Versprödung durch reibungsbedingte Durchmischungs- und Oxidationsvorgänge des übertragenen Materials mit der umgebenden Luft (vgl. /230/). Bis zum Gebrauchsdauerende wird der Transferfilm durch erneuten Übertrag auf den Gegenkörper aufrechterhalten. Gelangen die Verschleißpartikel erneut in den tribologischen Kontakt, so bilden sich abrasive Kratzer und Riefen sowohl im Transferfilm (Bild 9.6) als auch in der Verschleißspur (Bild 9.7a). Vermutlich trägt dieser Effekt zu den beobachteten Fluktuationen im Reibungsverlauf bei den Versuchen in Luft bei.

Es ist besonders auffällig, dass die Riefenbildung bei allen untersuchten Schichtvarianten in Luft bedeutend stärker ausgeprägt ist als im Vakuum (Bild 9.7a und b). Dies dürfte auf die Entstehung verhältnismäßig großer Verschleißpartikel infolge der tribochemischen Oxidation in Luft zurückzuführen sein.

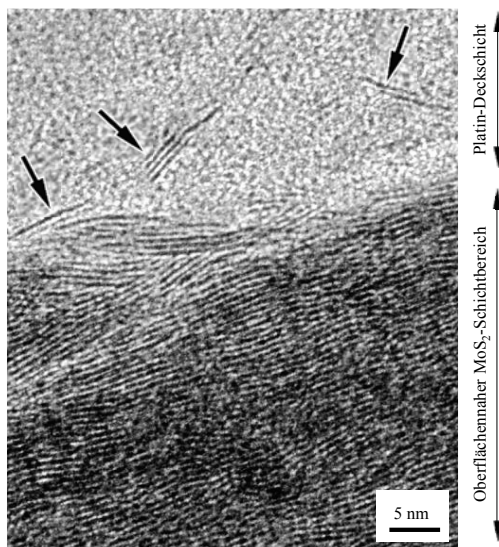


**Bild 9.7** Verschleißspuren der Schichtvariante #13 für die Untersuchungen in Luft (40 % rF) und im Vakuum (0,016 Pa) bei konstantem Beanspruchungskollektiv; Rechts neben den einzelnen LSM-Aufnahmen befinden sich die dazugehörigen Profillinien.

Die aus der Literatur bekannte Ausbildung eines Tribofilms im oberflächennahen Bereich der Schicht kann mithilfe einer transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung des Querschnitts der Verschleißspur von Schicht MoS<sub>2</sub>#10 bestätigt werden (Bild 9.8). Innerhalb des ca. 20 nm dicken Tribofilms sind die Basisebenen des Kristallgitters ausschließlich parallel zur Gleitrichtung orientiert.

Infolge der tribologischen Beanspruchung schälen sich aus diesem Tribofilm sehr kleine Verschleißpartikel mit einer Dicke von nur 3 bis 10 Atomlagen ab. Im Bild 9.8 sind diese nanoskopisch kleinen Fragmente in der zu Präparationszwecken aufgetragenen Platin-Deckschicht eingebettet und mit Pfeilen gekennzeichnet. Ähnliche Verschleiß-

phänomene bei  $\text{MoS}_2$ -Schichten werden bereits im Zuge der Untersuchungen von MO-SER und LÉVY /166/ beobachtet.



*Bild 9.8 TEM-Aufnahme des Querschnitts des ca. 20 nm dicken basalen Tribofilms der im Vakuum beanspruchten Oberfläche von Schicht  $\text{MoS}_2$ #10; Die Bildhorizontale entspricht der Orientierung der Substratoberfläche. Die Beanspruchung erfolgte in die Bildebene hinein. In der zu Präparationszwecken aufgetragenen Platin-Deckschicht sind sehr kleine  $\text{MoS}_2$ -Abriebpartikel sichtbar (siehe Pfeile).*

## 9.4 Mechanische Eigenschaften

### 9.4.1 Überblick

Die folgenden Abschnitte liefern Rückschlüsse der Verschleiß- und Reibungsmessgrößen auf die mechanischen Eigenschaften. Dabei werden Eindringhärte  $H_{IT}$  und Eindringmodul  $E_{IT}$  gemäß der in Abschnitt 8.6.1 beschriebenen instrumentierten Eindringprüfung ermittelt. Die Ergebnisse der Prüfung sind in Bild 9.9 graphisch dargestellt. Erweiterte Messunsicherheiten sind der Tabelle 13.5 im Anhang zu entnehmen, in welcher sich zudem die Härteangaben nach VICKERS und die in /255/ verwendete plastische Universalhärte  $HU_{\text{plast}}$  befinden.

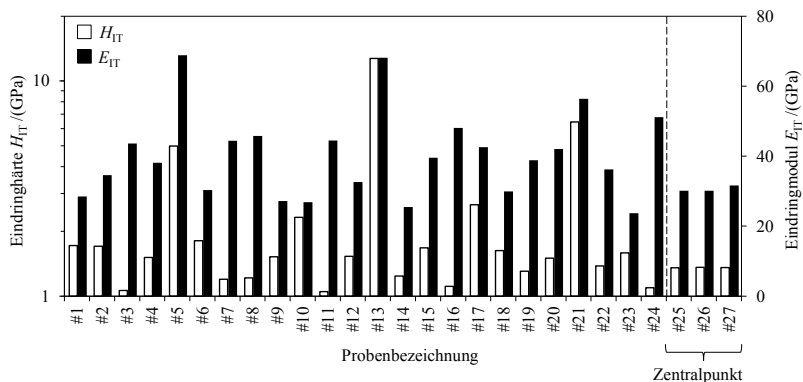


Bild 9.9 Eindringhärte und Eindringmodul aller Schichten des BOX-BEHNKEN Versuchsplans

Die Proben zeigen hinsichtlich der Härte eine hohe Variationsbreite zwischen 1,1 GPa bei Probe #11 und dem in etwa um den Faktor 12 höheren HärteWert von 12,7 GPa bei Probe #13. Die Messwerte des Eindringmoduls variieren dagegen nur um den Faktor 2,9. Bereits hierdurch ist erkennbar, dass das Verhältnis von Eindringhärte zu Eindringmodul ( $H/E$ ) bei  $\text{MoS}_2$ -Schichten offensichtlich mithilfe der Prozessführung eingestellt werden kann. Der geringste Eindringmodul wird mit 24 GPa bei Probe #23 festgestellt, der höchste mit 69 GPa bei Probe #13.

Es kann wie bereits beim tribologischen Verhalten eine sehr gute Wiederholbarkeit der Mehrfachrealisierungen des Zentralpunktes bezüglich der Härte- und des Elastizitätsmoduls beobachtet werden. In Bild 9.10 sind exemplarische Krafteindringkurven von drei stark unterschiedlich harten Proben gegenübergestellt. Der Eindringweg ist in allen Fällen konstant, die Eindringkraft variiert entsprechend der Schichthärte.

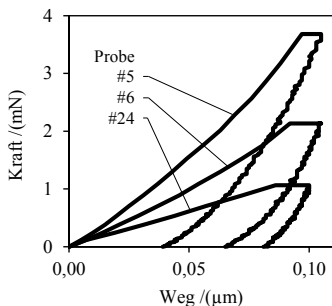


Bild 9.10 Exemplarische Krafteindringkurven der instrumentierten Eindringprüfung für Proben mit hoher (#5), mittlerer (#6) und niedriger Härte (#24)

Es sei darauf hingewiesen, dass der Eindringmodul durch die Porosität des Schichtmaterials erheblich beeinflusst wird. Die zum Teil sehr niedrigen Messwerte deuten deshalb auf eine hohe Porosität hin. Der hier dargestellte Messwert bezieht sich immer auf das gesamte Schichtmaterial inklusive aller Gitterbaufehler und Defekte wie beispielsweise Fehlstellen oder Poren.

MoS<sub>2</sub> gilt wie die meisten anderen Festschmierstoffe, z. B. Silber, Blei und Graphit, weitläufig als weicher Werkstoff. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass dies nicht zwingend der Fall sein muss: So übersteigt die Härte der Schicht #13 die des vergüteten HSS-Stahlsubstrats von  $8,3 \pm 0,2$  GPa. Vergleichbar hohe Härtewerte von MoS<sub>2</sub>-Schichten sind bislang nur für dotierte Schichtvarianten bekannt (siehe /229/ /203/ und /202/). Die gemessenen Eindringmoduln von maximal 69 GPa sind dagegen deutlich geringer als der des Stahlsubstrats von 211 GPa. Eindringmoduln um 70 GPa sind nach den Untersuchungen von RENEVIER et al. /202/ /200/ als übliche Werte für nicht-dotierte MoS<sub>2</sub>-Schichten anzusehen.

Eine Clusterzentrenanalyse (siehe Abschnitt 9.2.2) zwischen dem Eindringmodul und der Eindringhärte zeigt, dass es sich bei den Proben #5, #13 und #21 im statistischen Sinne um besondere Beobachtungen handelt (Bild 9.11). Diese Proben weisen eine auffällig hohe Eindringhärte auf. Zugleich zeigen sie die geringsten Verschleißkoeffizienten in Luft- und Vakuumumgebung (vgl. Bild 9.5). Der Einfluss von Messfehlern auf das Ergebnis der Clusteranalyse kann aufgrund der geringen prozentualen Messunsicherheit bei der Bestimmung der Härte von durchschnittlich 4 % und bei der Bestimmung des Eindringmoduls von durchschnittlich 3 % ausgeschlossen werden. Vielmehr sind gravierende mikrostrukturelle Unterschiede zu den übrigen Proben zu erwarten.

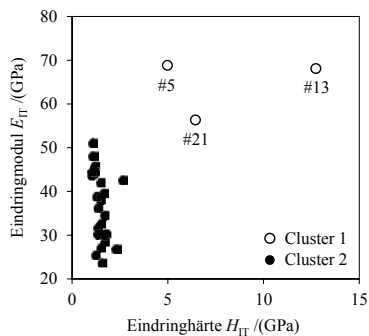


Bild 9.11 Streudiagramm zwischen dem Eindringmodul und der Eindringhärte und Ergebnis der Clusterzentrenanalyse.

## 9.4.2 Einfluss mechanischer Eigenschaften auf das tribologische Verhalten

In den meisten Fachveröffentlichungen finden die mechanischen Eigenschaften von MoS<sub>2</sub>-Schichten eher wenig Beachtung. An einigen Stellen wie z. B. in /229/ und /90/ wird lediglich die Schichthärte betrachtet. Nur in seltenen Fällen wie in /204/ erfolgt eine Ermittlung der Elastizitätskennwerte, die jedoch hinsichtlich des Einflusses auf das tribologische Verhalten nicht weiter interpretiert werden.

Die eigenen Auswertungen fokussieren sich gemäß Abschnitt 4.2.3 auf das Verhältnis zwischen Schicht-Härte und -Elastizitätsmodul ( $H/E$ ). Das  $H/E$ -Verhältnis beschreibt die Fähigkeit des Schichtwerkstoffs, sich unter tribologischer Belastung zu dehnen, ohne dabei zu fließen und kann daher insbesondere als wichtiger Indikator für die tribologische Beanspruchbarkeit angesehen werden.

Die Gegenüberstellung der ermittelten Messwerte in Bild 9.12 zeigt, dass die Beziehung zwischen dem  $H/E$ -Verhältnis und dem Verschleißkoeffizient einer Potenzfunktion folgt. Mit steigendem  $H/E$ -Verhältnis sind sinkende Verschleißkoeffizienten in beiden Umgebungsmedien festzustellen. Zwischen den gegenübergestellten Größen herrscht ein stark ( $R^2 = 0,60$ ) bis sehr stark ausgeprägter Zusammenhang ( $R^2 = 0,72$ ). Demzufolge ist die Betrachtung des  $H/E$ -Verhältnisses von nicht-dotierten MoS<sub>2</sub>-Schichten als äußerst wichtig anzusehen, denn es kann als messtechnisch leicht zugängliche Größe etwa zur Qualitätskontrolle dienen.

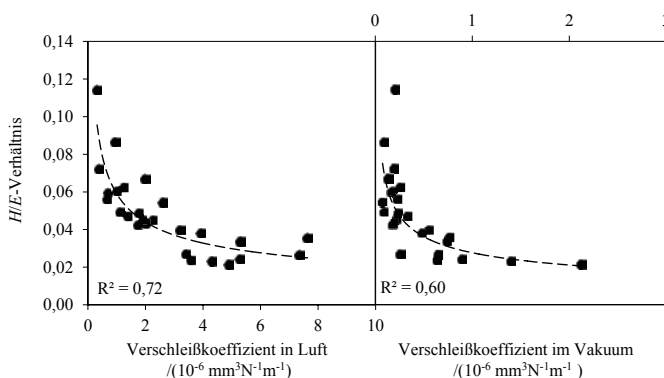


Bild 9.12 Streudiagramm aus den  $H/E$ -Verhältnissen und den Verschleißraten in Luft und im Vakuum; Die Regression entspricht einer Potenzfunktion.

## 9.5 Strukturell-chemische Merkmale

### 9.5.1 Überblick

Die Charakterisierung der strukturellen Merkmale beinhaltet die chemische Schichtzusammensetzung mittels EDX, Eigenspannungsmessungen durch die Substratkrümmungsmethode, Untersuchungen zur kristallographischen Orientierung durch XRD und SAED sowie einzelne mikroskopische Untersuchungen mittels REM und TEM.

#### *Chemische Zusammensetzung*

Die Fremdmetallkontamination in den Schichten liegt unterhalb der Nachweisgrenze der EDX-Untersuchung. Somit unterscheiden sich die Schichten in der chemischen Zusammensetzung lediglich durch verschiedene Schwefel- und Molybdängehalte, welche im Folgenden durch ihr Verhältnis zueinander angegeben werden. Das Atomverhältnis von Schwefel zu Molybdän liegt bei allen erzeugten Schichten zwischen 1,44 (#13) und 1,98 (#20) und damit insgesamt unterhalb des stöchiometrischen Ideals von zwei. Grund hierfür ist das begrenzte Schwefelangebot innerhalb des angewandten Sputterprozesses und die stärkere Neigung des leichten Elements Schwefel zur Desorption von der Oberfläche der bereits abgeschiedenen Schicht. Laut DIMIGEN et al. /61/ steigt die Häufigkeit dieser Desorptionsvorgänge bei geringen Prozessdrücken und hohen Biasspannungen und dementsprechend bei hochenergetischen Teilchenströmen zur Substratoberfläche.

#### *Eigenspannungen*

Zwischen dem Verhältnis von Schwefel- zu Molybdänatomen und den induzierten Eigenspannungen ist eine enge Korrelation festzustellen (Bild 9.13).

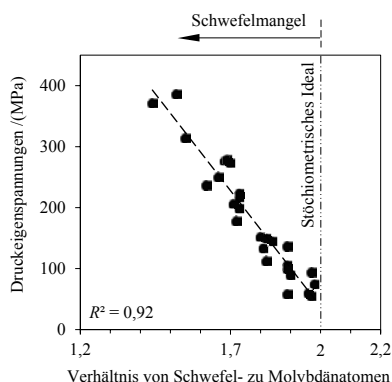


Bild 9.13 Eigenspannungen vs. Atomverhältnis

Eigenspannungen bilden sich unter dem Einfluss hoher Teilchenflüsse und -energien, sodass beide Größen über die energetischen Größen des Beschichtungsprozesses miteinander verknüpft sind.

Die makroskopischen Druckeigenspannungen ergeben sich zu Werten zwischen 55 und 386 MPa. Das von HOLMBERG et al. /114/ geschilderte Entstehen von Zugeigenspannungen auf Stahlsubstraten konnte trotz eines sehr weit gefassten Prozessfensters somit nicht bestätigt werden. Auch die von WEISE et al. /277/ beobachteten Abplatzungen aufgrund zu hoher Druckeigenspannungen treten nicht auf.

### Schichtstruktur

Elektronenmikroskopische Untersuchungen ergeben, dass die Art des Schichtwachstums stark variiert. Der Querschnitt einer Bruchfläche in Bild 9.14a zeigt, dass bei der Schicht #24 ein kolumnares Kristallwachstum auftritt.

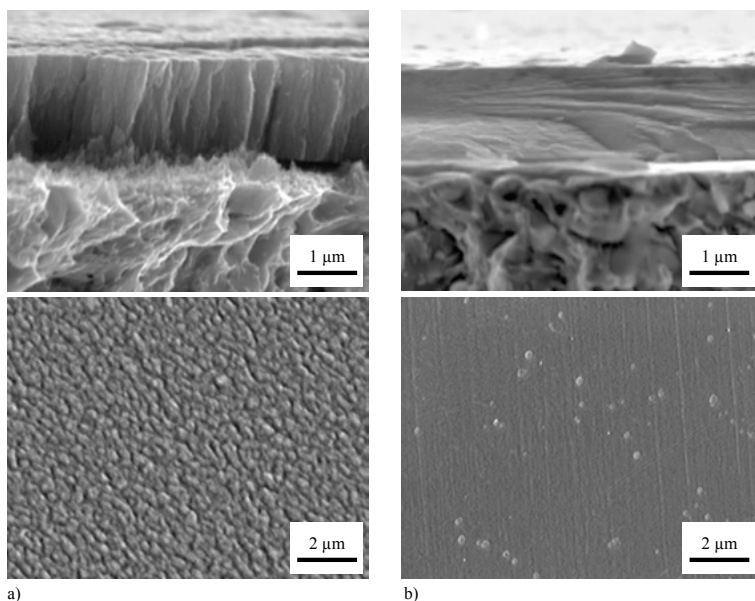


Bild 9.14 Querschnitte der Schicht an einer Bruchfläche (oben) und Draufsicht (unten)  
a) Schicht #24 und  
b) Schicht #10 (Das Bild steht exemplarisch für Schichten, die bei niedrigen Prozessdrücken und Target-Substrat Abständen hergestellt wurden, vgl. #5, #13, #21).

Als Ursache für das vorzeitige Versagen der Schicht #24 in Luft und im Vakuum (vgl. Bild 9.3) ist daher ein Abbrechen der Kristallitstängel bei tribologischer Belastung zu vermuten. Die Schicht wird bei einer Kombination aus hohem Prozessdruck und hohem Target-Substrat-Abstand abgeschieden. Demgegenüber besitzen die Schichten #5, #10, #13 und #21, die bei niedrigeren Prozessdrücken und geringen Target-Substrat Abständen abgeschieden werden, eine dicht gepackte Mikrostruktur ohne kolumnares Wachstum. Die Bruchfläche der Schicht #10 in Bild 9.14b etwa zeigt durch Spaltebenen und Bruchbahnen Merkmale eines Spaltbruchs, welche den spröden Charakter der Schicht verdeutlichen.

Einblicke in die Nanostruktur der dicht gepackten Schichten gibt Bild 9.15 anhand hochauflösender HR-TEM Aufnahmen der Schicht #5. Über die gesamte Schichtdicke zeigt die Struktur der Schicht in Bild 9.15a weder Poren noch zeichnen sich klare Korngrenzen ab. Im Bereich der Schichtoberfläche treten neben den basalen Hauptorientierungen der Netzebenen auch ein gewisses Spektrum an Nebenorientierungen auf, die aus welligen Verbiegungen der Netzebenen resultieren (siehe Beugungsdiagramm in Bild 9.15b). Die Netzebenen in den Detailaufnahmen in Bild 9.15c und e aus dem mittleren Bereich der Schichtdicke sind dagegen gleich ausgerichtet. Diese Vorzugsorientierung erstreckt sich fast über die gesamte Schichtdicke und könnte, wie in Abschnitt 6.3.1 dargestellt, für die ausgezeichnete Verschleißbeständigkeit dieser Schicht verantwortlich sein.

Bild 9.15e ist weiter zu entnehmen, dass der Hauptanteil der Netzebenen nicht exakt parallel, sondern leicht geneigt zur Substratoberfläche verläuft (vgl. Orientierung der Substratoberfläche in Bild 9.15a) /67/. Da sich die (002)-Netzebenen am Teilchenfluss ausrichten, könnten die Ursachen hierfür in einem schräg zur Substratoberfläche gerichteten Molybdän- und Schwefelstrom liegen. Denn: In den SRIM-Simulationen kann gezeigt werden, dass der Hauptanteil gesputterter Teilchen die Targetoberfläche nicht in Richtung der Oberflächennormalen, sondern leicht geneigt dazu verlässt. Folglich kann trotz der parallelen Anordnung von Substrat- und Targetoberfläche vermutlich kein exakt rechtwinkliger Einfall schichtbildender Atome gewährleistet werden. Die windschiefe Anordnung der Basisebenen zur Substratoberfläche könnte aber auch durch das Bestreben der Teilchen hervorgerufen werden, sich entlang der chemisch reaktiven Prismenebenen möglichst fest an den Reaktionspartnern anzulagern. So ist bei der schiefen Anordnung die Haftung der Schicht zum darunterliegenden, amorphen Gefüge stärker als bei perfekt basaler Ausrichtung, da die chemische Reaktivität an den Prismenebenen deutlich höher ausfällt als an den Basisebenen.



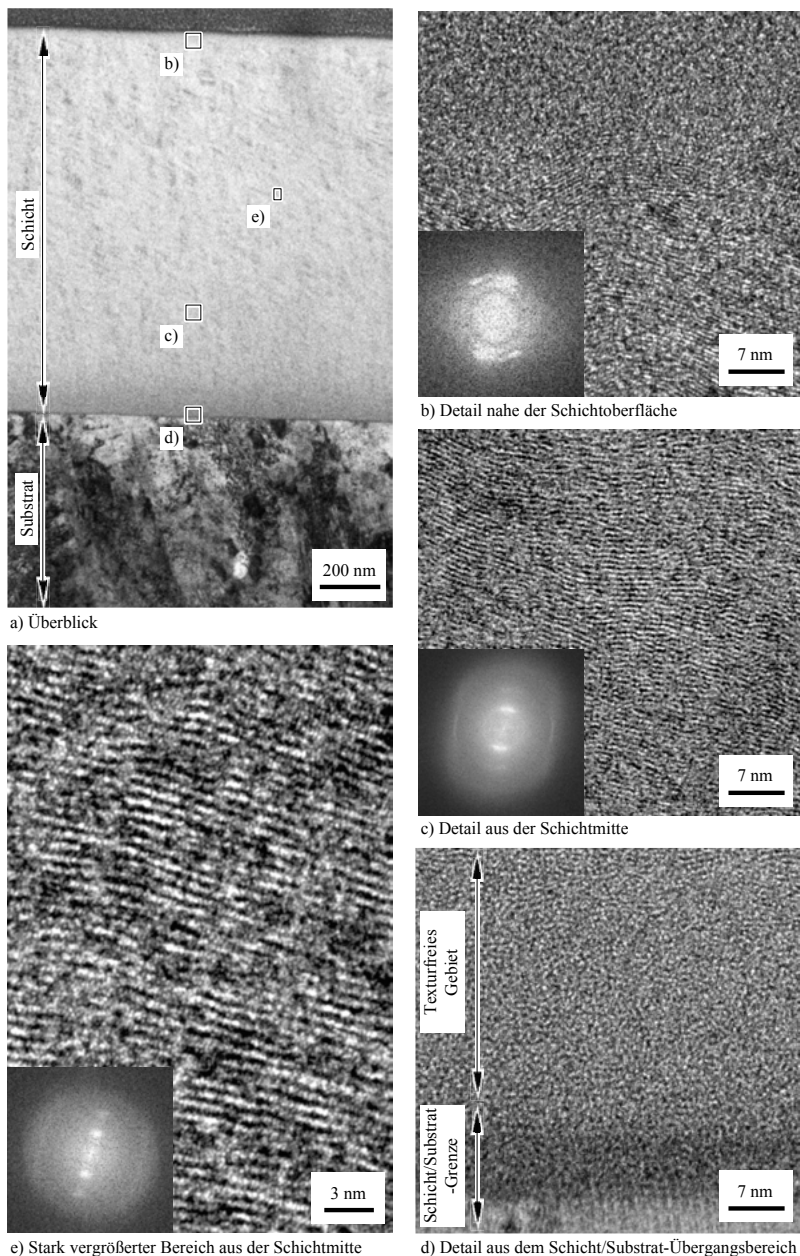


Bild 9.15 TEM-Aufnahmen und zugehörige Beugungsdiagramme der Schichtvariante #5

Im Übergangsbereich zwischen Schicht und Substrat existiert ein ca. 30 nm breites texturfrees Gebiet (Bild 9.15d). Dieser amorphe Übergangsbereich wird vermutlich durch eine hohe Gitterfehlانpassung zwischen Stahlsubstrat und dem  $\text{MoS}_2$ -Schichtwerkstoff verursacht, wodurch sich eine hohe Fehlstellendichte während des frühen Schichtwachstums einstellt. Aufgrund der geringen Beschichtungstemperatur bei Schicht #5 von lediglich 50 °C wird vermutlich die kritische epitaktische Temperatur unterschritten (vgl. Abschnitt 5.3.4), wodurch das amorphe Schichtwachstum ebenfalls begünstigt wird.

Zusammenfassend zeigen die TEM-Untersuchungen, dass ein in der Literatur häufig angestrebtes basal-orientiertes Schichtwachstum umgesetzt werden konnte. Die Untersuchungen konzentrierten sich aufgrund des erheblichen Präparations- und Untersuchungsaufwands der TEM-Lamellen auf Schichten mit sehr niedrigen Verschleißkoeffizienten in Luft und Vakuum. Eine quantitative Auswertung der kristallographischen Orientierung aller Schichten aus dem Versuchsplan ermöglichen die im Folgenden dargestellten röntgenographischen Untersuchungen (XRD).

### *Kristallographische Orientierung*

In Bild 9.16 sind die XRD-Spektren der untersuchten Schichtvarianten dargestellt. Da die Röntgenstrahlung die dünne Schicht durchdringt, beinhalten die Spektren auch Reflexe der Phasen Eisen und Eisen-Wolfram-Karbid des Stahl-Substrats, welche bei der Interpretation nicht weiter betrachtet werden. Zur eindeutigen Bestimmung der Reflexe des Stahl-Substrats dient die in Bild 9.16 gezeigte Referenzmessung.

Mittels einer softwaregestützten Anpassungsanalyse (Abschnitt 8.5.1) kann gezeigt werden, dass der asymmetrische Beugungsreflex zwischen ca. 12° und 16° durch Zusammensetzung zweier Beugungsreflexe unterschiedlicher Phasen hervorgerufen wird. Die Schichten beinhalten demnach zwei kristalline  $\text{MoS}_2$ -Phasen, nämlich die hexagonale 2H-Phase aber auch die rhomboedrische 3R-Phase.

Die Hauptorientierung der 2H-Phase entspricht einer basalen (002)-Orientierung. Kristallite des 3R- $\text{MoS}_2$  zeigen in einigen Schichten neben der basalen (003)-Orientierung auch Orientierungen vom Typ (101) und (110), bei denen die Basisebenen senkrecht zur Substratoberfläche angeordnet sind. Zwischen den Intensitäten der (002)- und (003)-Reflexe herrscht eine sehr gute Korrelation ( $R^2 = 0,8$ ), was bedeutet, dass der basale Orientierungsgrad beider Phasen stets gleichermaßen stark ausgeprägt ist.

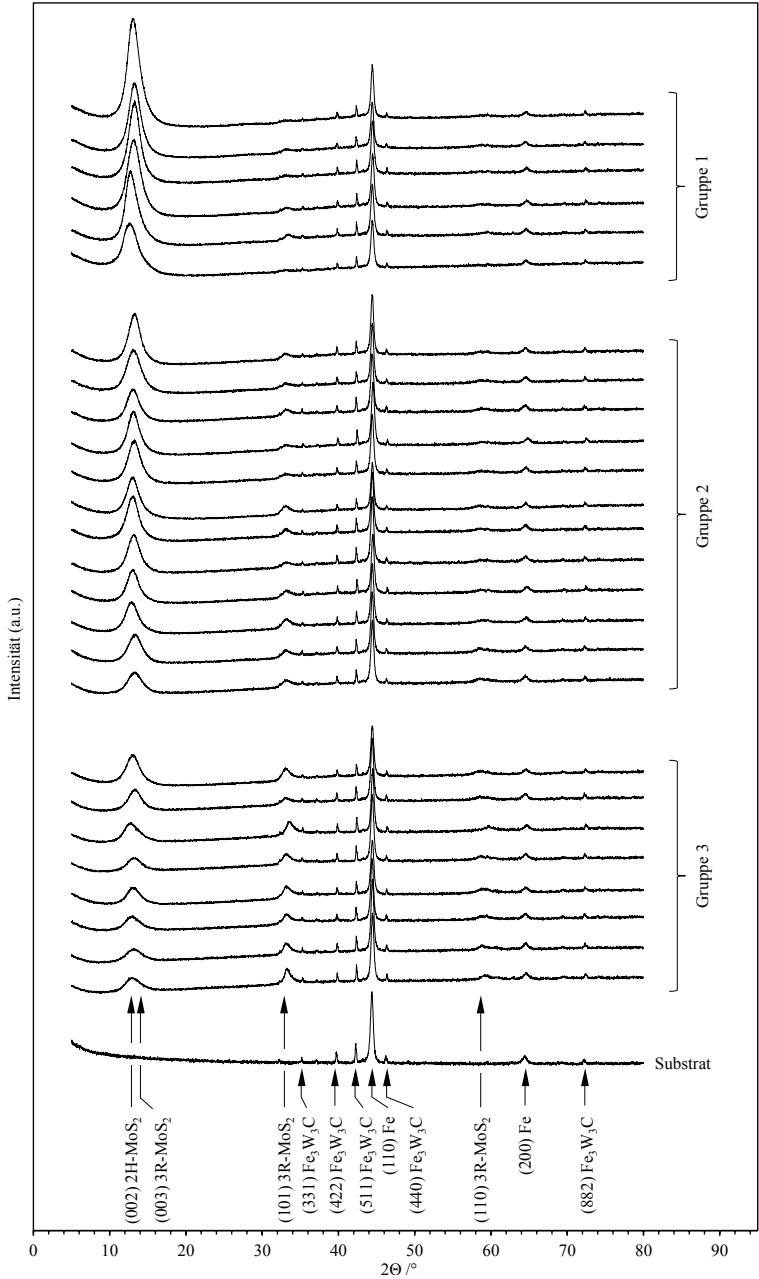


Bild 9.16 XRD-Spektren der Schichtvarianten und Vergleichsspektrum des Substrats

Die strukturellen und textuellen Modifikationen der Schichten sind sehr verschieden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden daher zunächst Schichten ähnlicher Struktur identifiziert, indem sie über eine Clusterzentrenanalyse in drei verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Diese berücksichtigt die Intensitäten der (002)-, (003)- und (101)-Reflexe. Die Mittelwerte der drei Gruppen sind in Bild 9.17 gegenübergestellt. Demnach zeigen die Schichten der Gruppe 1 den höchsten basalen Orientierungsgrad, Schichten der Gruppe 2 eine schwach ausgeprägte Textur und Schichten der Gruppe 3 sind als regellos orientiert einzustufen.

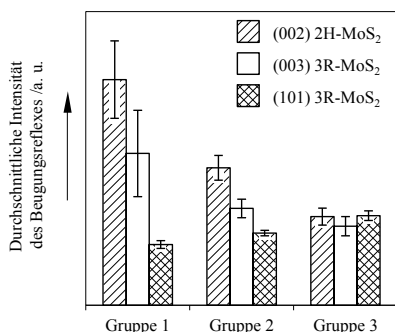


Bild 9.17 Mittelwerte und Messunsicherheiten der Intensitäten verschiedener XRD-Reflexe nach Gruppen

Gegenüberstellungen der strukturellen Merkmale zu den mechanischen Eigenschaften oder dem tribologischen Verhalten erfolgen in den nachfolgenden Abschnitten anhand dieser Gruppenzuordnung. Dies wird der eingeschränkten Aussagekraft der Beugungsintensitäten hinsichtlich einer exakten Bestimmung der Texturanteile gerecht, da lediglich Tendenzen des Texturierungsgrades erfasst und interpretiert werden.

In den Spektren der Gruppe 1 dominieren die (002)- und (003)-Reflexe gegenüber den Reflexen der Nebenorientierung vom Typ (101) sehr stark, sodass bei diesen Schichten – darunter auch die bereits in Bild 9.11 und Bild 9.5 auffälligen Schichten #5, #13 und #21 – eine nahezu vollständig basale Orientierung vorliegt. Alle Schichten der Gruppe 1 werden bei einer Kombination aus geringen Target-Substrat-Abständen und geringen Prozessdrücken hergestellt. Damit kann ein Einfluss des Energieeintrags des schichtbildenden Teilchenstroms auf den Grad der Orientierung vermutet werden. Bei der Diskussion der Herstellungsbedingungen in Abschnitt 9.6 werden hierzu weitere Aussagen getroffen.

Die nächste Besonderheit in allen aufgenommenen Spektren ist eine Verschiebung des (002)-Reflexes zu kleineren Beugungswinkeln. Deren Lage schwankt zwischen 12,68 ° und 13,24 ° und liegt somit deutlich unterhalb der Angabe des *International Centre for*

*Diffraction Data* von  $14,4^\circ$ . Die Verschiebung des (002)-Reflexes zu kleineren Beugungswinkeln wird durch eine Aufweitung des Gitters in dessen kristallographische *c*-Richtung hervorgerufen. Die gemessene Reflexverschiebung der aktuellen Untersuchung entspricht im Extremfall einer Aufweitung des Netzebenenabstandes um etwa 11 % von  $12,3 \text{ \AA}$  auf ca.  $13,8 \text{ \AA}$ . Die Verschiebung des Reflexes ist für dünne  $\text{MoS}_2$ -Schichten zwar charakteristisch, die Gründe hierfür sind aber noch nicht vollständig verstanden. Drei Ursachen für die Reflexverschiebung werden in der Literatur genannt:

- 1) ZHANG et al. /290/ führen die Expansion des Gitters auf einen Schwefelmangel zurück. An dieser Theorie müssen jedoch starke Zweifel geäußert werden, denn aus unbesetzten Gitterplätzen des Schwefels würde eine Erhöhung der chemisch-physikalischen Kräfte zwischen gegenüberliegenden S-Mo-S-Lamellen und damit eher eine Verkürzung des (002)-Netzebenenabstands resultieren.
- 2) Experimentelle Studien von FLEISCHAUER und LINCE /81/ sowie molekulardynamische Simulationen von ONODERA et al. /187/ zeigen eine schlüssigere Erklärung für die Reflexverschiebung, indem sie die Aufweitung des Gitters in *c*-Richtung auf eine Substitution von Schwefel- durch Sauerstoffatomen bei der Beschichtung zurückführen. Gegenüber Schwefel besitzt Sauerstoff eine höhere Elektronegativität und erlaubt so eine Kompression des Gitters in die kristallographische *a*-Richtung. Gleichzeitig expandiert die Zelle in *c*-Richtung.
- 3) Eine gleichermaßen schlüssige Erklärung der Reflexverschiebung wird von DUNN et al. in /70/ geschildert: Sie beschreiben eine lokale Expansion zwischen den Netzebenen an Versetzungen im  $\text{MoS}_2$ -Kristall. Demnach ist die Reflexverschiebung umso stärker ausgeprägt, je höher die Versetzungsdichte in den Schichten ist.

In den HR-TEM-Aufnahmen der aktuell untersuchten Schichten kann eine sehr hohe Anzahl an Gitterdefekten bestätigt werden. Versetzungen sind nach /237/ zugleich Auslöser für die Entstehung von Druckeigenspannungen in kristallinen Werkstoffen. In Kombination mit den Ergebnissen von DUNN et al. /70/ liegt der Schluss nahe, dass ein Zusammenhang zwischen Druckeigenspannungen und der Reflexverschiebung vorherrschen müsste. Der ermittelte Determinationskoeffizient der linearen Regression zwischen den beiden Größen ist jedoch kleiner als 0,001, sodass die Ergebnisse von DUNN et al. wohl nicht auf die aktuellen Untersuchungsergebnisse zutreffen. Daher wird eine Substitution von Schwefelatomen durch Sauerstoff aus dem Restgas gemäß FLEISCHAUER und LINCE /81/ bzw. ONODERA et al. /187/ als wahrscheinlich angesehen. Außerdem dürfte die in den HR-TEM-Untersuchungen festgestellte Neigung der Basisebenen zur Substratoberfläche eine Rolle bei der Reflexverschiebung spielen.

Zusammenfassend zeigen die umfangreichen XRD-Untersuchungen die starken Unterschiede der kristallographischen Orientierung zwischen den einzelnen Schichtvarianten

auf. Zur Klassifizierung dieser Unterschiede wurden die Schichten abhängig vom basalen Orientierungsgrad in drei Gruppen eingeteilt. Hierbei kann für die Schichten der Gruppe 1 die erfolgreiche Umsetzung der angestrebten basalen Kristallorientierung bestätigt werden.

### 9.5.2 Einfluss der Schichtmerkmale auf die mechanischen Eigenschaften

Die innere Beschaffenheit eines Dünnschichtsystems ist das Bindeglied zwischen dem Herstellungsprozess auf der einen Seite und den gewünschten Schichteigenschaften auf der anderen. Im aktuellen Abschnitt werden deshalb die Zusammenhänge zwischen den chemisch-strukturellen Merkmalen und dem resultierenden  $H/E$ -Verhältnis sowie den resultierenden Haftungseigenschaften dargestellt und diskutiert.

#### *Zusammenhang zwischen kristallographischem Orientierungsgrad und $H/E$ -Verhältnis*

Zur Betrachtung des Einflusses der kristallographischen Orientierung auf das  $H/E$ -Verhältnis werden die im vorherigen Abschnitt definierten Gruppen verwendet. Bei diesen sind hinsichtlich der Mittelwerte der  $H/E$ -Verhältnisse trotz der teils hohen Streubreite statistisch signifikante Unterschiede festzustellen. Die Ergebnisse der Signifikanztests befinden sich in Bild 13.1 im Anhang. Nach Bild 9.18 kann der Gruppe 1 mit dem höchsten basalen Orientierungsgrad tendenziell das höchste durchschnittliche  $H/E$ -Verhältnis zugeordnet werden. Schichten der Gruppe 2 mit schwach ausgeprägter Texturierung zeigen ein mittleres  $H/E$ -Verhältnis und die Gruppe 3 mit regelloser Gitterorientierung ein niedriges  $H/E$ -Verhältnis. Bei der Bewertung der Streuungen innerhalb der Gruppen darf nicht außer Acht gelassen werden, dass in den Gruppen zwar sehr ähnliche aber dennoch unterschiedliche Schichten individueller Prozessparameterkons-  
tellation zusammengefasst werden.

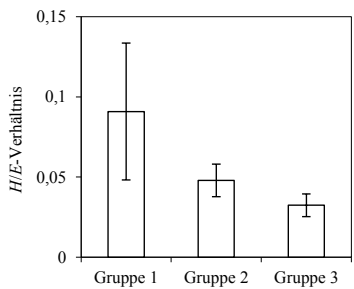


Bild 9.18 Mittelwerte und erweiterte Messunsicherheit des  $H/E$ -Verhältnisses gemäß den in Bild 9.16 zusammengefassten Gruppen

Zusammenfassend scheinen basal-orientierte Schichten tendenziell günstige mechanische Eigenschaften – das heißt eine hohe Härte bei vergleichsweise geringen Eindringmoduln – auszubilden. Eine mögliche Ursache für diesen Zusammenhang liegt in der Anisotropie der Härte des MoS<sub>2</sub>-Kristalls. Die theoretische VICKERS-Härte von MoS<sub>2</sub> berechnet sich nach PETRESCU /193/ zu 9.703 MPa für die kristallographische *c*-Richtung und nur zu 34,72 MPa für die dazu senkrechte Richtung. Diese extremen Unterschiede liegen zum einen an den starken intralamellaren, kovalenten Bindungskräften und zum anderen an den schwachen interlamellaren VAN-DER-WAALS-Kräften zwischen den S-Mo-S-Lamellen /193/. Stehen die *c*-Achsen in basal-orientierten Schichten vorrangig senkrecht zur Substratoberfläche, so zeigen diese in die Belastungsrichtung der instrumentierten Eindringprüfung. Trotz des bei der Eindringprüfung hervorgerufenen mehrachsigen Spannungszustands, durch welchen die Richtungsabhängigkeit der Messung gering ausfallen dürfte, könnte die starke Härte-Anisotropie ein Grund dafür sein, dass die Härtewerte basal orientierter Schichten näher an der theoretischen Obergrenze der Härte liegen als bei regellos orientierten Schichten. Eine weitere mögliche Ursache für den beobachteten Zusammenhang betrifft die Schichtporosität, denn sie wird simultan zur kristallographischen Orientierung durch die Herstellungsbedingungen beeinflusst. Steigt die Intensität des Teilchenstroms so steigt die kristallographische Orientierung und die Porosität nimmt ab. Schichten geringerer Porosität setzen dem Eindringkörper bei der Prüfung wiederum einen höheren Widerstand entgegen.

#### *Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und dem H/E-Verhältnis*

Im Streudiagramm in Bild 9.19 erfolgt eine Gegenüberstellung des Atomverhältnisses von Schwefel zu Molybdän und dem H/E-Verhältnis. Der sehr starke Zusammenhang beider Größen ist durch die potentielle Regressionsfunktion mit dem Determinationskoeffizienten  $R^2 = 0,84$  verdeutlicht.

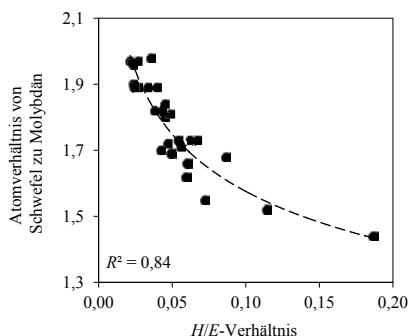


Bild 9.19 Streudiagramm aus den Atomverhältnissen von Schwefel zu Molybdän und den H/E-Verhältnissen; Die Regression entspricht einer Potenzfunktion

Die ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Schwefel- bzw. Molybdäengehalt und der Härte dürfte auf erhöhte interlamellare Wechselwirkungen im Kristallgitter der Schichten zurückzuführen sein, denn nach Einschätzungen von DIMIGEN et al. /61/ führt ein Schwefelmangel im Gefüge von  $\text{MoS}_2$ -Schichten zur Ausbildung unbesetzter Schwefelgitterplätze. Hieraus folgt ein Anstieg der chemisch-physikalischen Anziehungskräfte zwischen benachbarten S-Mo-S-Lamellen und damit eine Härtesteigerung. Ein Indiz hierfür ist die Beobachtung steigender Reibungszahlen bei sinkendem Verhältnis von Schwefel- zu Molybdänteilchen, denn durch die Erhöhung der interlamellaren Kräfte kann auch von einer Steigerung der Scherfestigkeit ausgegangen werden.

#### *Zusammengang zwischen den Eigenspannungen und dem H/E-Verhältnis*

In Bild 9.20 wird gezeigt, dass die Druckeigenspannungen und das  $H/E$ -Verhältnis sehr stark korrelieren ( $R^2 = 0,78$ ). Dabei sind die höchsten  $H/E$ -Verhältnisse bei hohen Druckeigenspannungen zu beobachten.

Die Streubreite des  $H/E$ -Verhältnisses kann jedoch nicht vollständig auf den Eigenspannungszustand zurückgeführt werden. Vermutlich wird der gezeigte Zusammenhang zwischen den Druckeigenspannungen und dem  $H/E$ -Verhältnis wiederum durch die Porosität der Schichten verursacht.

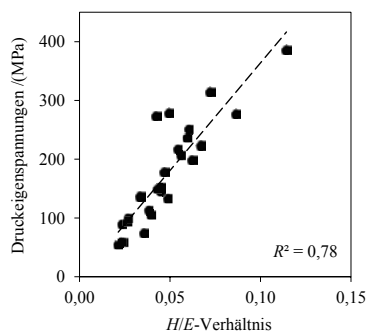


Bild 9.20 Streudiagramm aus den Druckeigenspannungen und dem  $H/E$ -Verhältnis

#### *Einfluss des kristallographischen Orientierungsgrads auf die Haftung bei der ROCKWELL-Eindringprüfung*

Die Ermittlung der Schichthaftung erfolgt mittels Sichtprüfung des Randbereichs eines ROCKWELL-C-Härteeindrucks nach DIN CEN/TS 1071-8 /7/ (siehe Abschnitt 8.6.3). Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse gelten exemplarisch für basal-orientierte Schichten mit niedrigem Verschleißkoeffizienten.



Bei makroskopischer Betrachtung des Eindrucks eines ROCKWELL-C-Indenters in die Schicht kommt es zu großflächigen Abplatzungen (Bild 9.21a). Wird die Oberfläche innerhalb des abgeplatzten Bereichs näher betrachtet (Bild 9.21b), so kann festgestellt werden, dass es sich aufgrund der rauen, spaltbruchartigen Oberfläche nicht um adhäsives Versagen handelt. Vielmehr liegt kohäsives Versagen vor, denn ein dünner  $\text{MoS}_2$ -Film von unter 50 nm bleibt auf dem Substrat zurück. Dieser zeigt selbst an der kritischen Kante des Rockwelleindrucks lediglich Risse, aber keine Ablösungen (Bild 9.21c). Dementsprechend übersteigen die Adhäsionskräfte zwischen Schicht und Substrat die Kohäsionskräfte des Werkstoffs, sodass der Schicht insgesamt eine gute Haftung zugesprochen werden kann. Vermutlich ereignet sich die Trennung der Schicht innerhalb des Übergangsbereichs zwischen dünner, amorpher Zone unmittelbar an der Substratgrenzfläche (Bild 9.15d) und dem daran angrenzenden kristallinen Bereich.

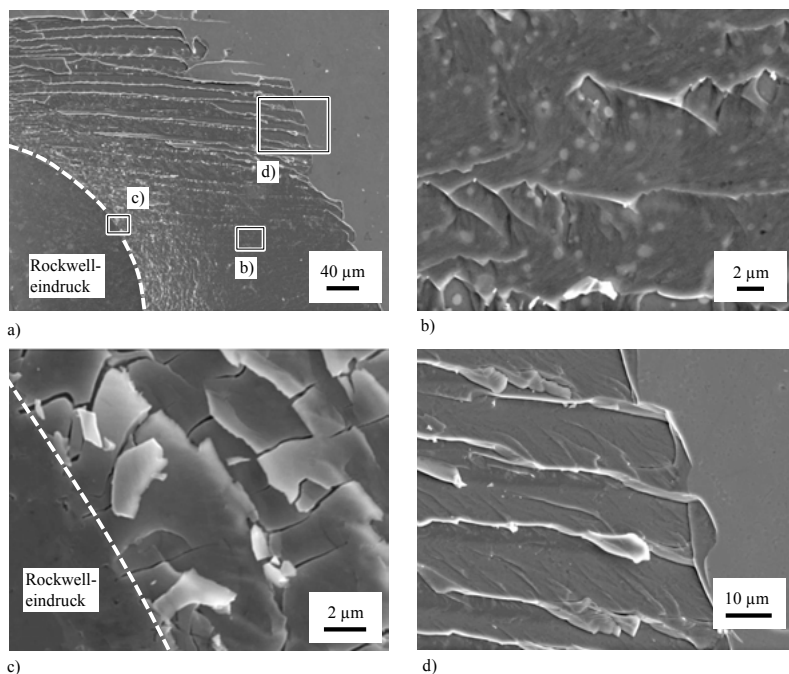


Bild 9.21 REM-Bilder eines Rockwell-C Eindrucks zur Haftfestigkeitsprüfung nach VDI 3198.

- Übersicht mit großflächigen Abplatzungen und Lage der Detailansichten
- Spaltbruch entlang der leicht trennbaren und schräg verlaufenden Basisebenen
- Kante des Kraters mit Rissen im nicht abgeplatzten dünnen Film
- Zurückbleibender dünner  $\text{MoS}_2$ -Film im Bereich der Abplatzungen.

An den Rändern der makroskopischen Abplatzungen verläuft der Riss treppenförmig (Bild 9.21d). Die Rissfront wechselt dabei wahrscheinlich zyklisch zwischen den leicht trennbaren (002)-Ebenen und der Richtung einer durch die Delaminationsbewegung hervorgerufenen maximalen Spannungskomponente. Die Neigung der Spaltflächen zur Substratoberfläche ist vermutlich die Folge der nicht exakt parallelen Orientierung der (002)-Basisebenen, wie sie bereits mithilfe der HR-TEM-Aufnahmen festgestellt werden konnte.

Die Abplatzungen sind nur beim sehr scharfkantigen ROCKWELL-C Diamanten mit einem Spitzenradius von 200  $\mu\text{m}$  festzustellen. Dagegen treten bei der BRINELL-Härteprüfung durch Eindruck einer Hartmetallkugel mit einem Durchmesser von 2,5 mm auch bei Eindringkräften von 1.800 N zwar plastische Verformungen des Grundwerkstoffs und der Schicht auf, jedoch keinerlei Schichtablösungen.

Zusammenfassend ruft die durch Basalorientierung bedingte Anisotropie der mechanischen Eigenschaften eine leichte Spaltbarkeit des Schichtwerkstoffs in parallelen Ebenen zur Substratoberfläche hervor. Dies führt zum Versagen, sobald die Schicht – wie beim Eindruck eines ROCKWELL-Eindringkörpers – punktuell hochbelasteten Kontakten und den damit verbundenen Deformationen ausgesetzt ist.

### 9.5.3 Einfluss der Merkmale auf das tribologische Verhalten

Die strukturell-chemischen Schichtmerkmale bestimmen die mechanischen Werkstoffeigenschaften und beeinflussen das Verhalten der Schichten im tribologischen Kontakt. Gerade im Hinblick auf den Trockenlauf stellen der Schichtwerkstoff und dessen innere Beschaffenheit eine der wenigen verbleibenden Möglichkeiten dar, die Anforderungen an das tribologische System erfüllen zu können, denn Geometrie und Werkstoff von Grund- und Gegenkörper, das Umgebungsmedium sowie das einwirkende Beanspruchungskollektiv sind in den meisten Fällen bereits vorgegeben. Die zielgerichtete Entwicklung maßgeschneiderter Schichten setzt deshalb die Kenntnis der Abhängigkeiten zwischen dem tribologischen Verhalten und den Schichtmerkmalen voraus, welche im Folgenden erläutert werden.

#### *Zusammenhang zwischen dem kristallographischen Orientierungsgrad und den Reibungs- und Verschleißmessgrößen*

Die Beurteilung des kristallographischen Orientierungsgrads erfolgt unter Verwendung der in Bild 9.16 definierten Gruppeneinteilung der Schichten. In Bild 9.22a sind die gemittelten Reibungszahlen der drei Gruppen dargestellt. Hierin ist hinsichtlich der Reibung in Luft kein signifikanter Unterschied zwischen den Gruppen festzustellen. Im Vakuum ist dagegen bei Gruppe 3 ein hoch signifikanter Rückgang der Reibungszahl gegenüber den Gruppen 1 und 2 festzustellen (siehe Signifikanztests in Bild 13.2 im

Anhang). Dies dürfte auf die hohen durchschnittlichen Schwefelgehalte der Schichten in Gruppe 3 und der damit zusammenhängenden Verringerung der interlamellaren Kräfte bei voll besetzten Schwefelgitterplätzen zurückzuführen sein.

Die von ZHANG et al. /290/ beschriebene, geringere Reibung basal orientierter Schichten gegenüber den regellos orientierten kann nicht bestätigt werden.

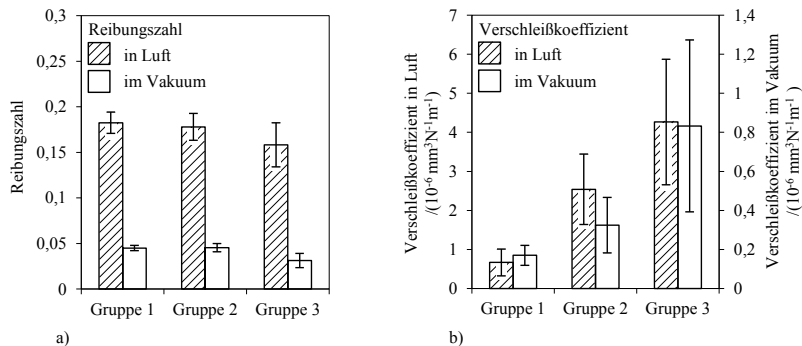


Bild 9.22 a) Mittelwerte und erweiterte Messunsicherheit der Reibungszahlen in Luft und im Vakuum nach den in Bild 9.16 zusammengefassten Gruppen  
b) Mittelwerte und erweiterte Messunsicherheit der Verschleißkoeffizienten in Luft und im Vakuum nach den in Bild 9.16 zusammengefassten Gruppen

Aus der Gegenüberstellung in Bild 9.22b geht hervor, dass der gemittelte Verschleißkoeffizient von Gruppe 1 nach Gruppe 3 – also mit sinkendem Orientierungsgrad – zunimmt. Diese Beobachtung liegt in qualitativer Übereinstimmung mit Ergebnissen von WANG et al. /268/ und ZHANG et al. /290/. In beiden Publikationen werden die durch Stift-Scheibe-Versuche ermittelten Reibungs- und Verschleißmessgrößen von MoS<sub>2</sub>-Schichten mit verschiedenem Orientierungsgrad bei unterschiedlichem Luftfeuchteinfluss gegenübergestellt. Die dabei festgestellte höhere Verschleißbeständigkeit basal-orientierter Schichten führen die Autoren ausschließlich auf deren gesteigerte Oxidationsbeständigkeit zurück. Beschränkt sich die Betrachtung – wie in beiden Publikationen – auf das Umgebungsmedium Luft, so scheint dies zunächst plausibel. Bild 9.22b ist jedoch zu entnehmen, dass die im Zuge der Arbeit erzeugten Schichten mit höherem basalen Orientierungsgrad auch eine höhere Verschleißbeständigkeit im Vakuum zeigen. Da Oxidation im Vakuum kaum eine Rolle spielen dürfte, steht diese Beobachtung dem Erklärungsansatz von WANG et al. /268/ und ZHANG et al. /290/ entgegen. Es wird deshalb vermutet, dass die hohe Verschleißbeständigkeit basal-orientierter Schichten weniger eine Folge der gesteigerten Oxidationsbeständigkeit ist, sondern vielmehr aus

den verbesserten mechanischen Eigenschaften und den hohen Druckeigenspannungen in den Schichten resultiert, da sich diese im Vakuum und in Luft gleichermaßen stark auswirken. Diese These wird durch FLEISCHAUER und LINCE /81/ gestützt, die trotz fehlender mechanischer Charakterisierung ihrer  $\text{MoS}_2$ -Schichten annehmen, dass die chemische Reaktivität einen geringeren Beitrag an der Verschleißbeständigkeit leistet als die aus einer Kornfeinung resultierende Steigerung der Dichte.

#### *Zusammenhang zwischen Druckeigenspannungen und dem Verschleiß*

In Bild 9.23 werden die Druckeigenspannungen den Verschleißkoeffizienten in Luft und im Vakuum gegenübergestellt. Es ist eine Zunahme des Verschleißkoeffizienten bei abnehmenden Druckeigenspannungen zu beobachten.

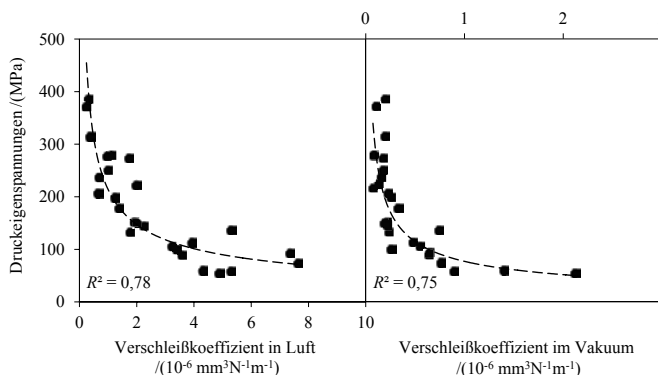


Bild 9.23 Streudiagramm aus den Druckeigenspannungen und den Verschleißkoeffizienten

Dieser häufig zu beobachtende Zusammenhang zwischen Druckeigenspannungen und dem Verschleiß dünner Schichten wird in der Literatur meist als Folge einer Überlagerung von Eigen- und Lastspannungen und der hieraus resultierenden Kompensation von schädlichen Zugspannungsspitzen im tribologischen Kontakt angesehen. Allerdings kommt es nach HOLMBERG et al. /114/ durch tribologische Scherbeanspruchungen an der Oberfläche zu einem raschen Abbau von Eigenspannungen. Die Autoren konnten dies durch FEM-Simulation einer TiN-Schicht mit Druckeigenspannungen von 1.200 MPa nachweisen, welche nach nur einmaligem Übergleiten auf einen Wert von 200 MPa abfallen. HOLMBERG et al. /114/ stellen zudem fest, dass Schichten mit höheren Druckeigenspannungen zwar eine höhere Bruchzähigkeit und dadurch eine höhere Verschleißbeständigkeit aufweisen, gleichzeitig zweifeln sie jedoch die Kausalität dieses Zusammenhangs an, da die Ergebnisse auf experimentelle Untersuchungen an Schichten unterschiedlicher Herstellung und Schichtdicke basieren. Hieraus stellt sich

die in der Literatur bisher unbeantwortete Frage, ob Eigenspannungen lediglich ein Indikator für eine zähigkeitsbeeinflussende Gefügeveränderung sind oder ob ein *wahrer* Eigenspannungseinfluss auf den Verschleiß existiert. Diesen Überlegungen widmet sich die erweiterte Untersuchung des Eigenspannungseinflusses unter Ausgrenzung des üblicherweise stets vorhandenen Gefügeeinflusses in Abschnitt 9.7.

#### *Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Reibungs- und Verschleißmessgrößen*

Zwischen dem Atomverhältnis von Schwefel zu Molybdän und den Reibungszahlen in Luft und im Vakuum kann lediglich ein schwacher Zusammenhang festgestellt werden ( $R^2 = 0,21$  bzw.  $R^2 = 0,14$ ), welcher keine statistisch aussagekräftigen Rückschlüsse zulässt. Ähnliche Ergebnisse erzielen WEISE et al. in [277]. Die Beobachtung von DIMIGEN et al. [61], wonach sich die geringste Reibung bei einem relativ niedrigen Atomverhältnis zwischen Schwefel und Molybdän von 1,5 einstellt, kann nicht bestätigt werden. Vielmehr ist ein dazu gegensätzlicher Trend, nämlich die Reibungszunahme bei geringeren Atomverhältnissen von Schwefel zu Molybdän, festzustellen. Hierfür wird die bereits erwähnte Zunahme interlamellarer Wechselwirkungen bei nicht voll besetzten Schwefellagen verantwortlich gemacht.

Die Regressionsanalyse zwischen dem Atomverhältnis und den Verschleißkoeffizienten in Bild 9.24 ergibt einen degressiven Verlauf. Die Determinationskoeffizienten von  $R^2 = 0,55$  und  $R^2 = 0,93$  signalisieren einen starken bis sehr starken Zusammenhang beider Größen.

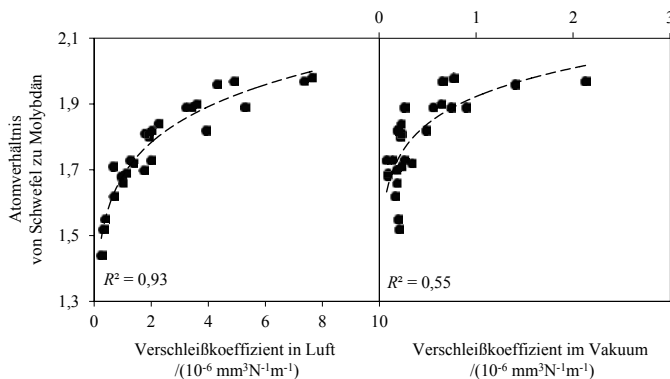


Bild 9.24 Streudiagramm aus dem Atomverhältnis zwischen Schwefel und Molybdän und den Verschleißkoeffizienten

Gemäß Abschnitt 9.5.2 bedingt ein Schwefelmangel vermutlich eine Festigkeitserhöhung der Schicht durch Verfestigung schwefelarmer Korngrenzen bzw. durch Zunahme der chemisch-physikalischen Kräfte zwischen den S-Mo-S-Lamellen. Folglich resultiert der beobachtete Zusammenhang vermutlich aus einem erhöhten Widerstand gegen die (Mikro-)Rissausbreitung.

## 9.6 Herstellungsbedingungen

Nachfolgend wird der Zusammenhang zwischen den Herstellungsbedingungen und den resultierenden Merkmalen *chemische Zusammensetzung* und *Eigenstressungen* näher betrachtet. Zwischen diesen Merkmalen und dem Verschleiß ist über die vorangegangenen Untersuchungen ein sehr enger Zusammenhang nachgewiesen, sodass aus deren Ausprägung das resultierende tribologische Verhalten hinreichend genau abgeleitet werden kann.

Die Einflüsse der Prozessparameter werden mithilfe von Haupteffektdiagrammen visualisiert, in denen die Mittelwerte der Antwortvariablen für jede Faktorstufe dargestellt sind. Die Größe und Bedeutung eines durch die Parametervariation hervorgerufenen Effekts wird in einem PARETO-Diagramm dargestellt, in dem die Prozessparameter nach der Effektstärke absteigend sortiert sind. Übersteigt die Effektstärke (der  $t$ -Wert) das Signifikanzniveau für einen bestimmten  $\alpha$ -Wert von 0,05, 0,01 oder 0,001 so gilt der Einfluss des Parameters als *signifikant*, *hochsignifikant* bzw. *extrem signifikant*. Die Berechnung der  $t$ -Werte erfolgt mithilfe der ermittelten Koeffizienten des Regressionspolynoms der multivariaten Regression (Abschnitt 9.2.2). Deshalb wird im PARETO-Diagramm zusätzlich der Determinationskoeffizient  $R^2$  des zugehörigen Regressionsmodells angegeben.

### *Einfluss der Prozessparameter auf die chemische Zusammensetzung*

Wie aus Bild 9.25 hervorgeht, ist das Atomverhältnis von Schwefel zu Molybdän in empfindlicher Weise von den Prozessparametern abhängig, wobei rein lineare Einflüsse festzustellen sind. Quadratische Effekte oder Wechselwirkungseinflüsse zwischen den Prozessparametern zeigen keine statistische Signifikanz. Die Vorhersagefähigkeit des rein linearen Regressionspolynoms ist mit einem Determinationskoeffizienten von  $R^2 = 0,81$  als sehr gut zu bewerten.

Die Wirkung der einzelnen Prozessparameter und die dabei ablaufenden physikalischen Vorgänge werden nachfolgend diskutiert.

Schwefel desorbiert aufgrund seiner gegenüber Molybdän kleineren Atommasse relativ leicht von der bereits abgeschiedenen Schichtoberfläche. Deshalb ist es ein in der Fachliteratur bekanntes Phänomen, dass ein Partikelbombardement eine Abnahme des

Schwefelgehaltes in MoS<sub>2</sub>-Schichten nach sich zieht (siehe /61/ /234/). Es scheint daher naheliegend, dass das Atomverhältnis zwischen Schwefel und Molybdän mit dem Impulsübertrag des Teilchenstroms auf die Schicht und daher mit dem von WINDISCHMANN hergeleiteten Impuls des Teilchenstroms (*normalized momentum*) in Verbindung steht. Dieser wird sowohl durch die Kathodenspannung, den Target-Substrat-Abstand als auch den Prozessdruck gesteuert. Wie aber aus den SRIM-Simulationen hervorgeht, übt die Kathodenspannung nur im Nahbereich des Targets einen Einfluss auf die Intensität des Teilchenstroms aus. Der geringe Effekt der Kathodenspannung auf das Atomverhältnis dürfte deshalb darauf zurückzuführen sein, dass bei dem untersuchten Target-Substrat-Abstand zwischen 65 und 115 mm der impulssteigernde Effekt einer erhöhten Kathodenspannung bereits unter die Nachweisgrenze abgesunken ist.

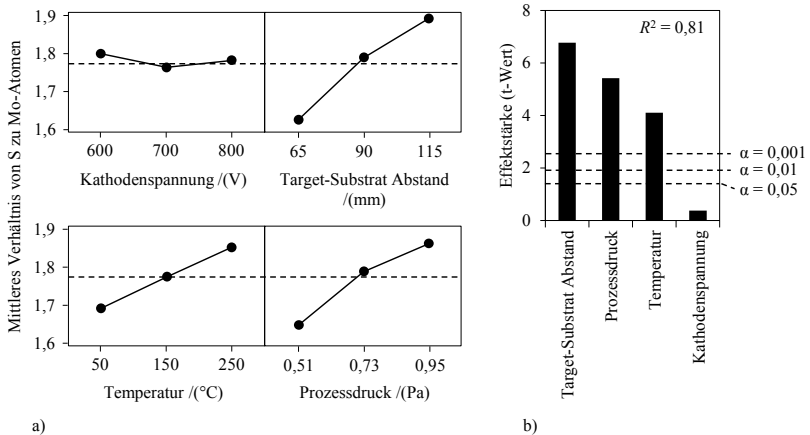


Bild 9.25 Einfluss der Prozessparameter auf das Atomverhältnis von Schwefel zu Molybdän

- a) Diagramm der Haupteffekte; Die Strichlinie markiert bei 1,77 den Mittelwert des Atomverhältnisses von Schwefel zu Molybdän.  
 b) PARETO-Diagramm der Effektstärke (t-Wert)

Die extrem signifikanten Einflüsse des Target-Substrat-Abstands und des Prozessdrucks können ebenfalls mithilfe der in SRIM ermittelten Einflüsse beider Parameter auf den Teilchenimpuls gedeutet werden: Bei geringem Target-Substrat-Abstand und geringem Prozessdruck ist eine generell hohe Intensität des Teilchenbombardements durch den schichtbildenden Teilchenstrom zu erwarten. Ein intensives Bombardement führt zur bevorzugten Wiedererzstäubung von Schwefel. Schichten, die bei sehr geringen Abständen zur Targetoberfläche und geringen Prozessdrücken erzeugt werden, zeigen somit ein eher geringes Verhältnis von Schwefel- zu Molybdänteilchen.

Bei steigenden Beschichtungstemperaturen tritt eine signifikante Steigerung des Verhältnisses von Schwefel- zu Molybdänteilchen auf. Nach Auffassung von DIMIGEN et al. /61/ begünstigen hohe Substrattemperaturen die Ausbildung starker chemischer Bindungen zwischen Schwefel und dessen Nachbaratomen, sodass die Wahrscheinlichkeit für deren Wiedererzstäubung sinkt. Die beobachtete Beziehung zwischen der Beschichtungstemperatur und dem Atomverhältnis basiert dementsprechend auf Bildung stabiler Schwefel-Molybdän-Bindungen.

Zusammenfassend kann das Verhältnis zwischen Schwefel- und Molybdänteilchen im Wesentlichen mithilfe der Prozessparameter Target-Substrat-Abstand, Prozessdruck und der Temperatur im Rezipienten gesteuert werden. Die Kathodenspannung übt im untersuchten Faktorraum keinen signifikanten Einfluss auf das Atomverhältnis aus.

*Zusammenhang zwischen Prozessparametern und Eigenspannungen*

Die Druckeigenspannungszustände sind ebenfalls stark von der Faktorstufenkombination der Prozessparameter abhängig. Wie auch beim Einfluss auf das Atomverhältnis können keine statistisch signifikanten quadratischen Effekte oder Wechselwirkungen zwischen den Prozessparametern nachgewiesen werden. Das rein lineare Regressionsmodell zeigt einen als hoch einzustufenden Determinationskoeffizienten von  $R^2 = 0,88$ .

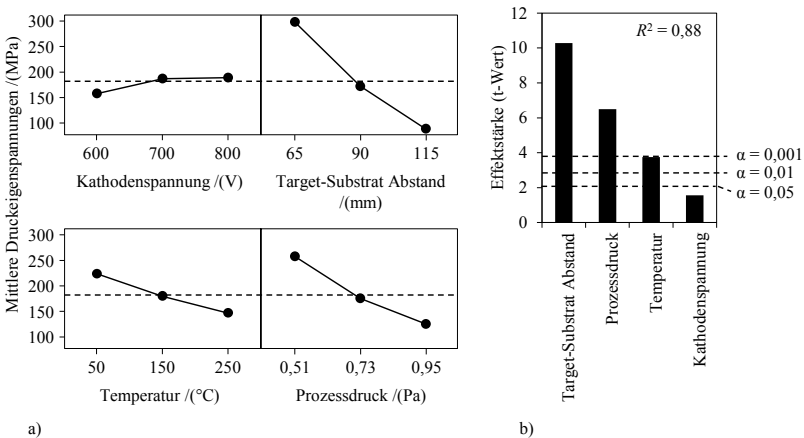


Bild 9.26 Einfluss der Prozessparameter auf die Druckeigenspannungen

- a) Diagramm der Haupteffekte; Die Strichlinie markiert bei 181 MPa den Mittelwert der Druckeigenspannungen.
- b) Pareto-Diagramm der Effektstärke (t-Wert)



Der Vergleich zwischen Bild 9.25b und Bild 9.26b macht deutlich, dass die Rangfolge der Prozessparameter hinsichtlich ihres Einflusses auf Druckeigenspannungen und Atomverhältnisse identisch ist. Ursächlich hierfür ist gleiche maßgebende, physikalische Vorgang, nämlich der Impulsübertrag von Atomen des schichtbildenden Teilchenstroms auf die bereits abgeschiedene Schichtoberfläche. Die dargelegten Begründungen für das herstellungsbedingte Entstehen eines Schwefelmangels können daher auf die Entstehung intrinsischer Druckeigenspannungen übertragen werden.

### *Zusammenhang zwischen simulierten Herstellungsbedingungen und Eigenspannungen*

Wie bei der vorausgegangenen Diskussion des Herstellungseinflusses auf die Schichtmerkmale deutlich wird, erleichtert der durch die SRIM-Simulationen gewonnene Einblick in den Beschichtungsprozess die Interpretation der Ergebnisse erheblich. Die Berechnungsergebnisse aus den SRIM-Simulationen aus Kapitel 7 werden im Folgenden mit den experimentellen Versuchsdaten abgeglichen. Zu diesem Zweck wird die von WINDISCHMANN hergeleitete Beziehung zwischen den intrinsischen Druckeigenspannungen und dem Impuls des Teilchenstroms  $\Phi E^{1/2}$  herangezogen.

Da in den Simulationen und den Experimenten gleiche Prozessparameter zur Anwendung kommen, werden mit SRIM verschiedene  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren für die Prozessparameterkombinationen des experimentellen BOX-BEHNKEN Versuchsplans berechnet. Der Einfluss der thermisch bedingten Kristallerholung auf den Eigenspannungszustand kann mit der WINDISCHMANNschen Eigenspannungsformel nur unzureichend berücksichtigt werden. Daher beschränken sich die Berechnungen der  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren auf Parameterkombinationen mit einer mittleren Beschichtungstemperatur von 150 °C.

Da aufgrund des niedrigen Verhältnisses zwischen Beschichtungs- und Schmelztemperatur von einer starken Dominanz des intrinsischen Eigenspannungsanteils ausgegangen werden kann (vgl. /112/ /247/), erfolgt bei der nachfolgenden Korrelationsanalyse keine Trennung des Eigenspannungszustands  $\sigma_0$  in einen intrinsischen  $\sigma_i$  und thermischen Anteil  $\sigma_{th}$ .

Die experimentell ermittelten Druckeigenspannungen werden in Bild 9.27 der Summe aus den  $\Phi_{Mo}E_{Mo}^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren des Molybdäns und den  $\Phi_{S}E_S^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren des Schwefels gegenübergestellt, da beide Teilchenströme das Substrat zur selben Zeit erreichen. Dieses Vorgehen lehnt sich an Arbeiten von MOUNIER und PAULEAU /169/ an, welche die Eigenspannungen in amorphen Kohlenstoffschichten auf experimentell ermittelte Teilchenflüsse und -energien zurückführen und dafür die  $\Phi E^{1/2}$ -Faktoren des am Substrat einfallenden Kohlenstoff- und Argonstroms addieren.

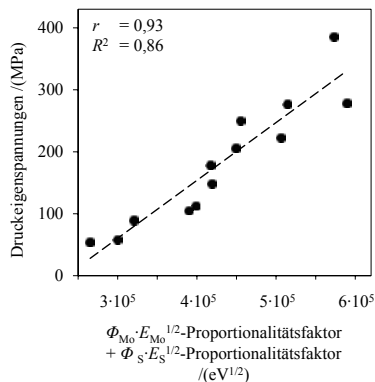


Bild 9.27 Streudiagramm der Summe aus den  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren für Mo und S und den gemessenen Druckeigenspannungen

Bild 9.27 ist zu entnehmen, dass die experimentell ermittelten Druckeigenspannungen in guter Übereinstimmung mit den berechneten  $\Phi E^{1/2}$ -Proportionalitätsfaktoren stehen. Die Vorhersagefähigkeit des Regressionsmodells ist aufgrund des Determinationskoeffizienten von  $R^2 = 0,86$  sehr gut. Dieses Ergebnis ist gerade in Bezug auf die vorhandenen Störgrößen bemerkenswert. Diese Störgrößen sind:

- 1) In den Simulationen werden einige Annahmen und Vereinfachungen getroffen (vgl. Abschnitt 7.2).
- 2) Die Berechnungen beinhalten bei geringen Teilchenenergien leichte Fehler.
- 3) Die Eigenspannungsmessung ist mit einer Messunsicherheit von 10 % behaftet.
- 4) Es erfolgt keine Trennung des Gesamt-Eigenspannungszustandes in einen thermischen und intrinsischen Anteil.

Trotz alledem werden die SRIM-Simulationen und die in Abschnitt 7 getroffenen Aussagen durch die Korrelationsanalyse in Bild 9.27 insgesamt bestätigt. Es kann außerdem abgeleitet werden, dass – wie bereits vermutet – die prozessbedingte Verdichtung der Schichten offensichtlich durch hochenergetische Teilchenströme ausgelöst wird. Da die Schichten mit den höchsten Druckeigenspannungen zugleich die höchste Verschleißbeständigkeit zeigen (Bild 9.23), sind die in Abschnitt 7.4 und 7.5 gezeigten Verläufe des Teilchenstrom-Impulses für die Entwicklung von MoS<sub>2</sub>-Schichten von hoher Bedeutung. Mit ihrer Hilfe können zur Einhaltung einer gleichbleibenden Schichtqualität beispielsweise zielgerichtete Anpassungen des Beschichtungsrezepts erfolgen, falls geänderte Bauteilabmessungen eine Modifikation des Target-Substrat-Abstands erfordern.

## 9.7 Erweiterte Untersuchung des Einflusses von Eigenspannungen auf die Leistungsfähigkeit nicht-dotierter MoS<sub>2</sub>-Schichten

Die erweiterte Untersuchung des Eigenspannungseinflusses dient zur Beantwortung grundlegender Fragestellungen aus den zuvor gezeigten Auswertungen des BOX-BEHNKEN-Versuchsplans. Die hierin zu beobachtende Zunahme der Verschleißbeständigkeit bei steigenden Druckeigenspannungen wird in der Literatur meist als eine Folge der Überlagerung des Last- und Eigenspannungszustands und der hieraus resultierenden Kompensation schädlicher Zugspannungsspitzen im tribologischen Kontakt angesehen. HOLMBERG et al. /114/ stellen allerdings fest, dass Druckeigenspannungen in Schichten bereits nach einmaligem Übergleiten durch die tribologische Beanspruchung nahezu vollständig abgebaut werden. Zudem wird in den vorausgehenden Kapiteln mehrfach verdeutlicht, dass intrinsische Eigenspannungen und eine strukturelle Werkstoffveränderung stets gemeinsam in Erscheinung treten. Deshalb ist anzunehmen, dass die Steigerung der Verschleißbeständigkeit eher mit einer gleichmaßen stattfindenden Gefügeveränderung verknüpft ist, als mit dem Druckeigenspannungszustand selbst. Die Prüfung dieser These ist nur möglich, wenn es gelingt den Eigenspannungseinfluss unabhängig vom gewöhnlich stets einhergehenden Einfluss der Struktur zu betrachten. Zur Entkopplung beider Einflussgrößen wurde daher eine Vorrichtung zur Vordehnung von Substraten während des Beschichtungsvorgangs entwickelt. Durch elastische Rückfederung der Substrate nach der Beschichtung kann auf den prozesstechnisch eingebrachten makroskopischen Eigenspannungszustand durch gezielte Spannungsrelaxation Einfluss genommen werden. Werden vorgedehnte und nicht vorgedehnte Proben im gleichen Prozess mit übereinstimmender Beschickung beschichtet, so können damit erstmals strukturell gleichartige Schichten mit unterschiedlichen Eigenspannungszuständen erzeugt und verglichen werden.

Die Versuche basieren auf dem Beschichtungsrezept der Schicht #13. Zwei Proben werden innerhalb desselben Prozesses beschichtet. Die Positionierung der Proben erfolgt unmittelbar nebeneinander im gleichen Abstand zur Sputterkathode, wobei sich eine der beiden Proben im vorgedehnten Zustand befindet. Der anschließenden Untersuchung des Eigenspannungseinflusses auf die mechanischen Eigenschaften stehen somit zwei Proben zur Verfügung: Eine Probe mit unbeeinflusstem, hohem Druckeigenspannungszustand und eine Probe mit reduziertem Druckeigenspannungen.

### *Vorrichtung zur Vordehnung von Substraten*

Für die Kompensation von Druckeigenspannungen ist eine elastische Kompression der Substratoberfläche beim Beschichten erforderlich, damit sich die Schicht durch an-

schließende Expansion der Proben ausdehnen kann. Die prinzipielle Idee zur Realisierung der Vorrichtung stammt aus der Eigenspannungsmessung mittels Krümmung scheibenförmiger Substrate. Im Gegensatz zu schlanken Biegebalken, bei denen Querbiegungen durch ein hohes Länge-Breite-Verhältnis unterbunden werden, kommt es unter der Wirkung des biaxialen und rotationssymmetrischen Eigenspannungszustandes<sup>30</sup> bei scheibenförmiger Substratgeometrie zu einer sphärischen Wölbung /198/. Bei der entwickelten Vorrichtung kommt dieses Prinzip in invertierter Form zum Einsatz. Dementsprechend wird durch die Vorrichtung eine sphärische Verformung der Proben vor der Beschichtung gewährleistet, um einen biaxialen und rotationssymmetrischen (Vor-)Dehnungszustand auf der Substratoberfläche hervorzurufen.

Die Vorrichtung besteht aus drei Teilen: der Membran, dem äußeren Stützring und den Gewindestiften (Bild 9.28).

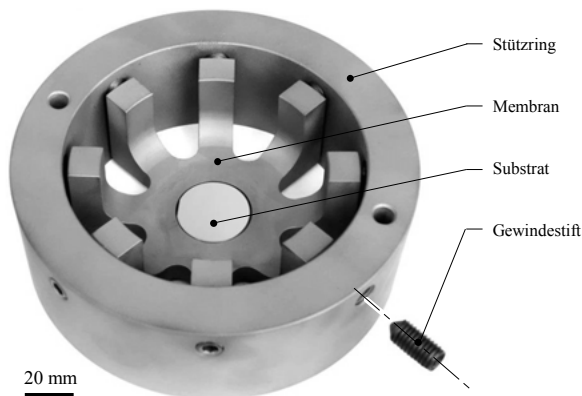


Bild 9.28 Vorrichtung zur Vordehnung von scheibenförmigen Proben

Die in die Membranmitte eingepressten Proben können nach dem Beschichten durch das Einschrauben von Gewindestiften wieder ausgepresst werden. Die dafür notwendigen Gewindebohrungen unterhalb der Probe sind in Bild 9.29 sichtbar.

Die radial in den Stützring eingebrachten Gewindestifte dienen zur Kraftaufbringung auf jeden einzelnen Hebelarm der Membran. Die so erzeugten Momente leiten die erwünschte sphärische Verformung der Membran ein (Bild 9.29), woraufhin ein biaxiales Dehnungsfeld auf der Oberfläche der Probe entsteht. Um eine rotationssymmetrische und homogene Ausbildung des ebenen Dehnungsfelds in  $x$ - und  $y$ -Richtung zu gewähr-

<sup>30</sup> Der Eigenspannungszustand in dünnen Schichten kann mit dem Membranspannungszustand in dünnwandigen Hohlkugeln unter Innen-/Außendruck (siehe /138/) verglichen werden. Die beiden Hauptspannungen des ebenen Spannungszustands sind aufgrund fehlender Schubspannungen dabei gleich groß und wirken in alle Richtungen der Ebene.

leisten, greifen acht um  $45^\circ$  versetzte Hebelarme an die Membran an. Die Auslegung der Membran und die Ermittlung der erforderlichen Vordehnung erfolgen rechnerunterstützt nach der Finite-Elemente-Methode (FEM). Das Anziehen der Gewindestifte erfolgt bis zum Erreichen einer erforderlichen Membranwölbung, welche während des Einschraubvorgangs mithilfe einer Messuhr in der Mitte der Membranrückseite bestimmt wird. Die Ermittlung der erforderlichen Wölbung erfolgt anhand der eingestellten Substratvordehnung unter Zuhilfenahme des FEM-Modells.

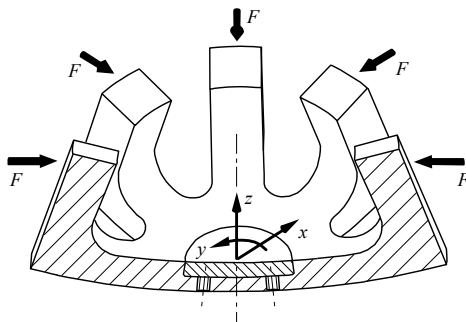


Bild 9.29 Unter den Kräften  $F$  verformtes Schnittmodell der Membran zur Vordehnung mittig eingepresster Proben während des Beschichtungsprozesses; Die Verformung ist um den Faktor 35 überhöht dargestellt.

#### Eigenspannungsmessungen mittels der FIB-DIC-Methode

Bei der Probe mit unbeeinflusstem Spannungszustand werden entsprechend den Eigenspannungsmessungen nach der Substratkrümmungsmethode Druckeigenspannungen im Bereich von  $372 \pm 55$  MPa erwartet. Da der in den relaxierten Schichten herrschende Eigenspannungszustand mithilfe der Substratkrümmungsmethode nicht zu ermitteln ist, erfolgt die Eigenspannungsanalyse für beide Proben nach der FIB-DIC Methode (Abschnitt 8.6.2). Die Messung findet direkt auf der Probenoberfläche statt. Eine ausführliche Dokumentation der durchgeführten Untersuchung liefert /254/.

Nach Auswertung der vier in Reihe aufgetragenen FIB-Schnitte herrschen in der Schicht im unbeeinflussten Zustand Druckeigenspannungen von 323 MPa. Dies deckt sich in Anbetracht üblicher Streuungen beider Messmethoden und leichten Wiederholungengenauigkeiten des Beschichtungsprozesses gut mit den erwarteten Werten.

Der Eigenspannungszustand der relaxierten Schicht zeigt geringfügige Richtungsabhängigkeiten. Zur vollständigen Erfassung des Spannungszustands werden deshalb dreimal vier um  $45^\circ$  versetzte FIB-Schnitte, ähnlich einer  $0^\circ$ - $45^\circ$ - $90^\circ$ -DMS-Rosette (vgl. /120/), aufgebracht. Aus den ermittelten richtungsabhängigen Druckeigenspannungen von

$\sigma_{0^\circ} = -151 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{45^\circ} = -100 \text{ MPa}$  und  $\sigma_{90^\circ} = -96 \text{ MPa}$  werden die beiden Haupt-Druckspannungen zu  $\sigma_I = -159 \text{ MPa}$  und  $\sigma_{II} = -87 \text{ MPa}$  berechnet. Die Richtungsabhängigkeit der Spannungen ist für den Zweck der Untersuchungen irrelevant und ergibt sich vermutlich durch eine leichte Inhomogenität im Dehnungsfeld der Probenoberfläche.

Zusammenfassend stehen somit zwei Proben zur Verfügung, deren Eigenspannungswerte sich trotz identischer Herstellungsbedingungen um mehr als den Faktor zwei voneinander unterscheiden. Die FIB-DIC-Messungen bestätigen somit die erfolgreiche Anwendung der entwickelten Vorrichtung zur Reduktion der Druckeigenspannungen.

#### *Einfluss von Druckeigenspannungen auf kritische Lasten im Ritztest*

Die beiden Proben werden zunächst einem Ritztest gemäß Abschnitt 8.6.3 unterzogen, um lastabhängige Versagensereignisse in Abhängigkeit des Druckeigenspannungszustands zu untersuchen. Sie dienen dazu, das Ergebnis der Verschleißuntersuchung besser interpretieren zu können. Dabei wird ein ROCKWELL-C-Eindringkörper bei linear steigender Normalkraft zwischen 0 und 30 N über eine Strecke von 10 mm translatorisch über die Schichtoberfläche bewegt.

Sowohl bei der Schicht mit unbeeinflusstem Druckeigenspannungszustand (Bild 9.30) als auch bei der Schicht mit relaxierten Druckeigenspannungen (Bild 9.31) treten ab Beginn der ersten Schädigung bis zum Ende hin schalenförmige Schichtablösungen seitlich der Ritzspur auf. Im Bereich hoher Lasten sind außerdem sphärische Knickrisse sichtbar (vgl. /11/). Beide Proben zeigen zwar identische Versagensformen, jedoch tritt das Versagen bei unterschiedlichen Lasten und in unterschiedlicher Intensität auf. Die für eine Probe durchgeführten fünf Wiederholversuche weisen hinsichtlich der kritischen Last bei Eintritt des ersten Schädigungsereignisses eine gute Wiederholbarkeit auf, erkennbar an der geringen Varianz und dadurch geringen Messunsicherheit: Die unbeeinflusste Schicht zeigt erste Schädigungen bei einer mittleren Last von  $6,15 \pm 0,06 \text{ N}$  und die Schicht mit relaxierten Eigenspannungen bei  $4,00 \pm 0,25 \text{ N}$ .

a) Unbeeinflusste Probe ( $\sigma_I = \sigma_{II} = -323 \text{ MPa}$ )

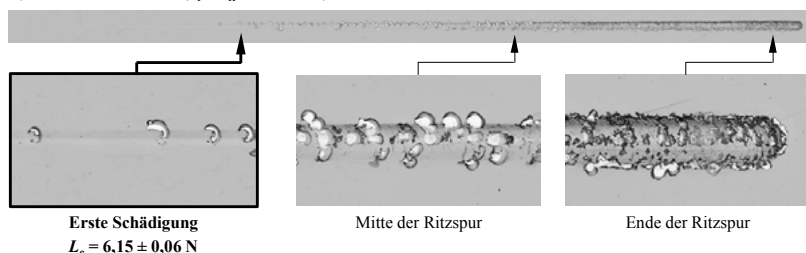


Bild 9.30 LSM-Aufnahme einer exemplarischen Ritzspur auf der unbeeinflussten Schicht #13

b) Vorgedehnte Probe ( $\sigma_I = -159 \text{ MPa}$ ;  $\sigma_{II} = -87 \text{ MPa}$ )

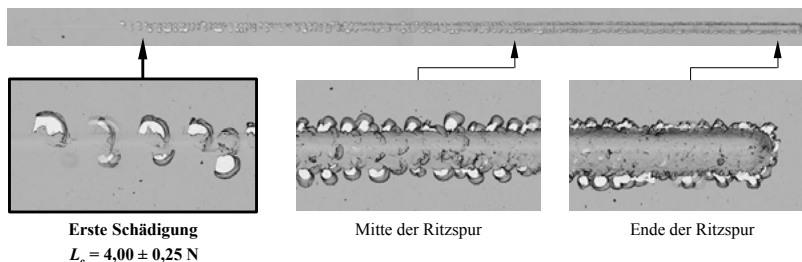


Bild 9.31 LSM-Aufnahme einer exemplarischen Ritzspur auf der relaxierten Schicht #13

Zur Interpretation der Ergebnisse muss zunächst der Schadensmechanismus ermittelt werden, denn im Ritztest können nach /11/, /44/ und /286/ sowohl adhäsive als auch kohäsive Versagensformen auftreten. Bei kohäsivem Versagen können die kritischen Lasten nicht mit der Schichthaftung in Verbindung gebracht werden.

In der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Bild 9.32 sind seitlich der Ritzspur um  $75^\circ$  zur Ritzrichtung geneigte Risse sichtbar (schwarze Pfeile), bei denen es sich wahrscheinlich um die primäre Schädigung handelt. Erst die hierauf folgende sekundäre Rissausbreitung führt zur schalenförmigen Ablösung der Schicht. Diese Vermutung stützt sich auf die folgenden beiden Beobachtungen (Bild 9.32):

- 1) Es existieren um  $75^\circ$  zur Ritzspur geneigte Risse, von denen keine weitere Schädigung ausgeht.
- 2) Jede schalenförmige Ablösung ist linksseitig mit einer um  $75^\circ$  geneigten, ebenen und rechtwinklig zur Oberfläche orientierten Bruchfläche begrenzt, in deren Verlängerung der primäre Anriss zum Teil noch sichtbar ist (siehe Pfeile).

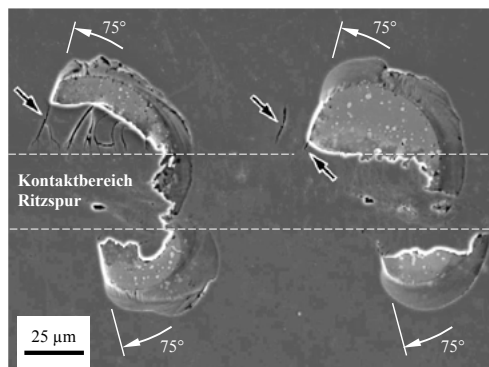


Bild 9.32 Detail der Ritzspur der relaxierten Schicht mit schalenförmigen Ablösungen

Die primäre Rissentstehung erfolgt somit unmittelbar neben der Kontaktfläche und nicht in der Ritzspur selbst. XIE und HAWTHORNE /286/ zeigen, dass oberflächeninduzierte Zugrisse seitlich der Ritzspur durch Biegespannungen infolge der torusförmigen Aufwölbung umliegender Materialbereiche (*pile up*) eingeleitet werden. Diese Risse pflanzen sich von der Schichtoberfläche ausgehend rechtwinklig in die Tiefe bis zum Erreichen der Substratoberfläche fort. Anschließend breitet sich der Riss abgelenkt vom zähen Stahl-Substrat und getrieben von den Schubspannungen an den Rändern der Kontaktfläche (vgl. /43/) innerhalb der Schicht-Substrat-Grenzfläche in Bewegungsrichtung des Gegenkörpers aus. In der Schicht selbst verläuft diese sekundäre Rissausbreitung sphärisch und geneigt zur Substratoberfläche, sodass sich bei Ablösung des Schichtfragments schalenförmige Ausbrüche ergeben.

Die beobachteten Schädigungen sind somit einem kohäsiven Versagensmechanismus zuzuordnen. Durch diese Erkenntnis können die Unterschiede der ermittelten kritischen Lasten im Ritztest schlüssig interpretiert werden: Die zum Anriss führende resultierende Spannungskomponente seitlich des bewegten Eindringkörpers ergibt sich aus einer Überlagerung von (Biege-)Zugspannungen und den Druckeigenspannungen an der Oberfläche. Somit kompensieren Druckeigenspannungen schädliche Zugspannungen. Im Falle der Probe mit unverändert hohen Druckeigenspannungen ist die resultierende Spannung somit geringer als im Falle der Probe mit relaxiertem Druckeigenspannungszustand. Da die risseinleitenden Biegespannungen seitlich des Eindringkörpers nach XIE und HAWTHORNE /286/ wiederum lastabhängig sind, ist die kritische Last bei der Probe mit relaxierten Druckeigenspannungen geringer als bei der Probe mit hohen Druckeigenspannungen.

#### *Einfluss von Druckeigenspannungen auf den Verschleiß*

Zur Ermittlung des Eigenspannungseinflusses auf den Verschleiß werden beide Proben im Stift-Scheibe-Versuch geprüft. Die Bewegung des Kugelgegenkörpers auf dem beschichteten Substrat entspricht hierbei einer harmonisch oszillierenden Bewegung, um mehrere Verschleißspuren mit identischem Reibspurradius (10 mm) auf einer Probe platzieren zu können. Der Schwenkwinkel beträgt  $10^\circ$ . Die Lastzyklenzahl wird auf 3.000 festgelegt und die Geschwindigkeitsamplitude der harmonischen Gleitbewegung auf  $2 \text{ ms}^{-1}$ . Alle anderen Versuchsbedingungen bleiben gegenüber den Versuchen der BOX-BEHNKEN-Versuchsreihe unverändert.



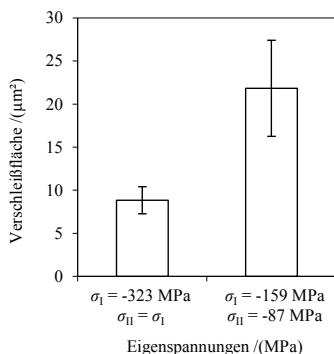


Bild 9.33 Einfluss der Eigenspannungen auf den Verschleiß

Wie aus Bild 9.33 und einem Signifikanztest (Bild 13.4 im Anhang) hervorgeht, besteht zwischen den beiden Proben ein extrem signifikanter Unterschied hinsichtlich des Verschleißes. Demzufolge existiert ein unmittelbarer Einfluss der Eigenspannungen auf den Verschleiß.

Die mikroskopische Aufnahme der Verschleißspur in Bild 9.34 zeigt, dass sich bei der Schicht mit hohen Eigenspannungen lediglich Riefen ausbilden, wohingegen sich die Schicht mit relaxierten Eigenspannungen großflächig ablöst. Die zugehörige Profilinie in Bild 9.34b lässt erkennen, dass die Schichtablösungen überwiegend außerhalb des Kontaktbereichs stattfinden.

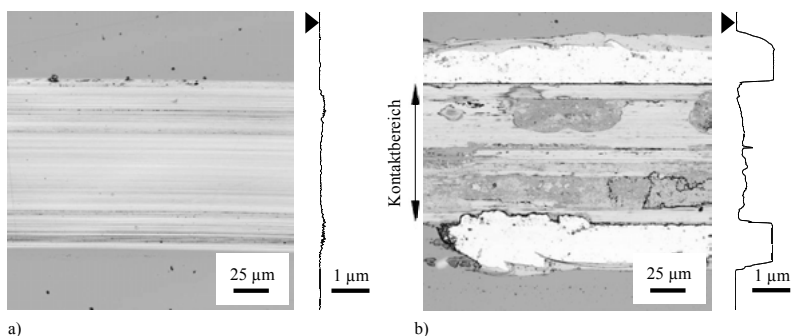


Bild 9.34 Exemplarische LSM-Aufnahmen der Verschleißspuren und Profilinien

- Nicht vorgedehnte Probe mit Eigenspannungen von  $\sigma_I = \sigma_{II} = -323$  MPa
- Vorgedehnte Probe mit relaxierten Eigenspannungen von  $\sigma_I = -159$  MPa und  $\sigma_{II} = -87$  MPa; Die hellen Bereiche kennzeichnen die Substratoberfläche.

Es ist davon auszugehen, dass für das Ablösen der Schicht außerhalb des Kontaktbereichs dieselben Schädigungsmechanismen wie beim Ritztest verantwortlich sind. Demnach werden auftretende Biege-Zugspannungen an der Aufwölbung seitlich des Eindringkörpers bei der relaxierten Schicht mit geringeren Druckeigenspannungen nicht im selben Maße kompensiert, wie bei der unbeeinflussten Schicht mit hohem Druckeigenspannungszustand. Innerhalb des Kontaktbereichs der relaxierten Schicht zeigen sich im Gegensatz zur unbeeinflussten Schicht zwar ebenfalls kleinere oberflächennahe Ausbrüche, jedoch weitaus weniger als außerhalb des Kontaktbereichs. Ursächlich hierfür ist vermutlich der teilweise Abbau von Schichteigenspannungen unter dem Einfluss der tribologischen Beanspruchung im Kontaktbereich /114/. Hinsichtlich der Reibung herrscht zwischen beiden Proben Übereinstimmung.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass durch eine strukturunabhängige Änderung der Druckeigenspannungen sowohl der Verschleiß als auch die Verschleißerscheinungsform enorm beeinträchtigt werden: Bei hohen Druckeigenspannungen entsteht lediglich oberflächennaher Schichtverschleiß, bei abnehmenden Druckeigenspannungen tragen zusätzliche Schichtablösungen zu einer wesentlichen Erhöhung des Verschleißes bei. Die Ablösungen treten – wie auch beim Ritztest – maßgebend außerhalb des Kontaktbereichs in Erscheinung. Dort spielt der Abbau von Druckeigenspannungen durch die tribologische Beanspruchung vermutlich eine geringere Rolle als innerhalb der Kontaktfläche, denn hier zeigen sich lediglich kleinere oberflächennahe Ausbrüche.

## 9.8 Zusammenfassung

Im Abschnitt 9 werden verschiedene Modifikationen nicht-dotierter MoS<sub>2</sub>-Schichten durch Variation der Prozessparameter nach einem BOX-BEHNKEN-Versuchsplan erzeugt und zur anschließenden Validierung einem tribologischen Stift-Scheibe-Versuch im Vakuum und in Luft unterzogen. Abhängig von ihrer Mikrostruktur zeigen die Schichten darin sehr unterschiedliche Verschleiß- und Reibungskennwerte.

Einige der Schichtvarianten weisen in beiden Umgebungsmedien sehr niedrige Verschleißkoeffizienten auf, sodass das Ziel eines feuchteunabhängigen Verschleißverhaltens von MoS<sub>2</sub>-Schichten erreicht ist. Hervorzuheben ist die Schichtvariante MoS<sub>2</sub>#13, die mit ihren erzielten minimalen Verschleißkoeffizienten von  $0,247 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  in feuchter Luft bzw.  $0,110 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  im Vakuum gegenüber den aus der Literatur bekannten MoS<sub>2</sub>-Schichten als äußerst verschleißfest zu bewerten ist. Die beachtliche Leistungsfähigkeit der Schicht wird im Vergleich mit anderen Schichtsystemen deutlich, welche besonders gut für den Einsatz in feuchter Luft geeignet sind: Beispielsweise liegt bei wasserstoffhaltigen und metallocdotierten amorphen Kohlenstoffschichten in feuchter Luft gegen Stahl der Verschleißkoeffizient nach /212/ zwischen

$0,01 \cdot 10^{-6}$  und  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  und nach /103/ zwischen  $0,08 \cdot 10^{-6}$  und  $1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ . In letzterer Quelle werden zur Durchführung der Experimente die identische technische Ausstattung bei gleichen Versuchsbedingungen genutzt.

Die eingebrachten Druckeigenspannungen variieren im Bereich von 55 MPa bis 386 MPa. Mit zunehmenden Druckeigenspannungen kann eine steigende Verschleißbeständigkeit in beiden Umgebungsmedien beobachtet werden. Zugleich zeichnen sich verschleißbeständige Schichten durch ein hohes Verhältnis von Eindringhärte zu Eindringmodul ( $H/E$ ) aus, das nach MATTHEWS und LEYLAND /157/ einen Indikator für einen hohen Widerstand gegen die (Mikro-)Rissbildung darstellt. Insgesamt erweisen sich Druckeigenspannungen und  $H/E$ -Verhältnisse als verlässliche Indikatoren für die Verschleißbeständigkeit nicht-dotierter  $\text{MoS}_2$ -Schichten.

Die Matrix in Bild 9.35 zeigt alle untersuchten Zusammenhänge auf einen Blick.

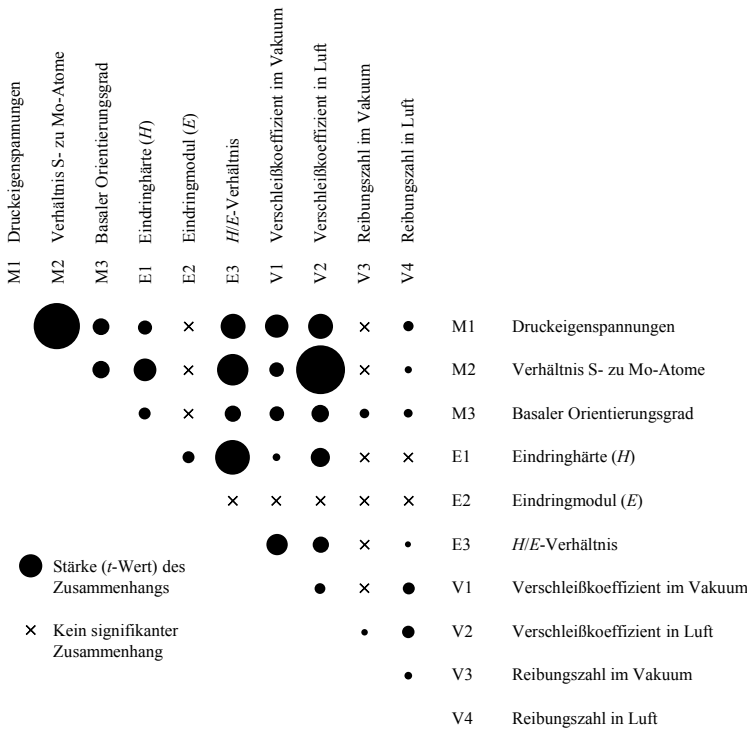


Bild 9.35 Stärke des Zusammenhangs der Merkmale (M1...M3), der Eigenschaften (E1...E3) und des Verhaltens (V1...V4), vgl. Tabelle 13.7 im Anhang

Die Durchmesser der Punkte in der Matrix entsprechen den  $t$ -Werten der Determinationskoeffizienten aus linearer bzw. potentieller Regression und repräsentieren somit die Stärke des jeweiligen Zusammenhangs. Die Verwendung des  $t$ -Werts gewährleistet die Vergleichbarkeit der Punktgrößen, da er neben den Determinationskoeffizienten auch den Stichprobenumfang berücksichtigt. Erreicht ein  $t$ -Wert nicht die jeweilige Signifikanzschwelle für  $\alpha = 0,05$ , so gilt der Zusammenhang als nicht existent (markiert durch ein Kreuz). Der *basale Orientierungsgrad* entspricht dem Quotienten aus den Intensitäten des (002)- und (101)-Reflexes der XRD-Untersuchungen.

Seitens der Merkmale zeigen die Druckeigenspannungen und das Verhältnis von Schwefel- zu Molybdänatomen die stärksten Wechselwirkungen zu den mechanischen Eigenschaften und dem Verschleiß (Bild 9.35, Zeilen M1, M2). Demgegenüber ist der Zusammenhang des basalen Orientierungsgrads zu diesen Größen schwächer ausgeprägt (Bild 9.35, Zeile M3). Es ist zu vermuten, dass die durch basale Orientierung hervorgerufene Steigerung der Oxidationsbeständigkeit einen geringeren Beitrag zur Verschleißbeständigkeit leistet als die zugleich gesteigerte mechanische Beanspruchbarkeit. Diese kann nicht nur durch eine basale Netzebenenausrichtung, sondern beispielsweise auch durch eine Kornfeinung erzielt werden. Als geeignetes Maß für die mechanische Beanspruchbarkeit nicht-dotierter MoS<sub>2</sub>-Schichten ist das  $H/E$ -Verhältnis herauszustellen, dessen Einfluss auf den Verschleiß gegenüber der einzelnen Betrachtung von Eindringhärte und Eindringmodul deutlich ausgeprägt ist (Bild 9.35, vgl. Felder E1-V1, E1-V2, E2-V1, E2-V2 mit E3-V1, E3-V2).

Um die bisher ungeklärte Frage nach dem Einfluss von Schicht-Eigenspannungen auf den Verschleiß zu beantworten, wurden Proben unterschiedlicher Druckeigenspannungszustände bei sonst identischen Herstellungsbedingungen erzeugt und einander gegenübergestellt. Die Untersuchungen zeigen, dass sich der Druckeigenspannungszustand durch markante Schichtablösungen außerhalb des Kontaktbereichs auf den Verschleiß auswirkt.

Während hinsichtlich des Verschleißes die wesentlichen Einflussgrößen identifiziert werden konnten, sind die Zusammenhänge aller untersuchter Merkmale und Eigenschaften mit der Reibung eher schwach ausgeprägt (Bild 9.35, vgl. Spalten V1, V2 mit V3, V4). Entgegen der häufigen Beobachtung, dass ein geringer Verschleiß mit einer geringen Reibung einhergeht, zeigen die erzeugten Schichten mit geringen Verschleißkoeffizienten tendenziell eher höhere Reibungszahlen. Es scheint deshalb naheliegend, dass die bei sinkendem Schwefel- zu Molybdän-Verhältnis auftretende Steigerung von Härte und  $H/E$ -Verhältnis zwar die Verschleißbeständigkeit heraufsetzt, aber zeitgleich auch die Scherfestigkeit des Werkstoffs und damit die Reibung.

Neben der Abhängigkeit des tribologischen Verhaltens von der inneren Beschaffenheit der Schicht, konnten wichtige Herstellungseinflüsse auf die Schichtqualität herausge-

stellt werden. Die in Bild 9.36 gezeigte Matrix verdeutlicht die Effektstärke des jeweiligen Herstellungseinflusses. Der Durchmesser der Punkte entspricht dem  $t$ -Wert des entsprechenden Koeffizienten des linearen Regressionspolynoms. Nicht signifikante Effekte sind wiederum mit einem Kreuz gekennzeichnet.

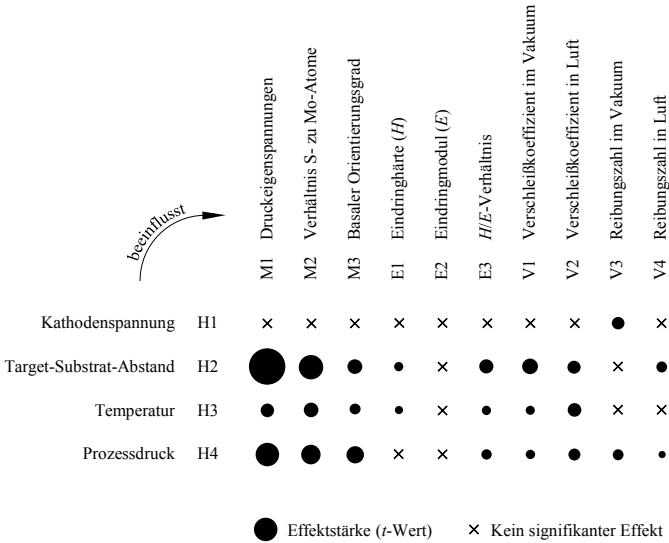


Bild 9.36 Effektstärke der Herstellungseinflüsse (H1...H4) auf die Merkmale (M1...M3), die Eigenschaften (E1...E3) und das Verhalten (V1...V4), vgl. Tabelle 13.8 im Anhang.

Im Hinblick auf die untersuchten Merkmale und den Verschleiß erwiesen sich die Prozessparameter Target-Substrat-Abstand, Prozessdruck und (Beschichtungs-)Temperatur als wichtigste Einflussgrößen (Bild 9.36, Spalten V1, V2). Thermische Einflüsse auf die Druckeigenspannungen (Bild 9.36, Feld H3-M1) dürften auf vermehrte Ausheilungs- und Umordnungsvorgänge bei zunehmender Temperatur zurückzuführen sein. Auf Basis der in Abschnitt 7 vorgestellten Monte-Carlo-Simulation des Beschichtungsvorgangs und deren Validierung in Abschnitt 9.6 ist der hohe Einfluss des Target-Substrat-Abstands und des Prozessdrucks auf die Eigenspannungen über die Größen *Fluss* und die *Energie* des schichtbildenden Teilchenstroms zur Substratoberfläche zu erklären.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Verschleiß- und Feuchteresistenz nicht-dotierter MoS<sub>2</sub>-Schichten durch Realisierung hoher Teilchenflüsse und -energien gesteigert werden kann. Die erarbeiteten Ergebnisse liefern die für diesen Auslegungsprozess wichtigen Informationen über das Zusammenspiel zwischen den Herstellungseinflüssen und den strukturellen Merkmalen sowie den mechanischen Eigenschaften.

## 10 Entwicklung dotierter Molybdändisulfid-Schichtvarianten

### 10.1 Überblick und Zielsetzung der Untersuchungen

Im vorausgegangenen Kapitel wird ein erster Lösungsweg zur Senkung des Verschleißes von MoS<sub>2</sub>-Schichten durch Modifikation der Struktur mithilfe der Prozessparameter aufgezeigt. Ein zweiter Lösungsweg zur Erzeugung verschleiß- und feuchteresistenter MoS<sub>2</sub>-Schichten ist die Strukturmodifikation mittels Fremdelementdotierung. Fremdelemente steigern einerseits die Härte durch Kornfeinung und schützen andererseits die Schicht vor dem oxidativen Angriff aus der Luft, indem sie den Luftsauerstoff während der tribologischen Beanspruchung binden.

Im Bereich der MoS<sub>2</sub>-Schichtentwicklung werden die beiden Möglichkeiten zur Verbesserung des tribologischen Verhaltens, nämlich die Entwicklung nicht-dotierter Schichten und die Entwicklung dotierter Varianten, bislang kaum gemeinsam betrachtet. In /202/ und /84/ beispielsweise werden die dotierten MoS<sub>2</sub>-Schichten zwar einem Vergleich mit einer nicht-dotierten Schicht unterzogen, jedoch ohne Struktur oder Herstellungsbedingungen anzugeben. Der Entwicklungsstand der darin getesteten nicht-dotierten Schichten ist daher ungewiss.

Im aktuellen Abschnitt werden beide Entwicklungsstränge miteinander vereint, indem die strukturmodifizierten, nicht-dotierten MoS<sub>2</sub>-Schichten als Grundlage zur weiteren Verbesserung des feuchteempfindlichen Verschleißverhaltens durch Dotierungselemente genutzt werden.

Zur Dotierung werden die Elemente Titan und Chrom eingesetzt, deren positive Wirkung auf die Verschleißbeständigkeit von MoS<sub>2</sub>-Schichten aus der Literatur bekannt ist (z. B. in /62/).

### 10.2 Versuchsumfang und Auswertung

Für die Schichtherstellung und -dotierung wird dieselbe technische Ausstattung wie bei den nicht-dotierten Schichten (Abschnitt 8.2) verwendet. Die Gegenüberstellung zweier Schichtvarianten erfolgt stets durch einen Vergleich der Mittelwerte des jeweiligen Messwerts und dessen Streuungen unter Zuhilfenahme eines Signifikanztests.

Es soll an dieser Stelle festgehalten werden, dass den im Rahmen dieser Arbeit gezeigten titan- und chromdotierten MoS<sub>2</sub>-Schichten umfangreiche Vorversuche voraus gehen.

Neben Titan und Chrom wurde die Wirkung der Elemente Aluminium, Eisen und Kupfer auf das tribologische Verhalten bei unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen betrachtet. Die Steuerung der Dotierungskonzentration erfolgt bei den Elementen Titan und Chrom mithilfe unterschiedlicher Lichtbogenkathodenströme und bei den Elementen Aluminium, Eisen und Kupfer durch entsprechende Bestückung eines segmentierten Targets (Mosaiktarget). Bei den nachfolgend vorgestellten  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$ - und  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$ -Schichten ergaben sich in den Voruntersuchungen die geringsten Verschleißkoeffizienten im Vakuum und in Luft.

Ausgangspunkt für die Vorentwicklungsarbeiten der dotierten Schichten waren die Prozessparametereinstellungen der BOX-BEHNKEN-Versuchsreihe. Am geeignetsten erwiesen sich dafür die Prozessparameter der Schicht #10. Die erzielbaren Verschleißraten waren hierbei geringer als beispielsweise bei der Verwendung der Prozessparameter von Schicht #13. Die Beschichtungsrezepte der entwickelten  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$ - und  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$ -Schicht unterscheiden sich von der Schicht  $\text{MoS}_2\text{:#10}$  somit lediglich durch das Zuschalten einer Lichtbogenkathode, auf der das entsprechende Dotierungselement aufgebracht ist. Die Prozessparametereinstellungen der Kathodenspannung, des Prozessdrucks, der Temperatur und des (Sputter-)Target-Substrat-Abstandes stimmen mit Schicht #10 überein. Die Ergebnisse der Schicht #10 werden daher in den Diagrammen als *prozess-technische Referenz* geführt. Zusätzlich werden die Verschleiß- und Reibungsmessgrößen der sehr verschleißfesten Schicht #13 als *tribologische Referenz* in den Diagrammen dargestellt. Alle Untersuchungsergebnisse des Abschnitts sind in der Tabelle 13.9 im Anhang zusammengefasst.

### 10.3 Tribologisches Verhalten

Die angewandten Verfahren zur tribologischen Charakterisierung werden zusammen mit den entsprechenden Prüfparametern in Abschnitt 8.7 beschrieben.

#### *Reibung*

Die Ergebnisse der tribologischen Untersuchung beider dotierter Schichten sind in Bild 10.1 dargestellt. Hinsichtlich der Reibung in Luft erweist sich die  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$ -Schicht mit einer gemittelten Reibungszahl von 0,10 als äußerst günstig (Bild 10.1a). Die Reibungszahl der chromdotierten Variante in Luft liegt dagegen mit 0,23 sogar höher als die Reibung der beiden nicht-dotierten Schichten. Die Ursachen für die unterschiedliche Wirkung von Dotierungselementen auf die Reibung in Luft könnten auf die unterschiedlichen Fließeigenschaften des Transferfilms zurückzuführen sein (vgl. /52/).

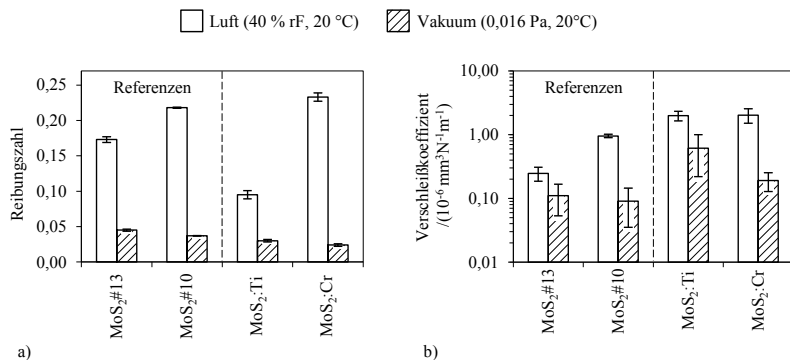


Bild 10.1 Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen der dotierten Schichten MoS<sub>2</sub>#13 und MoS<sub>2</sub>#Cr im Vergleich zu den nicht-dotierten Referenzschichten

- a) Reibungszahlen in Luft und im Vakuum  
b) Verschleißkoeffizienten in Luft und im Vakuum

Die Reibungszahl im Vakuum beträgt bei der Schicht MoS<sub>2</sub>#10 0,037 und bei der MoS<sub>2</sub>:Ti- bzw. MoS<sub>2</sub>:Cr-Schicht 0,030 bzw. 0,023. Somit erfährt die Reibungszahl im Vakuum durch die Dotierung mit Titan bzw. Chrom lediglich geringe Änderungen.

Die MoS<sub>2</sub>:Cr-Schicht zeigt in Luft das bereits bei den nicht-dotierten Schichten festgestellte charakteristische Einlaufverhalten mit einem raschen Anstieg der Reibung zu Beginn des Experiments (Bild 10.2).

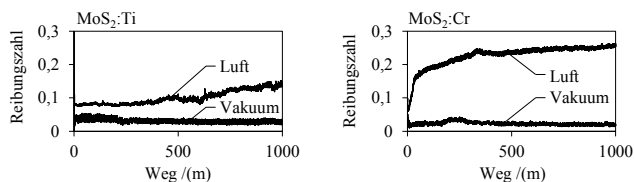


Bild 10.2 Reibkurven der dotierten Schichtvarianten MoS<sub>2</sub>:Ti und MoS<sub>2</sub>:Cr

Demgegenüber ist bei der Schicht MoS<sub>2</sub>:Ti mit steigendem Gleitweg in Luft lediglich ein leichter Trend zu höheren Reibungszahlen festzustellen. Durch das Element Titan wird damit sowohl die Reibung gesenkt als auch das Einlaufverhalten verbessert.

### Verschleiß

Die Verschleißkoeffizienten der Schichten MoS<sub>2</sub>:Ti und MoS<sub>2</sub>:Cr liegen mit ca.  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  in Luft und  $0,6 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  im Vakuum höher als die der beiden nicht-dotierten Schichten MoS<sub>2</sub>#10 und MoS<sub>2</sub>#13 (Bild 10.1b). Das



Verschleißverhalten wird durch eine Dotierung mit Titan oder Chrom somit nicht verbessert. Im Vergleich zu den Literaturwerten in Tabelle 6.1 sind die erzielten Verschleißwerte dennoch als gering einzustufen. Die von RENEVIER et al. /202/ und FOX et al. /84/ festgestellte Erhöhung der Verschleißfestigkeit metalldotierter Schichten kann insgesamt nicht nachvollzogen werden. Vermutlich ist der Entwicklungsstand der dort untersuchten nicht-dotierten Schicht gegenüber den hier verglichenen Schichtvarianten MoS<sub>2</sub>#10 und MoS<sub>2</sub>#13 gering.

Die beobachtete Verschleißzunahme der MoS<sub>2</sub>:Ti-Schichten im Vakuum (Bild 10.1) wird vermutlich durch die dort gehemmte Transferschichtbildung bei Titandotierung verursacht, wie COLAS et al. in /52/ zeigen.

Wie bereits bei den nicht-dotierten Schichten beobachtet, weisen die beiden Schichtvarianten MoS<sub>2</sub>:Ti und MoS<sub>2</sub>:Cr eine ausgeprägte Riefenbildung bei tribologischer Beanspruchung in Luft auf (Bild 10.3a und Bild 10.3c).

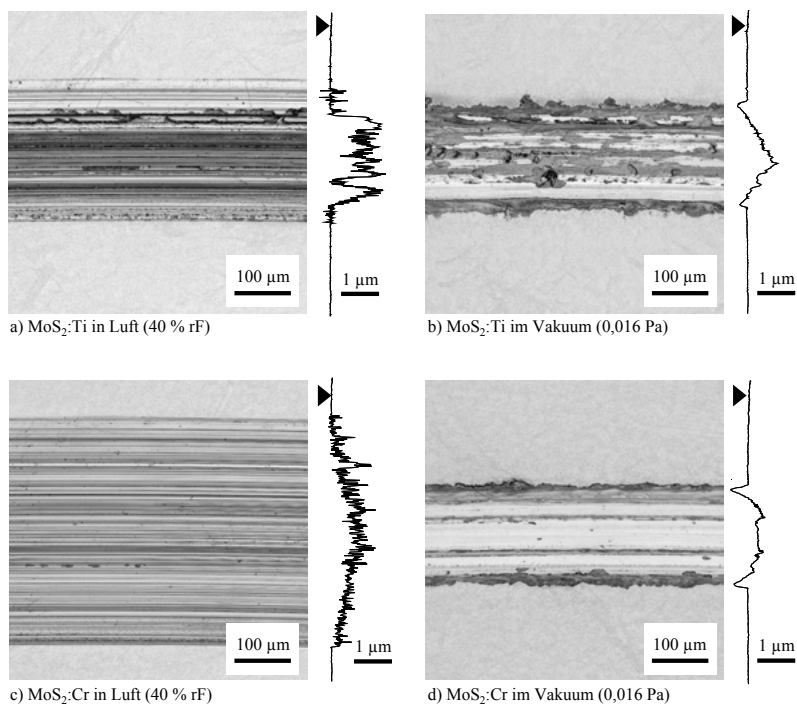


Bild 10.3 Verschleißspuren der Schichtvarianten MoS<sub>2</sub>:Ti und MoS<sub>2</sub>:Cr

Zusammenfassend ist festzustellen, dass das Dotierungselement Titan das Reibungsniveau in Luft deutlich senkt. Das Dotierungselement Chrom zeigt dagegen keine positive Wirkung auf die Reibung. Als Gemeinsamkeit beider Elemente stellt sich die Erhöhung des Verschleißes in Luft wie im Vakuum heraus.

## 10.4 Mechanische Eigenschaften und Einflüsse auf das tribologische Verhalten

Die mechanischen Kenngrößen geben möglicherweise Hinweise auf die erhöhten Verschleißraten beider Schichtvarianten  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$  und  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$ . Die Untersuchungen der Eindringhärte, des Eindringmoduls bzw. des  $H/E$ -Verhältnisses konzentrieren sich dabei auf den Effekt der Dotierung. Variationen der Herstellungsbedingungen sind von der Betrachtung ausgeschlossen. Deshalb werden die mechanischen Kenngrößen aufgrund der hohen Übereinstimmung verwendeter (Sputter-)Prozessparameter ausschließlich der Schichtvariante  $\text{MoS}_2\text{:#10}$  gegenübergestellt.

Die Eindringhärte der dotierten Schichten liegt mit 9,6 GPa bei  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$  und 5,7 GPa bei  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$  deutlich über der Härte der Schicht  $\text{MoS}_2\text{:#10}$  mit 2,3 GPa (Bild 10.4).

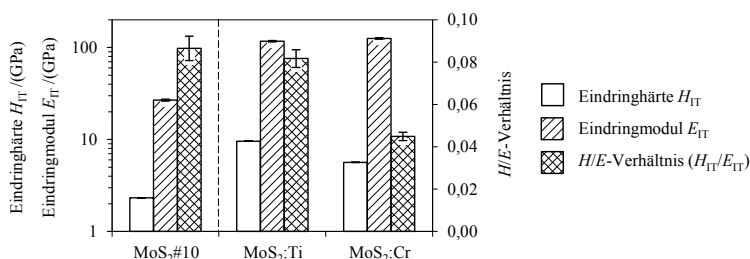


Bild 10.4 Eindringhärte, Eindringmodul und  $H/E$ -Verhältnis der nicht dotierten Referenzschicht  $\text{MoS}_2\text{:#10}$  aus Kapitel 9 und den dotierten Schichtvarianten  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$  und  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$

Vermutlich ist diese Härtesteigerung auf die üblicherweise auftretende Kornfeinung bei Dotierung zurückzuführen. Durch Zugabe der Dotierungselemente erhöht sich jedoch nicht nur die Härte sondern auch der Schicht-Eindringmodul. Gegenüber der Schicht  $\text{MoS}_2\text{:#10}$  mit 27 GPa steigt der Eindringmodul bei  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$  auf einen Wert von 117 GPa und bei  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$  sogar auf 126 GPa. Die Beobachtung steigender Härte- und Elastizitätswerte bei der Zugabe von Dotierungselementen deckt sich mit den Untersuchungsergebnissen von RENEVIER et al. /202/ /200/ und WANG et al. /270/, bei denen die mechanischen Kennwerte in gleichen Größenordnungen liegen.

Da der Eindringmodul bei der Dotierung mit Titan annähernd proportional zur Härte steigt, bleibt das  $H/E$ -Verhältnis gegenüber der Schicht MoS<sub>2</sub>#10 nahezu konstant und ist somit nicht als Ursache des erhöhten Verschleißes auszumachen. Bei der Dotierung mit Chrom sinkt das  $H/E$ -Verhältnis gegenüber dem Ausgangszustand. Insgesamt zeigt sich aber keine Korrelation zwischen den Verschleißraten und den  $H/E$ -Verhältnissen. Trotzdem sind die Wertepaare aus  $H/E$ -Verhältnissen und Verschleißraten der titan- und chromdotierten Schicht konsistent zu denen der nicht-dotierten MoS<sub>2</sub>-Schichten aus Bild 9.12, da mittels Hauptkomponentenanalyse keine Abweichungen zwischen ihnen festzustellen sind.

# 10.5 Strukturell-chemische Merkmale und Einflüsse auf mechanische Eigenschaften und das tribologische Verhalten

Nachfolgend werden chemische Zusammensetzung, Eigenspannungen, Struktur und kristallographische Orientierung der dotierten Schichten näher betrachtet.

## Chemische Zusammensetzung

Die Element-Konzentrationen werden mittels EDX (Abschnitt 8.5.2) am Querschliff ermittelt, um bei der Analyse des Elements Chrom Verfälschungen des Messergebnisses durch das chromlegierte Stahlsubstrat zu vermeiden. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst.

*Tabelle 10.1 Elementzusammensetzung der dotierten Schichtvarianten in Atomprozent mit erweiterter Messunsicherheit (Me = Metallisches Dotierungselement)*

Schichtbezeichnung	Mo-Gehalt /at. %	S-Gehalt /at. %	Me-Gehalt /at. %
MoS <sub>2</sub> :Ti	38,93 ± 0,1	59,94 ± 0,04	1,13 ± 0,07
MoS <sub>2</sub> :Cr	37,87 ± 0,14	61,44 ± 0,21	0,69 ± 0,06

## Struktur und kristallographischer Orientierungsgrad

Anhand der Bruchquerschnitte im Bild 10.5 wird deutlich, dass beide dotierten Schichten kein kolumnares Wachstum aufweisen, sondern eine dichte Struktur mit geringer Defektbildung. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da zum einen die prozess-technische Referenzschicht MoS<sub>2</sub>#10 kein kolumnares Wachstum in ihrer Bruchfläche zeigt (vgl. Bild 9.14b) und zum andern die Neigung zur Bildung grobkörniger kolumnarer Strukturen bei Dotierung mit Fremdelementen entsprechend dem Strukturzonenmodell von BARNA und ADAMIK sinkt.

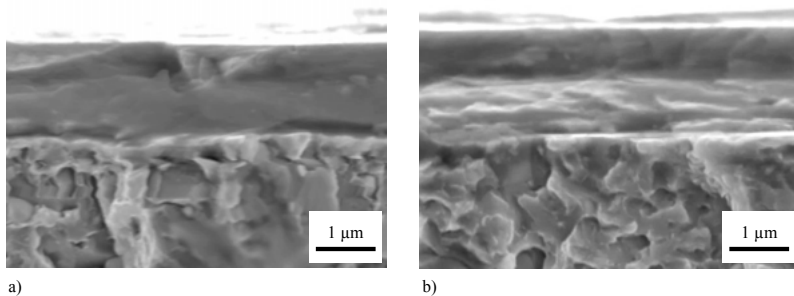


Bild 10.5 Querschnitte der Schicht  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$  (a) und Schicht  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$  (b) an einer Bruchfläche

Wie die röntgendiffraktometrische Analyse in Bild 10.6 ergibt, folgt aus den geringen Konzentrationen an metallischen Fremdelementen bereits eine deutliche Änderung der Gitterorientierung: Während bei der prozesstechnischen Referenzschicht  $\text{MoS}_2\text{\#10}$  Reflexe der Nebenorientierungen vom Typ (101) und (110) vorhanden sind, werden diese bei der Dotierung mit Chrom oder Titan wirkungsvoll unterdrückt. Beide dotierten Schichten zeigen hierdurch eine rein basale Netzebenenorientierung. Eine Phasenanalyse ergibt außerdem, dass durch die Dotierung das Wachstum des rhomboedrischen  $3\text{R-MoS}_2$  aussetzt, sodass sich die Schicht lediglich aus der hexagonalen  $2\text{H-Phase}$  zusammensetzt. In allen nicht-dotierten Schichten des BOX-BEHNKEN-Versuchsplans in Kapitel 9 können stets beide Phasen nachgewiesen werden. Beide Kristallmodifikationen zeigen ein ähnliches Reibverhalten (Abschnitt 6.1), sodass dies jedoch nicht für die beobachteten Unterschiede bei der Reibungszahl verantwortlich gemacht werden kann.

Einzelne Titan- bzw. Chromphasen können nicht nachgewiesen werden. Somit lagern sich beide Elemente entweder als amorphe Mischphase entlang der Korngrenzen ein oder substituieren Molybdänatome. Eine Interkalation der Dotierungselemente tritt nicht auf, da sich anhand der Winkellagen des (002)-Reflexes keine Gitteraufweitungen in die kristallographische  $c$ -Richtung gegenüber der prozesstechnischen Referenz  $\text{MoS}_2\text{\#10}$  feststellen lassen. Im Spektrum der nicht dotierten Schicht  $\text{MoS}_2\text{\#10}$  erscheint der (002)-Reflex bei  $13,20^\circ$ , bei  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$  und  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$  bei  $13,10^\circ$  bzw.  $13,07^\circ$ .

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich das Wachstum der Schichten bei Dotierung erheblich ändert. Zum einen ergibt sich bei Titan- und Chromdotierung gegenüber allen nicht-dotierten Schichtvarianten aus der Arbeit ein unterdrücktes Wachstum der  $3\text{R-MoS}_2$ -Phase und zum anderen nimmt die Neigung zur Ausbildung basaler (002)-Texturen zu. Trotzdem ist ihr Verschleiß gegenüber der nicht-dotierten Schicht  $\text{MoS}_2\text{\#10}$  höher. Ein positiver Effekt einer basalen Netzebenenausrichtung auf die Verschleißbeständigkeit findet also nicht statt. Dies bestärkt die in Abschnitt 9.5.3 getroffene

ne Aussage, dass eine hohe Verschleißbeständigkeit nicht zwingend die Folge einer durch basale Netzebenenorientierung erzeugten Oxidationsbeständigkeit ist.

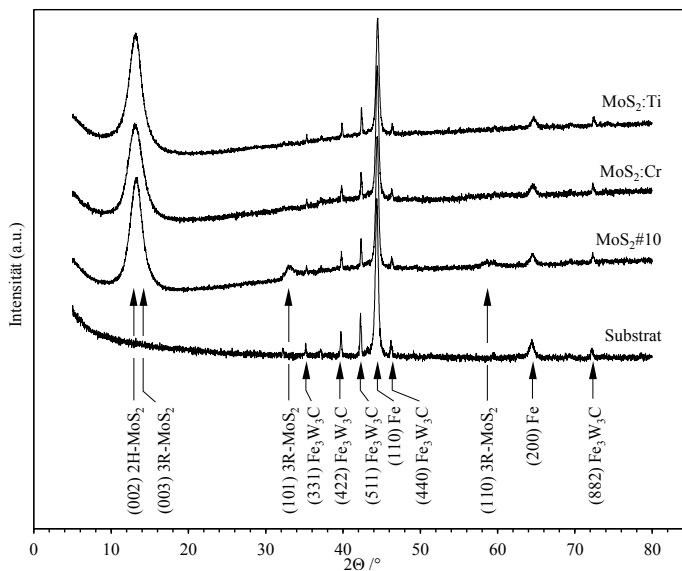


Bild 10.6 XRD-Spektren der Ti- und Cr-dotierten Schichten und der Referenz  $\text{MoS}_2\#10$

### Eigenspannungen

Bild 10.7 verdeutlicht, dass die Druckeigenspannungen in den dotierten Schichten gegenüber der prozesstechnischen Referenzschicht  $\text{MoS}_2\#10$  ohne Dotierung deutlich sinken. Sie liegen bei  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$  bei  $69 \pm 10$  MPa und bei  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$  bei  $80 \pm 4$  MPa.

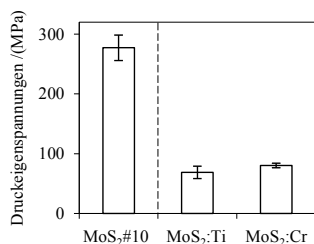


Bild 10.7 Eigenspannungen der nicht dotierten Referenzschicht  $\text{MoS}_2\#10$  und der dotierten Schichtvarianten.

Eigenspannungen finden bei dotierten  $\text{MoS}_2$ -Schichten bislang keine Beachtung, sodass eine Gegenüberstellung der Messwerte mit Literaturangaben nicht möglich ist. Die

Wirkungsweise von Dotierungselementen auf den Eigenspannungszustand kann aber von Untersuchungen an amorphen Kohlenstoffschichten abgeleitet werden. Nach /53/ und /49/ kann davon ausgegangen werden, dass Fremdelementdotierungen eine Reduktion von Eigenspannungen verursachen. Li et al. /145/ machen hierfür schwache Fremdelement-Kohlenstoff-Bindungen verantwortlich, da infolge von Bindungslängen und -winkeländerungen innere Spannungen leicht relaxieren können. Wie in der aktuellen Untersuchung wird in der Studie von Li et al. bei geringen Dotierungsgehalten von 1,56 % Kupfer eine Zunahme des Elastizitätsmoduls bei gleichzeitiger Abnahme der Eigenspannungen festgestellt. Dieser Effekt dürfte auch auf die hier beobachtete Abnahme von Eigenspannungen bei dotierten MoS<sub>2</sub>-Schichten übertragbar sein.

Gemäß den Erkenntnissen aus Abschnitt 9.5.3 wirkt sich der Abfall der Druckeigenspannungen negativ auf das Verschleißverhalten von MoS<sub>2</sub>-Schichten aus. Deshalb werden die veränderten Eigenspannungszustände für die höheren Verschleißkoeffizienten beider dotierter Schichten verantwortlich gemacht.

## 10.6 Zusammenfassung

Mit dem Ziel, das Verschleißverhalten der in Abschnitt 9 entwickelten nicht-dotierten MoS<sub>2</sub>-Schichten weiter zu verbessern, wurden die Schichten im aktuellen Kapitel mit Titan und Chrom dotiert. Ausgangspunkt der Entwicklungsarbeiten bilden die Prozessparametereinstellungen strukturell modifizierter Schichtvarianten aus Kapitel 9. Die Beschichtungsprozesse der dotierten Varianten unterscheiden sich von der nicht-dotierten Schicht MoS<sub>2</sub>#10 lediglich durch Zuschaltung einer Lichtbogenkathode, auf der das entsprechende Dotierungselement aufgebracht ist.

In Bezug auf die Reibung wird durch die Dotierung mit Titan eine deutliche Verbesserung zur prozesstechnischen Referenzschicht MoS<sub>2</sub>#10 festgestellt, denn die Reibungszahlen liegen mit Werten unter 0,1 in Luft äußerst niedrig. Durch die Chromdotierung ist dagegen keine Verbesserung des Reibungsverhaltens zu erzielen. Die Verschleißkoeffizienten beider dotierten Schichtvarianten MoS<sub>2</sub>:Ti und MoS<sub>2</sub>:Cr sind gegenüber den nicht-dotierten Schichten allerdings als hoch anzusehen. Somit zeigt sich insgesamt, dass der Effekt der Fremdelementdotierung auf das Verschleißverhalten weit hinter den Erwartungen bleibt.

Die instrumentierte Eindringprüfung ergibt, dass bereits durch geringe Fremdmetallkonzentrationen um etwa ein Atomprozent die Härte der dotierten Schichten deutlich steigt. Gegenüber der Eindringhärte der Schicht MoS<sub>2</sub>#10 kann durch die Zugabe von Titan eine vierfache und bei Chrom eine mehr als doppelte Härte erreicht werden. Zusammen mit der Härte steigt allerdings auch der Eindringmodul beider dotierter Schicht-

ten, sodass das  $H/E$ -Verhältnis der Schicht  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$  gegenüber der Schicht  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$  nahezu konstant bleibt und das der Schicht  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$  sogar abfällt.

Die Dotierungselemente Titan und Chrom steigern gleichermaßen den basalen Orientierungsgrad und unterdrücken das Wachstum der rhomboedrischen  $3R\text{-MoS}_2$ -Phase. Die Struktur der  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$  und  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$ -Schicht besteht somit hauptsächlich aus basal-orientierten hexagonalen  $2H\text{-MoS}_2$ -Kristalliten. In Anbetracht der relativ hohen Verschleißkoeffizienten ist die basale Orientierung offensichtlich keine hinreichende Bedingung für einen geringen Schichtverschleiß. Als Ursache für das mäßige Abschneiden beider Schichten  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$  und  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$  in den Verschleißtests kommt dagegen der durch die Dotierung ausgelöste, deutliche Abbau von Druckeigenspannungen infrage.

Vermutlich fällt aufgrund der bereits hoch entwickelten nicht-dotierten Schichten das zusätzliche Verbesserungspotential einer Fremdmetalldotierung gering aus. Führen dagegen Probenrotationen und größere Target-Substrat-Abstände zur verstärkten Abschattung bzw. zur Verringerung des Teilchenflusses und der Teilchenenergie, so wirken Fremdelemente der hierdurch verstärkten Neigung zur Bildung kolumnarer Strukturen gemäß dem Strukturzonenmodell von BARNA und ADAMIK entgegen. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass das Verbesserungspotential einer Dotierung bei weniger intensiv entwickelten  $\text{MoS}_2$ -Beschichtungsprozessen höher ist. Anzustreben sind nach den Erkenntnissen der Untersuchung allerdings bestmögliche Prozesse zur Herstellung nicht-dotierter  $\text{MoS}_2$ -Schichten, da diese zu höheren Druckeigenspannungen und niedrigeren Eindringmoduln führen.

## 11 Studie zur Wälzbeständigkeit der entwickelten Beschichtungen

### 11.1 Überblick und Zielsetzung der Untersuchungen

Die bisher verwendeten Modellversuche eignen sich zwar gut für umfangreiche Grundlagenuntersuchungen und Vorentwicklungsarbeiten, zeigen aber stark idealisierte Bedingungen und bilden komplexe Beanspruchungssituation vieler realer Tribosysteme nur ungenügend ab. Aufgrund dessen kommen viele neue Schichtentwicklungen oftmals nicht oder mit großem zeitlichen Versatz zur technischen Anwendung, wie folgendes Beispiel zeigt: Obwohl RIGATO et al. /206/ und RENEVIER et al. /203/ bereits Ende der 1990er Jahre das gute tribologische Verhalten titandotierter MoS<sub>2</sub>-Schichten mithilfe von Modellversuchen aufzeigten, wurde die erste Studie zum Einsatz dieses Schichttyps in Wälzlagern erst im Jahr 2015 von SINGH et al. /231/ veröffentlicht.

Um den praktischen Nutzen der Ergebnisse aus den Modellversuchen in der komplexen Beanspruchungssituation im Wälzkontakt unter Beweis zu stellen, werden ausgewählte Schichtvarianten auf die Laufbahnen von Axial-Rillenkugellagern abgeschieden und anschließend einem Gebrauchsdauerversuch unterzogen.

Aus den folgenden Gründen wurden Axial-Rillenkugellager für die Untersuchungen gewählt: Da die Scheiben dieses Lagertyps eine ähnliche Geometrie zu denen der Modellversuche zeigen, ermöglichen sie eine gleichbleibende Beschickung der Beschichtungsanlage und damit eine ebenso konstante Schichtqualität. Zum anderen weisen Axial-Rillenkugellager wegen des hohen Bohrrichtungsmoments einen hohen Schlupfanteil auf, sodass sich Reibungsmoment und Verschleiß von Lagern mit Festschmierstoffschicht gegenüber einer nicht-beschichteten Referenz deutlich abheben. Wie aus Tabelle 6.2 hervorgeht, existieren zudem einige Studien zu MoS<sub>2</sub>-beschichteten Axial-Rillenkugellagern im Trockenlauf, was eine Vergleichbarkeit zur Literatur ermöglicht.

Teile der hier gezeigten Ergebnisse wurden in /258/ veröffentlicht.

### 11.2 Versuchsumfang und Auswertung

Die Untersuchungen erfolgen an je zwei nicht-dotierten und dotierten Schichtvarianten. Zusätzlich dienen nicht beschichtete Axial-Rillenkugellager als Referenz. Informationen zur Durchführung der Gebrauchsdauerversuche sowie zur Ermittlung der Verschleißmasse finden sich in Abschnitt 8.7.2. Der Prüfaufbau ist in Bild 8.9 illustriert.



Bei den Gebrauchsdauerversuchen werden strukturell stark unterschiedliche Schichttypen gegenübergestellt. Ausgewählt werden die nicht-dotierten Schichtvarianten  $\text{MoS}_2\#7$  und  $\text{MoS}_2\#13$  (Abschnitt 9.2.1) und die dotierten Schichtvarianten  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$  und  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$  (Abschnitt 10.2). Informationen zu den Prozessbedingungen der Schichten befinden sich in Tabelle 13.1 und Tabelle 13.2 im Anhang. Um statistische Streuungen aller Messgrößen erfassen zu können, werden fünf Axial-Rillenkugellager einer Schichtvariante geprüft. Eine Zusammenfassung aller Versuchsergebnisse und Messunsicherheiten befindet sich in Tabelle 13.10 im Anhang.

### 11.3 Tribologisches Verhalten

Das typische Reibungsverhalten der verschiedenen Schichtsysteme wird in Bild 11.1a anhand repräsentativer Einzelergebnisse gegenübergestellt. Der Ausfall der Lager ist durch einen markanten Anstieg des Reibungsmoments gekennzeichnet, wodurch dieser zuverlässig und rasch zu detektieren ist. Die kleinen Stufen im Reibungsmomentverlauf sind vermutlich auf eine leichte Oberflächenoxidation während der Ex-situ Untersuchungen des Verschleißes zurückzuführen.

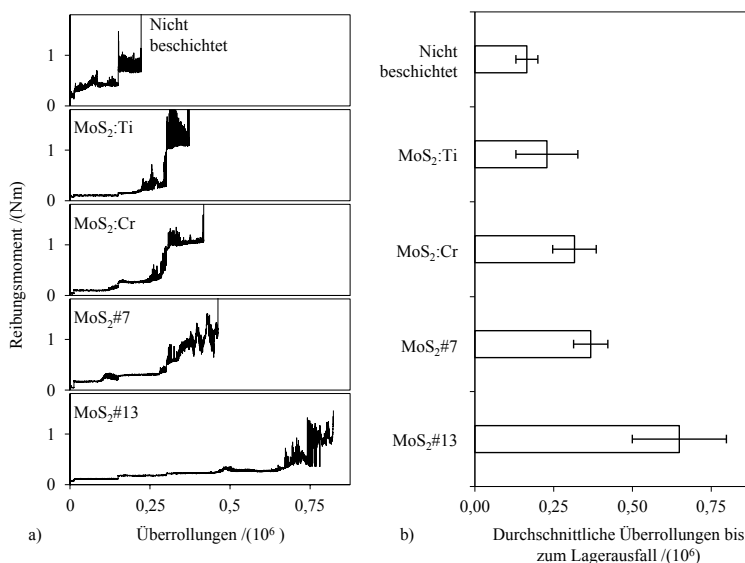


Bild 11.1 a) Repräsentative Einzelergebnisse für den Reibungsmomentverlauf in Abhängigkeit der Überrollungen

b) Durchschnittlich ertragbare Anzahl an Überrollungen aller Einzelversuche

Die Mittelwerte der Gebrauchsdauer aus den fünf Wiederholversuchen werden in Bild 11.1b gegenübergestellt, die Fehlerbalken entsprechen dabei der erweiterten Messunsicherheit. In der Gebrauchsdauer zeigen die einzelnen Lagervarianten deutliche Unterschiede. Erwartungsgemäß fallen die nicht beschichteten Lager nach durchschnittlich nur 165.000 Überrollungen zuerst aus. Sie zeigen bereits zu Beginn der Prüfung aufgrund des fehlenden Schmierstoffs starke Fluktuationen und Spitzen im Reibungsverlauf sowie eine starke Geräuschentwicklung.

Durch Verwendung der Schichtvariante  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$  erhöht sich zwar die mittlere ertragbare Zahl an Überrollungen auf 228.500, es kann aufgrund der auftretenden Streuungen jedoch keine statistisch signifikante Steigerung zum nicht beschichteten Lager nachgewiesen werden (Bild 13.5 im Anhang). Dagegen ist bei Verwendung der Schichtvarianten  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$  und  $\text{MoS}_2\text{:#7}$  gegenüber dem nicht beschichteten Zustand eine hoch signifikante Steigerung der Gebrauchsdauer festzustellen. Mit durchschnittlich 649.000 ertragenen Überrollungen zeigen die mit  $\text{MoS}_2\text{:#13}$  beschichteten Axiallager die deutlich höchste Gebrauchsdauer im Test. Die Ergebnisse übersteigen die bisherigen Literaturangaben vergleichbarer Untersuchungen<sup>31</sup> in Tabelle 6.2 – etwa die von MESGARNEJAD und KHONSARI /159/ aus dem Jahr 2010 mit 24.000 Überrollungen oder die von SINGH et al. /231/ aus dem Jahr 2015 mit 120.000 Überrollungen – erheblich.

In Bild 11.2 wird der Verlauf der Verschleißmasse am Kugelkranz während der Einlaufphase gezeigt.

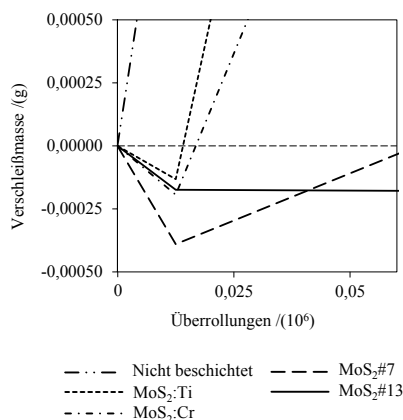


Bild 11.2 Verlauf der mittleren Verschleißmasse des Kugelkranzes während der Einlaufphase

<sup>31</sup> Um eine aussagekräftige Bewertung unter gleichwertigen Voraussetzungen zu erzielen, werden für den hier erbrachten Vergleich die Versuchsergebnisse aus Tabelle 6.2 herangezogen, bei denen ausschließlich die Laufbahnen der Axial-Rillenkugellager beschichtet wurden.

Bei einer genaueren Betrachtung des Verschleißmasse-Verlaufs in Bild 11.2 ist zu Beginn der Prüfung bei allen beschichteten Axiallagern eine negative Verschleißmasse – also ein Materialauftrag – zu erkennen. Um die Übersichtlichkeit des Diagramms in Bild 11.2 zu wahren, wird auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet. Die ermittelten Messunsicherheiten sind Tabelle 13.10 im Anhang zu entnehmen.

Wie in Bild 11.3a anhand einer elektronenmikroskopischen Aufnahme einer Kugeloberfläche gezeigt wird, findet der Materialauftrag hauptsächlich an den Oberflächen der Kugeln statt. Bei diesem dünnen Auftrag handelt es sich gemäß einer orts aufgelösten EDX-Analyse in Bild 11.3b um  $\text{MoS}_2$ -Schichtmaterial und somit um einen Transferfilm. Demzufolge sorgt die Beschichtung der Laufbahnen nicht nur für die reibungsarme Trennung von Laufbahn und Kugel, sondern auch von Kugel und Käfig. Der sukzessive Adhäsivverschleiß der Laufbahnbeschichtung gewährleistet die Aufrechterhaltung dieses Transferfilms auf den Kugeln.

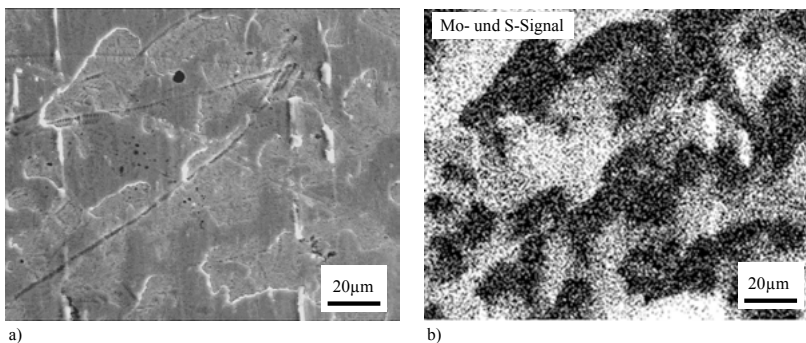
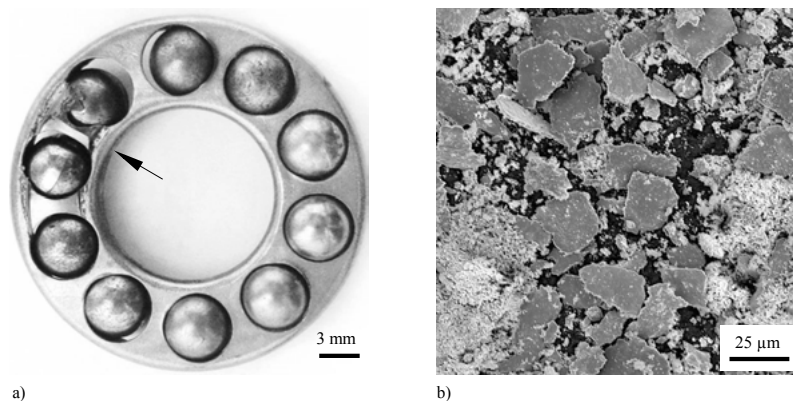


Bild 11.3 a) Oberfläche einer Kugel eines beschichteten Axial-Rillenkugellagers vom Typ  $\text{MoS}_2\#7$  nach 12.500 Überrollungen  
b) Molybdän- und Schwefelsignal (helle Bereiche) einer orts aufgelösten EDX-Elementanalyse des Bildausschnitts (a)

Im Bild 11.2 ist weiterhin zu erkennen, dass die Menge des übertragenen Schichtmaterials zwischen den Schichtvarianten stark variiert: Nach 12.500 Überrollungen ist die Transferfilmbildung bei der vergleichsweise weicheren Schicht  $\text{MoS}_2\#7$  am stärksten ausgeprägt. Der Übertrag bei den übrigen Schichtvarianten ist dagegen gleichermaßen gering. Im weiteren Versuchsverlauf braucht sich der Transferfilm bei den Varianten  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$ ,  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$  und  $\text{MoS}_2\#7$  allerdings rasch auf. Der Transferfilm bei Variante  $\text{MoS}_2\#13$  kann hingegen länger aufrechterhalten werden, wodurch die Verschleißmasse des Kugelkranzes zunächst bis über 150.000 Überrollungen konstant bleibt.

Analysen zur Ausfallursache der Lagerkomponenten lassen erkennen, dass der markante Anstieg des Reibungsmoments am Versuchsende bei den meisten Tests auf eine massive Beschädigung des Stahlkäfigs zurückzuführen ist (Bild 11.4a). Dementsprechend setzen sich die Verschleißpartikel hauptsächlich aus dem schuppenartigen Abrieb des Stahlkäfigs und nur zu einem sehr geringen Anteil aus abgelösten  $\text{MoS}_2$ -Schuppen zusammen (Bild 11.4b). Der starke Verschleiß an den Käfigtaschen dürfte die Folge ausgeprägter Käfiginstabilitäten sein, welche durch die fehlende Dämpfung eines Öls oder Fetts begünstigt werden. Die damit verbundenen Orbital- und Kippbewegungen des wälzkörpergeführten Käfigs führen zu einer gesteigerten Beanspruchung zwischen Kugeln und Käfigtaschen. Beim Erreichen eines kritischen Verschleißzustands beendet das Klemmen und Fressen der Kugeln im Käfig die Gebrauchsdauer des Lagers.

Nachfolgende Versuche an vollkugeligen Lagern haben keine Erhöhung der ertragbaren Überrollungen ergeben, jedoch befindet sich das Reibungsmoment auch nach dem Schichtversagen auf einem geringeren Niveau ( $\approx 0,3 \text{ Nm}$ ), sodass sich der Durchbruch der Schicht nicht so klar abzeichnet wie bei den hier vorgestellten Versuchen mit Käfig.



**Bild 11.4** a) Aufnahme des Kugelkranzes nach einem Lagerausfall mit starkem Verschleiß an den Stegen (Pfeil)  
b) Schuppenartige Abriebpartikel aus Stahl des Käfigwerkstoffs und  $\text{MoS}_2$

Während bei den mit  $\text{MoS}_2\text{:Ti}$ ,  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$  und  $\text{MoS}_2\text{\#7}$  beschichteten Laufbahnen ein oberflächennaher Adhäsiv- und Abrasivverschleiß beobachtet wird, zeigt die  $\text{MoS}_2\text{\#13}$ -Schicht auf der Laufbahn zusätzlich lokale Ausbrüche (Bild 11.5a), die sich im Laufe des Versuchs ausweiten. Dieses Schadensbild entspricht der in Wälzlagern auftretenden Grübchenbildung und geht im Gegensatz zu Adhäsion und Abrasion mit einer Werkstoffermüdung einher.

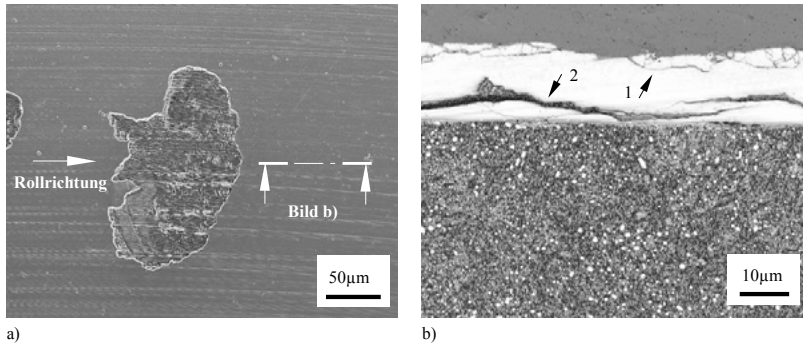


Bild 11.5 a) Ausbrüche in der Laufbahn der Schicht  $\text{MoS}_2$ #13 nach 300.000 Überrollungen  
 b) Schrägschliff unmittelbar vor dem Ausbruch mit Oberflächenschäden (Pfeil 1) und Ermüdungsrisse nahe der Schicht-Substrat Grenzfläche (Pfeil 2)

Anhand eines Schrägschliffs unmittelbar vor einem solchen Ausbruch (Bild 11.5b) lässt sich erkennen, dass sowohl oberflächennahe Schädigungen auftreten (Pfeil 1), als auch Ermüdungsrisse unterhalb der Oberfläche (Pfeil 2). Die Rissausbreitung erfolgt innerhalb der Schicht nahe an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat. Vergrößert sich der Riss durch Vereinigung mehrerer Rissfronten, so kommt es zu einem großflächigen Schichtausbruch. Da die Materialtrennung innerhalb der Schicht stattfindet, bleibt in den Ausbrüchen ein dünner  $\text{MoS}_2$ -Film erhalten. Dieser wird durch Verschleiß bis zum Ende der Gebrauchsdauer abgebaut.

Für die Entstehung der Risse nahe der Schicht-Substrat Grenzfläche werden folgende Ursachen vermutet, die sowohl die Beanspruchung als auch die Beanspruchbarkeit der Schicht betreffen:

- 1) Unter den gegebenen Voraussetzungen geringer Schicht-Elastizitätsmoduln und geringer Reibungszahlen ist die Schicht-Beanspruchung im Bereich der Grenzfläche zum Substrat nach TREMMEL /249/ am höchsten (Abschnitt 4.2.2).
- 2) Da bei  $\text{MoS}_2$  von einem schlechteren Ermüdungsverhalten ausgegangen werden kann als beim vergleichsweise zähen Stahl-Substrat, wird die Entstehung von Rissen unterhalb der Oberfläche durch Aktivierung der Rissöffnungsarten II und III (siehe Abschnitt 4.2.1) erst innerhalb der  $\text{MoS}_2$ -Schicht eingeleitet, bevor der Stahlwerkstoff Ermüdungsanrisse aufweist.
- 3) Aus Schadensuntersuchungen konventioneller, ölgeschmierter Wälzlager ist bekannt, dass sich im maximal beanspruchten Bereich unterhalb der Oberfläche eine Textur im Stahl ausbildet, in der sich die Ebenen des kleinsten Bruchwiderstands – die (100)-Gitterebenen – parallel zur Laufbahnoberfläche ausrichten /260/ /261/. Durch die Kontaktbeanspruchung werden gleichzeitig dazu senk-

recht stehende Zugeigenspannungen induziert, die gemäß der Rissbeanspruchungsart I rissöffnend wirken (siehe Abschnitt 4.2.1). Es bilden sich folglich Rissebenen parallel zur beanspruchten Oberfläche, die sich zur Grübchenbildung ausweiten. Diese Erkenntnisse sind auf das bei der Schichtvariante MoS<sub>2</sub>#13 beobachtete Schadensbild zu übertragen: Zum einen weist die Schichtvariante MoS<sub>2</sub>#13 einen hohen Anteil basal-orientierter Kristallite auf, wodurch die Ebenen des kleinsten Bruchwiderstandes (Basisebenen) bereits *vor* der tribologischen Belastung parallel zur beanspruchten Oberfläche angeordnet sind. Andererseits liegt ein zur Oberfläche hin orientierter, ebener Druckeigenspannungszustand in der Schicht vor. Diese laterale Kompression der Schicht ruft durch Querdehnungen gleichzeitig eine dazu orthogonale Werkstoffexpansion hervor, die mit der Entstehung von senkrecht zur Schichtoberfläche gerichteten Zugeigenspannungskomponenten einhergeht.

Die Kombination der genannten Punkte – (1) hohe Scherbeanspruchung nahe der Schicht-Substrat-Grenzfläche, (2) Orientierung von Ebenen geringer Bruchspannung parallel zur Schubspannung in Rollrichtung und (3) Orientierung rissöffnender Zugeigenspannungen senkrecht zur Oberfläche – führt zum Versagen der Schicht MoS<sub>2</sub>#13. Ohne diese Schädigung hätte die Trennung der Kontaktflächen durch Transferfilmbildung voraussichtlich noch länger aufrechterhalten werden können. Der festgestellte Ermüdungsschaden unter Wälzbeanspruchung findet aktuell keine Berücksichtigung in der Gebrauchsdauerrechnung feststoffgeschmierter Wälzlager nach BIRKHOFFER und KÜMMERLE /32/. Eine Erweiterung dieses Modells ist daher anzustreben.

## 11.4 Mechanische Eigenschaften und Einflüsse auf das tribologische Verhalten

In Tabelle 11.1 werden die Eindringhärte  $H_{IT}$  und das Eindringmodul  $E_{IT}$  der im Wälzkontakt untersuchten Schichten gemeinsam gegenübergestellt.

Tabelle 11.1    *Eindringhärte  $H_{IT}$  und Eindringmodul  $E_{IT}$  der untersuchten Schichtvarianten*

	MoS <sub>2</sub> :Ti	MoS <sub>2</sub> :Cr	MoS <sub>2</sub> #7	MoS <sub>2</sub> #13
$H_{IT}$ /(GPa)	9,59 ± 0,52	5,65 ± 0,23	1,20 ± 0,03	12,73 ± 1,85
$E_{IT}$ /(GPa)	117,37 ± 3,07	125,80 ± 3,48	44,39 ± 1,91	68,11 ± 0,93
$H/E$ -Verhältnis	0,08	0,04	0,03	0,19

Über die Stärke des Zusammenhangs zwischen der Gebrauchsdauer und dem  $H/E$ -Verhältnis lässt sich aufgrund des begrenzten Stichprobenumfangs von vier Schichtva-

rianten keine statistisch belastbare Aussage ableiten. Feststellen lässt sich lediglich, dass die widerstandsfähigste Schicht MoS<sub>2</sub>#13 auch das höchste  $H/E$ -Verhältnis zeigt.

## 11.5 Strukturell-chemische Merkmale und Einflüsse auf mechanische Eigenschaften und das tribologische Verhalten

Wie in den Untersuchungen der Modellversuche nachgewiesen, zeigt die Schicht MoS<sub>2</sub>#13 eine starke basale (002)-Vorzugsorientierung, während die Schicht MoS<sub>2</sub>#7 gewisse Anteile der Nebenorientierungen vom Typ (101) oder (110) aufweist. Die beiden metalldotierten Schichten MoS<sub>2</sub>:Ti und MoS<sub>2</sub>:Cr sind gleichermaßen durch eine ausgeprägte (002)-Textur gekennzeichnet. Da die Schichten aber stark unterschiedliche Gebrauchsdauern aufweisen, liegt keine Korrelation zwischen basalem Orientierungsgrad und Gebrauchsdauer vor.

Die erhöhte Beanspruchbarkeit der Schichtvariante MoS<sub>2</sub>#13 resultiert vermutlich aus den hohen inneren Druckspannungen. Auch wenn die Ergebnisse aufgrund des geringen Stichprobenumfangs statistisch gesehen unter Vorbehalt betrachtet werden müssen, zeigt die Regressionsanalyse in Bild 11.6, dass die durchschnittliche Anzahl der ertragenen Überrollungen mit der Ausprägung der Druckeigenspannungen in Beziehung stehen. Diese Beobachtungen werden durch Fachveröffentlichungen wie /41/ und /54/ aus dem Bereich konventionell geschmierter Wälzlager aus nicht beschichtetem Stahl bekräftigt, nach denen sich der Eintrag von Druckeigenspannungen positiv auf die erreichbare (Ermüdungs-)Lebensdauer auswirkt.

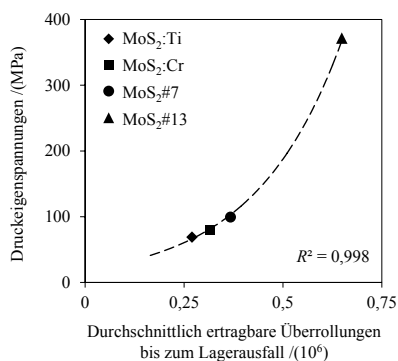


Bild 11.6 Zusammenhang zwischen Druckeigenspannungen und Gebrauchsdauer.

## 11.6 Zusammenfassung

In der gezeigten Studie wird die Eignung von zwei metalldotierten ( $\text{MoS}_2\text{:Ti}$ ,  $\text{MoS}_2\text{:Cr}$ ) und zwei nicht-dotierten  $\text{MoS}_2$ -Schichtvarianten ( $\text{MoS}_2\#7$ ,  $\text{MoS}_2\#13$ ) für den Einsatz in trockenlaufenden Axial-Rillenkugellagern gegenübergestellt. Die Validierung erfolgt anhand von Gebrauchsdauerversuchen bis zum Ausfall der Lagerungen aufgrund einer hohen Reibung.

Die Versuche ergeben zwischen den Schichtvarianten starke Unterschiede bei der Gebrauchsdauer. Die nicht dotierte Schichtvariante  $\text{MoS}_2\#13$  zeigt die höchste Gebrauchsdauer im Test und übertrifft die bislang erreichte Gebrauchsdauer aus der Literatur bei vergleichbaren Versuchsbedingungen deutlich.

Während bei allen Schichtvarianten aus der beschichteten Laufbahnoberfläche ein sukzessiver Materialverlust beobachtet werden kann, findet an den nicht beschichteten Kugeln zunächst ein Materialauftrag durch Transferfilmbildung statt. Hierdurch wird neben der reibungsarmen Trennung des Kugel-Laufbahn-Kontakts auch eine Trennung des Kontakts zwischen Wälzkörper und Stahlkäfig gewährleistet. Die Menge und Beständigkeit des übertragenen Materials variiert jedoch abhängig von der Schichtstruktur. Bei der Schicht  $\text{MoS}_2\#13$  ist sowohl die höchste Gebrauchsdauer als auch der beständige Materialübertrag festzustellen.

Untersuchungen des Versagensmechanismus der Schicht  $\text{MoS}_2\#13$  zeigen, dass die Gebrauchsdauer nicht nur mit einem oberflächennahen Materialverlust einhergeht, sondern auch mit der Ausbildung von Ermüdungsrissen im Bereich der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat. Die Ausbreitung dieser Risse führt zu großflächigen Schichtabplatzungen in der Laufbahn (Grübchenbildung). Dieser Mechanismus sollte – weil ausschlaggebend für das Versagen basal-orientierter Schichten – zukünftig bei der Auslegung festschmierstoffgeschmierte Wälzlager Berücksichtigung finden.

Die Kombination hoher Druckeigenspannungen, dichter Mikrostruktur sowie hoher Schichthärte bei gleichzeitig geringem Eindringmodul – wie sie bei Schicht  $\text{MoS}_2\#13$  vorzufinden ist – wirkt sich insgesamt positiv auf die Gebrauchsdauer  $\text{MoS}_2$ -beschichteter Wälzlager aus. Die Erkenntnisse korrespondieren mit denen der Stift-Scheibe-Versuche unter reiner Gleitbewegung.

Im nachfolgenden Kapitel werden Vorschläge für weitere Verbesserungsmöglichkeiten beschichteter, trockenlaufender Wälzlager getroffen.



## 12 Zusammenfassung und Ausblick

Bei keinem bisher bekannten Festschmierstoff ist das tribologische Verhalten unabhängig von Umgebungseinflüssen. Um Komponenten über den gesamten Produktlebenszyklus in unterschiedlichen Umgebungen funktionssicher betreiben zu können, gilt es deshalb die Entwicklung geeigneter Festschmierstoffe voranzutreiben.

Der in der Arbeit betrachtete Werkstoff Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ) zeigt bislang lediglich unter Vakuumbedingungen herausragendes Gleit- und Verschleißverhalten. Wird er in normaler Umgebungsatmosphäre eingesetzt, so kommt es zur tribochemischen Oxidation mit Bestandteilen der Luft, wodurch Komponenten infolge eines stark erhöhten Verschleißes nach nur kurzer Dauer versagen. Als Antwort auf diese Problemstellung zielt die Arbeit auf die Steigerung der Verschleißbeständigkeit von  $\text{MoS}_2$ -Schichten und auf eine Herabsetzung der Feuchteempfindlichkeit des Verschleißverhaltens.

Das dabei zur Anwendung kommende Beschichtungsverfahren Kathodenzerstäuben (Sputtern) erlaubt es die meist verschleißanfällige, offenporige Mikrostruktur konventioneller  $\text{MoS}_2$ -Schichten durch gezieltes Einstellen der Prozessparameter und durch eine Dotierung mit Fremdelementen zu modifizieren. Das Potential dieser beiden Ansätze zur Herstellung von  $\text{MoS}_2$ -Schichten mit hoher tribologischer Beanspruchbarkeit im Vakuum und in Luft wird in der vorliegenden Arbeit ausgelotet. Die Arbeit erhebt darüber hinaus den Anspruch, die entwickelten Schichten zur Anwendung in Wälzlagern zu bringen und durch eine systematische Entwicklung zu einem nachhaltigen Systemverständnis des Schichtverhaltens und dessen Verknüpfung mit der Mikrostruktur und den zur Herstellung notwendigen Prozessbedingungen zu gelangen. Zur Lösung dieser Herausforderungen werden die folgenden drei Arbeitspakete bearbeitet:

- 1) Erarbeitung einer Vorgehensweise zur simulativen Abbildung des  $\text{MoS}_2$ -Beschichtungsprozesses
- 2) Systematische Entwicklung verschleiß- und feuchteresistenter  $\text{MoS}_2$ -Schichtvarianten durch Modifikation der Mikrostruktur
- 3) Erprobung der entwickelten Schichten in trockenlaufenden Wälzlagern

In den nachfolgenden Absätzen werden die gewonnenen Erkenntnisse der drei Arbeitspakete nochmals knapp und abschließend diskutiert. Ausführliche Zusammenfassungen aller Ergebnisse befinden sich am Ende der jeweiligen Kapitel 7, 9, 10 und 11.

Die Umsetzung des ersten Arbeitspakets gestattet einen Einblick in den bislang lediglich als Black-Box betrachteten Beschichtungsprozess von  $\text{MoS}_2$ -Schichten. Hierfür wird eine Monte-Carlo-Simulation eingesetzt, mit dem das im experimentellen Teil angewandte PVD-Verfahren Kathodenzerstäuben abgebildet werden kann. Der Faktor

$\Phi E^{1/2}$  – das Produkt aus dem Teilchenfluss  $\Phi$  und der Quadratwurzel der mittleren Teilchenenergie  $E$  – bildet in Anlehnung an Arbeiten von WINDISCHMANN /283/ /282/ die Grundlage zur Interpretation der Ergebnisse. Mithilfe des Faktors  $\Phi E^{1/2}$  kann die Intensität des schichtbildenden Teilchenstroms und damit das Potential zum Wachstum verschleißfester MoS<sub>2</sub>-Schichten abgeschätzt werden. Er kann durch die Prozessparameter gesteuert werden und ist für den Beschichtungsvorgang maßgebend. Die im Prozess wirkenden Zusammenhänge waren bislang jedoch weitgehend unbekannt, da die experimentelle Bestimmung des Teilchenflusses und der Teilchenenergie einen hohen Aufwand erfordert. Der angewandte Simulationsprozess kommt dagegen ohne Messtechnik aus. Somit konnte die Wirkung der drei Prozessparameter Kathodenspannung, Prozessdruck und Target-Substrat-Abstand auf den jeweils für Molybdän und Schwefel berechneten  $\Phi E^{1/2}$ -Faktor mit Erfolg ermittelt und dessen Einfluss auf die Schichtbildung bewertet werden. Weiterhin korrelieren die für 13 Prozessparameterkombinationen berechneten Faktoren für  $\Phi E^{1/2}$  bemerkenswert gut mit den Druckeigenspannungen in Schichten, die mit übereinstimmenden Einstellungen abgeschieden wurden. Hierdurch ist die Simulation als validiert zu betrachten, da nach WINDISCHMANN eine direkte Proportionalität zwischen Eigenspannungen und  $\Phi E^{1/2}$  herrscht.

Durch systematische Schichtentwicklung konnte im experimentellen, zweiten Arbeitspaket das Ziel, eine verschleiß- und feuchteresistente MoS<sub>2</sub>-Schicht herzustellen, erreicht werden. Dabei zeichnen sich vor allen Dingen einige nicht-dotierte Schichten in den Stift-Scheibe-Modellversuchen als äußerst verschleißbeständig in Luft und im Vakuum aus. Die gute Verschleißbeständigkeit ist zum einen die Folge einer kompakten und nicht-kolumnaren Mikrostruktur und zum anderen das Resultat hoher innerer Druckeigenspannungen sowie eines hohen Verhältnisses von Härte zu Eindringmodul ( $H/E$ ). Der erwartete positive Einfluss einer Fremdmetalldotierung mit Titan und Chrom auf die Verschleißbeständigkeit blieb hinter den Erwartungen. Ursächlich dafür ist ein starker Abfall des Druckeigenspannungszustands beim Zufügen der Dotierungselemente. Weiterhin konnten signifikante Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern, den strukturell-chemischen und mechanischen Kenngrößen der Schicht identifiziert werden. Zur komprimierten Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse dienen Matrizen. Die Matrix in Bild 9.35 bezieht sich auf das Konstruieren *mit* Schichten und die Frage, welche Schichteigenschaften und -merkmale bei der Definition eines Schichtsystems auch im Hinblick auf eine Qualitätssicherung zu beachten sind. Die Matrix in Bild 9.36 adressiert das Konstruieren *von* Schichten und die Frage, wie Schichten eines bestimmten Anforderungsprofils herzustellen sind. Die Ergebnisse sind damit sowohl für die Konstruktion trockenlaufender Tribosysteme als auch für den Schichtentwickler relevant.

Mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse aus Simulation und Experiment können nun fundierte Aussagen über die bei der MoS<sub>2</sub>-Schichtabscheidung stattfindenden physikalischen Effekte getroffen werden: Durch eine hohe Intensität des schichtbildenden Teilchenstroms und die damit ausgelösten Stoßprozesse auf der bereits abgeschiedenen Schichtoberfläche kommt es zur verstärkten Verdichtung der Schicht. Hierdurch wird das unerwünschte kolumnare Wachstum unterdrückt und das basale begünstigt.

Im dritten und letzten Arbeitspaket wurden die entwickelten Schichten in die Anwendung übertragen. Zu diesem Zweck fand eine Beschichtung der Laufbahnen von Axial-Rillenkugellagern statt. Die bei der Prüfung ermittelte Gebrauchsdauer entspricht den ertragenen Überrollungen bis zum Lagerausfall durch Erreichen eines Reibungsgrenzwerts. Die nicht-dotierte Schicht mit der höchsten Verschleißbeständigkeit in den Modellversuchen schneidet auch bei dieser praxisnahen Prüfung am besten ab. Die erzielte Gebrauchsdauer übersteigt die Literaturangaben vergleichbarer Untersuchungen erheblich. Die hohen Druckeigenspannungen und das hohe  $H/E$ -Verhältnis der Schicht gelten dafür als wichtigste Voraussetzungen. Ausschlaggebend für das Erreichen einer hohen Gebrauchsdauer ist außerdem die hohe Beständigkeit des übertragenen Transferfilms von den beschichteten Laufbahnen auf die nicht-beschichteten Kugeln.

In der vorliegenden Arbeit wurde sowohl das MoS<sub>2</sub>-Schichtverhalten im Gleit- und Wälzkontakt analysiert, als auch signifikante Zusammenhänge mit der Mikrostruktur und den zur Herstellung notwendigen Prozessbedingungen identifiziert. Weiterhin konnten dank systematischer Untersuchung eines weit gefassten Prozessfensters MoS<sub>2</sub>-Schichten mit hohem Verschleißwiderstand im Vakuum und in Luft erzeugt werden. Weitere Forschungs- und Innovationspotentiale sind sowohl in der konsequenten Weiterentwicklung der Prozesssimulation zu sehen aber insbesondere auch in der Weiterentwicklung der Schichten hinsichtlich einer Steigerung des Widerstands gegen die Wälzermüdung und den Verschleiß. Auf Basis der aktuellen Forschungsergebnisse können hierfür folgende Empfehlungen gegeben werden:

#### *Erweiterte simulationsbasierte Vorauslegung des Beschichtungsprozesses*

Wie in der Arbeit gezeigt, korrelieren die Ergebnisse der Simulation mit dem erzeugten Druckeigenspannungszustand der Schichten und diese wiederum mit dem Verschleiß. Durch diese nun bekannten Zusammenhänge können Herstellungseinflüsse auf das resultierende tribologische Verhalten mittels Simulation prognostiziert werden. In einem nächsten Schritt ist eine konsequente Weiterentwicklung dieses Simulationswerkzeugs anzustreben, mit dem Ziel, den bisher erheblichen experimentellen Entwicklungsaufwand gesputterter Schichten durch eine unterstützende, simulationsbasierte Vorauslegung des Beschichtungsprozesses einzudämmen. Hierbei sollten schwierig zu beschichtende Funktionsflächen, wie etwa die Laufbahnen auf Außenringen von Radial-

Wälzlager, berücksichtigt werden, da diese zusätzliche Rotationen im Rezipienten erfordern. Eine Bewertung solch komplexer Beschichtungsvorgänge kann durch die in der Arbeit eingesetzte Simulation noch nicht geschehen. Das hohe Interesse an einem solchen Werkzeug zeigt beispielsweise eine Arbeit von PANJAN /188/, in welcher die Abhängigkeit des alternierenden Aufbaus mehrlagiger Schichten von der Targetanordnung und der Probenrotation simulativ untersucht wird. Allerdings fehlt in dieser Simulation die Betrachtung der Intensitäten des Teilchenstroms und des inneren Aufbaus jeder Einzellage. Dieses Defizit ließe sich durch Integration von Berechnungsmethoden des Sputter- und Transportprozesses beheben. Bei der Umsetzung dieses Vorhabens wird die Verwendung der frei verfügbaren Simulationswerkzeuge RSD2013 für Sputterprozesse und SIMTRA für die Transportprozesse der Teilchen empfohlen, bzw. die darin enthaltenen Berechnungsansätze (siehe /241/ bzw. /251/). Beide Programme berücksichtigen weitere, in dieser Arbeit vernachlässigte Einflüsse auf den Teilchenfluss und die Teilchenenergie, wie etwa die Größe des Beschichtungsrezipienten, und ermöglichen deshalb eine verbesserte Genauigkeit der Berechnungsergebnisse gegenüber SRIM.

#### *Langlebige trockenlaufende Wälzlager durch überrollfeste MoS<sub>2</sub>-basierte Schichten*

In der Arbeit konnte gezeigt werden, dass sowohl die Verschleißbeständigkeit der Schichten in den Modellversuchen, aber auch die Gebrauchsdauer beschichteter Wälzlager im Wesentlichen durch kompakte Schichtstrukturen, hohe Druckeigenspannungen und hohe  $H/E$ -Verhältnisse gesteigert wird. Um die entwickelte Schicht höchster Lebensdauer weiter zu optimieren, muss der auftretende Schadensmechanismus berücksichtigt werden, da sie trotz hoher Beanspruchbarkeit durch Wälzermüdung im höchstbeanspruchten Übergangsbereich zwischen Schicht und Substrat versagt. Dieser Schaden ließe sich verzögern oder gar verhindern, wenn es gelänge die Schicht-Überrollfestigkeit zu steigern. Großes Potential hierfür zeigt der Einsatz nanolager MoS<sub>2</sub>-Schichten einerseits (siehe z. B. /118/) und MoS<sub>2</sub>-Nanokompositschichten andererseits (siehe z. B. /240/). Bislang sind keinerlei Kenntnisse über die Eignung solcher MoS<sub>2</sub>-Schichtsysteme für Wälzlageranwendungen bekannt. Das Leistungsvermögen dieser Schichten ist allerdings als hoch einzustufen, da in vielen Modellversuchen der positive Einfluss solcher Modifikationen der Schichtarchitektur auf den Verschleiß bereits nachgewiesen wurde. Zusätzlicher Handlungsbedarf, der sich aus der Arbeit ableitet, betrifft die verbesserte Versagensprognose für beschichtete, trockenlaufende Wälzkontakte.

# 13 Anhang

Tabelle 13.1 Beschichtungsrezept der nicht-dotierten Schichtvarianten.

Nr.	Prozessschritt	$\Delta t$ /(s)	C1	C3	C4		Substratbias		Ar-Druck /(Pa)	T /(°C)
			I /(A)	I /(A)	M	U /(V)	M	U /(V)	<u>Durchfluss</u> /(sccm)	
1	Isolationstest	30	-	-	-	-	-	1.200	-	* <sup>1</sup>
2	Heizen	900	-	-	-	-	-	-	-	* <sup>1</sup>
3	Plasmaätzen	1800	-	-	-	-	BP	500	2,3 / <u>500</u>	* <sup>1</sup>
4	Evakuieren	180	-	-	-	-	-	-	-	* <sup>1</sup>
5	Beschichten	* <sup>2</sup>	-	-	BP	* <sup>3</sup>	-	-	* <sup>4</sup>	* <sup>1</sup>
6	Abkühlen	10.800	-	-	-	-	-	-	-	RT

Tabelle 13.2 Beschichtungsrezept der dotierten Schichtvarianten

Nr.	Prozessschritt	$\Delta t$ /(s)	C1	C3	C4		Substratbias		Ar-Druck /(Pa)	T /(°C)
			I /(A)	I /(A)	M	U /(V)	M	U /(V)	<u>Durchfluss</u> /(sccm)	
1	Isolationstest	30	-	-	-	-	-	1.200	-	150
2	Heizen	900	-	-	-	-	-	-	-	150
3	Plasmaätzen	1800	-	-	-	-	BP	500	2,3 / <u>500</u>	150
4	Evakuieren	180	-	-	-	-	-	-	-	150
5	Beschichten	463	* <sup>5</sup>	* <sup>6</sup>	BP	800	-	-	0,51 / <u>80</u>	150
6	Abkühlen	10.800	-	-	-	-	-	-	-	RT

- C1 Lichtbogenkathode (Titan)
- C3 Lichtbogenkathode (Chrom)
- C4 Sputterkathode (MoS<sub>2</sub>)
- BP Bipolar gepulste Spannung (40 kHz, siehe Abschnitt 8.2)
- RT Raumtemperatur
- $\Delta t$  Dauer des Prozessschritts
- I Elektrische Stromstärke
- M Spannungsmodus
- U Elektrische Spannung
- T Solltemperatur im Rezipienten

\*<sup>1</sup> T nach Spalte *Temperatur* in Tabelle 13.3  
\*<sup>2</sup>  $\Delta t$  nach Spalte *Beschichtungsdauer* in Tabelle 13.3  
\*<sup>3</sup> U nach Spalte *Kathodenspannung* in Tabelle 13.3  
\*<sup>4</sup> Ar-Druck bzw. -Durchfluss nach Spalte *Prozessdruck* bzw. *Ar-Durchfluss* in Tabelle 13.3  
\*<sup>5</sup> I = 70 A bei Variante MoS<sub>2</sub>:Ti und I = 0 bei Variante MoS<sub>2</sub>:Cr  
\*<sup>6</sup> I = 0 bei Variante MoS<sub>2</sub>:Ti und I = 70 A bei Variante MoS<sub>2</sub>:Cr

Tabelle 13.3    *Varierte Prozessgrößen und Messgrößen der Proben des BOX-BEHNKEN-Versuchsplans; Teil 1: Variierte Prozessparameter*

Probenbezeichnung und Standardreihenfolge	Varierte Prozessparameter					Beschichtungsdauer	Wachstums- geschwindigkeit	Kathodenstrom	Ar-Durchfluss	
	Faktor (Variate)									Kovariate
	Durchlaufreihenfolge	Kathodenspannung	Target-Substrat Abstand	Temperatur	Prozessdruck					
		/(V)	/(mm)	/(°C)	/(Pa)	/(s)	/(nm·s <sup>-1</sup> )	/(A)	/(sccm)	
#1	8	600	65	150	0,73	688	2,41	1,24	115	
#2	22	800	65	150	0,73	284	5,95	2,13	115	
#3	17	600	115	150	0,73	733	2,58	1,37	115	
#4	23	800	115	150	0,73	244	7,75	2,50	115	
#5	14	700	90	50	0,51	652	2,38	1,43	80	
#6	19	700	90	250	0,51	602	2,69	1,46	80	
#7	27	700	90	50	0,95	327	5,78	2,25	150	
#8	6	700	90	250	0,95	203	9,70	2,28	150	
#9	4	600	90	150	0,51	1142	1,50	1,03	80	
#10	3	800	90	150	0,51	463	3,63	2,09	80	
#11	13	600	90	150	0,95	477	3,98	1,54	150	
#12	16	800	90	150	0,95	163	10,55	2,60	150	
#13	21	700	65	50	0,73	384	3,75	1,80	115	
#14	5	700	115	50	0,73	431	4,20	1,85	115	
#15	25	700	65	250	0,73	395	4,30	1,86	115	
#16	7	700	115	250	0,73	299	6,56	2,00	115	
#17	11	600	90	50	0,73	920	1,88	1,30	115	
#18	18	800	90	50	0,73	351	4,93	2,40	115	
#19	15	600	90	250	0,73	619	3,05	1,27	115	
#20	26	800	90	250	0,73	192	10,31	2,73	115	
#21	10	700	65	150	0,51	437	3,48	1,46	80	
#22	2	700	115	150	0,51	659	2,76	1,48	80	
#23	12	700	65	150	0,95	255	6,78	2,27	150	
#24	20	700	115	150	0,95	241	8,17	2,45	150	
#25	9	700	90	150	0,73	385	4,78	1,88	115	
#26	24	700	90	150	0,73	385	4,68	1,88	115	
#27	1	700	90	150	0,73	385	4,73	1,88	115	

*Tabelle 13.4 Variierte Prozessgrößen und Messgrößen der Proben des BOX-BEHNKEN-Versuchsplans; Teil 2: Messwerte, tribologisches Verhalten*

Probenbezeichnung und Standardreihenfolge	Ergebnisgrößen / Messwerte			
	Tribologisches Verhalten			
	Verschleißkoeffizient $k$ in Luft	Reibungszahl $\mu$ in Luft	Verschleißkoeffizient $k$ im Vakuum	Reibungszahl $\mu$ im Vakuum
	$/(10^{-6} \cdot \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1})$	-	$/(10^{-6} \cdot \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1})$	-
#1	1,002 ± 0,165	0,191 ± 0,003	0,181 ± 0,088	0,049 ± 0,001
#2	1,123 ± 0,238	0,202 ± 0,002	0,089 ± 0,021	0,039 ± 0,001
#3	5,283 ± 0,272	0,130 ± 0,007	0,894 ± 0,287	0,033 ± 0,001
#4	3,218 ± 0,136	0,176 ± 0,006	0,556 ± 0,384	0,013 ± 0,002
#5	0,384 ± 0,189	0,169 ± 0,004	0,195 ± 0,078	0,048 ± 0,002
#6	0,688 ± 0,193	0,200 ± 0,001	0,162 ± 0,043	0,049 ± 0,001
#7	3,412 ± 0,103	0,160 ± 0,003	0,262 ± 0,069	0,036 ± 0,001
#8	7,354 ± 0,308	0,127 ± 0,003	0,651 ± 0,278	0,031 ± 0,002
#9	0,662 ± 0,092	0,183 ± 0,002	0,231 ± 0,048	0,051 ± 0,002
#10	0,955 ± 0,052	0,218 ± 0,002	0,090 ± 0,048	0,037 ± 0,001
#11	3,589 ± 0,231	0,185 ± 0,002	0,642 ± 0,279	0,043 ± 0,002
#12	1,381 ± 0,118	0,141 ± 0,001	0,335 ± 0,141	0,022 ± 0,002
#13	0,247 ± 0,061	0,173 ± 0,003	0,110 ± 0,056	0,045 ± 0,001
#14	1,770 ± 0,105	0,163 ± 0,002	0,238 ± 0,092	0,052 ± 0,002
#15	1,739 ± 0,129	0,221 ± 0,002	0,179 ± 0,066	0,044 ± 0,001
#16	4,301 ± 0,331	0,152 ± 0,005	1,402 ± 0,196	0,037 ± 0,002
#17	1,247 ± 0,100	0,179 ± 0,002	0,262 ± 0,035	0,043 ± 0,001
#18	2,597 ± 0,515	0,196 ± 0,004	0,076 ± 0,003	0,042 ± 0,001
#19	5,306 ± 0,123	0,167 ± 0,002	0,742 ± 0,384	0,050 ± 0,001
#20	7,635 ± 0,737	0,112 ± 0,004	0,768 ± 0,291	0,022 ± 0,002
#21	0,320 ± 0,099	0,172 ± 0,003	0,202 ± 0,011	0,046 ± 0,001
#22	3,921 ± 0,304	0,157 ± 0,003	0,483 ± 0,102	0,054 ± 0,001
#23	1,995 ± 0,227	0,160 ± 0,003	0,137 ± 0,060	0,035 ± 0,001
#24	4,893 ± 0,338	0,152 ± 0,004	2,126 ± 0,197	0,038 ± 0,003
#25	2,254 ± 0,118	0,198 ± 0,003	0,223 ± 0,089	0,045 ± 0,001
#26	1,923 ± 0,449	0,201 ± 0,001	0,220 ± 0,088	0,054 ± 0,001
#27	2,012 ± 0,265	0,208 ± 0,001	0,189 ± 0,048	0,050 ± 0,002

Tabelle 13.5    *Varierte Prozessgrößen und Messgrößen der Proben des BOX-BEHNKEN-Versuchsplans; Teil 3: Messwerte, mechanische Eigenschaften*

Probenbezeichnung und Standardreihenfolge	Ergebnisgrößen / Messwerte				
	Mechanische Eigenschaften				
	Eindringhärte $H_{IT}$	(plastische) Universal- härte $HU_{plast}$	Härte nach VICKERS $HV$	Eindringmodul $E_{IT}$	$H/E$ -Verhältnis ( $H_{IT}/E_{IT}$ )
	/(GPa)	/(GPa)	/(HV 0,0004)	/(GPa)	-
#1	1,72 ± 0,12	1,84 ± 0,06	162 ± 12	28,48 ± 1,04	0,06 ± 0,007
#2	1,71 ± 0,16	1,78 ± 0,07	161 ± 15	34,54 ± 1,06	0,05 ± 0,006
#3	1,06 ± 0,06	1,04 ± 0,02	100 ± 6	43,61 ± 3,22	0,02 ± 0,003
#4	1,51 ± 0,15	1,54 ± 0,06	143 ± 14	38,11 ± 1,32	0,04 ± 0,005
#5	4,98 ± 0,50	5,51 ± 0,23	471 ± 47	68,85 ± 0,42	0,07 ± 0,008
#6	1,81 ± 0,43	1,94 ± 0,20	171 ± 40	30,32 ± 0,37	0,06 ± 0,015
#7	1,20 ± 0,11	1,19 ± 0,05	113 ± 11	44,39 ± 1,91	0,03 ± 0,004
#8	1,22 ± 0,09	1,20 ± 0,03	115 ± 8	45,76 ± 2,15	0,03 ± 0,003
#9	1,52 ± 0,07	1,61 ± 0,03	144 ± 7	27,15 ± 0,96	0,06 ± 0,005
#10	2,32 ± 0,17	2,65 ± 0,09	219 ± 16	26,84 ± 0,87	0,09 ± 0,009
#11	1,05 ± 0,09	1,03 ± 0,04	99 ± 9	44,49 ± 2,14	0,02 ± 0,003
#12	1,53 ± 0,13	1,59 ± 0,06	144 ± 12	32,60 ± 2,45	0,05 ± 0,008
#13	12,73 ± 1,85	19,42 ± 1,49	1203 ± 175	68,11 ± 0,93	0,19 ± 0,030
#14	1,24 ± 0,12	1,29 ± 0,05	117 ± 11	25,43 ± 0,80	0,05 ± 0,006
#15	1,68 ± 0,15	1,72 ± 0,06	159 ± 14	39,56 ± 1,42	0,04 ± 0,005
#16	1,11 ± 0,09	1,20 ± 0,03	115 ± 9	48,08 ± 1,51	0,02 ± 0,003
#17	2,66 ± 0,16	2,86 ± 0,07	251 ± 15	42,59 ± 0,82	0,06 ± 0,005
#18	1,63 ± 0,12	1,71 ± 0,06	154 ± 11	29,95 ± 0,89	0,05 ± 0,006
#19	1,31 ± 0,10	1,31 ± 0,04	123 ± 10	38,84 ± 1,66	0,03 ± 0,004
#20	1,50 ± 0,10	1,52 ± 0,04	142 ± 10	42,03 ± 2,22	0,04 ± 0,004
#21	6,44 ± 0,57	7,96 ± 0,35	609 ± 54	56,36 ± 2,03	0,11 ± 0,014
#22	1,38 ± 0,12	1,40 ± 0,05	131 ± 11	36,20 ± 1,08	0,04 ± 0,004
#23	1,59 ± 0,06	1,72 ± 0,02	150 ± 4	23,72 ± 0,20	0,07 ± 0,003
#24	1,09 ± 0,10	1,07 ± 0,04	103 ± 9	51,16 ± 1,87	0,02 ± 0,003
#25	1,35 ± 0,09	1,40 ± 0,04	128 ± 7	30,10 ± 1,04	0,05 ± 0,005
#26	1,36 ± 0,09	1,40 ± 0,04	129 ± 9	30,11 ± 1,00	0,05 ± 0,005
#27	1,36 ± 0,05	1,39 ± 0,02	125 ± 9	31,60 ± 0,68	0,04 ± 0,003



Tabelle 13.6 *Variierte Prozessgrößen und Messgrößen der Proben des BOX-BEHNKEN-Versuchsplans; Teil 4: Messwerte, geometrische und strukturell-chemische Merkmale*

Probenbezeichnung und Standardreihenfolge	Ergebnisgrößen / Messwerte			
	Geometrische Merkmale		Strukturell-chemische Merkmale	
	Schichtdicke	Arithmetischer Mitten- rauwert $R_a$	Atomverhältnis von Schwefel zu Molybdän	Druckeigenspannungen
	/( $\mu\text{m}$ )	/( $\mu\text{m}$ )	-	/(MPa)
#1	1,96 $\pm$ 0,018	0,056 $\pm$ 0,002	1,66 $\pm$ 0,03	251 $\pm$ 16
#2	1,78 $\pm$ 0,009	0,051 $\pm$ 0,003	1,69 $\pm$ 0,00	279 $\pm$ 47
#3	2,29 $\pm$ 0,018	0,075 $\pm$ 0,003	1,89 $\pm$ 0,09	59 $\pm$ 4
#4	1,56 $\pm$ 0,027	0,079 $\pm$ 0,015	1,89 $\pm$ 0,07	106 $\pm$ 15
#5	1,62 $\pm$ 0,054	0,039 $\pm$ 0,012	1,55 $\pm$ 0,00	315 $\pm$ 27
#6	1,83 $\pm$ 0,027	0,073 $\pm$ 0,012	1,62 $\pm$ 0,04	237 $\pm$ 39
#7	1,99 $\pm$ 0,027	0,071 $\pm$ 0,008	1,89 $\pm$ 0,04	100 $\pm$ 25
#8	1,54 $\pm$ 0,054	0,076 $\pm$ 0,009	1,97 $\pm$ 0,03	94 $\pm$ 17
#9	2,18 $\pm$ 0,009	0,070 $\pm$ 0,012	1,71 $\pm$ 0,01	207 $\pm$ 20
#10	2,20 $\pm$ 0,054	0,060 $\pm$ 0,008	1,68 $\pm$ 0,09	277 $\pm$ 24
#11	1,91 $\pm$ 0,027	0,067 $\pm$ 0,009	1,90 $\pm$ 0,01	89 $\pm$ 12
#12	0,98 $\pm$ 0,045	0,043 $\pm$ 0,005	1,72 $\pm$ 0,03	178 $\pm$ 23
#13	1,40 $\pm$ 0,027	0,077 $\pm$ 0,025	1,44 $\pm$ 0,00	372 $\pm$ 55
#14	1,60 $\pm$ 0,018	0,059 $\pm$ 0,005	1,81 $\pm$ 0,01	133 $\pm$ 17
#15	1,92 $\pm$ 0,027	0,065 $\pm$ 0,008	1,70 $\pm$ 0,00	273 $\pm$ 27
#16	1,67 $\pm$ 0,027	0,081 $\pm$ 0,019	1,96 $\pm$ 0,06	60 $\pm$ 8
#17	2,50 $\pm$ 0,018	0,078 $\pm$ 0,013	1,73 $\pm$ 0,02	199 $\pm$ 21
#18	2,04 $\pm$ 0,027	0,065 $\pm$ 0,008	1,73 $\pm$ 0,05	217 $\pm$ 45
#19	2,12 $\pm$ 0,027	0,089 $\pm$ 0,004	1,89 $\pm$ 0,00	136 $\pm$ 27
#20	1,65 $\pm$ 0,036	0,060 $\pm$ 0,004	1,98 $\pm$ 0,00	74 $\pm$ 8
#21	1,30 $\pm$ 0,018	0,048 $\pm$ 0,007	1,52 $\pm$ 0,02	386 $\pm$ 30
#22	2,05 $\pm$ 0,036	0,067 $\pm$ 0,006	1,82 $\pm$ 0,04	113 $\pm$ 13
#23	1,66 $\pm$ 0,027	0,074 $\pm$ 0,006	1,73 $\pm$ 0,02	223 $\pm$ 18
#24	1,65 $\pm$ 0,036	0,073 $\pm$ 0,001	1,97 $\pm$ 0,10	55 $\pm$ 3
#25	1,86 $\pm$ 0,009	0,086 $\pm$ 0,006	1,84 $\pm$ 0,01	145 $\pm$ 10
#26	1,88 $\pm$ 0,027	0,058 $\pm$ 0,013	1,80 $\pm$ 0,01	152 $\pm$ 26
#27	1,84 $\pm$ 0,027	0,079 $\pm$ 0,009	1,82 $\pm$ 0,12	150 $\pm$ 18

Tabelle 13.7    Berechnete *t*-Werte für die Wechselwirkungsmatrix in Bild 9.35

		Verhältnis S/Mo-Atome	Basaler Orientie- rungsgrad	Eindringhärte	Eindringmodul	H/E- Verhältnis	Verschleiß koeffi- zient im Vakuum	Verschleiß koeffi- zient in Luft	Reibungszahl im Vakuum	Reibungszahl in Luft
Druckeigenspannungen	$R^2$	0,92	0,61	0,52	0,00	0,78	0,75	0,78	0,12	0,36
	$N$	27	26	27	27	26	27	26	27	27
	$t$ -Wert	16,96	6,117	5,204	0,314	9,224	8,66	9,224	1,835	3,734
	$t_{krit}$	2,060	2,064	2,060	2,060	2,064	2,060	2,064	2,060	2,060
Verhältnis S/Mo-Atome	$R^2$		0,63	0,74	0,04	0,84	0,55	0,93	0,14	0,21
	$N$		27	27	27	27	26	26	27	27
	$t$ -Wert		6,459	8,327	1,018	11,46	5,416	17,86	1,99	2,558
	$t_{krit}$		2,060	2,060	2,060	2,060	2,064	2,064	2,060	2,060
Basaler Orientierungs- grad	$R^2$			0,44	0,04	0,59	0,54	0,63	0,35	0,30
	$N$			26	26	26	26	26	26	26
	$t$ -Wert			4,344	1,018	5,915	5,307	6,446	3,56	3,183
	$t_{krit}$			2,064	2,064	2,064	2,064	2,064	2,064	2,064
Eindringhärte	$R^2$				0,43	0,87	0,23	0,66	0,03	0,03
	$N$				27	27	27	27	27	27
	$t$ -Wert				4,335	12,82	2,71	6,968	0,819	0,846
	$t_{krit}$				2,060	2,060	2,060	2,060	2,060	2,060
Eindringmodul	$R^2$					0,13	0,13	0,01	0,01	0,12
	$N$					27	27	27	27	27
	$t$ -Wert					1,956	1,942	0,532	0,426	1,818
	$t_{krit}$					2,060	2,060	2,060	2,060	2,060
H/E-Verhältnis	$R^2$						0,60	0,72	0,05	0,15
	$N$						26	26	27	27
	$t$ -Wert						6	7,856	1,205	2,09
	$t_{krit}$						2,064	2,064	2,060	2,060
Verschleiß im Vakuum	$R^2$							0,47	0,10	0,43
	$N$							27	27	27
	$t$ -Wert							4,708	1,667	4,336
	$t_{krit}$							2,060	2,060	2,060
Verschleiß in Luft	$R^2$								0,18	0,46
	$N$								27	27
	$t$ -Wert								2,335	4,6
	$t_{krit}$								2,060	2,060
Reibung im Vakuum	$R^2$									0,23
	$N$									27
	$t$ -Wert									2,752
	$t_{krit}$									2,060
$R^2$ ...Determinationskoeffizient		$N$ ...Stichprobenumfang				$t_{krit}$ ...kritischer $t$ -Wert für $\alpha = 0,05$				

Tabelle 13.8    *Berechnete Determinationskoeffizienten und Beträge der t-Werte der Koeffizienten des linearen Regressionspolynoms für die Effektstärke-Matrix in Bild 9.36*

		Verhältnis S/Mo-Atome	Basaler Orientie- rungsgrad	Eindringhärte	Eindringmodul	H/E-Verhältnis	Verschleißkoeffi- zient im Vakuum	Verschleißkoeffi- zient in Luft	Reibungszahl im Vakuum	Reibungszahl in Luft
Regressionsrechnung	$R^2$	0,81	0,70	0,40	0,04	0,58	0,60	0,63	0,52	0,29
	$t_{\text{krit}}$	2,07	2,10	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07
Kathodenspannung	t-Wert	0,38	0,12	0,12	0,48	0,63	0,95	0,04	3,52	0,11
Target-Substrat-Abstand	t-Wert	6,77	3,98	2,60	0,19	3,90	4,38	3,58	1,16	2,15
Temperatur	t-Wert	4,11	2,98	2,22	0,79	2,77	2,52	3,66	1,24	0,69
Prozessdruck	t-Wert	5,42	4,80	1,52	0,08	2,58	2,55	3,31	3,00	1,98
$R^2$ ... Determinationskoeffizient		$t_{\text{krit}}$ ... kritischer t-Wert für $\alpha = 0,05$								

Tabelle 13.9    *Ergebnis- und Messgrößen der dotierten Proben*

Strukturell-chemische Merkmale				Eigen- spannungen
Chemische Zusammensetzung				
	Mo-Gehalt	S-Gehalt	Me-Gehalt	
Schicht	/(Atom-%)	/(Atom-%)	/(Atom-%)	/(MPa)
MoS <sub>2</sub> :Ti	38,9 ± 0,1	59,9 ± 0,0	1,1 ± 0,1	69,0 ± 10,4
MoS <sub>2</sub> :Cr	37,9 ± 0,1	61,4 ± 0,2	0,7 ± 0,1	80,4 ± 3,9
Mechanische Eigenschaften				
	Härte $H_{IT}$	Härte $HU_{\text{plast}}$	Eindring- modul $E_{IT}$	$H/E$ -Verhältnis
Schicht	/(GPa)	/(GPa)	/(GPa)	-
MoS <sub>2</sub> :Ti	9,59 ± 0,33	10,94 ± 0,44	117,37 ± 1,94	0,082 ± 0,004
MoS <sub>2</sub> :Cr	5,65 ± 0,15	5,84 ± 0,16	125,8 ± 2,20	0,045 ± 0,002
Tribologisches Verhalten				
	Reibungszahl im Vakuum	Reibungszahl in Luft	Verschleiß im Vakuum	Verschleiß in Luft
Schicht	-	-	/(10 <sup>-6</sup> ·mm <sup>3</sup> N <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	/(10 <sup>-6</sup> ·mm <sup>3</sup> N <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )
MoS <sub>2</sub> :Ti	0,03 ± 0,002	0,095 ± 0,006	0,61 ± 0,39	1,99 ± 0,35
MoS <sub>2</sub> :Cr	0,024 ± 0,002	0,233 ± 0,006	0,19 ± 0,06	2,03 ± 0,52

Tabelle 13.10 Ergebnisse der Gebrauchsdauerprüfung an Axial-Rillenkugellagern

Tribologisches Verhalten						
Lagertyp	Ertragene Überrollungen bis Lagerausfall $/ (10^6)$	Verschleißmasse am Käfigkranz nach $n$ Überrollungen $/ (mg)$				
		$n = 0$	$n = 12,5 \cdot 10^3$	$n = 150 \cdot 10^3$	$n = 300 \cdot 10^3$	$n = \text{Ertragene Überrollungen}$
Nicht-beschichtet	$0,16 \pm 0,03$	0	$1,50 \pm 0,7$	$55,0 \pm 13,2$	-	$70,1 \pm 23,4$
MoS <sub>2</sub> :Ti	$0,23 \pm 0,1$	0	$-0,13 \pm 0,09$	$11,5 \pm 15,8$	-	$55,6 \pm 23,0$
MoS <sub>2</sub> :Cr	$0,32 \pm 0,07$	0	$-0,19 \pm 0,06$	$6,0 \pm 10,7$	$70,1 \pm 19,5$	$94,4 \pm 17,9$
MoS <sub>2</sub> #7	$0,37 \pm 0,05$	0	$-0,39 \pm 0,06$	$0,64 \pm 2,25$	$48,9 \pm 25,0$	$85,3 \pm 17,0$
MoS <sub>2</sub> #13	$0,65 \pm 0,15$	0	$-0,17 \pm 0,11$	$-0,19 \pm 0,10$	$10,2 \pm 20,1$	$104 \pm 30,7$

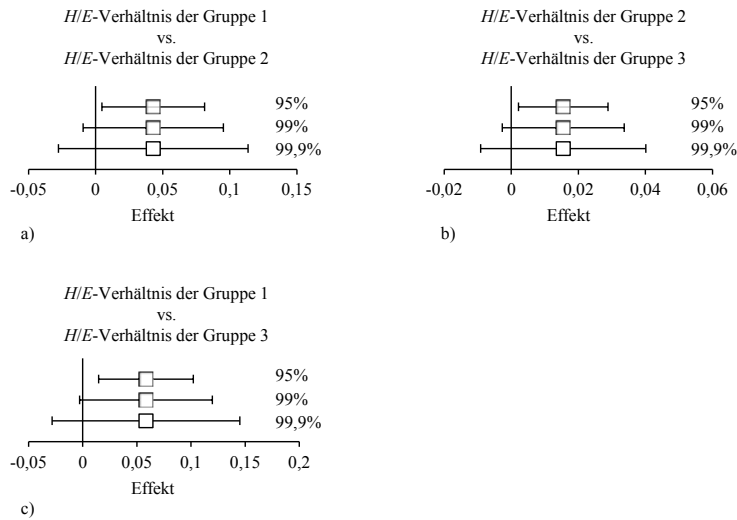
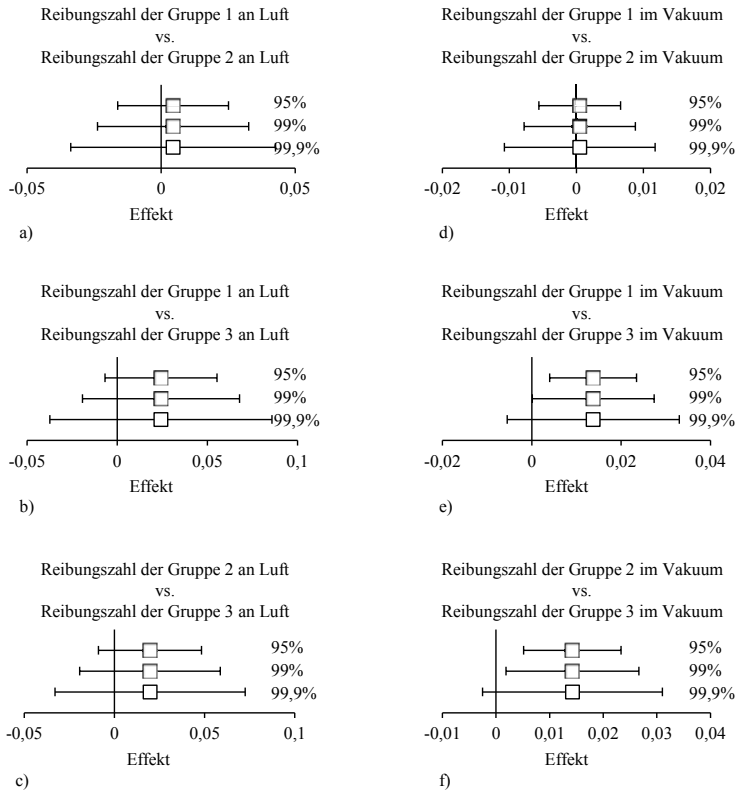


Bild 13.1 Ergebnisse der Signifikanzprüfungen zwischen den Mittelwerten der H/E-Verhältnisse der Gruppen 1 bis 3



**Bild 13.2** Ergebnisse der Signifikanzprüfungen zwischen den Mittelwerten der Reibungszahlen in Luft der Gruppen 1 bis 3 (Bild a bis c) und zwischen den Mittelwerten der Reibungszahlen im Vakuum der Gruppen 1 bis 3 (Bild d bis f)

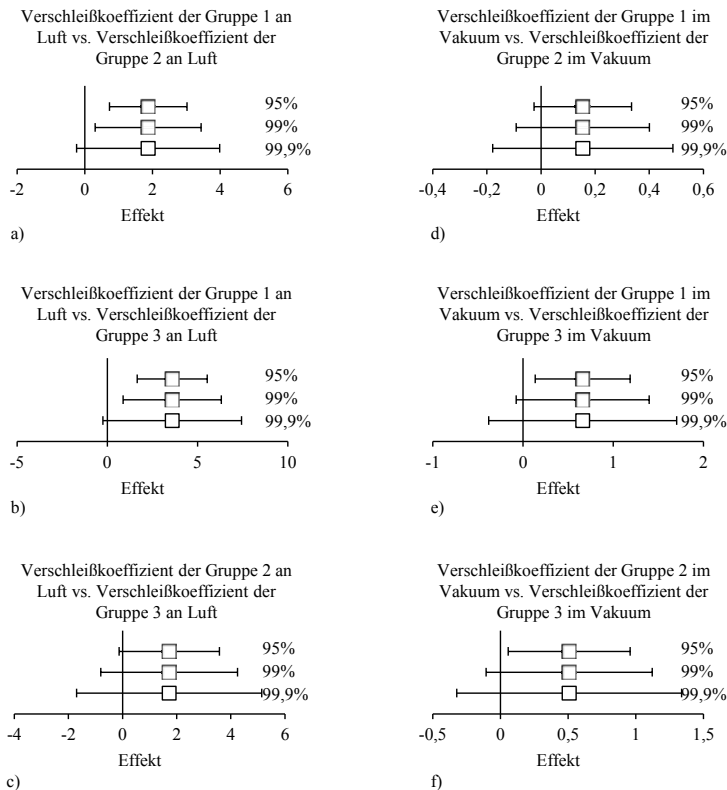


Bild 13.3 Ergebnisse der Signifikanzprüfungen zwischen den Mittelwerten der Verschleißkoeffizienten in Luft der Gruppen 1 bis 3 (Bild a bis c) und zwischen den Mittelwerten der Verschleißkoeffizienten im Vakuum der Gruppen 1 bis 3 (Bild d bis f)

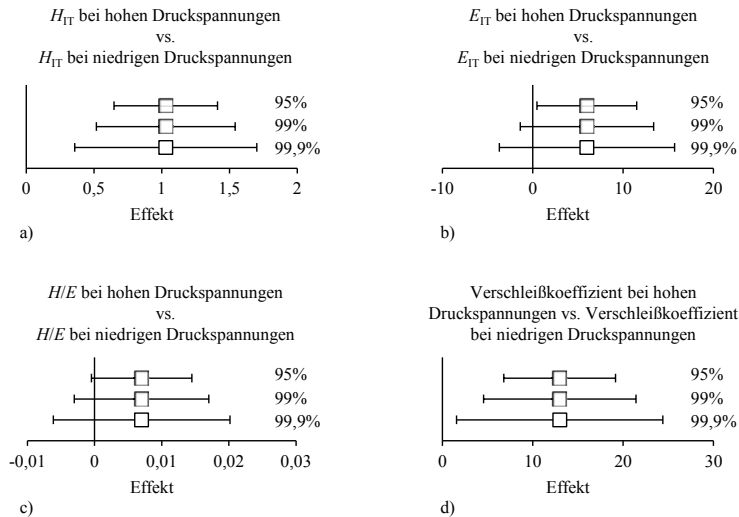


Bild 13.4 Ergebnisse der Signifikanzprüfungen zwischen den Mittelwerten der Härte  $H_{IT}$  (a), des Eindringmoduls  $E_{IT}$  (b), des  $H/E$ -Verhältnisses (c) und des Verschleißkoeffizienten (d) der Proben mit unbeeinflussten hohen Druckeigenspannungen und der Probe mit relaxierten niedrigen Druckeigenspannungen

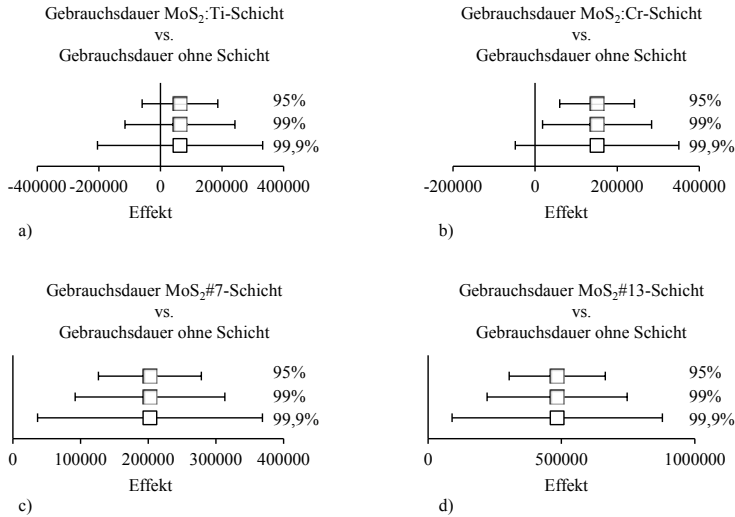


Bild 13.5 Ergebnisse der Signifikanzprüfungen zwischen den Mittelwerten der Gebrauchsdauer der beschichteten Axial-Rillenkugellager gegenüber dem nicht-beschichteten Zustand



## Literaturverzeichnis

Interpunktion nach Richtlinie *KTfmk RL 2:2015-01* des Lehrstuhls für Konstruktions-technik

Zeitschriftenabkürzungen nach CASSI-Datenbank (*Chemical Abstracts Service Source Index*)

- /1/ ASTM G99-5: Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. West Conshohocken: ASTM International, 2010.
- /2/ DIN 1319-3: Grundlagen der Meßtechnik. Teil 3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Meßgröße. Messunsicherheit. Berlin: Beuth, 1996.
- /3/ DIN 4855: Kohlenstoffschichten – DLC-Schichten – Beschreibung der Schichtarchitektur. Berlin: Beuth, 2014.
- /4/ DIN 50320: Verschleiß. Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes. Berlin: Beuth, 1979.
- /5/ DIN 50322: Verschleiß. Kategorien der Verschleißprüfung. Berlin: Beuth, 1986.
- /6/ DIN 50323-1: Tribologie. Begriffe. Berlin: Beuth, 1988.
- /7/ DIN CEN/TS 1071-8: Hochleistungskeramik – Verfahren zur Prüfung keramischer Schichten – Teil 8: Rockwell-Eindringprüfung zur Bewertung der Haftung. Berlin: Beuth, 2004.
- /8/ DIN EN 10132-4: Kaltband aus Stahl für eine Wärmebehandlung. Technische Lieferbedingungen – Teil 4: Federstähle und andere Anwendungen. Berlin: Beuth, 2003.
- /9/ DIN EN 1071-13: Verfahren zur Prüfung keramischer Schichten. Teil 13: Bestimmung der Verschleißrate mittels Stift-Scheibe-Prüfung. Berlin: Beuth, 2010.
- /10/ DIN EN 1071-2: Hochleistungskeramik – Verfahren zur Prüfung keramischer Schichten – Teil 2: Bestimmung der Schichtdicke mit dem Kalottenschleifverfahren. Berlin: Beuth, 2003.
- /11/ DIN EN 1071-3: Hochleistungskeramik – Verfahren zur Prüfung keramischer Schichten - Teil 3: Bestimmung der Haftung und Formen des mechanischen Versagens mit dem Ritztest. Berlin: Beuth, 2005.

- /12/ DIN EN ISO 14577-1: Metallische Werkstoffe – Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter. Teil 1: Prüfverfahren. Berlin: Beuth, 2012.
- /13/ DIN EN ISO 14577-4: Metallische Werkstoffe – Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter. Teil 4: Prüfverfahren für metallische und nichtmetallische Schichten. Berlin: Beuth, 2007.
- /14/ DIN EN ISO 4957: Werkzeugstähle. Berlin: Beuth, 1999.
- /15/ DIN ISO 5725-2: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens. Berlin: Beuth, 2002.
- /16/ DIN EN ISO 6508-1: Metallische Werkstoffe – Härteprüfung nach Rockwell – Teil 1: Prüfverfahren. Berlin: Beuth, 2013.
- /17/ DIN EN ISO 683-17: Für eine Wärmebehandlung bestimmte Stähle, legierte Stähle und Automatenstähle – Teil 17: Wälzlagerstähle. Berlin: Beuth, 2013.
- /18/ DIN CEN/TS 1071-11: Hochleistungskeramik – Verfahren zur Prüfung keramischer Schichten – Teil 11: Bestimmung der inneren Spannungen nach der Stoney-Gleichung. Berlin: Beuth, 2005.
- /19/ GfT-Arbeitsblatt 7: Tribologie. Verschleiß, Reibung. Definitionen, Begriffe, Prüfung. Aachen: Gesellschaft für Tribologie, 2002.
- /20/ ANDERSEN, H.H.: Sputtering from atomic-collision cascades. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 33 (1988), S. 466–473.
- /21/ ARCHARD, J.F.: Contact and rubbing of flat surfaces. J. Appl. Phys. 24 (1953), S. 981–988.
- /22/ ARSLAN, E.; BARAN, Ö.; EFEGLU, I.; TOTIK, Y.: Evaluation of adhesion and fatigue of MoS<sub>2</sub>-Nb solid-lubricant films deposited by pulsed-dc magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol. 202 (2008), S. 2344–2348.
- /23/ ARSLAN, E.; BÜLBÜL, F.; EFEGLU, I.: The structural and tribological properties of MoS<sub>2</sub>-Ti composite solid lubricants. Tribol. Trans. 47 (2004), S. 218–226.
- /24/ BAKER, M.A.; GILMORE, R.; LENARDI, R.; GISSLER, W.: XPS investigation of preferential sputtering of S from MoS<sub>2</sub> and determination of MoS<sub>x</sub> stoichiometry from Mo and S peak positions. Appl. Surf. Sci. 150 (1999), S. 255–262.
- /25/ BARGEL, H.J.; SCHULZE, G.: Werkstoffkunde. 11. Auflage, Berlin: Springer, 2012.

- /26/ BARNÁ, P.B.; ADAMIK, M.: Formation and characterization of the structure of surface coatings. In: PAULEAU, Y.; BARNÁ, P.B.: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Protective Coatings and Thin Films: Synthesis, Characterization and Applications. 30.05-05.06.1996, Alvor/Portugal. Dordrecht/Niederlande: Kluwer Academic Publishers, 1997, S. 279–298.
- /27/ BARNÁ, P.B.; ADAMIK, M.: Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films* 317 (1998), S. 27–33.
- /28/ BEHRISCH, R.; ECKSTEIN, W.: Introduction and overview. In: BEHRISCH, R.; ECKSTEIN, W.: *Sputtering by Particle Bombardement*. Berlin: Springer, 2007, S. 1–20.
- /29/ BEUTH, J.L.; KLINGBEIL, N.W.: Cracking of thin films bonded to elastic-plastic substrates. *J. Mech. Phys. Solids* 44 (1996), S. 1411–1428.
- /30/ BHUSHAN, B.: *Principles and Applications of Tribology*. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- /31/ BILLING, R.; FLEISCHNER, R.: Mars science laboratory robotic arm. In: OUWEHAND, L. (Hrsg.): *Proceedings of ESMATS 2011. 14th European Space Mechanisms and Tribology Symposium*, 28.09.-30.09.2011, Konstanz, Noordwijk (Niederlande): ESA Communications, 2011, S. 363–370.
- /32/ BIRKHOFFER, H.; KÜMMERLE, T.: *Feststoffgeschmierte Wälzlager. Einsatz, Grundlagen und Auslegung*. Berlin: Springer, 2012.
- /33/ BOBZIN, K.: *Oberflächentechnik für den Maschinenbau*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2013.
- /34/ BOBZIN, K.; BAGCIVAN, N.; EWERING, M.; GOEBBELS, N.A.; WEIß, R.; WARNKE, C.: Entwicklung neuer PVD-Beschichtungen. In: MURRENHOFF, H. (Hrsg.): *Umweltfreundliche Tribosysteme. Die Vision einer umweltfreundlichen Werkzeugmaschine*. Berlin: Springer, 2010, S. 83–136.
- /35/ BOLSTER, R.N.; SINGER, I.L.; WEGAND, J.C.; FAYEULLE, S.; GOSSETT, C.R.: Preparation by ion-beam-assisted deposition, analysis and tribological behavior of MoS<sub>2</sub> films. *Surf. Coat. Technol.* 46 (1991), S. 207–216.
- /36/ BORCHARDT-OTT, W.: *Kristallographie. Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. 7. Auflage, Berlin: Springer, 2009.
- /37/ BOURROUSHIAN, M.: Chalcogens and metal chalcogenides. In: SCHOLZ, F. (Hrsg.): *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Berlin: Springer, 2010, S. 1–56.

- /38/ BOWDEN, F.P.; TABOR, D.: The Friction and Lubrication of Solids. Oxford: Oxford University Press, 1954.
- /39/ BOZKURT, H.: Lebensdauertheorie zur Transferschmierung von feststoffgeschmierten Wälzlagern. Dissertation. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 1 Nr. 407. Düsseldorf: VDI, 2010.
- /40/ BRÄNDLEIN, J.; ESCHMANN, P.; HASBARGEN, L.; WEIGAND, K.: Die Wälzlagerpraxis. Handbuch für die Berechnung und Gestaltung von Lagerungen. 3. Auflage. Mainz: Vereinigte Fachverlage, 2002.
- /41/ BROSEIT, E.; ADELMANN, J.; ZWIRLEIN, O.: Einfluss von Eigenspannungen auf die Werkstoffanstrengung in wälzbeanspruchten Bauteilen. Z. Werkstofftech. 16 (1985), S. 19–24.
- /42/ BUCK, V.: Lattice parameters of sputtered MoS<sub>2</sub>-films. Thin Solid Films 198 (1991), S. 157–167.
- /43/ BULL, S.J.: Can the scratch adhesion test ever be quantitative?. In: MITTAL, K.L. (Hrsg.): Adhesion Measurement of Films and Coatings, Vol. 2, Zeist, Niederlande: VSP International Science Publishers, 2001. S. 107–130.
- /44/ BULL, S.J.: Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. Tribol. Int. (1997), S 491–498.
- /45/ BULL, S.J.; RICKERBY, D.S.: New developments in the modelling of the hardness and scratch adhesion of thin films. Surf. Coat. Technol. 42 (1990), S. 149–164.
- /46/ CARLTON, C.E.; FERREIRA, P.J.: What is behind the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials?. Acta Mater. 55 (2007), S. 3749–3756.
- /47/ CHAKRAVARTHY, S.S.; JORDAN, E.H.; CHIU, W.K.S.: Thin film and substrate cracking under the influence of externally applied loads. Eng. Fract. Mech. 72 (2005), S. 1286–1298.
- /48/ CHEN, J.; BULL, S.J.: Approaches to investigate delamination and interfacial toughness in coated systems: An overview. J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011), S. 1–19.
- /49/ CHOUQUET, C.; GERBAUD, G.; BARDET, M.; BARRAT, S.; BILLARD, S.; SANCHETTE, F.; DUCROS, C.: Structural and mechanical properties of a-C:H and Si doped a-C:H thin films grown by LF-PECVD. Surf. Coat. Technol. 204 (2010), S. 1339–1346.
- /50/ CHRISTY, R.I.: Sputtered MoS<sub>2</sub> lubricant coating improvements. Thin Solid Films 73 (1980), S. 299–307.

- /51/ CHRISTY, R.I.; LUDWIG, H.R.: R.F. sputtered MoS<sub>2</sub> parameter effects on wear life. *Thin Solid Films* 64 (1979), S. 223–229.
- /52/ COLAS, G.; SAULOT, A.; BOUSCHARAIN, N.; BODEAU, C.; MICHEL, Y.; BERTHIER, Y.: How far does contamination help dry lubrication efficiency?. *Tribol. Int.* 65 (2013), S. 177–189.
- /53/ CORBELLA, C.; ONCINS, G.; GÓMEZ, M.A.; POLO, M.C.; PASCUAL, E.; GARCÍA-CÉSPEDES, J.; ANDÚJAR, E. BERTRAN, J.L.: Structure of diamond-like carbon films containing transition metals deposited by reactive magnetron sputtering. *Diamond Relat. Mater.* 14 (2005); S. 1103–1107.
- /54/ CRETU, S.; POPINCEANU, N.: Influence of residual stresses induced by plastic deformation on rolling contact fatigue. *Wear* 105 (1985), S. 153–170.
- /55/ CZICHOS H.: The principles of system analysis and their application to tribology. *Tribol. Trans.* 17 (1974), S. 300–306.
- /56/ CZICHOS, H.: Design of friction and wear experiments. In: BLAU, P.J: *ASM Handbook Volume 18: Friction, Lubrication and Wear Technology*. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 1992. S. 480–488.
- /57/ CZICHOS, H.; HABIG, K.H.: *Tribologie-Handbuch. Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*. 3. Auflage. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2010.
- /58/ DAHLKE, H.: *Handbuch Wälzlagertechnik. Bauarten – Gestaltung – Betrieb*. Wiesbaden: Vieweg + Teubner Verlag, 1994.
- /59/ DETERS, L.: Reibung, Verschleiß und Schmierung. In: STEINHILPER, W.; SAUER, B.: *Konstruktionselemente des Maschinenbaus 2. Grundlagen von Maschinenelementen für Antriebsaufgaben*. 7. Auflage. Berlin: Springer, 2012, S. 1–68.
- /60/ D'HEURLE, F.M.: Aluminum films deposited by rf sputtering. *Metall. Trans.* 1 (1970), S. 725–732.
- /61/ DIMIGEN, H.; HÜBSCH, H.; WILlich, P.; REICHELT, K.: Stoichiometry and friction properties of sputtered MoS<sub>x</sub> Layers. *Thin solid films* 129 (1985), S. 79–91.
- /62/ DING, X.; ZENG, X.T.; HE, X.Y.; CHEN, Z.: Tribological properties of Cr- and Ti-doped MoS<sub>2</sub> composite coatings under different humidity atmosphere. *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010); S. 224–231.
- /63/ DITTENHÖFER, T.; GIERL, J.; MERKLEIN, C.; SCHUSTER, P.; STRAIN, E.: *Wälzlager für trockenlaufende oder mediengeschmierte Anwendungen*. Patent, Deutschland, DE 102006020078, 2006.

- /64/ DONNET, C.; ERDEMIR, A.: Solid lubricant coatings: Recent developments and future trends. *Tribol. Lett.* 17 (2004), S. 389–397.
- /65/ DONNET, C.; LE MOGNE T.; MARTIN, J.M.: Superlow friction of oxygen-free MoS<sub>2</sub> coatings in ultrahigh vacuum. *Surf. Coat. Technol.* 62 (1993). S. 406–411.
- /66/ DONNET, C.; MARTIN, J.M.; LE MOGNE, T.; BELIN, M.: Super-low friction of MoS<sub>2</sub> in various environments. *Tribol. Int.* 29 (1996), S. 123–128.
- /67/ DÖRFEL, I.: Bildbericht B-5.1/10006. Unveröffentlichter Untersuchungsbereicht der Bundesanstalt für Materialforschung- und prüfung (BAM). 2013.
- /68/ DORINSON, A.; Ludema, K.C.: Mechanics and chemistry in lubrication. Amsterdam: Elsevier, 1985.
- /69/ DUKOVSKOI, E.A.; PONOMAREV, A.N.; SILIN, A.A.; TAL'ROZE, V.L.: Anomalous low friction of an electron bombarded surface of molybdenum disulfide. *JETP Lett.* 20 (1974), S. 119–120.
- /70/ DUNN, D.N.; SEITZMANN, L.E.; SINGER, I.L.: The origin of an anomalous, low 2θ peak in x-ray diffraction spectra of MoS<sub>2</sub> films grown by ion beam assisted deposition. *J. Mater. Res.* 12 (1997), S. 1191–1194.
- /71/ DURST, K.; GÖKEN, M.: Nanoindentierung – Eine Sonde für die lokalen mechanischen Eigenschaften. In: POHL, M. (Hrsg.): Fortschritte in der Metallographie. Sonderb. Prakt. Metallogr. 36 (2004), S. 319–328.
- /72/ ECKSTEIN, W.: Computer Simulation of Ion-Solid Interactions, Springer Series in Materials Science, Berlin: Springer, 1991.
- /73/ EFEOGLU, I.; BARAN, Ö.; YETIM, F.; ALTINATAS, S.: Tribological characteristics of MoS<sub>2</sub>-Nb solid lubricant film in different tribo-test conditions. *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008), S. 766–770.
- /74/ EVANS, J. D.: Straightforward Statistics for the Behavioral Sciences. Pacific Grove: Brooks/Cole Publishing, 1996.
- /75/ FELDHUSEN, J.; GROTE, K.-H.; GÖPFERT, J.; TRETOW, G.: Technische Systeme. In: FELDHUSEN, J.; GROTE, K.-H.: Pahl/Beitz Konstruktionslehre. Methoden und Anwendung erfolgreicher Produktentwicklung. 8. Auflage. Berlin: Springer, 2013, S. 237–279.
- /76/ FENKER, M.; BALZER, M.; KAPPL, H.; SAVAN, A.: Corrosion behaviour of MoS<sub>x</sub>-based coatings deposited onto high speed steel by magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006), S. 4099–4104.

- /77/ FIEDELER, U.: Rekombination und Diffusion in CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen: Photolumineszenz und Quanteneffizienzuntersuchungen an MOCVD gewachsenen Absorbern. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2001.
- /78/ FLEISCHAUER, P.D.: Effects of crystalline orientation on environmental stability and lubrication properties of sputtered MoS<sub>2</sub> thin films. ASLE Trans. 27 (1984), S. 82–88.
- /79/ FLEISCHAUER, P.D.: Fundamental aspects of the electronic structure, materials properties and lubrication performance of sputtered MoS<sub>2</sub> films. Thin Solid Films 154 (1987), S. 309–322.
- /80/ FLEISCHAUER, P.D.; HILTON, M.R.; BAUER, R.: Effects of microstructure and adhesion on performance of sputter-deposited MoS<sub>2</sub> solid lubricant coatings. In: DOWSON, D.; TAYLOR, C.M.; GODET, M. (Hrsg.): Mechanics of Coatings. Tribology Series Nr. 17. Amsterdam: Elsevier, 1990, S. 121–128.
- /81/ FLEISCHAUER, P.D.; LINCE, J.R.: A comparison of oxidation and oxygen substitution in MoS<sub>2</sub> solid film lubricants. Tribol. Int. 32 (1999), S. 627–636.
- /82/ FLEISCHAUER, P.D.; LINCE, J.R.; BERTRAND, P.A.; BAUER, R.: Electronic structure and lubrication properties of MoS<sub>2</sub>: A qualitative molecular orbital approach. Langmuir 5 (1989), S. 1009–1015.
- /83/ FLORO, J.A.; HEARNE, S.J.; HUNTER, J.A.; KOTULA, P.; CHASON, E.; STEEL, S.C.; THOMPSON, C.V.: The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer-Weber thin films. J. Appl. Phys. 89 (2001), S. 4886–4879.
- /84/ FOX, V.; HAMPSHIRE, J.; TEER, D.: MoS<sub>2</sub>/metal composite coatings deposited by closed-field unbalanced magnetron sputtering: Tribological properties and industrial uses. Surf. Coat. Technol. 112 (1999), S. 118–122.
- /85/ FREY, H.: Grundlagen der Plasmaphysik. In: FREY, H. (Hrsg.): Vakuumbeschichtung I. Plasmaphysik – Plasmadiagnostik – Analytik. Düsseldorf: VDI, 1995, S. 1–172.
- /86/ FUSARO, R.L.: Lubrication and failure mechanisms of molybdenum disulfide films II –effect of substrate roughness. NASA technical report, NASA-1379, 1978.
- /87/ FUSARO, R.L.: Preventing spacecraft failures due to tribological problems. NASA technical report, NASA/TM-2001-210806, 2001.

- /88/ GARDOS, M.N.: Solid lubricated rolling element bearings. Semiannual status report no. 1. Forschungsbericht, Hughes Aircraft Co., Culver City (Kalifornien, USA), 1979.
- /89/ GÄRTNER, H.: Ionenimplantieren. In: KIENEL, G.; RÖLL, K.: Vakuumbeschichtung 2 - Verfahren und Anlagen. Düsseldorf: VDI, 1995, S. 107–126.
- /90/ GILMORE, R.; BAKER, M.A.; GIBSON, P.N.; GISSLER, W.; STOIBER, M.; LOSBICHLER, P.; MITTERER, C.: Low-friction TiN-MoS<sub>2</sub> coatings produced by dc magnetron co-deposition. Surf. Coat. Technol. 108–109 (1998), S. 345–351.
- /91/ GOLLER, R.; TORRI, P.; BAKER, M.A.; GILMORE, R.; GISSLER, W.: The deposition of low-friction TiN-MoS<sub>x</sub> hard coatings by a combined arc evaporation and magnetron sputter process. Surf. Coat. Technol. 120–121 (1999), S. 453–457.
- /92/ GRADT, T.; BÖRNER, H.; SCHNEIDER, T.: Low temperature tribometers and the behavior of ADLC coatings in cryogenic environments. Tribol. Int. 34 (2001), S. 225–230.
- /93/ GRIFFITH, A.A.: The phenomena of rupture and flow in solids. Philos. Trans. R. Soc., A 221 (1921), S. 163–198.
- /94/ GRIGOR'EV, S.N.; LANOVOL, O.V.; MANDEL', A.M.; OSHURKO, V.B.; SOLOMAKHO, G.I.: On the mechanisms of decreasing friction in coatings of transition metal dichalcogenides due to effect of radiation. Journal of Friction and Wear 34 (2013), S. 238–243.
- /95/ GROSSEAU-POUSSARD, J.L.; MONIE, P.; BRENDLE, M.: Shear strength measurements of parallel MoS<sub>x</sub> thin films. Thin Solid Films 307 (1997), S. 163–168.
- /96/ GUNNARS, J.; ALAHELISTEN, A.: Thermal stresses in diamond coatings and their influence on coating wear and failure. Surf. Coat. Technol. 80 (1996), S. 303–312.
- /97/ HALLING, J.: The microslip between a ball and its track in ball-thrust bearings. J. Basic Eng. 88 (1966), S. 213–220.
- /98/ HAMILTON, G.M.: Explicit equations for the stress beneath a sliding spherical contact. Proc. Inst. Mech. Eng., Part C 197 (1983), S. 53–59.
- /99/ HARFENIST, S.A.: Aerosol Methods. In: WANG, Z. L.; LIU, Y.; ZANG, Z. (Hrsg.): Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials – Volume 1: Synthesis. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003, S. 145–194.



- /100/ HEINZ-SCHWARZMAIER, T.: Bestimmung der Lebensdauer feststoffgeschmierter Kugellager auf der Grundlage von Reibenergieberechnungen und Kurzzeitversuchen. Dissertation. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 1 Nr. 363. Düsseldorf: VDI, 2003.
- /101/ HENGERER, F.: Wälzlagerstahl 100Cr6 - ein Jahrhundert Werkstoffentwicklung. HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung Bd. 57 (2002), Nr. 3, S. 144–155.
- /102/ HERTZ, H.: Über die Berührung fester elastischer Körper. J. Reine Angew. Math. 92 (1882), S. 156–171.
- /103/ HETZNER, H.: Systematische Entwicklung amorpher Kohlenstoffschichten unter Berücksichtigung der Anforderungen der Blechmassivumformung. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2014.
- /104/ HILTON, M.R.; BAUER, R.; DIDZIULIS, V.; DUGGER, M.T.; KEEM, J.M.; SCHOLHAMER, J.: Structural and tribological studies of MoS<sub>2</sub> solid lubricant films having tailored metal-multilayer nanostructures. Surf. Coat. Technol. 53 (1992), S. 13–23.
- /105/ HIRSCH, T.; TOMALA, V.; STAHL, F.; KREFT, U.; MAYR, P.: Eigenspannungen. Empfehlung zur Bestimmung von Eigenspannungen in dünnen Schichten. In: JEHN, H.; REINERS, G.; SIEGEL, N. (Hrsg.): DIN-Fachbericht 39: Charakterisierung dünner Schichten. Berlin: Beuth, 1993.
- /106/ HO, C.-J.; SHING, T.-K.; LI, P.-C.: Preferred orientation control and characterization of AlN thin films using reactive sputtering. Tamkang Journal of Engineering 7 (2004), S. 1–4.
- /107/ HOFFMAN, R.W.: Stress distribution and thin film mechanical properties. Surf. Interface Anal. 3 (1981), S. 62–66.
- /108/ HOFFMAN, R.W.: Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities. Thin Solid Films 34 (1976), S. 185–190.
- /109/ HOLBERY, J.D.; PFLUEGER, E.; SAVAN, A.; GERBIG, Y.; LUO, Q.; LEWIS, D.B.; MUNZ, W.-D.: Alloying MoS<sub>2</sub> with Al and Au: Structure and tribological performance. Surf. Coat. Technol. 169–170 (2003), S. 716–720.
- /110/ HOLMBERG, K.; LAUKKANEN, A.; RONKAINEN, H.; WALLIN, K.; VARJUS, S.; KOSKINEN, J.: Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface: Part I: Modeling stress and strains. Surf. Coat. Technol. 200 (2006), S. 3793–3809.

- /111/ HOLMBERG, K.; LAUKKANEN, A.; TURUNEN, E.; LAITINEN, T.: Wear resistance optimisation of composite coatings by computational microstructural modeling. *Surf. Coat. Technol.* 247 (2014), S. 1–13.
- /112/ HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A.: *Coatings Tribology: Contact Mechanisms, Deposition Techniques and Application*. 2. Auflage. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- /113/ HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; LAUKKANEN, A.; WALLIN, K.: Friction and wear of coated surfaces – scales, modeling and simulation of tribomechanisms. *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007), S. 1034–1049.
- /114/ HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; LAUKKANEN, A.; WALLIN, K.; HOGMARK, S.; JACOBSON, S.; WIKLUND, U.; SOUZA, R.M.; STÄHLE, P.: Residual stresses in TiN, DLC and MoS<sub>2</sub> coated surfaces with regard to their tribological fracture behavior. *Wear* 267 (2009), S. 2142–2156.
- /115/ HOSFORD, W.F.: *Mechanical Behavior of Materials*. 2. Auflage, Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- /116/ HSU, W.K.; ZHU, Y.Q.; YAO, N.; FIRTH, S.; CLARK, R.J.H.; KROTO, H.W.; WALTON, D.R.M.: Titanium-doped molybdenum disulfide nanostructures. *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001), S. 69–74.
- /117/ HUI, Z.; JUN, Z.; QING-PING, W.; ZHI-HUA, W.; RUI-PENG, S.: The effect of Ti content on the structural and mechanical properties of MoS<sub>2</sub>-Ti composite coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering system. *Phys. Procedia* 18 (2011); S. 234–239.
- /118/ HU, J.J.; BULTMANN, J.E.; ZABINSKI, J.S.: Microstructure and lubrication mechanism of multilayered MoS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Tribol. Lett.* 21 (2006), S. 169–174.
- /119/ IRWIN, G.R.: Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate. *J. Appl. Mech.* 24 (1957), S. 361–364.
- /120/ ISSLER, L.; RUOB, H.; HÄFELE, P.: *Festigkeitslehre – Grundlagen*. 2. Auflage. Berlin: Springer, 2003.
- /121/ IVANOVSKAYA, V.V.; ZOBELLI, A.; GLOTER, A.; BRUN, N.; SERIN, V.; COLLIEX, C.: Ab initio study of bilateral doping within the MoS<sub>2</sub>-NbS<sub>2</sub>-system. *Phys Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 78 (2008), S. 134104-1–134104-7.
- /122/ JIANG, J.; ARNELL, R.D.; DIXIT, G.: The influence of ball size on tribological behaviour of MoS<sub>2</sub> coating tested on a ball-on-disk wear rig. *Wear* 243 (2000), S. 1–5.

- /123/ JIN, H.; ZHOU, J.; DONG, S.R.; FENG, B.; LUO, J.K.; WANG, D.M.; MILNE, W.I.; YANG, C.Y.: Deposition of c-axis orientation aluminum nitride films on flexible po-lymer substrates by reactive direct-current magnetron sputtering. Thin solid films 520 (2012), S. 1863–4870.
- /124/ KALAMAZOV, R.V.; IBRAGIMOV, A.T.; KAL'KOV, A.A.; BOGOMOLOV, A.M.: Reactions of molybdenum disulfide with gases and water vapour, Powder Metall. Met. Ceram. 22 (1983). S. 27–30.
- /125/ KALPAKJIAN, S.; SCHMID, S.R.; WERNER, E.: Werkstofftechnik. Herstellung, Verarbeitung, Fertigung. 5. Auflage. München: Pearson Studium, 2011.
- /126/ KATO, K.: Wear in relation to friction – a review. Wear 241 (2000), S. 151–157.
- /127/ KIENEL, G.; OECHSNER, H.: Ionenzerstäubung von Festkörpern (Sputtering). In: KIENEL, G.; RÖLL, K.: Vakuumbeschichtung 2 - Verfahren und Anlagen. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1995, S. 127–192.
- /128/ KIM, S.K.; AHN, Y.H.; KIM, K.H.: MoS<sub>2</sub>-Ti composite coatings on tool steel by d.c. magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol. 169-170 (2003). S. 428–432.
- /129/ KLAUS, M.; GENZEL, CH.; HOLZSCHUH, H.: Residual stress depth profiling in complex hard coating systems by X-ray diffraction, Thin Solid Films 517 (2008), S. 1172–1176.
- /130/ KLEINBAUM, D.; KUPPER, L.; NIZAM, A.; ROSENBERG, E.: Applied regression analysis and other multivariable methods. 5. Auflage. Boston: Cengage Learning, 2014.
- /131/ KLEPPMANN, W.: Versuchsplanung. Produkte und Prozesse optimieren. 8. Auflage. München: Hanser, 2013.
- /132/ KNOTEK, O.; ELSING, R.; KRÄMER, G.; JUNGBLUT, F.: On the origin of compressive stress in PVD coatings – an explicative model. Surf. Coat. Technol. 46 (1991). S. 265–274.
- /133/ KOCH, F.; NOCENTINI, R.; HEINEMANN, B.; LINDIG, S.; JUNGHANNS, P.; BOLT, H.: MoS<sub>2</sub> coatings for the narrow support elements of the W-7X nonplanar coils. Fusion Eng. Des. 82 (2007), S. 1614–1620.
- /134/ KOCH, O.: Dreidimensionale Simulation von kombiniert belasteten Radialzylinderrollenlagern. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2008.
- /135/ KREHMER, H.: Vorgehensmodell zum Iterations- und Produktreifegradmanagement in der eigenschaftsbasierten Produktentwicklung. Dissertation. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 1 Nr. 416. Düsseldorf. VDI, 2012.

- /136/ KROTTENTHALER, M.; SCHMID, C.; SCHAUFLE, J.; DURST, K.; GÖKEN, M.: A simple method for residual stress measurements in thin films by means of focused ion beam milling and digital image correlation. *Surf. Coat. Technol.* 215 (2013), S. 249–252.
- /137/ KUNA, M.: Numerische Beanspruchungsanalyse von Rissen. Finite Elemente in der Bruchmechanik. Wiesbaden: Vieweg, 2008.
- /138/ LACKMANN, J.; VILLWOCK, J.: Flächentragwerke. In: GROTE, K.-H.; FELDTHUSEN, J.: *Dubbel. Taschenbuch für den Maschinenbau.* 24. Auflage. Berlin: Springer, 2014, S. C38–C42.
- /139/ LANSDOWN, A.R.: Molybdenum disulfide lubrication. Amsterdam: Elsevier 1999.
- /140/ LÄPPLE, V.: Wärmebehandlung des Stahls. 9. Auflage. Haan-Gruiten: Verlag Europa-Lehrmittel, 2006.
- /141/ LAUGIER, M.T.: An energy approach to the adhesion of coatings using the scratch test. *Thin solid films* 117 (1984), S. 243–249.
- /142/ LEE, Y.E.; KIM, S.G.; KIM, Y.J.; KIM, H.J.: Effect of oblique sputtering on microstructural modification of ZnO thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997), S. 1194–1199.
- /143/ LEE, Y.E.; LEE, J.B.; KIM, Y.J.; YANG, H.K.; PARK, J.C.; KIM, H.J.: Microstructural evolution and preferred orientation change of radio-frequency-magnetron sputtered ZnO thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996), S. 1943–1948.
- /144/ LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.: On the significance of the  $H/E$  ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviour. *Wear* 246 (2000), S. 1–11.
- /145/ LI, X.; KE, P.; WANG, A.: Stress reduction of Cu-doped diamond-like carbon films from ab initio calculations. *AIP Adv.* 5 (2015), S. 017111–017111-9.
- /146/ LINC, J.R.; HILTON, M.R.; BOMMANAVAR, A.S.: Metal incorporation in sputter-deposited MoS<sub>2</sub> films studied by extended x-ray absorption fine structure. *J. Mater. Res.* 10 (1995), S. 2091–2105.
- /147/ MAEDA, K.; MIZUBAYASHI, H.: Nanoscopic architecture and microstructure. In: CZICHOS, H.; SAITO, T.; SMITH, L.: *Handbook of Materials Measurement Methods.* Berlin: Springer, 2006. S. 155–227.
- /148/ MAHIEU, S.; BUYLE, G.; DEPLA, D.; HEIRWEGH, S.; GHEKIERE, P.; DE GRYSSE, R.: Monte carlo simulation of the transport of atoms in DC magnetron sputtering. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 243 (2006), S. 313–319.

- /149/ MAHIEU, S.; GHEKIERE, P.; DEPLA, D.; DE GRYSE, R.: Biaxial alignment in sputter deposited thin films. *Thin solid films* 515 (2006), S. 1229–1249.
- /150/ MAHIEU, S.; LEROY, W.P.; VAN AEKEN, K.; DEPLA, D.: Modeling the flux of high energy negative ions during reactive magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* 106 (2009), S. 093302-1–093302-7.
- /151/ MANOVA, D.; GERLACH, J.W.; MÄNDL, S.: Thin film deposition using energetic ions. *Materials* 3 (2010), S. 4109–4141.
- /152/ MARQUART, M.; WAHL, M.; EMRICH, S.; ZHANG, G.; SAUER, B.; KOPNARSKI, M.; WETZEL, B.: Enhancing the lifetime of MoS<sub>2</sub>-lubricated ball bearings. *Wear* 303 (2013), S. 169–177.
- /153/ MATHEWS, P.G.: *Design of Experiments with Minitab*. Milwaukee: American Society for Quality, 2005.
- /154/ MATTHEWS, A.: Developments in PDV tribological coatings (IUVSTA highlights seminar-vacuum metallurgy division). *Vacuum* 2002 (65) 237–238.
- /155/ MATTHEWS, A.; FRANKLIN, S.; HOLMBERG, K.: Tribological coatings: Contact mechanisms and selection. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007), S. 5463–5475.
- /156/ MATTHEWS, A.; LEYLAND, A.: Developments in vapour deposited ceramic coatings for tribological applications. *Key Eng. Mater.* 206-213 (2002), S. 459–466.
- /157/ MATTHEWS, A.; LEYLAND, A.: The role of nanocomposite coatings in surface engineering. In: JACKSON, M.J. (Hrsg.): *Surface Engineering. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Surface Engineering Congress*. 15.05-17.05.2006, Seattle (Washington, USA): ASM International, 2006, S. 1–5.
- /158/ MATTOX, D.M.: *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2. Auflage. Oxford: Elsevier, 2010.
- /159/ MESGARNEJAD, A.; KHONSARI, M.M.: On the tribological behavior of MoS<sub>2</sub>-coated thrust ball bearings operating under oscillating motion. *Wear* 269 (2010), S. 547–556.
- /160/ MESSIER, R.; GIRI, A.P.; ROY, R.A.: Revised structure zone model for thin film physical structure. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (1984), S. 500–503.
- /161/ MIYOSHI, K.: *Solid lubricants and coatings for extreme environments: State-of-the-art survey*. Forschungsbericht, NASA/TM–2007-214668, Glenn Research Center, Cleveland (Ohio, USA), 2007.
- /162/ MO, Y.; TURNER, K.T.; SZLUFARSKA, I.: Friction laws at the nanoscale. *Nature* 457 (2009), S. 1116–1119.

- /163/ MÖLLER, W.: Grundlagen eines ionengestützten Schichtwachstums. In: FREY, H. (Hrsg.): Vakuumbeschichtung I. Plasmaphysik – Plasmadiagnostik – Analytik. Düsseldorf: VDI, 1995, S. 233–286.
- /164/ MORITA, Y.; ONODERA, T.; SUZUKI, A.; SAHNOUN, R.; KOYAMA, M.; TSUBOI, H.; HATAKEYAMA, N.; ENDOU, A.; TAKABA, H.; KUBO, M.; DEL CARPIO, C.A.; SHIN-YOSHI, T.; NISHINO, N.; SUZUKI, A.; MIYAMOTO, A.: Development of a new molecular dynamic method for tribochemical reaction and its application to formation dynamics of MoS<sub>2</sub> tribofilm. Appl. Surf. Sci. 254 (2008), S. 7618–7621.
- /165/ MOSER, B.; SCHWAIGER, R.; DAO, M.: Size effects on deformation and fracture of nanostructured metals. In: CAVALEIRO, A.; DE HOSSON, J.T.M. (Hrsg.): Nanostructure Science and Technology. Nanostructured Coatings. New York: Springer, 2006, S. 27–77.
- /166/ MOSER, J.; LÉVY, F.: MoS<sub>2-x</sub> lubricating films: structure and wear mechanisms investigated by cross-sectional transmission electron microscopy. Thin Solid Films 228 (1993), S. 257–260.
- /167/ MOSER, J.; LÉVY, F.: Random stacking in MoS<sub>2-x</sub> sputtered thin films. Thin solid films 240 (1994), S. 56–59.
- /168/ MOTOHIRO, T.; TAGA, Y.: Monte carlo simulation of the particle transport process in sputter deposition. Thin solid films 112 (1984), S. 161–173.
- /169/ MOUNIER, E.; PAULEAU, Y.: Effect of energetic particles on the residual stresses in nonhydrogenated amorphous carbon films deposited on grounded substrates by dc magnetron sputtering. J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996), S. 2535–2543.
- /170/ MOUNIER, E.; PAULEAU, Y.: Mechanisms of intrinsic stress generation in amorphous carbon thin films prepared by magnetron sputtering. Diamond Relat. Mater. 6 (1997), S. 1182–1191.
- /171/ MOVCHAN, B.A.; DEMCHISHIN, A.V.: Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium oxide. Phys. Met. Metalogr. 28 (1969), S. 83–90.
- /172/ MÜLLER, C.; MENOUD, C.; MAILLAT, M.; HINTERMANN, H.E.: Thick compact MoS<sub>2</sub>-coatings. Surf. Coat. Technol. 36 (1988), S. 351–359.
- /173/ MÜLLER, K.H.: Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation. J. Appl. Phys. 58 (1985), S. 2573–2576.

- /174/ MÜLLER, K.H.: Ion-beam-induced epitaxial vapor-phase growth: A molecular-dynamics study, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 35 (1987), S. 7906–7913.
- /175/ MÜLLER, K.H.: Monte Carlo calculation for structural modifications in ion-assisted thin film deposition due to thermal spikes. *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986), S. 184–188.
- /176/ MÜLLER, K.H.: Role of incident kinetic energy of adatoms in thin film growth. *Surf. Sci.* 184 (1987), S. L375–L382.
- /177/ MÜLLER, K.H.: Stress and microstructure of sputterdeposited thin films: Molecular dynamics investigations. *J. Appl. Phys.* 62 (1987), S. 1796–1799.
- /178/ MUSIL, J.: Low-pressure magnetron sputtering. *Vacuum* 50 (1998), S. 363–372.
- /179/ MUSIL, J.: Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering. In: CAVALEIRO, A.; DE HOSSON, J.T.M. (Hrsg.): *Nanostructure Science and Technology. Nanostructured Coatings*. New York: Springer, 2006, S. 407–463.
- /180/ MUSIL, J.; VLCEK, J.; BAROCH, P.: Magnetron discharges for thin films plasma processing. In: PAULEAU, Y. (Hrsg.): *Materials Surface Processing by directed Energy Techniques*. Amsterdam: Elsevier, 2006, S. 67–110.
- /181/ NAINAPARAMPIL, J.J.; PHANI, A.R.; KRZANOWSKI, J.E.; ZABINSKI, J.S.: Pulsed laser-ablated MoS<sub>2</sub>-Al films: Friction and wear in humid conditions. *Surf. Coat. Technol.* 187 (2004), S. 326–335.
- /182/ NIEDERHÄUSER, P.; HINTERMANN, H.E.; MAILLAT, M.: Moisture-resistant MoS<sub>2</sub>-based composite lubricant films. *Thin Solid Films* 108 (1983), S. 209–218.
- /183/ NIX, W.D.; CLEMENS, B.M.: Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic stresses in thin films. *J. Mater. Res.* 14 (1999), S. 3467–3473.
- /184/ NOZHENKOV, M.V.: The ultra-low friction of layer structures. *Mechanical Engineering Research* 3 (2013), S. 73–90.
- /185/ OLIVER, W.C.; PHARR, G.M.: Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* 19 (2004), S. 3–20.
- /186/ ONO, T.; KENMOTSU, T.; MURAMOTO, T.: Simulation of the sputtering process. In: DEPLA, D.; MAHIEU, S.: *Reactive sputter deposition*. Berlin: Springer, 2008, S. 1–42.

- /187/ ONODERA, T.; MORITA, Y.; SUZUKI, A.; KOYAMA, M.; TSUBOI, H.; HATAKEYAMA, N.; ENDOU, A.; TAKABA, H.; KUBO, M.; DASSENOY, F.; MINFRAY, C.; JOLY-POTTUZ, L.; MARTIN, J.-M.; MIYAMOTO, A.: A computational chemistry study on friction of h-MoS<sub>2</sub>. Part I. mechanism of single sheet lubrication. *J. Phys. Chem. B* 113 (2009), S. 16526–16536.
- /188/ PANJAN, M.: Influence of substrate rotation and target arrangement on the periodicity and uniformity of layered coatings. *Surf. Coat. Technol.* 235 (2013), S. 32–44.
- /189/ PASHLEY, D.W.: The nucleation, growth, structure and epitaxy of thin surface films. *Adv. Phys.* 14 (1965), S. 327–416.
- /190/ PAULEAU, Y.: Determination and generation mechanisms of residual stresses in thin films produced by physical vapor deposition techniques. In: PAULEAU, Y. (Hrsg.): *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*. Amsterdam: Elsevier, 2006, S. 501–536.
- /191/ PAULEAU, Y.: Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films. *Vacuum* 61 (2001), S. 175–181.
- /192/ PAULEAU, Y.: Residual stresses in DLC films and adhesion to various substrates. In: DONNET, C.; ERDEMIR, A. (Hrsg.): *Tribology of Diamond-like Carbon Films. Fundamentals and Application*. New York: Springer, 2008, S. 102–136.
- /193/ PETRESCU, M.I.: Theoretical hardness calculated from crystallo-chemical data for MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> crystals and nanostructures. *Acta Cryst. B* 68 (2012), S. 501–510.
- /194/ PETROV, I.; BARNA, P.B.; HULTMAN, L.; GREENE, J.E.: Microstructural evolution during film growth. *J. Vac. Sci. Technol A* 21 (2003), S. 117–128.
- /195/ PFLÜGER, E.; SAVAN, A.: Modern solid lubricants, especially based on MoS<sub>2</sub>. *Vak. Forsch. Prax.* 11 (1999), S. 236–240.
- /196/ PHARR, G.M.: Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. *Mater. Sci. Eng., A* 253 (1998), S. 151–159.
- /197/ POPOV, V.L.: *Kontaktmechanik und Reibung. Ein Lehr- und Anwendungsbuch von der Nanotribologie bis zur numerischen Simulation*. Berlin: Springer, 2009.
- /198/ PUREZA, J.M.; LACERDA, M.M.; DE OLIVEIRA A.L.; FRAGALLI, J.F.; ZANON, R.A.S.: Enhancing accuracy to Stoney equation. *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009), S. 6426–6428.



- /199/ RAUSCHENBACH, B.; PATZIG, C.: Dünne Schichten durch Deposition unter streifendem Einfall. Ein neues Verfahren zur Herstellung komplexer Mikro- und Nanostrukturen. Vak. Forsch. Prax. 22 (2010), S. 14–19.
- /200/ RENEVIER, N.M.; FOX, V.C.; TEER, D.G.; HAMPSHIRE, J.: Coating characteristics and tribological properties of sputter-deposited MoS<sub>2</sub>/metal composite coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. Surf. Coat. Technol. 127 (2000), S. 24–37.
- /201/ RENEVIER, N.M.; FOX, V.C.; TEER, D.G.; HAMPSHIRE, J.: Performance of low friction MoS<sub>2</sub>/titanium composite coatings used in forming applications. Mater. Des. 21 (2000), S. 337–343.
- /202/ RENEVIER, N.M.; HAMPSHIRE, J.; FOX, V.C.; WITTS, J.; ALLEN, T.; TEER, D.G.: Advantages of using self-lubricating, hard, wear-resistant MoS<sub>2</sub>-based coatings. Surf. Coat. Technol. 142–144 (2001), S. 67–77.
- /203/ RENEVIER, N.M.; LOBIONDO, N.; FOX, V.C.; TEER, D.G.; HAMPSHIRE, J.: Performance of MoS<sub>2</sub>/metal composite coatings used for dry machining and other industrial applications. Surf. Coat. Technol. 123 (2000), S. 84–91.
- /204/ RENEVIER, N.M.; OOSTERLING, H.; KÖNIG, U.; DAUTZENBERG, H.; KIM, B.J.; GEPPERT, L.; KOOPMANN, F.G.M.; LEOPOLD, J.: Performance and limitations of MoS<sub>2</sub>/Ti composite coated inserts. Surf. Coat. Technol. 172 (2003), S. 13–23.
- /205/ RICKERBY, D.S.; BURNETT, P.J.: Correlation of process and system parameters with structure and properties of physically vapour deposited hard coatings. Thin Solid Films 157 (1988), S. 195–222.
- /206/ RIGATO, V.; MAGGIONI, G.; BOSCARINO, D.; SANGALETTI, L.; DEPERO, L.; FOX, V.C.; TEER, D.; SANTINI, C.: A study of the structural and mechanical properties of Ti-MoS<sub>2</sub> coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. Surf. Coat. Technol. 116–119 (1999), S. 176–183.
- /207/ RIGATO, V.; MAGGIONI, G.; PATELLI, A.; BOSCARINO, D.; RENEVIER, N.M.; TEER, D.G.: Properties of sputter-deposited MoS<sub>2</sub>/metal composite coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. Surf. Coat. Technol. 131 (2000), S. 206–210.
- /208/ ROBERTS, E.W.: Space tribology: its role in spacecraft mechanisms. J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012), S. 1–17.
- /209/ ROBERTS, E.W.: Towards an optimized sputtered MoS<sub>2</sub> lubricant film. Proc. of the 20th Aerospace Mechanics Symposium. 07.05–09.05.1986, NASA Lewis Research Center, S. 103–119.

- /210/ ROBERTS, E.W.: Ultralow friction films of MoS<sub>2</sub> for space applications. *Thin Solid Films* 181 (1989), S. 461–473.
- /211/ ROBERTS, E.W.; WILLIAMS, B.J.; OGILVY, J.A.: The effect of substrate roughness on the friction and wear of sputtered MoS<sub>2</sub> films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25 (1992), S. A65–A70.
- /212/ RONKAINEN, H; HOLMBERG, K.: Environmental and thermal effects on the tribological performance of DLC coatings. In: DONNET, C.; ERDEMIR, A. (Hrsg.): *Tribology of Diamond-like Carbon Films. Fundamentals and application*. New York: Springer, 2008, S. 155–200.
- /213/ ROTHER, B.; VETTER, J.: *Plasmabeschichtungsverfahren und Hartstoffschichten*. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1992.
- /214/ RUBIN, A.: *Statistics for Evidence-based Practice and Evaluation*. Pacific Grove: Brooks/Cole Publishing, 2013.
- /215/ RUZIC, D.N.: The effects of surface roughness characterized by fractal geometry on sputtering. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 47 (1990), S. 118–125.
- /216/ SACHS, L.; HEDDERICH, J.: *Angewandte Statistik. Methodensammlung mit R*. 12. Auflage, Berlin: Springer, 2006.
- /217/ SALOMON G.: Application of systems thinking to tribology. *Tribol. Trans.* 17 (1974), S. 295–299.
- /218/ SCHAEFFLER TECHNOLOGIES AG & Co. KG (Hrsg.): *Schaeffler Technisches Taschenbuch*. 2. Auflage, Herzogenaurach, 2014.
- /219/ SCHAEFFLER TECHNOLOGIES AG & Co. KG (Hrsg.): *Wälzlagerpraxis. Handbuch zur Gestaltung und Berechnung von Wälzlagerungen*. 4. Auflage. Mainz: Vereinigte Fachverlage, 2014.
- /220/ SCHARF, T.W.; KOTULA, P.G.; PRASAD, S.V.: Friction and wear mechanisms in MoS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au nanocomposite coatings. *Acta Mater.* 58 (2010), S. 4100–4109.
- /221/ SCHAUFLE, C.: *Beitrag zur Entwicklung von PVD-Festschmierstoffsystemen für den Betrieb von Maschinenelementen unter extremen Umgebungsbedingungen (Vakuum und hohe Temperaturen)*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2002.
- /222/ SCHEFFLER, E.: *Statistische Versuchsplanung und –auswertung. Eine Einführung für Praktiker*. 3. Auflage. Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1997.

- /223/ SCHIÖTZ, J.: Atomic-scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline metals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 60 (1999), S. 11971–11982.
- /224/ SCHNEIDER, T.; VIERNEUSEL, B.; GRADT, T.; TREMMEL, S.; WARTZACK, S.; SZÜCS, Z.; ARENDT, I.: Optimierte MoS<sub>2</sub>-PVD-Schichten für wechselnde Umgebungsbedingungen. *Tribol. Schmierungstech.* 60 (2013), S. 18–23.
- /225/ SCHWARZMAIER, T.H.: Bestimmung der Lebensdauer feststoffgeschmierter Kugellager auf der Grundlage von Reibenergieberechnungen und Kurzzeitversuchen. Dissertation, TU Darmstadt, 2003.
- /226/ SEITZMANN, L.E.; BOLSTER, R.N.; SINGER, I.L.: Effects of temperature and ion-to-atom ratio on the orientation of IBAD MoS<sub>2</sub>-coatings. *Thin solid films* 260 (1995), S. 143–147.
- /227/ SIEBERTZ, K.; VAN BEBBER, D.; HOCHKIRCHEN, T.: Statistische Versuchsplanung. *Design of Experiments (DoE)*. Berlin: Springer, 2010.
- /228/ SIGMUND, P.: Elements of sputtering theory. In: SOM, T.; KANJILAL, D.: *Nanofabrication by Ion-beam Sputtering. Fundamentals and Applications*. Boca Raton: CRC-Press. 2013. S. 1–40.
- /229/ SIMMONDS, M.C.; SAVAN, A.; PFLÜGER, E.; VAN SWYGENHOVEN, H.: Mechanical and tribological performance of MoS<sub>2</sub> co-sputtered composites. *Surf. Coat. Technol.* 126 (2000), S. 15–24.
- /230/ SINGER, I.L.: A thermochemical model for analyzing low wear-rate materials. *Surf. Coat. Technol.* 49 (1991), S. 474–481.
- /231/ SINGH, H.; MUTYALA, K.C.; MOHSENI, H.; SCHARF, T.W.; EVANS, R.D.; DOLL, G.L.: Tribological performance and coating characteristics of sputter deposited Ti doped MoS<sub>2</sub> in rolling and sliding contact. *Tribol. Trans.* 58, S. 767–777.
- /232/ SOMMER, K.; HEINZ, R.; SCHÖFER, J.: *Verschleiß metallischer Werkstoffe. Erscheinungsformen sicher beurteilen*. 1. Auflage. Wiesbaden: Vieweg + Teubner Verlag, 2010.
- /233/ SPALVINS, T.: Lubrication with sputtered MoS<sub>2</sub> films: Principles, operation and limitations. *J. Mater. Eng. Perform.* 1 (1992) Nr. 3, S. 347–352.
- /234/ SPALVINS, T.: Tribological properties of sputtered MoS<sub>2</sub> films in relation to film morphology. *Thin Solid Films* 73 (1980), S. 291–297.
- /235/ SPALVINS, T.: A review of recent advantages in solid film lubrication. *J. Vac. Sci. Technol A* 5(1987), S. 212–219.

- /236/ SPALVINS, T.: Deposition of MoS<sub>2</sub> films by physical sputtering and their lubrication properties in vacuum. *Tribol. Trans.* 12 (1969), S. 36–43.
- /237/ SPIEB, L.; TEICHERT, G.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H.; GENZEL, C.: *Moderne Röntgenbeugung. Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2. Auflage. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2009.
- /238/ STEINMANN, M.; MÜLLER, A.; MEERKAMM, H.: A new type of tribological coating for machine elements based on carbon, molybdenum disulfide and titanium diboride. *Tribol. Int.* 37 (2004), S. 879–885.
- /239/ STONEY, G.G.: The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 82 (1909), S. 172–175.
- /240/ STRAPASSON, G.; BADIN, P.C.; SOARES, G.V.; MACHADO, G.; FIGUEROA, C.A.; HUBLER, R.; GASPARIN, A.L.; BAUMVOL, I.J.R.; AGUZZOLI, C.; TENTARDINI, E.K.: Structure, composition, and mechanical characterization of dc sputtered TiN-MoS<sub>2</sub>-nanocomposite thin films. *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011), S. 3810–3815.
- /241/ STRÜCKMANS, K.; DEPLA, D.: A time-dependent model for reactive sputter deposition. *J. Appl. Phys.* 47 (2014), S. 235302-1–235302-13.
- /242/ THEILER, G.; GRADT, T.; ÖSTERLE, W.; BRÜCKNER, A.; WEIHNACHT, V.: Friction and endurance of MoS<sub>2</sub>/ta-C coatings produced by laser arc deposition. *Wear* 297 (2013), S. 791–801.
- /243/ THOMAS, J.; GEMMING, T.: *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie. Eine Einführung für den Praktiker*. Wien: Springer, 2013.
- /244/ THOMPSON, M.W.: Atomic collision cascades in solids. *Vacuum* 66 (2002), S. 99–114.
- /245/ THORNTON, J.A.: High rate thick film growth. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977), S. 239–260.
- /246/ THORNTON, J.A.: The microstructure of sputter-deposited coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986), S. 3059–3065.
- /247/ THORNTON, J.A.; HOFFMAN, D.W.: Stress related effects in thin films. *Thin Solid Films* 171 (1989), S. 5–31.
- /248/ THORNTON, J.A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974), S. 666–670.

- /249/ TREMMEL, S.: Ein Beitrag zur Auslegung beschichteter Bauteile unter zyklischer Beanspruchung im Wälz-Gleit-Kontakt. Dissertation. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 1 Nr. 406. Düsseldorf: VDI, 2010.
- /250/ TREMMEL, S.; HETZNER, H.; SANDER, T.; SCHULZ, E.: „Tailored Coatings“ – Konstruieren von und Konstruieren mit Beschichtungen. In: MEERKAMM, H. (Hrsg.): 19. Symposium Design for X. Neukirchen, 9./10. Oktober 2008, S. 23–36.
- /251/ VAN AEKEN, K.; MAHIEU, S.; DEPLA, D.: The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation. J. Appl. Phys. 41 (2008), S. 205307-1–205307-6.
- /252/ VANOSSI, A.; MANINI, N.; URBACH, M.; ZAPPERI, S.; TOSATTI, E.: Modelling friction: From nanoscale to mesoscale. Rev. Mod. Phys. 85 (2013), S. 529–552.
- /253/ VIEIRA, T.; CASTANHO, J.; LOURO, C.: Hard coatings based on metal nitrides, metal carbides and nanocomposite materials: PVD process and properties. In: PAULEAU, Y. (Hrsg.): Materials Surface and Processing by Directed Energy Techniques. Amsterdam: Elsevier, 2006, S. 537–572.
- /254/ VIERNEUSEL, B.; BENKER, L.; TREMMEL, S.; GÖKEN, M.; MERLE, B.: Isolating the effect of residual stresses on coating wear by a mechanical stress relaxation technique. Thin Solid Films (2017), accepted manuscript, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.016>.
- /255/ VIERNEUSEL, B.; SCHNEIDER, T.; TREMMEL, S.; WARTZACK, S.; GRADT, T.: Humidity resistant MoS<sub>2</sub> coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol. 235 (2013), S. 97–107.
- /256/ VIERNEUSEL B, TREMMEL S, WARTZACK S, SCHNEIDER T, GRADT T: Gesputterte MoS<sub>2</sub>-Gleitschichten für wechselnde Umgebungsbedingungen. In: VDI Wissensforum GmbH (Hrsg.): 10. VDI-Fachtagung Gleit- und Wälzlagerungen. Band 2202. VDI-Berichte. 23.04. –24.04.2013, Schweinfurt. Düsseldorf: VDI, 2013, S. 383–388.
- /257/ VIERNEUSEL, B.; TREMMEL, S.; WARTZACK, S.: Effects of deposition parameters on hardness and lubrication properties of thin MoS<sub>2</sub> films. Materialwiss. Werkstofftech. 43 (2012), S. 1029–1035.

- /258/ VIERNEUSEL, B.; TREMMEL, S.; WARTZACK, S.: Einfluss der Mikrostruktur gesputterter Molybdändisulfid-(MoS<sub>2</sub>) Schichten auf die Lagergebrauchsdauer im Trockenlauf. In: VDI Wissensforum GmbH (Hrsg.): 11. VDI-Fachtagung Gleit- und Wälzlagerungen. Band 2257. VDI-Berichte. 06.05. –07.05.2015, Schweinfurt. Düsseldorf: VDI, 2015, S. 117–132.
- /259/ VIERNEUSEL, B.; TREMMEL, S.; WARTZACK, S.: Monte Carlo simulation of the MoS<sub>2</sub> sputtering process and the influence of the normalized momentum on residual stresses. *J. Vac. Sci. Technol. A* 33 (2015), S. 061501-1– 061501-6.
- /260/ VOSKAMP, A.P.: Fatigue and material response in rolling contact. In: HOO, J.J.C.; GREEN, W.B.: *Bearing Steels. Into the 21<sup>st</sup> Century*. West Conshohocken: American society for testing and materials, 1998, S. 152–166.
- /261/ VOSKAMP, A.P.; MITTERMEYER, E.J.: Crystallographic preferred orientation induced by cyclic rolling contact loading. *Metall. Mater. Trans. A* (27A), 1996, S. 3445–3465.
- /262/ WAHL, G.: Abscheidung aus der Gasphase. In: KIENEL, G.; RÖLL, K.: *Vakuumbeschichtung 2 - Verfahren und Anlagen*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1995, S. 376–443.
- /263/ WAHL, K.J.; DUNN, D.N.; SINGER, I.L.: Effects of ion implantation on microstructure, endurance and wear behavior of IBA<sup>®</sup> MoS<sub>2</sub>. *Wear* 237 (2000). S. 1–11.
- /264/ WANDELT, K.: Properties and influence of surface defects. *Surf. Sci.* 251–252 (1991), S. 387–395.
- /265/ WANG, D.-Y.; CHANG, C.-L.; CHEN, Z.-Y.; HO, W.-Y.: Microstructural and tribological characterization of MoS<sub>2</sub>-Ti composite solid lubricating films. *Surf. Coat. Technol.* 120–121 (1999), S. 629–635.
- /266/ WANG, D.Y.; CHANG, C.L.; HO, W.Y.: Microstructure analysis of MoS<sub>2</sub> deposited on diamond-like carbon films for wear improvement. *Surf. Coat. Technol.* 111 (1999), S. 123–127.
- /267/ WANG, J.; LAUWERENS, W.; WIEERS, E.; STALS L.M.; HE, J.; CELIS, J.P.: Effect of power mode, target type and liquid nitrogen trap on the structure and tribological properties of MoS<sub>x</sub> coatings. *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002), S. 166–172.
- /268/ WANG, J.; LAUWERENS, W.; WIEERS, E.; STALS, L.M.; HE, J.; CELIS, J.P.: Structure and tribological properties of MoS<sub>x</sub> coatings prepared by bipolar DC magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 139 (2001), S. 143–152.

- /269/ WANG, J.; WIEERS E.; STALS, L.M.; CELIS, J.P.: Effect of thickness on the structure and tribological properties of MoS<sub>x</sub> coatings. *J. Mater. Sci. Technol.* 18 (2002), S. 361–364.
- /270/ WANG, X.; XING, Y.; MA, S.; ZHANG, X.; XU, K.; TEER, D.G.: Microstructure and mechanical properties of MoS<sub>2</sub>/titanium composite coatings with different titanium content. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007), S. 5290–5293.
- /271/ WARNER, R.M.: *Applied Statistics. From Bivariate Through Multivariate Techniques.* 2. Auflage. Thousand Oaks: SAGE Publications, Inc., 2013.
- /272/ WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H.: *Thin Film Materials Technology. Sputtering of Compound Materials.* Heidelberg: Springer, 2004.
- /273/ WEBER, C.: CPM/PDD – An extended theoretical approach to modelling products and product development processes. *Proceedings of the 2nd German-Israeli Symposium on Advances in Methods and Systems for Development of Products and Processes.* Stuttgart: Fraunhofer IRB-Verlag, 2005, S. 159–179.
- /274/ WEBER, C.: Produkte und Produktentwicklungsprozesse abbilden mit Hilfe von Merkmalen und Eigenschaften – eine kritische Zwischenbilanz. In: KRAUSE, D.; PAETZOLD, K.; WARTZACK, S.: *Design for X. Beiträge zum 23. DfX-Symposium Oktober 2012. 04.-05.10.2012, Bamberg.* Hamburg: TuTech Verlag, 2012, S. 25–62.
- /275/ WEHNER, G.K.; ROSENBERG, D.: Angular distribution of sputtered material. *J. Appl. Phys. (Melville, NY, U. S.)* 31 (1960), S. 177–179.
- /276/ WEIGAND, B.; KÖHLER, J.; WOLFERSDORF, J.: *Thermodynamik kompakt.* 2. Auflage, Berlin: Springer, 2010.
- /277/ WEISE, G.; MATTERN, N.; HERMANN, H.; TERESIAK, A.; BÄCHER, I.; BRÜCKNER, W.; BAUER, H.-D.; VINZELBERG, H.; REISS, G.; KREISSIG, U.; MÄDER, M.; MARKSCHLÄGER, P.: Preparation, structure and properties of MoS<sub>x</sub>-films. *Thin Solid Films* 298 (1997), S. 98–106.
- /278/ WEIB, V.: *In situ-Untersuchung des Wachstums von reaktiv gesputterten MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung (EDXRD).* Dissertation. Hahn-Meitner-Institut Berlin, 2002.
- /279/ WEIBENBACH, W.: *Werkstoffkunde. Strukturen, Eigenschaften, Prüfung.* 17. Auflage. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2010.
- /280/ WILLIAMS, J.A.; DWYER-JOYCE, R.S.: Contact between solid surfaces. In: BHUSHAN, B.: *Modern Tribology Handbook. Volume One. Principles of Tribology.* Boca Raton: CRC Press, 2001, S. 121–162.

- /281/ WILSON, J.A.; YOFFE, A.D.: The transition metal dichalcogenides – discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Adv. Phys.* 18 (1969), S. 193–335.
- /282/ WINDISCHMANN, H.: An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering. *J. Appl. Phys.* 62 (1987), S. 1800–1807.
- /283/ WINDISCHMANN, H.: Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 17 (1992), S. 547–596.
- /284/ WITTMACK, K.: Reliability of a popular simulation code for predicting sputtering yields of solids and ranges of low-energy ions. *J. Appl. Phys.* 96 (2004), S. 2632–2637.
- /285/ XIA, Z.C.; HUTCHINSON, J.W.: Crack patterns in thin films. *J. Mech. Phys. Solids* 48 (2000), S. 1107–1131.
- /286/ XIE, Y.; HAWTHORNE, H.M.: Effect of contact geometry on the failure modes of thin coatings in the scratch adhesion test. *Surf. Coat. Technol.* 155 (2002), S. 121–129.
- /287/ YAMAMURA, Y.; MÖSSNER, C.; OECHSNER, H.: Angular distributions of sputtered atoms from ion-bombarded surfaces. *Radiat. Eff. Defects Solids* 105 (1987), S. 31–41.
- /288/ YUE, Q.; KANG, J.; SHAO, Z.; ZHANG, X.; CHANG, S.; WANG, G.; QIN, S.; LI, J.: Mechanical and electronic properties of monolayer MoS<sub>2</sub> under elastic strain. *Phys. Lett. A* 376 (2012), S. 1166–1170.
- /289/ ZHANG, S.; ZHANG, X.: Toughness evaluation of hard coatings and thin films. *Thin solid films* 520 (2012), S. 1275–2389.
- /290/ ZHANG, X.; VITCHEV, R.G.; LAUWERENS, W.; STALS, L.; HE, J.; CELIS, J.-P.: Effect of crystallographic orientation on fretting wear behaviour of MoS<sub>x</sub> coatings in dry and humid air. *Thin Solid Films* 396 (2001), S. 69–77.
- /291/ ZIEGLER, J.F.; BIRSACK, J.P.; ZIEGLER, M.D.: SRIM: The Stopping and Range of Ions in Matter. SRIM Co., Chester, 2008.
- /292/ ZWIRLEIN, O.; SCHLICHT, H.: Werkstoffanstrengung bei Wälzbeanspruchung – Einfluss von Reibung und Eigenspannungen. *Z. Werkstofftech.* 11 (1980), S. 1–14.



Online-Shops



**Fachliteratur und mehr -  
jetzt bequem online recher-  
chieren & bestellen unter:  
[www.vdi-nachrichten.com/](http://www.vdi-nachrichten.com/)  
Der-Shop-im-Ueberblick**



**Täglich aktualisiert:  
Neuerscheinungen  
VDI-Schriftenreihen**



Im Buchshop von [vdi-nachrichten.com](http://vdi-nachrichten.com) finden Ingenieure und Techniker ein speziell auf sie zugeschnittenes, umfassendes Literaturangebot.

Mit der komfortablen Schnellsuche werden Sie in den VDI-Schriftenreihen und im Verzeichnis lieferbarer Bücher unter 1.000.000 Titeln garantiert fündig.

Im Buchshop stehen für Sie bereit:

**VDI-Berichte** und die Reihe **Kunststofftechnik**:

Berichte nationaler und internationaler technischer Fachtagungen der VDI-Fachgliederungen

**Fortschritt-Berichte VDI:**

Dissertationen, Habilitationen und Forschungsberichte aus sämtlichen ingenieurwissenschaftlichen Fachrichtungen

**Newsletter „Neuerscheinungen“:**

Kostenfreie Infos zu aktuellen Titeln der VDI-Schriftenreihen bequem per E-Mail

**Autoren-Service:**

Umfassende Betreuung bei der Veröffentlichung Ihrer Arbeit in der Reihe Fortschritt-Berichte VDI

**Buch- und Medien-Service:**

Beschaffung aller am Markt verfügbaren Zeitschriften, Zeitungen, Fortsetzungsreihen, Handbücher, Technische Regelwerke, elektronische Medien und vieles mehr – einzeln oder im Abo und mit weltweitem Lieferservice

## Die Reihen der Fortschritt-Berichte VDI:

- 1 Konstruktionstechnik/Maschinenelemente
  - 2 Fertigungstechnik
  - 3 Verfahrenstechnik
  - 4 Bauingenieurwesen
- 5 Grund- und Werkstoffe/Kunststoffe
  - 6 Energietechnik
  - 7 Strömungstechnik
- 8 Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik
  - 9 Elektronik/Mikro- und Nanotechnik
  - 10 Informatik/Kommunikation
  - 11 Schwingungstechnik
- 12 Verkehrstechnik/Fahrzeugtechnik
  - 13 Fördertechnik/Logistik
- 14 Landtechnik/Lebensmitteltechnik
  - 15 Umwelttechnik
  - 16 Technik und Wirtschaft
- 17 Biotechnik/Medizintechnik
- 18 Mechanik/Bruchmechanik
- 19 Wärmetechnik/Kältetechnik
- 20 Rechnerunterstützte Verfahren (CAD, CAM, CAE CAQ, CIM ...)
  - 21 Elektrotechnik
  - 22 Mensch-Maschine-Systeme
- 23 Technische Gebäudeausrüstung

ISBN 978-3-18-344001-6