

# Schlussbericht vom 01.02.2023

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 20706N

## Thema

Weiterentwicklung und Ertüchtigung TiMgSEN-basierter PVD-Schichten zur Verbesserung des Korrosions- und Verschleißschutzes un- und niedriglegierter Stähle

## Berichtszeitraum

01.07.2019 bis 30.06.2022

## Forschungsvereinigung

EFDS - Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e.V.

## Forschungseinrichtung(en)

Nr. 1, Technische Universität Darmstadt / Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt (MPA)

Gefördert durch:

## Inhaltsverzeichnis

<b>Thema</b> .....	<b>1</b>
<b>Berichtszeitraum</b> .....	<b>1</b>
<b>Forschungsvereinigung</b> .....	<b>1</b>
<b>Forschungseinrichtung(en)</b> .....	<b>1</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>2</b>
<b>Nomenklatur und Abkürzungen</b> .....	<b>5</b>
<b>1 Vorwort</b> .....	<b>7</b>
1.1 Verwendung der Zuwendung .....	7
1.2 Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen.....	8
1.3 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	10
1.4 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten .....	10
1.5 Ergebnistransfer: Fortschreibung des Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft mit Terminen der im Projekt durchgeführten und nach Projektende geplanten Transfermaßnahmen sowie Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts .....	13
1.6 Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen .....	16
<b>2. Einleitung</b> .....	<b>18</b>
2.1 Motivation .....	18
2.2 Stand der Forschung .....	19
2.3 Forschungsziele .....	20
2.4 Definition der Anforderungen (AP1).....	23
2.4.1 Festlegung der Anforderungen (AP 1.1).....	23
2.4.2 Substratwerkstoffe (AP 1.2) .....	24
2.4.2.1 100Cr6 .....	24
2.4.2.2 42CrMo4+QT.....	24
2.4.2.3 16MnCr5 .....	25
2.4.3 Schichtmaterialien (AP 1.3).....	27
2.5 Schichtsysteme (AP 2).....	30
2.5.1 Ausgangsbasis PVD-Schichtentwicklung (AP 2.1) .....	31
2.5.2 Referenzschichtsysteme (AP 2.2).....	32

2.6	Grenzwerte und Parameterfenster (AP 3)	33
2.6.1	Prozessparameterfenster (AP 3.1)	33
2.6.2	Grenzwerte (AP 3.2)	33
2.7	Optimierung der Schichtarchitektur (AP 4)	34
2.8	Charakterisierung und Eigenschaftsprüfung (AP 5)	34
2.8.1	Charakterisierung und Eigenschaftsprüfung (AP 5.1)	34
2.8.1.1	Chemische Zusammensetzung	34
2.8.1.2	Schicht- und Oberflächenstruktur	34
2.8.1.3	Schichtdicke	35
2.8.1.4	Schichthaftung	35
2.8.1.5	Schichthärte	35
2.8.1.6	Oberflächenrauheit	35
2.8.1.7	Kontaktwinkel	35
2.8.1.8	Phasenanalyse	35
2.8.2	Tribologisch-korrosive Komplexbeanspruchung (AP 5.2)	37
2.8.2.1	Schwing-Reib-Verschleißprüfung (SRV-Prüfung)	37
2.8.2.2	Salzsprühnebelprüfung	38
2.8.2.3	Freies Korrosionspotential	38
2.8.2.4	Potentiodynamische Polarisation	39
2.9	Validierung und technische Umsetzung (AP 6)	39
<b>3.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>41</b>
3.1	Einfluss verschiedener SE-Elemente	41
3.2	Vergleich zwischen Seg. und PM Target	42
3.3	Einfluss der Beschichtungsparameter	51
3.3.1	Targetleistung	51
3.3.2	BIAS Spannung	56
3.3.3	N <sub>2</sub> /Ar Verhältnis	60
3.4	Der Einfluss von Gd auf die Korrosionseigenschaften	63
3.5	Einfluss der Oberflächengüte des Stahlsubstrats	69
3.5.1	100Cr6	69
3.5.2	42CrMo4	70
3.5.3	16MnCr5	71
3.5.4	3D-Bauteile (Demonstratoren)	72
3.6	Schichtarchitektur	74

3.6.2 Vergleich mit Referenzschichten .....	80
3.6.3 „Multilagenschichten“ .....	82
3.6.4 HiPIMS .....	86
3.7 Arc-Schichten .....	89
<b>4. Zusammenfassung .....</b>	<b>91</b>
<b>Literatur .....</b>	<b>93</b>

## Nomenklatur und Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen
Al	Aluminium
AP	Arbeitspakete
Arc-PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung mittels Lichtbogenverfahren
$\vec{B}$	Flussdichte
Ce	Cer
CHD	Einsatzhärtungstiefe
Cr	Chrom
DC	Gleichstrom
DCMS	Gleichstrommagnetronspütern
$\vec{E}$	Elektrische Feldstärke
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
$\vec{F}$	Lorentzkraft
FES	Funkenemissionsspektralanalyse
Gd	Gadolinium
GDOES	Glimmentladungsspektroskopie
$\vec{H}$	Magnetische Feldstärke
HPA A1	Wissenschaftliche(r) Mitarbeiter(in)
HPA C	Techniker(in)
HiPIMS	Hochleistungsimpulsmagnetronspütern
IGF	Industriellen Gemeinschaftsforschung
KMU	Kleine- und mittlere Unternehmen
La	Lanthan
LiMi	Lichtmikroskopie
Mg	Magnesium
N	Stickstoff
NaCl	Natriumchlorid
Nd	Neodym
NSS Test	Neutraler Salzsprühtest
OCP	Freies Korrosionspotential
PA	Projektausschuss
PACVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
pbA	Projektbegleitender Ausschuss
PM	Personenmonate
PM Target	Pulvermetallurgisches Target
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
$q$	Ladung
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Hochfrequenz (Radio Frequency)
RT	Raumtemperatur

SE	Seltene Erden
Seg. Target	Segmentiertes Target
Si	Silizium
SRV Test	Schwingungs-Reib-Verschleiß-Prüfung
Ti	Titan
$\vec{v}$	Geschwindigkeit
XRD	Röntgenbeugung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
$\chi_m$	Suszeptibilität

# 1 Vorwort

## 1.1 Verwendung der Zuwendung

In **Abbildung 1** ist eine schematische Darstellung des während des Projektverlaufs angepassten Projektzeitplans für den Bewilligungszeitraum 01.07.2019 – 30.06.2022 dargestellt. Auf die erzielten Ergebnisse wird in Kapitel 1.2 sowie in Kapitel 1.5 näher eingegangen.

In **Tabelle 1** sind die sechs im Forschungsantrag definierten Arbeitspakete (AP) für das bearbeitete Forschungsprojekt und die sich während der Laufzeit ergebenden Personenmonate (PM) für den beteiligten wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA A1) und den Techniker (HPA C) zusammengefasst.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung des Projektzeitplans für den Bewilligungszeitraum 01.07.2019 – 30.06.2022

**Tabelle 1:** Auflistung der sechs Arbeitspakete des Projekts und Zuordnung des Arbeitseinsatzes für den beteiligten wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA A1) und den Techniker (HPA C).

AP	Titel	PM	
		HPA A1	HPA C
1	Definition der Anforderungen	1	0
2	Schichtsysteme	1	0
3	Grenzwerte und Parameterfenster	3	2,1
4	Schichtarchitektur	6	4,2
5	Charakterisierung und Eigenschaftsprüfung	7	10,2
6	Technische Umsetzung	5	0

## 1.2 Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen

Die Substratwerkstoffe für die Beschichtung mittels PVD sowie die Targets und Targetsegmente für die Abscheidung der Schichten wurden teilweise von den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses (pbA) bereitgestellt. Darüber hinaus wurden Referenzschichten von Mitgliedern des pbAs für Vergleichszwecke auf den Substratwerkstoffen abgeschieden. Kosten für Gerätebeschaffungen sind in diesem Forschungsprojekt keine angefallen.

Das übergeordnete Ziel dieses Forschungsprojekts war die Weiterentwicklung und Ertüchtigung TiMgSEN-basierter PVD-Schichten zur Verbesserung des Korrosions- und Verschleißschutzes un- und niedriglegierter Stähle, um galvanische Hartchromschichten zu ersetzen. Die Schichten müssen den Verschleißschutz sicherstellen und gleichzeitig unter milder bis mäßiger Korrosionsbelastung vor Korrosion schützen.

Eine tabellarische Gegenüberstellung der einzelnen im Antrag genannten Teilziele des Projekts und der im Forschungsprojekt erzielten Ergebnisse enthält **Tabelle 2**. Die Ergebnisse sind ausführlich in Kapitel 3 beschrieben. Der zahlenmäßige Nachweis des Personaleinsatzes ist in **Tabelle 1** zu finden.

**Tabelle 2:** Gegenüberstellung der Ziele und der im Forschungsprojekt erzielten Ergebnisse

Zielstellung	Ergebnisse
Identifikation von Grenzwerten bezüglich der chemischen, physikalischen, morphologischen und mechanischen Eigenschaften und die dazu erforderlichen Parameterfenster im Beschichtungsprozess, um ein reproduzierbares Beschichtungsergebnis und Schichtverhalten sicherzustellen.	Durch eine Parametervariation wurde im Rahmen des Projekts gezeigt, dass sich die chemisch, physikalischen, morphologischen und mechanischen Eigenschaften insbesondere durch eine Variation des N <sub>2</sub> / Ar-Verhältnisses beeinflussen lassen. Dabei wurden Parameter ausgearbeitet, mit denen sich der Verschleiß- und Korrosionsschutz des Substratmaterials individuell beeinflussen lassen. Innerhalb eines Parameterfenster mit einem N <sub>2</sub> / Ar-Verhältnis von 0,2 bis 0,3 lassen sich die Eigenschaften Verschleiß- und Korrosionsschutz bei einer konstanten BIAS-Spannung und Targetleistung von 100 V und 2 kW kombinieren. Ebenfalls war es möglich, durch den Einsatz eines Haftvermittlers (Ti, TiMgGd) bzw. mit der HiPIMS Technologie, die Eigenschaften Verschleiß- und Korrosionsschutz der Schichten zu kombinieren und reproduzierbar herzustellen.

**Tabelle 2:** Fortsetzung

Zielstellung	Ergebnisse
Erweiterung der bisher qualitativ beschriebenen Wirkmechanismen hin zu einer quantitativen Beschreibung, um die Auswirkung der identifizierten Einflussfaktoren bezüglich Schichtzusammensetzung und Beschichtungsparametern auf die Schichteigenschaften zu beziffern	Auf Basis der Forschungsergebnisse wurden Einflussfaktoren auf die Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit erarbeitet. Als Hauptinflussfaktor auf die Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit wurde das N <sub>2</sub> / Ar-Verhältnis identifiziert. Dieses hat signifikanten Einfluss auf die Schichtzusammensetzung, wodurch die Anteile an Ti, Mg und Gd innerhalb der Schicht beeinflusst werden. Ein direkter Zusammenhang des Verschleiß- und Korrosionsverhaltens mit der chemischen Zusammensetzung konnte dabei nachgewiesen werden.
Systematische Einstellung der Schichtmikroarchitektur und der Schichteigenschaften zur Realisierung anwendungsspezifisch optimierter Anforderungsprofile	Eine Einstellung der Schichtmikroarchitektur erfolgte mit Hilfe des N <sub>2</sub> / Ar-Verhältnisses. Dabei wurde die BIAS-Spannung auf 100 V konstant gehalten, da eine BIAS-Spannung von über 100 V zu Schichttrissen führte. Eine Erhöhung der Targetleistung über 2 kW führte zu einer Verschlechterung des Korrosionsverhalten, sodass diese auf 2 kW begrenzt wurde. Hier zeigte sich, dass sich durch die Schichtarchitektur sowohl der elektrische Oberflächenwiderstand als auch der Fließdruck (Widerstand eines Körpers gegen die plastische Verformung) beeinflussen lassen. Diese beiden physikalischen Größen beeinflussen dabei das Verschleiß- und Korrosionsverhalten der TiMgGdN Schichten. Durch Variation des N <sub>2</sub> / Ar-Verhältnisses lassen sich demnach Schichten für verschiedene Anforderungsprofile ableiten.
Untersuchung des Verschleißverhaltens korrosiv vorbeanspruchter Proben und umgekehrt des Korrosionsverhaltens tribologisch vorbeanspruchter Proben	Die Untersuchung des Verschleißverhaltens korrosiv vorbeanspruchter Proben (NSS 1000 h) zeigt, dass die die Verschleiß-eigenschaften nicht beeinflusst wurden. Die chemische Zusammensetzung der Schicht hat sich im Korrosionstest nicht verändert. Ebenfalls zeigte die tribologische Vorbeanspruchung der Schicht keinerlei schlechtere Korrosionsverhalten im NSS-Test nach 1000 h.

**Tabelle 2:** Fortsetzung

Zielstellung	Ergebnisse
Realisierung mittels bewährter PVD-Anlagentechnologie, damit Lohnbeschichter in der Lage sind, die Prozesse in einem individuellen Weiterentwicklungsschritt zu implementieren.	Alle Beschichtungen wurden bei der Forschungseinrichtung mit einer Industriebeschichtungsanlage vom Typ CemeCon CC 800/9 durchgeführt. In den überwiegenden Fällen wurde dabei das DCMS als Industriestandard verwendet. Einzelne Schichten wurden für Tastversuche mittels Hochleistungsimpuls-Magnetronspütern (HiPIMS) abgeschieden. Weiter wurde für das Lichtbogenverdampfen eine industrielle Beschichtungsanlage des Typs Hauzer Flexicoat 850 verwendet

### 1.3 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Bei den durchgeführten und beschriebenen Arbeiten im **Kapitel 2.2 bis 4** handelt es sich um notwendige Arbeiten und Untersuchungen. Diese Arbeiten sind für die Erfüllung der Projektziele als angemessen und erforderlich anzusehen.

### 1.4 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Funktionelle Beschichtungen stellen in allen Bereichen des Maschinen- und Anlagenbaus eine Schlüsseltechnologie zur Entwicklung nachhaltiger und innovativer Werkstoffkonzepte dar und sind unverzichtbar, um die gesetzlich festgelegten Emissionsziele zu erreichen [1,2].

Die heutige Marktdominanz galvanischer Überzüge und Lackierungen wird durch immer strengere Auflagen zum Gesundheits- und Umweltschutz zunehmend reduziert [3]. Dies eröffnet alternativen Beschichtungsverfahren, die mit geringerem Betriebsstoffeinsatz und ohne toxische Materialien auskommen, ausgezeichnete Markteintrittschancen. Insbesondere der PVD-Technologie bieten sich sehr gute Chancen für ein breites Anwendungsspektrum, um z. B. Hartchromschichten zu ersetzen [4–6].

Im Projekt IGF 19124N wurden an der beantragenden Forschungseinrichtung neuartige PVD-Beschichtungskonzepte auf Basis von TiMgGdN entwickelt, die hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit mit Hartverchromungen wettbewerbsfähig und konventionellen PVD-Schichten überlegen sind [7,8].

Zur erfolgreichen industriellen Anwendung muss das in IGF 19124N an monolithischen Schichten erzielte Grundverständnis der Einflussfaktoren aus Schichtzusammensetzung und Beschichtungsparametern auf die resultierenden Eigenschaften sowie die entwickelten Hypothesen der Korrosionsschutzmechanismen validiert und gezielt zur Schichtentwicklung eingesetzt werden, um z.B. mittels Multilagen oder gradierter Schichten die Eigenschaftsprofile für individuelle Anwendungen zu optimieren.

Die Entwicklung anwendungsspezifisch optimierter Schichten ergeben wirtschaftliche Vorteile, da gegenüber den derzeit auf dem Markt verfügbaren PVD-Schichtsystemen bei ähnlichen Beschichtungskosten aufgrund der verbesserten Eigenschaften eine höhere Wertschöpfung zu erzielen ist und diese gleichzeitig konkurrenzfähiger gegenüber galvanischer Hartchromschichten sind.

Die deutsche PVD-Branche nimmt international eine Führungsposition bei der Entwicklung innovativer, funktionaler Oberflächenbeschichtungen ein. Daher leistet das Projekt einen Beitrag zur Behauptung bzw. zur Stärkung des Standortes Deutschland. Hersteller von Beschichtungsanlagen und Beschichtungsbetriebe sowie die aus praktisch allen produzierenden Branchen stammenden Anwender der Schichten (**Tabelle 3**) sind häufig den kmU zuzuordnen. Der zur Erschließung neuer Geschäftsfelder notwendige Aufwand zur Weiterentwicklung der Schichtsysteme sowie die Identifikation der erforderlichen Parameterfenster im Beschichtungsprozess, um ein reproduzierbares Beschichtungsergebnis und Schichtverhalten sicherzustellen, würde die kmU allerdings überfordern. Daher ist der Wissenstransfer aus dem Bereich der industriellen Gemeinschaftsforschung eine notwendige Voraussetzung, um die Wettbewerbsfähigkeit zu erhalten und weiter auszubauen. Die angestrebten Projektergebnisse haben somit einen ausgeprägten volkswirtschaftlichen Nutzen, da alle an der Herstellung und dem Einsatz von PVD-Schichten beteiligten Branchen davon profitieren. Die Projektergebnisse kommen damit insbesondere dem Mittelstand zu Gute, der diese enorme und komplexe Aufgabe nur durch die industrielle Gemeinschaftsforschung meistern kann.

Die im Projekt angestrebten Ergebnisse bergen folgendes Innovationspotenzial:

- Erschließung neuer industrieller Anwendungsfelder für PVD-Beschichtungen unter gleichzeitiger korrosiver und tribologischer Beanspruchung, bei denen diese aufgrund des bisher eingeschränkten Korrosionsschutzvermögens bisher noch nicht zum Einsatz kamen.
- Identifikation von Grenzwerten und Parameterfenstern zur Sicherstellung eines reproduzierbaren Beschichtungsergebnisses und Schichtverhaltens.
- Verbesserung des Umwelt- und Gesundheitsschutzes durch Verzicht auf Chemikalien, insbesondere der kanzerogenen sechswertigen Chromsäureelektrolyte zur Herstellung von Hartchromschichten sowie allgemein durch die signifikante Reduzierung von (giftigen) flüssigen Abfällen, bedingt durch den Wegfall der Elektrolytbäder.
- Wirtschaftliche Vorteile, da mit den zu entwickelnden Schichten gegenüber den derzeit auf dem Markt verfügbaren PVD-Schichtsystemen bei ähnlichen Beschichtungskosten aufgrund der verbesserten Eigenschaften eine höhere Wertschöpfung zu erzielen ist.
- Vertrauensgewinn bei den Kunden durch die Sicherstellung reproduzierbarer Beschichtungsergebnisse und die Gewährleistung des Korrosions- und Verschleißschutzes mittels anwendungsspezifisch individualisierter Schichten

Damit sind Nutzen und Bedeutung des Projekts insbesondere für kmU sehr hoch. Der potenzielle Nutzerkreis des Forschungsvorhabens betrifft folgende Wirtschaftszweige (gemäß IGF-Leitfaden): 28 (Maschinenbau), 29 (Herstellung von Kraftwagen und Kraftwagenteilen), 30 (sonstiger

Fahrzeugbau), 24 (Metallerzeugung und -bearbeitung) und 20 (Herstellung von chemischen Erzeugnissen).

Der Erkenntnisgewinn dieses Projekts eröffnet allen an der Herstellung und Anwendung von PVD-Schichten beteiligten Branchen breitgefächerte wirtschaftliche Perspektiven, siehe z. B. **Tabelle 3**. Insbesondere in der Automobilindustrie eröffnen sich vielfältige Anwendungsfelder, da jeder Automobilhersteller heute im Mittel etwa 10.000 verschiedene verchromte Bauteile im Portfolio hat, für die alternative Beschichtungen in Frage kommen [15]. Mit den angestrebten Projektergebnissen können gerade in Bereichen, bei denen heute aus Gründen des Korrosionsschutzes auf galvanische Beschichtungen zurückgegriffen wird, neue Geschäftsfelder und Anwendungen erschlossen werden, indem bestehende Hemmnisse bzw. Sicherheitsbedenken beim Einsatz von PVD-Schichten für korrosiv beanspruchte Bauteile abgebaut werden.

Da für das Forschungsprojekt ausschließlich bewährte industrielle PVD-Anlagentechnik eingesetzt wird, ist diese bereits heute standardmäßig bei Lohnbeschichtern (vorwiegend kmU) im Einsatz, und damit ist die Übertragbarkeit der erzielten Ergebnisse in die Praxis gewährleistet.

**Tabelle 3:** Beispiele für Anwendungsfelder der zu entwickelnden Schichten.

Anwendungsfeld	Produkt- /Bauteilbeispiel(e)
Maschinen- und Anlagenbau	Kolbenstangen und -ringe, Führungen, Werkzeuge, Beschläge, Gelenke, Schlüssel, Hochgenauigkeitslager, Linearkomponenten
Textilindustrie	alle fadenführenden Teile
Kunststoffindustrie	Press- und Spritzwerkzeuge, Profilier- und Extrusionswerkzeuge
Verpackungs- und Papierindustrie	Verpackungswerkzeuge, Prägerollen bzw. -walzen, Formen, Führungen, Messer und Stanzwerkzeuge
KFZ-Komponenten	Ventile und Pumpen in Kraftstoff-bzw. Kühlmittelkreislauf; Komponenten der Einspritzanlage; Kolbenringe, Knöpfe, Schalter
Elektro- und Haushaltsgeräte	Pumpen und Heizelemente von Haushaltsgeräten, Rasiererkomponenten, Lampen, Schalter und Knöpfe, Teile von Gartengeräten
Lifestyle und Konsumgüter	Freizeit-Sportartikel, Möbel, Büroartikel, Büromaschinen, Knöpfe, Schalter, Komponenten für Kleinkleingeräte,
Optische Geräte	Okularfassungen, Okularträger, Objektivringe, Drehräder, Achsen