

Mikrowellenplasmagestützte Prozessentwicklung zur Herstellung von Funktionsgradientenhardmetallen für die CVD-Diamantbeschichtung

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Manuel Mee

Tag der mündlichen Prüfung:

10. Februar 2017

Hauptreferent:

Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Scherge

Korreferent:

Priv.-Doz. Dr. Sven Ulrich

Korreferent:

Prof. Dr.-Ing. habil. Volker Schulze

Berichte aus der Werkstofftechnik

Manuel Mee

**Mikrowellenplasmagestützte Prozessentwicklung
zur Herstellung von Funktionsgradientenhardmetallen
für die CVD-Diamantbeschichtung**

Shaker Verlag
Aachen 2017

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Diss., 2017

Copyright Shaker Verlag 2017

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5161-2

ISSN 0945-1056

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Kurzfassung

Hartmetall ist der vorherrschende Werkstoff in der zerspanenden Industrie, dessen Standvermögen durch Beschichtungen enorm gesteigert werden kann. Bei der Bearbeitung hochabrasiver Werkstoffe ist oftmals Diamant, insbesondere aufgrund seiner herausragenden Härte, anderen Beschichtungen vorzuziehen. Cobalt, das im Hartmetall das Wolframkarbid bindet, forciert jedoch durch Wechselwirkungen mit dem Beschichtungsprozess sowie dem bereits synthetisierten Diamanten, die Bildung von sp^2 -gebundenem Kohlenstoff. Um eine zufriedenstellende Adhäsion der Beschichtung zu gewährleisten, ist daher eine Vorbehandlung unausweichlich. Gängig ist ein nasschemischer Ansatz, bei dem das Cobalt in der Randzone geätzt wird. Dies wirkt sich allerdings negativ auf die Bruchzähigkeit des freigelegten WC-Gefüges aus, das besonders unter dynamischer Belastung anfällig für Degradationserscheinungen wird. Alternative Bemühungen basieren auf unterschiedlichen Ansätzen, um das Cobalt entweder an der Diffusion zu hindern, oder durch Strukturierung der Oberfläche eine hinreichende mechanische Verankerung der Schicht zu erreichen. Dabei wird die Leistungsfähigkeit zumeist am Ergebnis bemessen und weniger an den zugrunde liegenden Einflussgrößen der Haftung. Eine objektive Bewertbarkeit ist vor dem Hintergrund uneinheitlicher Testbedingungen zudem oftmals schwierig.

In der vorliegenden Arbeit werden auf unterschiedlichen Ansätzen basierende Lösungen erarbeitet und mit einem mikrowellenplasmagestützten Verfahren umgesetzt. Dabei sind die als Haftfaktoren deklarierten Einflussgrößen, im Rahmen eines Aggregationsansatzes, methodenspezifisch berücksichtigt worden. Demgemäß wird eine Stabilisierung und Strukturierung der Oberfläche durch Rekristallisation der Substratrandzone bewirkt, die Cobaltdiffusion durch eine mutmaßlich intergranular implementierte $CoWO_4$ -Diffusionsbarriere verhindert und die spezifische Adhäsion über eine Siliziumoxikarbonitridbeschichtung vermittelt. Untersuchungen zum Beschichtungsprozess haben zu einer erheblichen Steigerung der Keimbildungsdichte geführt und eine Reduktion der Beschichtungstemperatur bis hinab zu $500\text{ }^\circ\text{C}$ ermöglicht.

Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit sämtlicher zugrunde liegender Entwicklungsstufen werden im Vorfeld das nasschemische Verfahren hinsichtlich der verwendeten Hartmetallsorte optimiert und daraus allgemeingültige Aussagen abgeleitet. Durch Quantifizierung der Cobaltnachdiffusion, während der Beschichtungsroutine im Anschluss an die Vorbehandlung, lassen sich zudem Rückschlüsse hinsichtlich der jeweiligen Wirksamkeit ziehen, aufgrund dessen eine Bewertbarkeit der Einflussgrößen erst möglich ist. Dies gelingt sowohl über eine siliziumdotierte DLC-Beschichtung, als auch auf Basis einer Bewertung der Raman-Spektren bezüglich der Auswirkungen des nachdiffundierenden Cobalts auf die synthetisierte Diamantstruktur. Das Ergebnis ist eine signifikante Steigerung der Schichthaftung, gemessen an der Schichtdelamination beim Rockwelltest. Dabei erweist sich insbesondere die Kombination aus Diffusionsbarriere und Haftschrift haftungsfördernd. Im Zusammenspiel mit der Oberflächenrestrukturierung ist es gelungen, eine für die CVD-Diamantbeschichtung funktionsoptimierte Randzone zu entwickeln, die einer nasschemisch behandelten Hartmetalloberfläche deutlich überlegen ist.

Vorwort

Ein nicht zu unterschätzender Garant für das Gelingen dieser Arbeit war der gute Wille zahlreicher Kollegen, Freunde und allen voran der meiner Familie, von dem ich während meiner bisherigen Tätigkeit am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM in Freiburg wesentlich profitiert habe. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Scherge für die Betreuung und das Interesse an meiner Arbeit sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. Sven Ulrich und Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Volker Schulze für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Vielen Dank an Prof. Dr. Sven Meier und Bernhard Blug, die mir in ihrer Arbeitsgruppe den notwendigen Rahmen schufen und das damit verbundene Vertrauen entgegengebracht haben, um die Arbeit vorantreiben zu können.

Ein ganz herzlicher Dank gilt meinem ehemaligen Kollegen und Freund Dr. Tobias Grotjahn, meinem Zimmernachbarn Matthias Kachel sowie Herrn Stefan Schnakenberg für die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Auch bei sämtlichen technischen Problemen und Umbaumaßnahmen der Anlagentechnik konnte ich mich grundsätzlich auf meine Kollegen Stefan Schnakenberg und Matthias König verlassen, deren Unterstützung eine tragende Säule dieser Arbeit war.

Danke an Tobias Hamburger, Henrique Brunel da Silva und allen ehemaligen Kollegen, die während dieser Zeit in unserer Arbeitsgruppe tätig waren sowie allen weiteren Mitarbeitern des Instituts, die mich in den letzten Jahren unterstützt und zu einem sehr angenehmen und freundlichen Arbeitsklima beigetragen haben.

Das finanzielle Rückgrat dieser Arbeit basiert sowohl auf Mitteln des Wirtschaftsministeriums Baden-Württemberg im Rahmen der Verbundforschung des Landes, als auch auf Mitteln der Baden-Württemberg Stiftung gGmbH im Rahmen der Förderinitiative „Rohstoff- und Materialeffizienz in der Produktion“. Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich an dieser Stelle ebenfalls nachdrücklich bedanken.

Zu guter Letzt möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Familie bedanken, insbesondere bei meinem Schwiegervater Dirk Meyerhoff für den intensiven Korrekturprozess. Aufs innigste verbunden bin ich meiner lieben Frau Sandra, die uneingeschränkt für mich da war, mich auf jede erdenkliche Weise unterstützt hat und in anstrengenden Zeiten stets hinter mir stand sowie meiner kleinen Tochter Elly, die nicht weniger die Entbehrungen des Familienlebens zu ertragen hatte.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Vorwort	III
Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
2 Grundlegendes	5
2.1 Hartmetall	5
2.2 Diamant	7
2.2.1 Methoden der Diamantsynthese	9
2.3 Mikrowellenplasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung	14
2.3.1 Wellenabsorption	14
2.3.2 Elektronenenergie und Plasmabildung	16
3 Stand der Technik	19
3.1 Das nasschemische Verfahren	20
3.2 Stabilisierung der Cobaltphase	21
3.3 PVD- und CVD-basierte Zwischenschichten als Diffusionsbarriere	22
3.4 Thermische und thermochemische Behandlung	23
3.5 Bewertung bisheriger Arbeiten	26
4 Definition adhäsionsbeeinflussender Faktoren und Projektstrukturplanung	29
4.1 Haftfaktoren	29
4.2 Strategie & Projektstruktur	30
5 Methoden	33
5.1 Materialauswahl	33
5.2 Bekeimung	33
5.3 Nasschemische Vorbehandlung	34
5.4 Mikrowellenplasmabasierte Vorbehandlung und Beschichtung	34
5.5 Oberflächen & Randzonencharakterisierung	36
5.6 Bewertung der Haftfestigkeit	49
5.7 Quantifizierung der Cobalt-Nachdiffusion	52

6 Nasschemische Vorbehandlung	55
6.1 Ergebnisse zum Ätzverhalten	56
6.2 Qualitative Bewertung der nasschemischen Vorbehandlung	59
7 Thermochemische Behandlung im Mikrowellenplasma	65
7.1 Prozessauslegung	71
7.1.1 Einfluss der Prozesssteuerungsgrößen auf die Oberflächentemperatur	73
7.1.2 Prozessoptimierte Substratbehandlung	74
7.1.3 Korrelation zw. gemessener und tatsächlicher Oberflächentemperatur	76
7.2 Sauerstoffbasierte Prozesse	77
7.3 Gefüge & Randzonenstabilität	83
7.4 Co-Nachdiffusion und Wechselwirkungen mit der Diamantbeschichtung . .	86
7.5 Mikrostruktur der Oberfläche	90
7.6 Schichthaftung	92
8 Untersuchungen zur Deaktivierung des Cobaltbinders, und Maßnahmen zur Steigerung der Diamanhaftung	95
8.1 Unterschiedl. für unterschiedl. Nachbehandlungsprozesse	95
8.2 Steigerung der Adhäsion durch eine geeignete Zwischenschicht	101
9 Bekeimung und Optimierung des Beschichtungsprozesses	109
9.1 Untersuchungen zur Bekeimung	109
9.2 Diamantsynthese	112
9.3 Schichtcharakterisierung mittels Raman-Spektroskopie	117
9.3.1 Wechselwirkungen mit nachdiffundierendem Cobalt	118
9.3.2 Einfl. der Beschichtungstemp. auf thermisch verursachte Spannungen	119
10 Bewertung der Schichthaftung	123
11 Diskussion	131
11.1 Betrachtungen zum nasschemischen Verfahren	131
11.2 Untersuchungen zur Plasma-Oberflächen-Wechselwirkung	133
11.3 Betrachtungen zur Co-Diamant-Wechselwirkung und Deaktivierung der katalytischen Wirksamkeit	137
11.4 Betrachtungen zum Chemisorptionsvermögen	141
11.5 Prozessgesteuerte Keimbildung	142
11.6 Reduktion thermisch induzierter Grenzflächenspannungen	142
11.7 Bewertung der Ergebnisse im Rahmen des Benchmarks	144
12 Resümee & Ausblick	147
Literaturverzeichnis	151
Abbildungsverzeichnis	174
Tabellenverzeichnis	175

Abkürzungsverzeichnis

ADHL Haftschicht

CVD Chemische Gasphasenabscheidung

DB Diffusionsbarriere

DIA Diamant

EDX Energiedispersive Röntgenspektroskopie

EWS Entwicklungsstufen

FGHM Funktionsgradientenhartmetall

f_s Strukturierungsfaktor: Verhältnis aus Rauheitsmittenwert und Korngröße

FTIR Infrarot-Spektroskopie

GDOES Glimmentladungsspektroskopie

HM Hartmetall

HND hohe Keimbildungsdichte

HTmC Thermochemische Vorbehandlung bei hoher Temperatur, basierend auf Wasserstoff und Methan als Präkursoren

HToC Thermochemische Vorbehandlung bei hoher Temperatur und Wasserstoffatmosphäre

LT Tieftemperaturprozess

MCD Mikrokristalliner Diamant

MPSR Mikrowellenplasmagestützte Oberflächenrestrukturierung

NCD Nanokristalliner Diamant

O2 Sauerstoffbasierte Prozesserweiterung

OPL Sauerstoffplasma

PC Nasschemisches Verfahren nach Peters und Cummings

PCD Polykristalliner Diamant

- PN** Prozess für nanokristallinen Diamant
- POx** Sauerstoffgestützter Diamantprozess
- PS** Standard Diamantprozess
- PU** Prozess für ultrananokristallinen Diamant
- PVD** Physikalische Gasphasenabscheidung
- QF** Qualitätsfaktor der Diamantschicht
- REM** Rasterelektronenmikroskop
- TTmC** Thermochemische Vorbehandlung bei niedriger Temperatur, basierend auf Wasserstoff und Methan als Präkursoren
- TToC** Thermochemische Vorbehandlung bei niedriger Temperatur und Wasserstoffatmosphäre
- T_G** Ätzfaktor: Verhältnis aus Ätztiefe und Korngröße
- UNCD** Ultrananokristalliner Diamant
- XPS** Röntgenphotoelektronenspektroskopie
- XRD** Röntgenbeugung