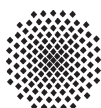
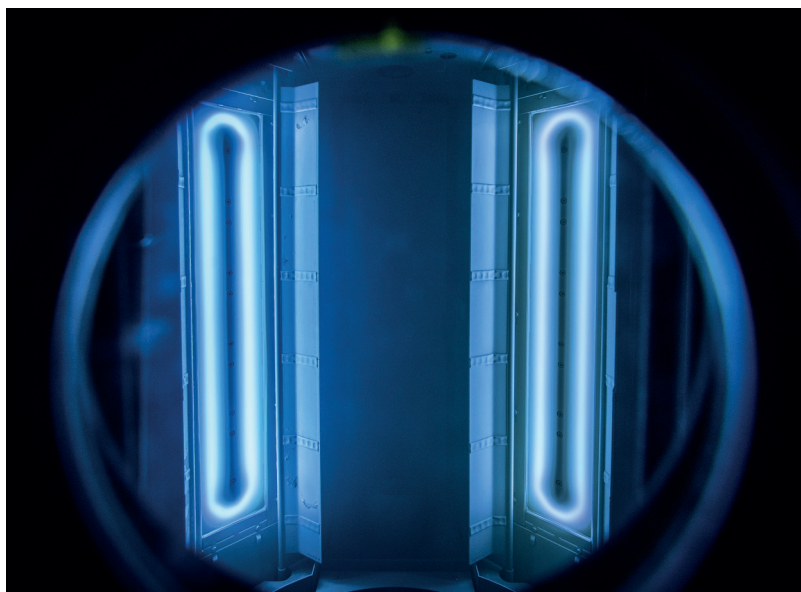


Bastian Gaedike

***Elektrisch leitfähige
Targetwerkstoffe zur PVD-
Abscheidung von Hartstoffschichten
für Zerspanungswerkzeuge
in HiPIMS-Anlagen***



Elektrisch leitfähige Targetwerkstoffe zur PVD-Abscheidung von Hartstoffschichten für Zerspanungswerkzeuge in HiPIMS-Anlagen

Von der Fakultät Konstruktions-, Produktions- und Fahrzeugtechnik
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Bastian Gaedike
aus Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)

Hauptberichter:	o. Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. mult. Rainer Gadow
Mitberichter:	Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Christian Mitterer
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Michael Bargende

Tag der mündlichen Prüfung: 28.07.2021

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile - IFKB
der Universität Stuttgart

2022

Forschungsberichte des Instituts für
Fertigungstechnologie keramischer Bauteile (IFKB)

Bastian Gaedike

**Elektrisch leitfähige Targetwerkstoffe zur
PVD-Abscheidung von Hartstoffschichten für
Zerspanungswerkzeuge in HiPIMS-Anlagen**

D 93 (Diss. Universität Stuttgart)

Shaker Verlag
Düren 2022

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.: Stuttgart, Univ., Diss., 2021

Copyright Shaker Verlag 2022

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8509-9

ISSN 1610-4803

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

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

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Beschichtungsentwickler bei der Hartmetall-Werkzeugfabrik Paul Horn GmbH in Kooperation mit dem Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile (IFKB) in den Jahren 2017 bis 2021.

Mein besonderer Dank gilt Herrn o. Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. mult. Rainer Gadow für die gebotene Möglichkeit der Durchführung meiner Dissertation, seine Unterstützung auf fachlicher und persönlicher Ebene sowie das mir stets entgegengebrachte Vertrauen seit meinen Studientagen.

Herrn Univ.-Prof. Dr. Christian Mitterer danke ich für das wissenschaftliche Interesse und die Übernahme des Mitberichts.

Herrn apl. Prof. Dr. rer. nat. Andreas Killinger danke ich für die Betreuung und Unterstützung.

Herrn apl. Prof. Dr. rer. nat. Frank Kern danke ich für zahlreiche fachlichen Diskussionen und Denkanstöße, die mir einige neue Blickwinkel auf meine Arbeit ermöglicht haben. Weiterhin danke ich den Kolleginnen und Kollegen am IFKB für die entspannte Atmosphäre und die Kollegialität. Besonders hervorheben möchte ich dabei Matthias Blum, Andrea Gommeringer, Christian Semmler und Felix Ott.

Ein besonderer Dank gilt den HORN-Geschäftsführern Lothar und Markus Horn und Matthias Rommel für die persönliche und finanzielle Unterstützung, um diese Arbeit parallel zu meinem Beruf durchführen zu können. Weiterhin danke ich den zahlreichen Mitarbeitern der Firma Horn, die mir bei Experimenten und Versuchen hilfreich mit Rat und Tat zur Seite standen. Besonders erwähnen möchte ich hier Dr. Matthias Luik und natürlich Jochen Kiepke, meinen besten Freund und Kollegen.

Vom ganzen Herzen danke ich meiner Familie. Zunächst meinem Vater Uwe Gaedike, der mit viel Ruhe und trotz meiner schwieriger Phasen in Leben und Studium immer an mich geglaubt und unermüdlich an den richtigen Stellen sowohl gefordert als auch gefördert hat. Außerdem meinen Schwestern Lisa, Nina und Pauline, die ihrem großen Bruder stets eine Stütze waren. Meinem Großvater Dr. Reinhard Gaedike danke ich für zahlreiche investierte Stunden Lektorat und Rat bei der Verschriftung der vorliegenden Arbeit. Ein besonders herzlicher Dank gilt zu guter Letzt meiner Freundin Christiane, die mich mit enormen Verständnis und Geduld, sowie unglaublich viel Selbstverständlichkeit auf der Zielgeraden zu der vorliegenden Arbeit unterstützt hat.

*“If,” Roland said. “An old teacher of mine used to call it
the only word a thousand letters long.”*

Stephen King
Wolves of the Calla

Front-Coverbild-Nutzung (2 Kathoden mit blauem Plasma) mit freundlicher Genehmigung
der Firma *IHI Hauzer Techno Coating B.V.*

Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Danksagung	3
Abkürzungen	v
Extended Abstract	ix
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Stand der Technik	3
2.1 Keramische Werkstoffe	3
2.1.1 Werkstoffwissenschaftliche Grundlagen	4
2.1.2 Herstellung von Hochleistungskeramiken	8
2.1.3 Keramische Werkstoffsysteme	10
2.1.4 Mehrphasige keramische Systeme	12
2.2 Einführung in die Oberflächentechnik	15
2.2.1 Schicht- und Oberflächentechnologien im Überblick	15
2.2.2 Thermokinetische Oberflächenverfahren	16
2.2.3 Technologien zur Gasphasenabscheidung	17
2.3 Physikalische Gasphasenabscheidung	19
2.3.1 Allgemeine physikalische Grundlagen	19
2.3.2 Verdampfungs- und Zerstäubungsmechanismen	22
2.3.3 Verdampfungsverfahren	25
2.3.4 Zerstäubungsverfahren	26
2.3.5 HiPIMS	31
2.3.6 Schichtwachstum	35
2.3.7 PVD-Beschichtung von Bauteilen unterschiedlicher Dimensionen	38
2.3.8 Beschichtung von Zerspanungswerkzeugen	39
2.4 Grundlagen der Zerspanungstechnologie	42
2.4.1 Zerspanungsprozess	42
2.4.2 Werkstoffe und Zerspanbarkeit	42
2.4.3 Werkzeugverschleiß	42
2.4.4 Allgemeine Anforderungen	44
2.5 Schichtwerkstoffe für Zerspanungswerkzeuge	46
2.5.1 TiN	46

2.5.2	(Ti,Al)N	47
2.5.3	Aluminiumoxid	47
2.5.4	Zirkonoxid	48
2.5.5	Problematik oxidischer Schichtwerkstoffe	48
2.6	Verwendete Analyse- und Charakterisierungsmethoden	49
2.6.1	Peakleistung von HiPIMS-Pulsen	49
2.6.2	Analyse von Bulkkeramiken	49
2.6.3	Analyse von Beschichtungen	52
2.6.4	Weitere Messverfahren	54
3	Aufgabenstellung und Zielsetzung	57
4	Experimentelles Vorgehen	59
4.1	Aktuelle Targetwerkstoffe	59
4.1.1	Grundsatzversuche mit Keramiktargets	60
4.1.2	Parameterstudie mit 3YSZ-30TiC	60
4.2	Keramische Targetwerkstoffe	63
4.2.1	Schwerpunkt Keramikherstellung	63
4.2.2	Schwerpunkt Materialauswahl	64
4.3	Einsatz in der Zerspanung	68
4.3.1	HiPIMS-Parameter	68
4.3.2	Abscheidung von Schichtsystemen	69
4.3.3	Einsatz in der Zerspanung	73
5	Experimentelle Untersuchungsergebnisse	75
5.1	Aktuelle Targetwerkstoffe	75
5.1.1	Grundsatzversuche mit Keramiktargets	75
5.1.2	Parameterstudie mit 3YSZ-TiC	80
5.2	Keramische Targetwerkstoffe	84
5.2.1	Schwerpunkt Keramikherstellung	84
5.2.2	Schwerpunkt Materialauswahl	86
5.3	Einsatz in der Zerspanung	92
5.3.1	HiPIMS-Parameter	92
5.3.2	Abscheidung von Schichtsystemen	93
5.3.3	Einsatz in der Zerspanung	98
6	Diskussion	101
6.1	Aktuelle Targetwerkstoffe	101
6.1.1	Grundsatzversuche mit Keramiktargets	101
6.1.2	Parameterstudie mit 3YSZ-TiC	101
6.2	Keramische Targetwerkstoffe	103
6.2.1	Schwerpunkt Keramikherstellung	103

6.2.2	Schwerpunkt Materialauswahl	103
6.3	Einsatz in der Zerspanung	104
6.3.1	HiPIMS-Parameter	104
6.3.2	Abscheidung von Schichtsystemen	105
6.3.3	Einsatz in der Zerspanung	105
7	Zusammenfassung und Ausblick	107
8	Anhang	109
	Literaturverzeichnis	117

Abkürzungen und Formelzeichen

Al_2O_3 - Aluminiumoxid

ATZ - (engl. *aluminium oxide toughened zirconia*) Aluminiumoxid-verstärktes Zirkonoxid

A_α - Hauptfreifläche

A_α' - Nebenfrefläche

A_γ - Spanfläche

CH_4 - Methan

C_2H_2 - Ethin

Cr_xC_y - Chromcarbid. Mögliche Phasen sind Cr_3C_2 , Cr_7C_3 oder Cr_{23}C_6

CVD - (engl. *chemical vapour deposition*) chemische Gasphasenabscheidung

dc [%] - (engl. *duty cycle*) - Einschalt Dauerverhältnis

d_{hkl} - Gitterebenenabstand

DMS - (engl. *dual magnetron sputtering*) Doppelmagnetronspattern

e - Eulersche Zahl

E - Energie

E - Elastizitätsmodul (E-Modul)

E_g [eV] - Benötigte Energie, die zur Bewegung von Elektronen notwendig ist

E_{IT} [GPa] - Indentations-E-Modul

E_{pot} [eV] - Energieeintrag

EDM - (engl. *electrical discharge machining*) Funkenerodieren

f [Hz] - (HiPIMS-)Frequenz

F - Kraft

FEM - Finite Elemente Methode

H - Härte

H_2O - Wasser

HCl - Chlorwasserstoff

HiPIMS - (engl. *high power impulse magnetron sputtering*) Hochleistungsimpuls-magnetronspattern

H_{IT} [GPa] - Indentationshärte

hkl - Gitterebenen

HV_{10} - Vickershärte mit einer Messkraft von 10 Kilopond

I [A] - Strom

k - Boltzmann-Konstante

K_{IC} [$\text{MPa}\cdot\sqrt{m}$] - Spannungsintensitätsfaktor

MF - (engl. *medium frequency*) Mittelwelle

0 Abkürzungen und Formelzeichen

n_i - Ionendichte
 n_n - Neutralgasdichte
 P - Prüfkraft
 p - Druck
 p_D - Sättigungsdampfdruck
PSZ - (engl. *partially stabilized zirconia*) teilstabilisiertes Zirkonoxid
PVD - (engl. *physical vapour deposition*) physikalische Gasphasenabscheidung
 Q_D - Verdampfungswärme
 R [Ω] - Widerstand
S - Hauptschneide
S' - Nebenschneide
sccm - Standardkubikzentimeter pro Minute
T [K] - Temperatur
TiB₂ - Titandiborid
TiC - Titancarbid
TiCl₄ - Titan-tetrachlorid
Ti(C,N) - Titancarbonitride
(Ti, Al)N - Aluminiumtitannitride
 T_H [K] - Homologe Temperatur
 T_m [K] - Schmelztemperatur
TiN - Titannitrid
TiO₂ - Titanoxid
 t_p [μ s] - Periodendauer
 $t_{p,off}$ [μ s] - Kathoden-Off-Time
 $t_{p,on}$ [μ s] - Kathoden-On-Time
 T_{pot} - potentielle Temperaturveränderung
 $t_{s,p,off}$ [μ s] - Bias-Off-Time
 $t_{s,p,offset}$ [μ s] - Bias-Offset
 $t_{s,p,on}$ [μ s] - Bias-On-Time
TZP - (engl. *tetragonal zirconia polycrystals*) tetragonales polykristallines Zirkonoxid
 v_c - Schnittgeschwindigkeit
 v_f - Vorschubgeschwindigkeit
 V_{fl} - Molvolumen eines verdampfenden oder sublimierenden Ausgangsmaterials
 V_g - Molvolumen eines Dampfes
WC - Wolframcarbid
ZrO₂ - Zirkonoxid
ZTA - (engl. *zirconia toughened aluminium oxide*) Zirkonoxidverstärktes Aluminiumoxid
 α - Freiwinkel
 α - Ionisierungswahrscheinlichkeit eines Atoms
 β - Keilwinkel
 β - Rückkehrwahrscheinlichkeit eines Ions

γ - Spanwinkel
 γ_{SS} - Self-Sputtering-Ausbeute
 θ [°] - Braggwinkel
 λ [nm] - Wellenlänge
 ρ [kg·m⁻³] - Dichte
 ρ [Ω·m] - Spezifischer elektrischer Widerstand
 σ [S · m⁻¹] - Elektrische Leitfähigkeit
 σ - Stoßquerschnitt eines Teilchens
 σ_f [N/mm²] - Bruchspannung

Extended Abstract

Introduction

Egyptian stonemasons and artists coated thin gold with chemic-mechanic processes on walls and reliefs over 5000 years ago. These first anorganic coatings were the start of the modern science of surface finishing [60]. Engineering design and material selection lead to reveal their inherent limitations when confronted with the rising challenges of modern applications. These limitations are addressed with composite materials, for example a combination of a resilient substrate with a hard coating. Steel cutting with high cutting speed requires an ensemble of substrate, cutting edge geometry and coating. Figure 0.1 shows a cutting edge worn out by thermal load.

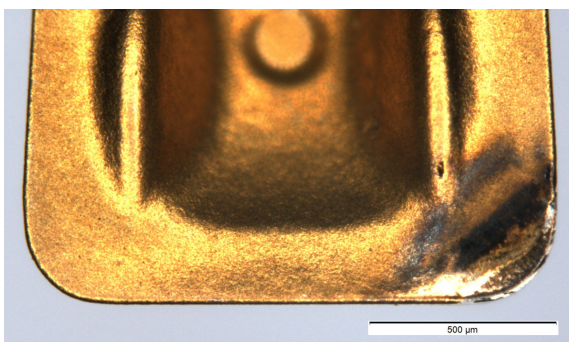


Figure 0.1: Coated cutting tool with worn out cutting edge.

Because of thermal load and the stickiness of molten parts of the steel, cutting edges need a heat resistant protection. This protection could be provided by an oxide ceramic coating, which shall be reviewed in this work.

Ceramic is the first manmade material. Furnaces, in which different soils were burned, can be dated back as far as 30,000 years. Pottery and ceramic always were an important part of human progress. Oxide ceramic coatings for cutting tools made with chemical vapour deposition (CVD) have been a standard process since several decades. Required coating thickness of more than 10 μm and tensile stress are disadvantages of this technology. PVD-based technologies for the deposition of oxide ceramic coatings often need enormous effort and expensive hardware, resulting in substandard mechanical properties and low deposition rates.

Objective of the work

The objective of this work is the examination of the use of electrically conductive ceramics as target material in a HiPIMS process. Coatings deposited with that target material should increase the cutting tool life time in turning of hardened steel with high cutting speeds.

Materials and Methods

Target form and definitions are shown in Figure 0.2.

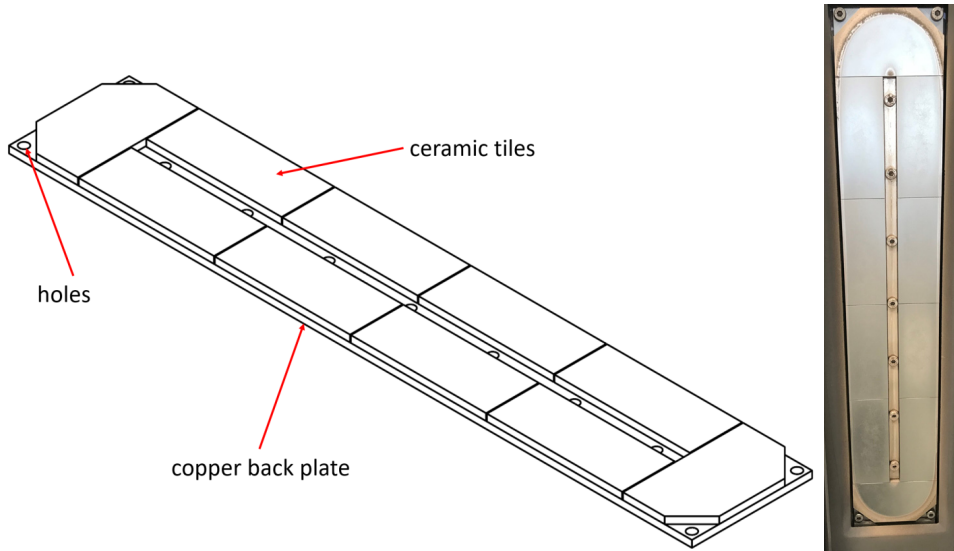


Figure 0.2: Target with ceramic tiles. Scheme (left) and picture of a mounted target in a coating unit (right).

In the first part of the work, several target materials with mostly zirconia based ceramics combined with carbides were produced by manufacturers and tested in the HIPIMS process. Micrographs of the target material structures are examined. A parameter study with a 3YSZ-TiC target will show the influence of gas mixtures and HiPIMS process parameters referenced to the maximum table current, which is a measured variable for the quality (mechanical properties) of a coating.

In the second part of the work different multi-phase ceramic materials are processed. TZP-WC and ZTA-TiC ceramic tiles (3 mixtures per system) are mounted on the same target and tested. 10ZTA-TiN is completely analysed in three compositions of TiN and prepared for a target with 28 vol.% TiN. A endurance testing of the 10ZTA-28TiN target shows the stability of the target setting with 0.1 and 0.2 mm solder thickness.

The final part of the work comprises further HiPIMS parameter studies with 10ZTA-28TiN targets and the design of 8 different single and multilayer coating systems:

- Coating system 1: ZTA-TiN

- Coating system 2: AlTiN - ZTA-TiN
- Coating system 3: AlTiN - 5x(AlTiN/ZTA-TiN)
- Coating system 4: AlTiN - 10x(AlTiN/ZTA-TiN)
- Coating system 5: AlTiN - 5x(ZTA-TiN/AlTiN)
- Coating system 6: AlTiN - 2x(ZTA-TiN/AlTiN)
- Coating system 7: AlTiN - 5x(ZTA-TiN/AlTiSiN) - TiSiN
- AlTiN

These systems are deposited on tungsten carbide specimens and cutting tools for turning operations. Mechanical properties, EDX and XRD analytics are conducted. A service life study of all coating systems compared to standard systems (TiN and AlTiSiN) is performed.

Results and Discussion

Figure 0.3 shows a SEM micrograph of one of the target compositions used in the first part of the study.

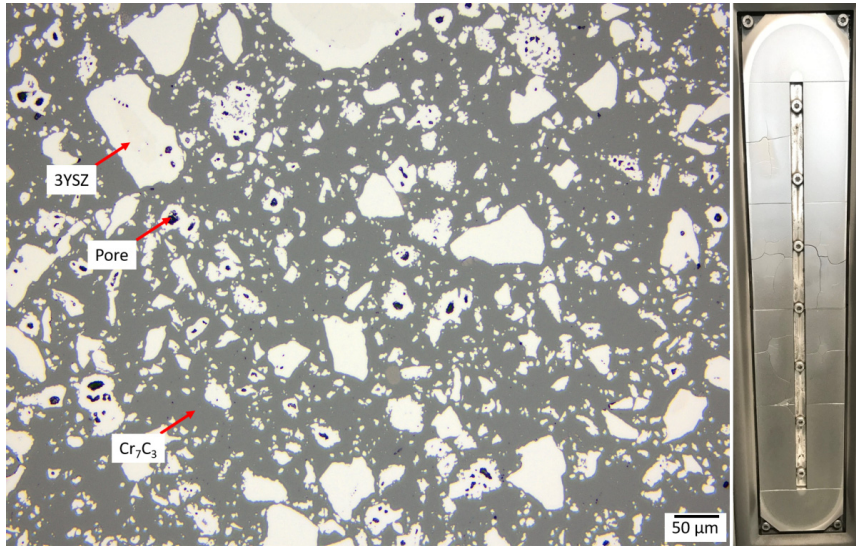


Figure 0.3: Micrograph (left) and mounted target (right) of target composition 3YSZ-30Cr₇C₃

In the micrograph, an inhomogeneous grain size distribution and pores are visible. Other materials ordered from manufacturers show similar or worse microstructures. Some target composition could not be used in the HiPIMS process for long due to cracks and adhesion failures of ceramic

tiles. All these irregularities are based on a insufficient powder post-processing. Measurements of maximum table currents were executed with different gas mixes and HiPIMS parameters. Figure 0.4 shows the obedience to different gas mixes.

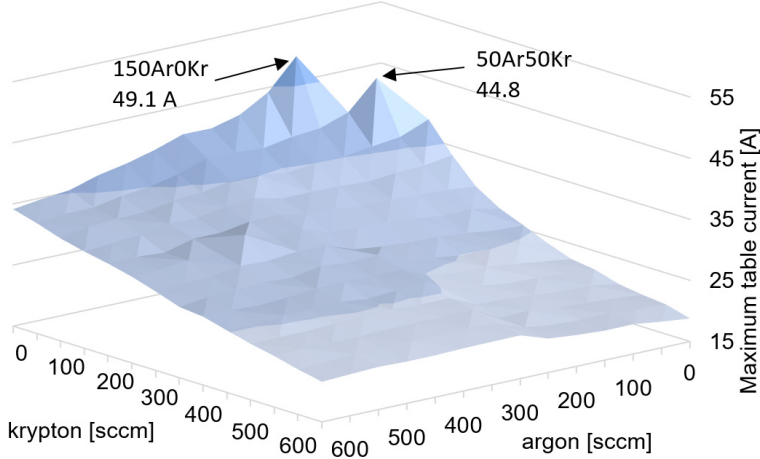


Figure 0.4: Results of the gas flow experiments with 3YSZ-TiC [43, 51]

The maximum table current had two high peaks in the low gas flow mix. One peak was observed at 150 sccm argon, 0 sccm krypton (150Ar0Kr) with a maximum table current of 49.1 A, and another was observed at 50 sccm argon and 50 sccm krypton (50Ar50Kr) with a maximum table current of 44.8 A. It should be noted that while the process was stable at a low gas mix, it was impossible to ignite plasma by directly starting with a low gas mix. Plasma ignition was only possible with a higher gas mix (e.g., 650Ar0Kr). The low gas load can be interpreted as the formation of a third working gas, presumably consisting of carbon monoxide, which is produced by the decomposition of the target itself. The two peaks in the gas flow mix measurements are probably a case of a dominating self-sputtering mechanism, reported elsewhere [5, 6, 7].

HiPIMS parameter studies with different gas mixes showed maximum table currents between 152,1 A and 3,24 A. Low gas mixes, HiPIMS frequencies and short cathode on-times lead to higher table currents. Bias on-time and offset are strongly dependent on the length of the cathode on-time. The main experiments of the parameter study support the results of the preliminary experiments regard the influence of the working gas flow. Furthermore, the table current decreased with the increasing frequency because of the decreasing cathode peak power. Increasing the frequency reduced the off-time of the cathode and the charging time of the capacitor bank for the next cathode pulse. The lower peak power was also the cause of the decreasing current with the increasing pulse width.

Studies with ceramic tiles produced with accurate processing of the powders show better reliability. Promising mechanical properties with 10ZTA-(24,28,32)TiN ceramics could be observed. Figure 0.5 shows the long-term study of 10ZTA-28TiN targets with 0.1 mm solder thickness.

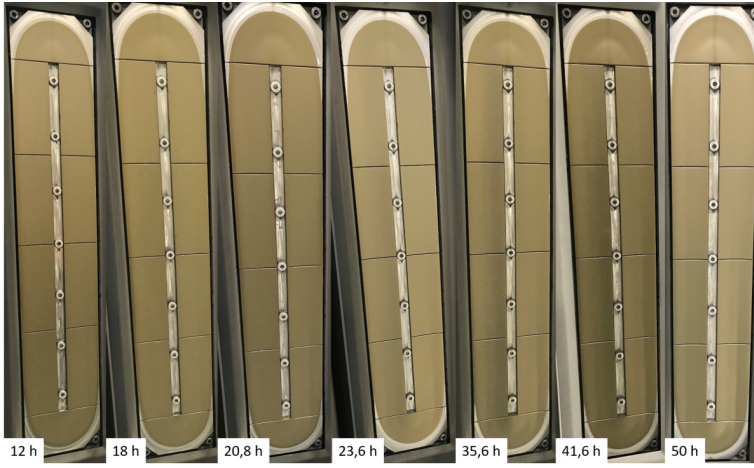


Figure 0.5: Long-term study documentation of 10ZTA-28TiN targets. Displayed numbers are hours of operation.

With 0.2 mm solder thickness, the process was not stable enough for long-term use. HiPIMS requires a better cooling of the target due to higher energy at the cathode surface [61]. With the right post-processing of the powder and 0.1 mm solder thickness the target has the reliability to be used in modern HiPIMS coating processes. The 10ZTA-28TiN was further used to deposit different coating systems as shown in Figure 0.6.

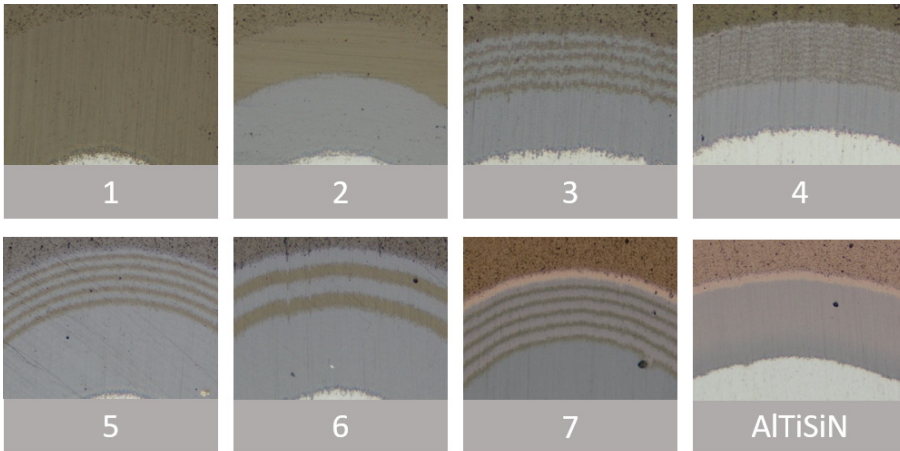


Figure 0.6: Details of calo test pictures of different coating systems.

Coating systems 1 to 6 and AlTiSiN were measured with 3 μm coating thickness. AlTiN and

TiN had 2 μm and coating system 7 had 4 μm coating thickness. Hardness measurements show the same hardness for coating systems 1 to 6 (30-33 GPa). AlTiN (36,8 GPa) and coating system 7 (39,6 GPa) are significantly harder. EDX measurements show a decrease of oxygen by comparing target material and pure ZTA-TiN coatings. XRD analysis is shown in Figure 0.7.

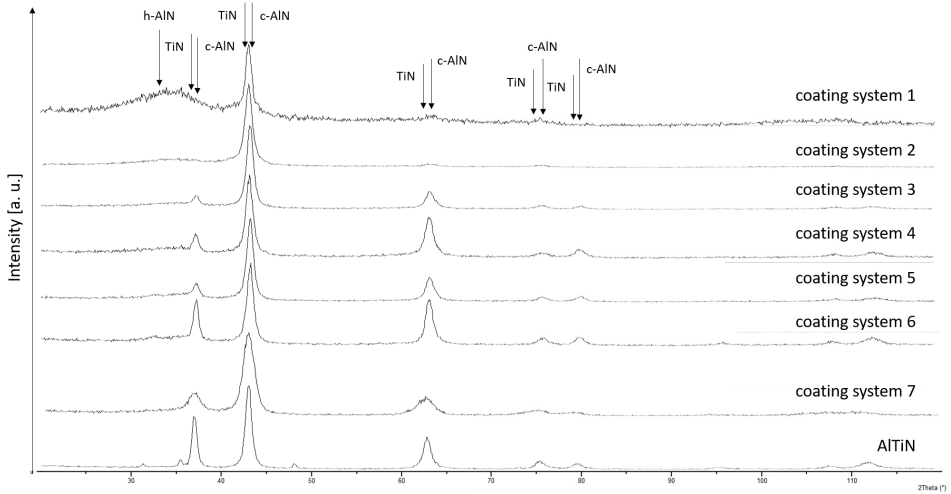


Figure 0.7: XRD analysis of coating systems 1 to 7 and AlTiN. Only relevant reflexes of ICDD cards are shown.

Coating system 1 shows a broad reflex between 25° and 40° , which shares not only the reflexes of cubic TiN and AlN, but also hexagonal AlN. Coating systems 2 to 6 show reflexes suitable for cubic TiN and AlN. In fact, ZTA-TiN layers in coating systems 2 to 6 are always deposited on cubic AlTiN layers, therefore it can be reasoned that the ZTA-TiN layer continues the phase growing by the antecedent layer. Tungsten carbide has a hexagonal phase structure, which could be a reason for the hexagonal phase of ZTA-TiN in coating system 1.

Finally, a performance cutting test with coating systems 1 to 7, TiN, AlTiN and AlTiSiN was conducted as shown in Figure 0.8.

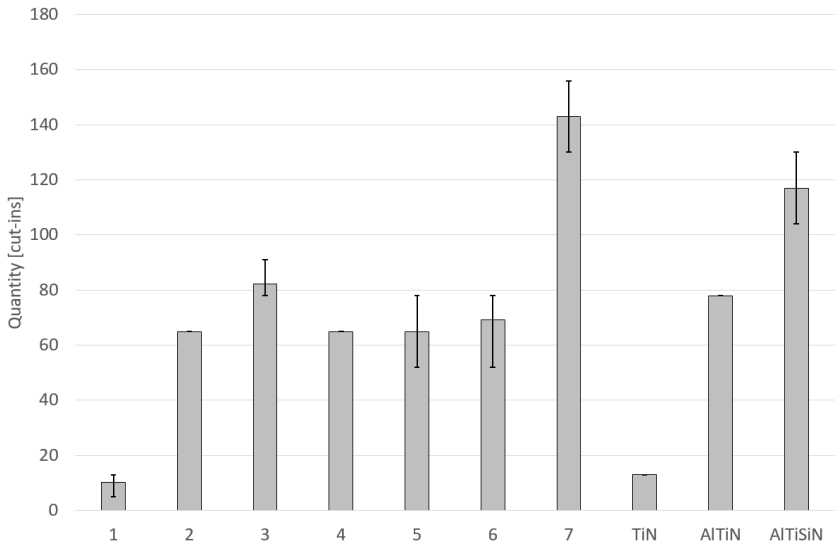


Figure 0.8: Performance test results with cutting tools. Error bars show distance to minimal and maximum value.

Coating system 1 and TiN have worn out after 13 cut-ins. Coating systems 2 to 6 and AlTiN are at the same level of wear around 65 to 82 cut-ins. Highest performance results were observed with coating system 7 (143 cut-ins) and AlTiSiN (117 cut-ins). Figure 0.9 shows wear pictures of these two variants after 130 cut-ins.

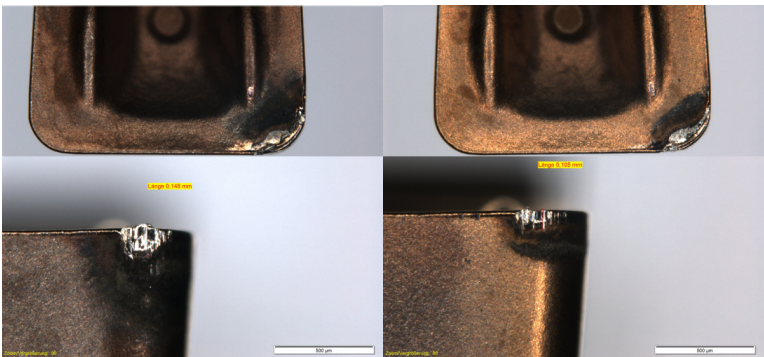


Figure 0.9: Light optical microscope pictures of cutting face (above) and tool flank (bottom) of cutting tools with AlTiSiN (left) coating system 7 (right) after 130 cut-ins.

The distinctive staining on the tool flank of the AlTiSiN-coated tool is especially noteworthy. Also, the width of wear is significantly higher than on the coating system 7 coated tool.

Summary

In conclusion, the main goals of this work have been accomplished. Multi phase systems with a high share of oxide have been shown to be useable as target materials in a conventional sputter apparatus. Correct milling and mixing of ceramic powders for the ceramic tiles and thin soldering between tiles and copper plate lead to stable processing of these targets. Oxide ceramic target materials like ZTA-TiN are a great option to delay wear on cutting tools in high velocity cutting operations.

Of interest for future investigations could be the reducing of doping content in the oxide target materials. Also, a reactive HiPIMS process with nitrogen or nitrogen oxide could lead to a ZTA-TiN coating with a cubic phase and without a basic layer.