



BACHELORARBEIT

Herr
Tobias Krug

**Verbesserung des Verschleiß-
und Versagensbildes von auf
tetraedrisch amorphem
Kohlenstoff basierenden
Mehrlagenschichten unter
Verwendung von Wolframkarbid
-Zwischenschichten**

2016

BACHELORARBEIT

Verbesserung des Verschleiß- und Versagensbildes von auf tetraedrisch amorphem Kohlenstoff basierenden Mehrlagenschichten unter Verwendung von Wolframkarbid -Zwischenschichten

Autor:
Tobias Krug

Studiengang:
Physikalische Technik

Seminargruppe:
PT10wL-B

Erstprüfer:
Prof. Dr. rer. nat. Steffen Weißmantel

Zweitprüfer:
René Bertram, M.Sc.

Mittweida, 2016

Bibliografische Angaben

Krug, Tobias: Verbesserung des Verschleiß- und Versagensbildes von auf tetraedrisch amorphem Kohlenstoff basierenden Mehrlagenschichten unter Verwendung von Wolframkarbid -Zwischenschichten, 51 Seiten, 73 Abbildungen, Hochschule Mittweida, University of Applied Sciences, Fakultät Mathematik/Naturwissenschaft/Informatik

Bachelorarbeit, 2016

Referat

Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Mehrschichtsystemen von periodischen WC und ta-C Multilagenschichten auf Hinblick der tribologischen Eigenschaften, sowie Härte und Haftung bei Variation der Bilayerperiode. Dazu wurden 3 Messreihen mit unterschiedlichen Verhältnissen erstellt.

I. Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
1 Motivation	1
2 Begriffe der Dünnschichttechnik	2
2.1 Bilayer	2
2.2 Bilayerperiode	2
2.3 Monolayer	2
2.4 Subschicht	2
3 Stand der Technik	3
3.1 Verfahren der Dünnschichttechnik	4
3.1.1 CVD	4
3.1.2 PVD	5
3.1.3 PLD	7
3.1.4 arc PVD	7
3.2 Multilayer	8
3.3 Materialien	9
3.3.1 Wolframkarbid	9
3.3.2 Kohlenstoff	10
4 Versuchsaufbau	14
4.1 Laseranlage	14
4.2 Vakuumkammer für die Beschichtung	15
5 Analyseverfahren	17
5.1 Schichtdickenbestimmung und Rauheit der Schichten	17
5.2 Härtemessung	17
5.3 Reibung	19
5.4 Tribologischer Verschleiß	20
5.5 Schichthaftung	23
6 Versuchsdurchführung	24
7 Auswertung und Charakterisierung	25
7.1 Tribologische Eigenschaften in Abhängigkeit der Multilayerschicht	25
7.1.1 Rauheit und Schichtdicke	25
7.1.2 Härte	27
7.1.3 Verschleißrate	29
7.1.4 Reibungskoeffizient	33
7.1.5 Schichthaftung	35
8 Zusammenfassung	37

Literaturverzeichnis	38
Anhang	40
Anhang A Verschleißraten	40
Anhang B Reibungskoeffizienten	46

1 Motivation

Die Beschichtungstechnik hat sich in den letzten Jahrzehnten rasant weiterentwickelt. Neue Verfahren von chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) und physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) wurden auf einen bis dahin noch nicht erreichten Stand der Technik gehoben. Durch diese neuartigen Beschichtungen wurden neue Anwendungen im Bereich der Medizin, Zerspanungs- und Bewegungsmechanik möglich. Gerade Kohlenstoff ist eines der vielseitigsten Elemente, welches auch in der modernen Beschichtungstechnik viele Anwendungen findet. Besonders Diamond-like carbons (DLC) werden schon seit vielen Jahren in der Beschichtung von Maschinenteilen und Werkzeugen angewendet, was auf ihre Vielfalt an unterschiedlichen Eigenschaften zurückzuführen ist. Durch diese Vielzahl der möglichen Einsatzfähigkeiten von DLC sind in den letzten Jahren die Publikationen wissenschaftlicher Artikel sowie Patente, welche sich mit diesen Thematiken beschäftigen deutlich nach oben gegangen. [4] S.3. Dies veranschaulicht die Bedeutung der DLC-Beschichtungen für die Wissenschaft und die Industrie. Der durch jährliches Wachstum bedingte Anspruch der Industrie in kürzerer Produktionszeit bessere Produkte zu liefern, ist Anlass die Standzeiten von Werkzeugen und Werkzeugmaschinen weiter zu erhöhen. Vorangegangene Untersuchungen mit karbidischen Hartstoffen haben gezeigt, dass Multilayersysteme, welche aus mehreren Bilayerschichten aufgebaut sind, positive Effekte auf das tribologische Verhalten zeigen. [1] Aus diesem Grund beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit WC / ta-C Multilayersystemen. Dabei steht die Verbesserung der tribologischen Eigenschaften unter Variation der Bilayerperiode im Vordergrund. Um für die Industrie zukünftig bessere Beschichtungen für Werkzeuge und Maschinenteile bereit stellen zu können, sollen in Bezug auf diese Arbeit tribologische Eigenschaften, sowie Härte und Haftungsverhalten untersucht werden.

2 Begriffe der Dünnschichttechnik

Nachfolgend wird erläutert, was in dieser Arbeit unter den verschiedenen Begrifflichkeiten verstanden werden soll.

2.1 Bilayer

Bilayer ist ein Verbund zweier funktioneller Subschichten mit unterschiedlichen Eigenschaften. Z.b. kann ein Bilayer aus einer elektrisch leitenden und einer elektrisch isolierenden Schicht bestehen oder aus einer in Relation weichen und harten Schicht.

2.2 Bilayerperiode

Bilayerperiode ist die Gesamtdicke der beiden Subschichten. Sie gibt jedoch keine Auskunft über das Schichtdickenverhältnis der Subschichten.

2.3 Monolayer

Ein Monolayer ist eine funktionelle Einzelschicht aus einem Material mit homogenen Eigenschaften

2.4 Subschicht

Eine Subschicht bezeichnet eine einzelne funktionelle Schicht in einem Bilayer oder einem Multilayer.

3 Stand der Technik

In Untersuchungen Zahlreicher Forschungsgruppen haben sich Beschichtungen mit DLC als erfolgreiche Schutzschichten bewiesen. DLC-Schichten eignen sich anhand der extremen Eigenschaften, wie hoher Härte und geringen Reibungskoeffizienten, für die Verbesserung der tribologischen Eigenschaften von beweglichen Maschinenteilen oder die Erhöhung von Standzeiten der Werkzeuge in der zerspanenden Fertigung. Es wurde nachgewiesen, dass DLC-Beschichtungen die Reibungskoeffizienten und Verschleißraten ohne Zugabe von Flüssigschmierstoffen senken können. [7] DLC-Beschichtungen haben aber einen großen Nachteil. Sie haben durch den Herstellungsprozess bedingt sehr hohe intrinsische Spannungen. Diese von innen heraus wirkenden Spannungen können zu Ablösungen, Rissbildungen und Ausplatzungen führen. Die intrinsischen Spannungen nehmen mit der Dicke der Schicht zu und limitieren so die maximale Schichtdicke. Um die intrinsischen Schichtspannungen zu reduzieren haben sich in der Literatur 3 verschiedene Herangehensweisen etabliert. Diese sind das thermische Ausheilen, das Dotieren und Multilayerstrukturen. Alle 3 Methoden können nachweislich die Schichtspannungen senken. Bei dem thermischen Erwärmen des Substrates nach der Beschichtung wird den Kohlenstoffatomen Energie zugeführt. Dies führt zu einer energetisch besseren Positionierung der Atome. Die Methode kann zu Graphitisierung führen. Dabei kommt es zum Härteverlust. Bei der zweiten Methode werden durch dotieren mit Metallen künstlich Fehlstellen erzeugt. Diese Methode hat den Nachteil, dass sich Fehlstellen an einigen Stellen statistisch ungünstig häufen können und Verunreinigungen mit sich bringen. Bei der dritten Methode werden Multilayerstrukturen eingesetzt. Dabei wird abwechselnd DLC und ein anderes Material auf der Substratoberfläche abgeschieden. Dadurch können nicht nur die intrinsischen Spannungen reduziert werden, sondern auch die Schicht hinsichtlich mechanischer extrinsischer Belastung verbessert werden. Als gute Partner für DLC-Multilayer-Strukturen eignen sich besonders metallische Übergangs-Karbide. Diese weisen einen hohen Schmelzpunkt, gute Temperaturbeständigkeit, geringe Reibung, gute Korrosionsbeständigkeit, sowie Oxidationsbeständigkeit auf, welche ihnen signifikante technologische Relevanz geben. [1]

3.1 Verfahren der Dünnschichttechnik

Die Beschichtungsverfahren in der Dünnschichttechnik lassen sich in zwei große Hauptkategorien einteilen. Die chemische und die physikalische Gasphasenabscheidung. Durch den stetigen technologischen Fortschritt, haben sich in den vergangenen Jahrzehnten mehrere unterschiedliche Varianten und Verfahren aus diesen entwickelt. Die Begriffe CVD und PVD gehen dabei auf Jahn M. Blocher zurück, welcher diese 1960 zur Abgrenzung der beiden unterschiedlichen Hauptverfahren prägte. Geschichtlich lassen sich die ersten Anfänge dieser Dünnschichttechniken auf Mitte des 19. Jahrhunderts zurückverfolgen.

3.1.1 CVD

Das Grundprinzip der chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition) CVD ist es durch eine chemische Reaktion eine feste Phase auf einem Festkörper abzuscheiden. Dabei werden zwei gasförmige Stoffe oder ein gasförmiger Stoff und die Oberfläche des Substrates als Edukte benötigt. Diese beiden Edukte müssen durch eine Starttemperatur ausgelöst, chemisch miteinander reagieren und als Produkt eine feste Phase bilden. Um die Reaktion zu starten wird das Substrat auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die feste Phase des Produktes bildet sich auf der Substratoberfläche wo sie als homogene Schicht aufwächst. Der Vorteil der konventionellen CVD ist das Beschichten von komplexen 3D-Strukturen, Hinterschneidungen und vergleichsweise homogenen Schichtdicken. So kann die Innenwand einer Hohlkugel beschichtet werden, wenn sie Kontakt zu den Edukten hat. Nachteil des konventionellen CVD-Verfahrens ist die Tatsache, dass es nicht für jede wünschenswerte Beschichtung die geeigneten Edukte gibt. Zudem kann die Beschichtung nicht realisiert werden, wenn die Reaktionstemperatur oberhalb der Erweichungstemperatur des Substrates liegt. Die Temperaturbelastung ist mit 200-900°C je nach Beschichtung gegenüber dem PVD-Verfahren recht hoch. Niedrig schmelzende Polymere können mit der konventionellen CVD nicht beschichtet werden. Um den Nachteil der großen Temperaturbelastung auszugleichen wurden Glühdraht, Plasma und Laser CVD entwickelt. Bei diesen wird die Reaktionstemperatur extern vom Substrat erreicht. Der große Vorteil der homogenen Beschichtung von komplexen Strukturen geht dabei stückweise verloren. In Bild 3.1 ist eine konventionelle CVD-Anlage schematisch dargestellt. [12]

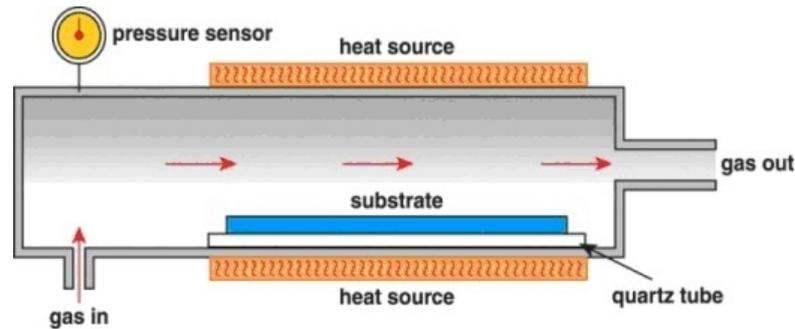


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer konventionellen CVD Anlage [16]

3.1.2 PVD

Die physikalische Gasphasen Abscheidung (physical vapor deposition) PVP ist die Zweite Möglichkeit Dünnschichten auf Festkörpern abzuscheiden. Wie der Name schon verrät wird auch bei diesem Verfahren die Beschichtung aus der Gasphase erzeugt. Es findet aber keine chemische Reaktion statt. Bei der PVD wird mittels physikalischem Energieeintrag ein Festkörper (Target) auf seiner Oberfläche aufgeschmolzen und anschließend verdampft. Dieser Prozess ist je nach Verfahren so schnell, dass auch von einer „quasi“Sublimation gesprochen wird. Der Energieeintrag kann dabei auf unterschiedliche Weise erfolgen. Durch die Verdampfung der Targetoberfläche werden Ionen, Atome und ganze Cluster des Targetmaterials frei. Diese Teilchen bewegen sich auf ballistischen Bahnen vom Targetmaterial weg. Diese „Gasphasenwolke“ kann mit einer \cos^n -Verteilung beschreiben werden. Ionen können auch durch elektrische Felder geführt werden. Gegenüber dem Target befindet sich das Substrat. Die Entfernung beträgt meist nur einige wenige Zentimeter. Wenn die Teilchen die Substratoberfläche erreichen, kondensieren diese auf ihr. Dies geschieht, da die Temperatur der Substratoberfläche in Relation zur Teilchentemperatur viel geringer ist. Damit die Teilchen des Target Materials möglichst ungehindert auf die Substratoberfläche auftreffen können, ist es nötig den gesamten Vorgang im Hochvakuum zu betreiben. Der typische Druck liegt zwischen 10^{-8} und 10^{-9} bar. Der entscheidende Vorteil der PVD gegenüber der CVD ist, dass viele verschiedene Festkörper als Targetmaterial benutzt werden können. Dementsprechend ist die Vielfalt an möglichen Schichten mit einem PVD-Verfahren größer als mit einem CVD-Verfahren. Ein weiterer Vorteil sind die niedrigen Temperaturen des Substrates, bei denen die Beschichtung realisiert werden kann. In den meisten Fällen muss das Substrat nicht geheizt werden und die Beschichtung kann bei Raumtemperatur des Substrates durchgeführt werden. Dadurch können mit dem PVD-Verfahren auch niedrig schmelzende Polymere beschichtet werden. Der größte Nachteil der PVD ist der fast senkrecht zum Substrat gerichtete Teilchenstrom. Durch die relative geradlinige Ausbreitung der Teilchen können keine Hinterschneidungen beschichtet werden. Auch die Homogenität von Beschichtungen

auf ebenen Flächen ist meist gering. Durch eine Relativbewegung von Target und Substrat kann die Homogenität verbessert werden. Die Teilchen treffen mit einer kinetischen Energie von wenigen 10eV bis zu einigen 100eV auf die Oberfläche des Substrates. Die Teilchen werden so in die Substrat- und Schichtoberfläche hinein „geschossen“. Dabei kann es zu Fehlstellen oder Herauslösen anderer Teilchen kommen. Auch haben die auftreffenden Teilchen durch die schnelle Erstarrung keine Zeit auf der Oberfläche des Substrates energetisch günstig zu positionieren. Durch diese Mechanismen der hohen Aufprallenergie und schnellen Erstarrungszeit kommt es zu intrinsischen Schichtspannungen während des Beschichtungsprozesses.

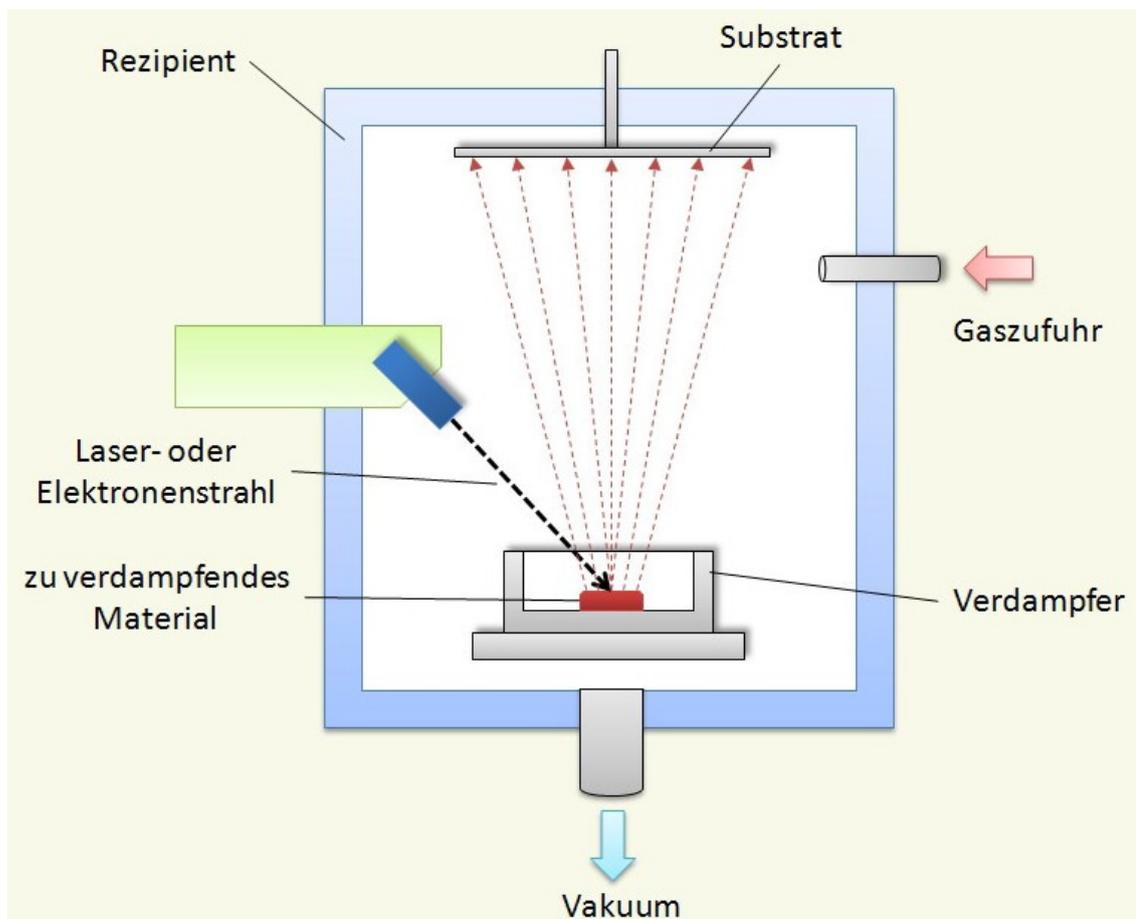


Abbildung 3.2: schematische Abbildung eines PVD-Verfahrens [20]

3.1.3 PLD

Das Laserstrahlverdampfen (pulsed laser deposition) PLD gehört zur Kategorie der PVD-Verfahren. Bei dieser Variante wird der physikalische Energieeintrag in das Target mittels Laserstrahlung realisiert. Dies hat den Vorteil gegenüber dem Lichtbogenverdampfen auch Targetmaterialien verdampfen zu können, welche elektrische Isolatoren darstellen. Meistens werden für PLD Excimer-Laser eingesetzt. Diese können aufgrund ihrer 2 Energie-Niveaus nur gepulst betrieben werden. Dafür besitzen sie eine Wellenlänge im ultravioletten Bereich von 100nm bis 500nm. Eine Vielzahl an Metallen, Legierungen, Karbiden, Keramiken und Kohlenstoff hat für diesen Wellenlängenbereich einen guten Absorptionskoeffizienten. In Tabelle 3.1 sind einige Wellenlängen von ausgewählten Excimeren und Exciplexen gegenübergestellt. Ein weiterer Vorteil ist die sehr gute Reproduzierbarkeit des Prozesses. Durch den kleinen Flächenabtrag auf dem Target sind nur kleine Aufwachsrate realisierbar.

Tabelle 3.1: Wellenlängen einiger Excimere und Exciplexe im Überblick

Excimer	λ in nm	Exciplex	λ in nm
Ar ₂	126	ArF	193
Kr ₂	146	KrCl	222
F ₂	157	KrF	248
Xe ₂	172	XeBr	282
		XeCl	303
		XeF	351

3.1.4 arc PVD

Das Lichtbogenverdampfen, im englischen als arc PVD bekannte Verfahren ist ein Konkurrent zur PLD. Anstelle eines Laserstrahls wird bei diesem Verfahren ein elektrischer Lichtbogen erzeugt. Dieser verdampft die Targetoberfläche und ionisiert diesen Dampf. Das so ionisierte Plasma bewegt sich kegelförmig von dessen Ursprung weg und kondensiert auf der gegenüberliegenden Substratoberfläche. Um den Lichtbogen erst zu ermöglichen, wird das Target als Kathode geschaltet und das Substrat als Anode. Durch den Elektrischen Widerstand des Targetmaterials wird dieses an lokalen Stellen der Oberfläche erwärmt. Dadurch kommt es zum Schmelzen und Verdampfen des Targetmaterials in einen um den Lichtbogen umliegenden Bereich. Der Vorteil gegenüber dem PLD-Verfahren ist eine größere Abscheidrate. Nachteilig ist, dass nur elektrisch leitende Materialien Verdampft werden können.

3.2 Multilayer

Ein Multilayer ist ein Zusammenschluss aus mindestens zwei funktionellen Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften. Mehrere aufeinander beschichtete Bilayer werden als Multilayer bezeichnet. Der Begriff Multilayer setzt jedoch keinen sich periodisch wechselnden Aufbau der Eigenschaften der funktionellen Subschichten voraus. Als Materialien für Multilayer können viele verschiedene Stoffe miteinander kombiniert werden. Dabei ist zu beachten, dass diese auch in chemische und physikalische Wechselwirkung treten können. Dies kann sich vorteilhaft, wie auch nachteilig auf gewünschte Eigenschaften der Multilayer auswirken. Durch die unterschiedlichen Materialeigenschaften der Multilayer-Struktur wird eine Homogenisierung der Eigenschaften erreicht. Aus einer besonders harten und einer deutlich weicheren Schicht kann so im Verbund eine Beschichtung erzeugt werden, dessen Eigenschaften zwischen denen der Einzelschichten liegen. Dies hat sich bereits in zahlreichen Anwendungen bestätigt. Durch die an den Grenzflächen auftretenden Rissumlenkungen werden die Ausbreitungen von Rissen durch Energieverbrauch gemindert. Dies minimiert nicht nur die intrinsischen Restspannungen, sondern führt zu einem guten Verhältnis zwischen Härte und Zähigkeit des Schichtverbundes. Die Zähigkeit einer Multilayer-Struktur ist gegenüber einer einzelnen Hartschicht demnach deutlich erhöht. Durch Anwendung geeigneter Materialien kann auch die Haftung erhöht werden. Da für DLC-Schichten sich durch Multilayer-Strukturen überwiegend Vorteile ergeben. Multilayer sind die beste Wahl um Beschichtungen für möglichst viele Anwendungsgebiete zu schaffen. [1]

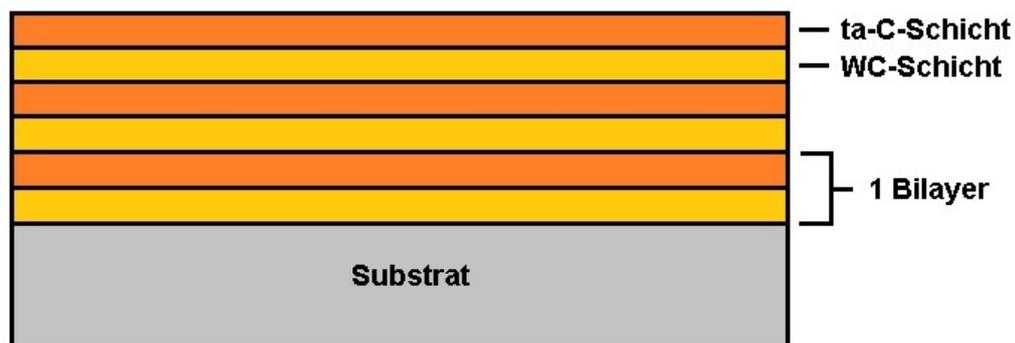


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer Multilayer-Struktur

3.3 Materialien

3.3.1 Wolframkarbid

Wolframkarbid (WC) ist ein künstlich hergestellter Mischstoff aus den Elementen Wolfram und Kohlenstoff. Zwei Varianten der Herstellung von WC haben sich dabei etabliert. Bei diesen handelt es sich zum einen um eine gepresste Variante aus der Schmelzphase. Wolfram und Kohlenstoff bilden zusammen Einlagerungsmischkristalle. Diese liegen primär nur als Pulver vor. Daher ist der Einsatz von Bindemitteln unerlässlich, um die feinen Pulverkörner zu verbinden. Als Bindemittel wird oft Cobalt mit 6% bis 10% Massenanteil eingesetzt. Da der Cobaltbinder für viele PVD-Anwendungen als störend gilt, wurde eine zweite Variante entwickelt um WC als Bulkmaterial herzustellen. Dabei wird das WC aus feinem Wolfram- und Kohlenstoffpulvern, mit typischen Korngrößen von 100nm bis 100µm gesintert und kommt dabei gänzlich ohne Bindematerial aus. Die Eigenschaften von WC sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Eigenschaften vom WC-Sinterwerkstoff [3]

Wolframkarbid		
Eigenschaft	Wert	Einheit
Zersetzungstemperatur	2900	°C
Härte	2400 - 2900	HV10
	bis >3400	HV0,1
Bruchzähigkeit	6 - 7,5	MPa · m ^{1/2}
E-Modul	720	kN/mm ²
thermischer Ausdehnungskoeffizient	3,7 (RT) - 5,0(800 °C)	10 ⁻⁶ /K
thermische Leitfähigkeit	130 (RT) - 60(1000 °C)	W/m · K

3.3.2 Kohlenstoff

Kohlenstoff ist das 6. Element im Periodensystem der Elemente. Es ist ein alotropes Element. Dies bedeutet, es können mehrere feste Phasen dieses Elementes nebeneinander vorliegen. Diese festen Phasen sind Graphit, Diamant und Kohlenstoffpolymere. Die Unterschiede der festen Phasen liegen in ihrem kristallinen oder amorphen Aufbau. Um die strukturellen Unterschiede der Kohlenstoffphasen physikalisch und chemisch beschreiben zu können, ist das quantenmechanische Orbitalmodell von Bedeutung. Durch dieses Modell kann jedes Elektron in der Atomhülle durch 4 Quantenzahlen beschrieben werden. Sie geben eine räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, in welcher sich die Elektronen in der Atomhülle befinden. Die Hauptquantenzahl gibt das Energieniveau an und wird von eins beginnend mit ganzen Zahlen beschrieben. Die Nebenquantenzahlen werden ebenfalls von ganzen Zahlen beschrieben und laufen von 0 bis $n - 1$. In der Chemie werden den Nebenquantenzahlen den Buchstaben 0=s, 1=p, 2=d, 3=f, 4=g, 5=h, zugeordnet. Jeder Buchstabe steht für eine räumliche geometrische Figur, auch Orbital genannt, in welcher sich das Elektron aufhalten kann. Die 3. Quantenzahl ist die Magnetquantenzahl und bezieht sich direkt auf die Nebenquantenzahl. Sie beschreibt die räumliche Orientierung der Orbitale. Für jeden Wert der Nebenquantenzahl l kann die Magnetquantenzahl m alle ganzzahligen Werte zwischen $-l$ und l annehmen. Dadurch ergibt sich für die Anzahl aller möglichen $m = 2l + 1$ Werte. Konkret gibt es für $l = 0$ einen Wert für m , für $l = 1$ 3 Werte für m und so weiter. Die 4. Quantenzahl ist die sogenannte Spinquantenzahl. Diese kann nur zwei Zustände annehmen $-1/2$ und $+1/2$. Durch das Prinzip von Pauli können zwei Elektronen in einem Atom nicht in allen 4 Quantenzahlen übereinstimmen.

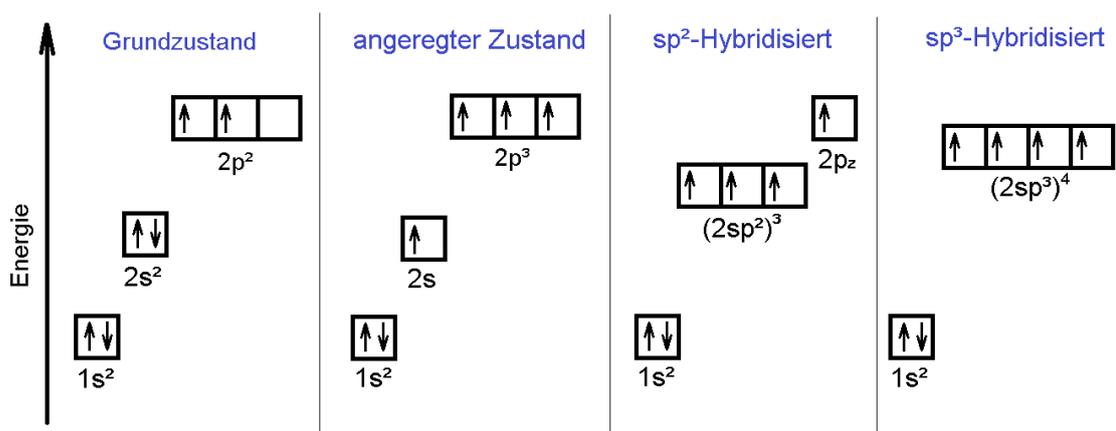


Abbildung 3.4: Beispiel der Hybridisierung anhand einer schematischen Darstellung für sp^2 und sp^3 -Hybridisierten Kohlenstoff

Da ein Kohlenstoffatom nur 6 Elektronen besitzt, reichen die Betrachtung des 1. und 2. Energieniveaus und das s- und p- Orbitals aus. Die chemisch genaue Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms lautet demnach wie folgt:

$1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$. Aus diesem Grundzustand kann das Kohlenstoffatom leicht einen angeregten Zustand einnehmen. Dabei „wandert“ ein Elektron aus dem 2s- Orbital in das 2p_z Orbital der Hundschen Regel folgend. Im 2. Energieniveau der Hauptquantenzahl gibt es nun nur noch Elektronen welche zueinander einen parallelen Spin aufweisen. Wie in Abbildung 3.4 zu sehen, kann ausgehend von diesem angeregten Zustand ein Hybridorbital geformt werden. Dabei verbinden sich das 2s- und 2p-Orbital zu einem neuen Hybridorbital. Das Kohlenstoffatom kann insgesamt 3 verschiedene Hybridorbitale bilden, je nachdem wie viele räumliche Orientierungen des 2p-Orbitals an dem Vorgang beteiligt sind. Diese 3 unterschiedlichen Hybriden bilden den Schlüssel um die unterschiedlichen festen Phasen von Kohlenstoff zu verstehen. Die Bindung der Elektronen in s- und p-Orbital sind π -Bindungen. Sie weisen schwache Bindungskräfte auf und können leicht „aufgebrochen“ werden. Durch das Hybridorbital entstehen sehr starke atomare σ -Bindungen. Dieser Bindungstyp gehört zu den Stärksten welches ein Elektron eingehen kann. Ist das 2p_x und das 2p_y- Orbital an der Hybridisierung beteiligt, entsteht ein 2sp²-Hybridorbital mit 3 σ -Bindungen. Das restliche 2p_z-Orbital verfügt nach wie vor über seine π -Bindung. Die σ -Bindungen in dem 2sp²-Hybridorbital richten sich unter einem Winkel von 120° in einer Ebene zueinander aus, so wie in Bild 3.5 a) dargestellt. Sind alle Atome des Kohlenstoffes so hybridisiert bildet es die kristalline Form von Graphit. Die einzelnen Ebenen der Kristallstruktur werden untereinander nur mit den schwachen Kräften der π -Bindung zusammen gehalten. Dies erklärt auch den leichten Abrieb von Graphit.

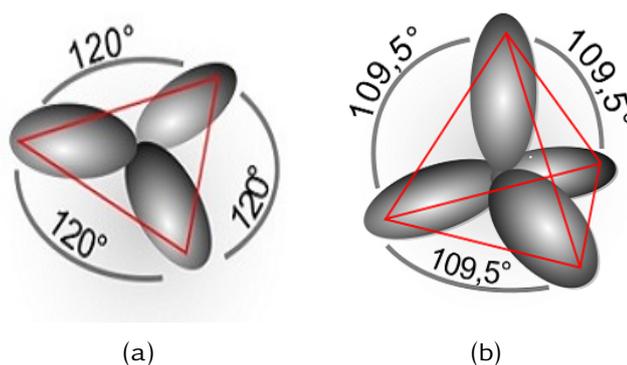


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines a) sp^2 - und b) sp^3 -Hybridorbital und deren dazugehörige Bindungswinkel [18], [19]

Tabelle 3.3: Eigenschaften von wasserstofffreien und wasserstoffhaltigen DLC [8]

Diamond like Carbons				
Eigenschaft	a-C	ta-C	a-C:H	ta-C:H
überwiegende Hybridbindung	sp^2	sp^3	$sp^2; sp^3$	sp^3
Wasserstoff in At%	0 - 3		3 - 40	3 - 30
Max. Temperaturbeständigkeit in °C	450	500	400	500
Wärmeleitfähigkeit bei RT in W/(m K)	0,1 - 10			
Wärmeausdehnung	$2 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-6}$ (Mittelwert für 25 - 150°C)			
Härte in GP	10 - 29	40 - 90	20 - 40	≤ 50
E-Modul in GP	100 - 290	200 - 820	25 - 400	≤ 300
Spez. elektrischer Widerstand in Ωm	$10 - 10^7$		$10^4 - 10^8$	

In einem $2sp^3$ -Hybridorbital gibt es 4 σ -Bindungen. Diese richten sich im Raum tetraedrisch unter einem Winkel von $109,5^\circ$ zueinander aus, so wie in Bild 3.5 b) dargestellt. Sind alle Atome des Kohlenstoffes $2sp^3$ -hybridisiert bilden sie die kristalline Form von Diamant. Die gleichmäßige Aufteilung der starken σ -Bindung in alle Raumrichtungen verschafft Diamant seine extrem hohe Härte mit 100GPa und ist damit der härteste uns bekannt Stoff. Neben Diamant und Graphit liegen weitere amorphe Kohlenstoffe vor. Sie bestehen aus einer Mischung aus $2sp^2$ -Hybridisierten und $2sp^3$ -Hybridisierten Kohlenstoffatomen. Diese Materialien werden im Englischen unter DLC (diamond like carbons) Diamant ähnliche Kohlenstoffe zusammen gefasst. Ihre stofflichen Eigenschaften unterscheiden sich je nach Verhältnis der beiden $2sp^2$ - und $2sp^3$ -Hybridorbitale. Das Kohlenstoff-Phasendiagramm von J. Robertson, Bild 3.6 bietet dabei eine gute erste Übersicht. Die Eigenschaften dieser DLC werden dem Diamanten ähnlicher, je größer der $2sp^3$ -hybridisierte Anteil an Atomen in ihnen ist. Sie lassen sich nach Art der vorherrschenden Hybridisierungsform, sowie ihrem Wasserstoffgehalt weiter unterteilen. In Tabelle 3.3 sind ausgewählte Eigenschaften verschiedener DLC gegenübergestellt. [2], [14]

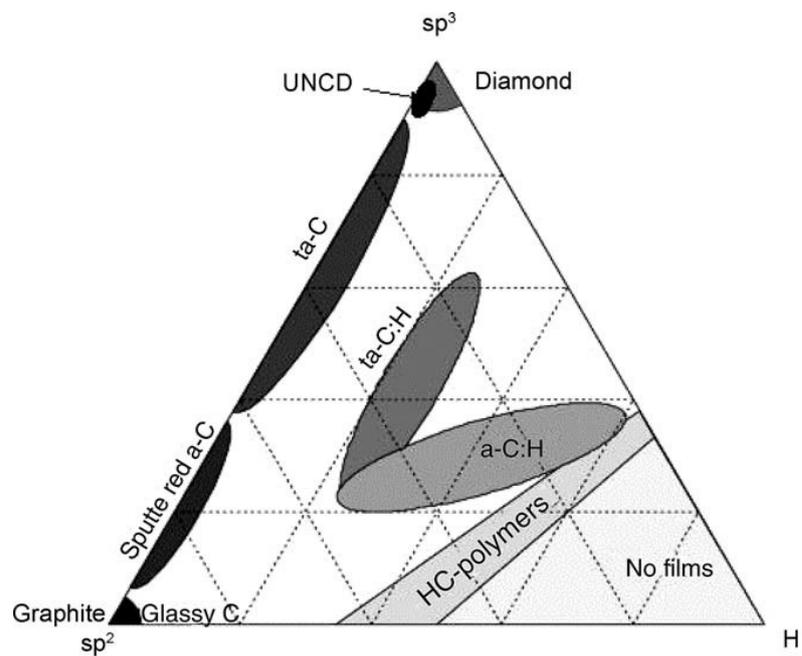


Abbildung 3.6: Kohlenstoff-Wasserstoff Phasendiagramm nach J. Robertson, schematische Darstellung von verschiedenen DLC Schichten unter Berücksichtigung ihres $2sp^2$ - und $2sp^3$ -Hybridcharakters, sowie ihres Wasserstoffgehalts [15]

4 Versuchsaufbau

4.1 Lasieranlage

Für die Beschichtung wurde ein KrF-Excimer-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 248\text{nm}$ der Firma Coherent verwendet. Dieser Lasertyp kann aufgrund seines 2-Energieniveau-Systems nur gepulst betrieben werden. Die Pulsfrequenz kann zwischen 1Hz und 50Hz in 1Hz-Schritten variiert werden. Die Fokussfläche des Laserstrahls kann durch die Position der Linse im Strahlengang variiert werden. Für die Beschichtung wurden annähernd gleiche Laserparameter verwendet. Diese orientieren sich an früheren Experimenten der Lasieranlage. Die Pulsfrequenz wurde auf 25Hz festgelegt. Die Pumpspannung betrug 21kV. Dabei wurde mit Fluenzen zwischen $9 - 11 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ gearbeitet.

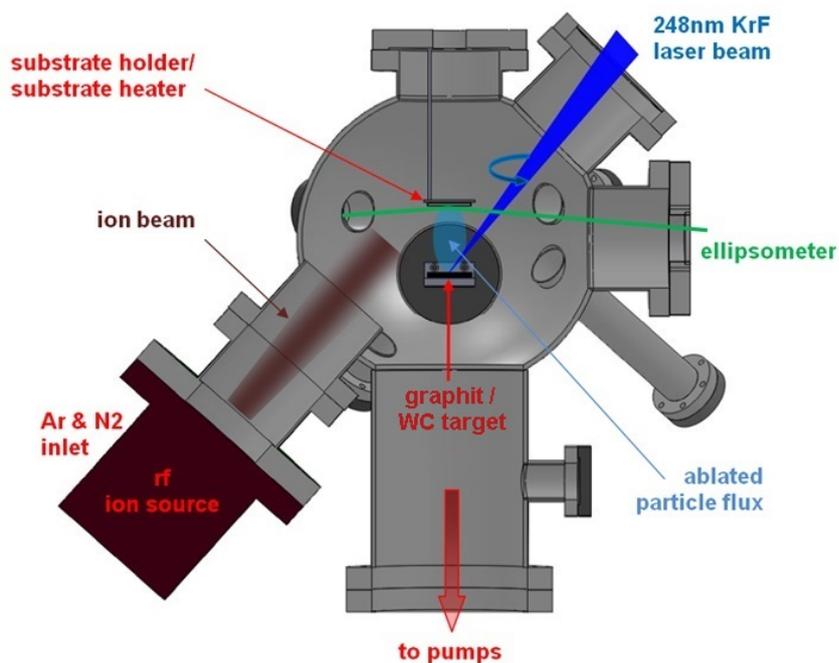


Abbildung 4.1: schematische Skizze der PLD-Anlage und deren Komponenten

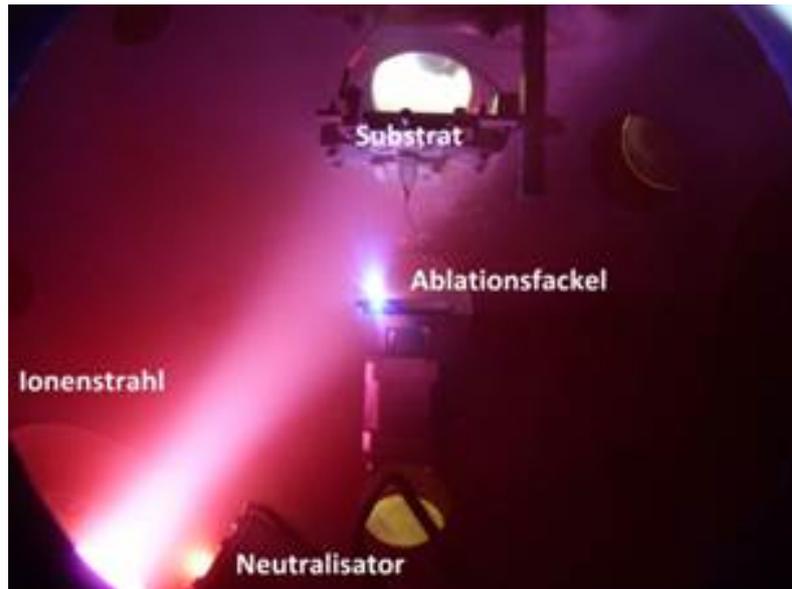


Abbildung 4.2: innere Rezipient

4.2 Vakuummkammer für die Beschichtung

Die Beschichtungsanlage besteht aus zwei getrennten Anlageteilen. Zum einen die Vakuummkammer, auch Rezipient genannt und zum anderen die Laseranlage. Der Rezipient bildet das „Gefäß“ in dem eine Beschichtung mittels PVD-Verfahren erst möglich wird. Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, ist es notwendig den PVD-Prozess im Hochvakuum zu betreiben. Dies wird in diesem konkreten Fall mit einem zweistufigem Pumpsystem realisiert. Die Erste der beiden Pumpen ist eine Drehschieberpumpe. Mit dieser Vorpumpe ist es möglich bis in den Bereich von 10^{-5} bar zu evakuieren. Um in den gewünschten Bereich von 10^{-9} bar zu evakuieren, wird als zweite Stufe eine Turbomolekularpumpe hinzu geschaltet. Mit dieser und der Vorpumpe zusammen sind Drücke bis in den Bereich von 10^{-9} bar realisierbar. Der Rezipient ist zusätzlich mit einer Hochfrequenz-Ionenquelle ausgestattet. Diese kann mit Argon- oder Stickstoffionen betrieben werden. Damit kann das Substrat vor dem Beschichten leicht aufgeraut, sowie von fest haftenden Verunreinigungen, gereinigt werden. An der Substrathalterung ist zusätzlich ein Temperaturfühler angebracht. Dieser wird beim Einbauen des Substrates in den Rezipienten auf Kontakt mit der Substratoberfläche gebracht und dient der Temperaturüberwachung während des Beschichtungsprozesses. Der zweite Teil der Anlage ist ein KrF-Excimer-Laser der Firma Coherent. Dieser ist ein 2. Energieniveau Laser und kann aufgrund dessen nur gepulst betrieben werden. Die Laserwellenlänge beträgt 248nm und liegt somit im ultravioletten Bereich. Die maximale Pulsfolgefrequenz dieses Lasers liegt bei 50Hz. Das Stahlführungssystem erfolgt über 6 Umlenkspiegel. Zwischen dem 5. und 6. Umlenkspiegel ist die Linse verbaut. Sie ist auf einer beweglichen Schiene angebracht um die Ablationsfleckgröße des Laserstrahls zu variieren. Die sich daraus ergebende

Fokusfläche beträgt etwa $1,85\text{mm}^2$ und hat die ungefähre Form eines Rechtecks. Fluenz beträgt in den Experimenten etwa 13 J/cm^2 . Die minimale Fluenz lag bei etwa $8,3\text{ J/cm}^2$. Durch die Schwankung der Fluenz über einen großen Zeitraum, bedingt durch die Schwankung der Temperatur und des Drucks des Laser-Füllgases musste die Beschichtungszeit mehrmals angepasst werden.

5 Analyseverfahren

Zum Auswerten der Proben werden folgende Mess- und Analyseverfahren eingesetzt.

5.1 Schichtdickenbestimmung und Rauheit der Schichten

Um die Schicht der Probe zu bestimmen wurde mit dem Dektak 3030 / 1A 5083 gearbeitet. Das Dektak ist ein Oberflächenprofilometer. Mit einer Nadel, dessen Ende eine Verrundung von $2,5\mu\text{m}$ aufweist, wurde an drei unterschiedlichen Stellen die Schichtdicke bestimmt. Dabei wurden auf der Probenoberfläche an einer scharfen Kante der Übergang vom Substrat auf die Schicht gemessen. Es wurde über eine Strecke von 3mm verfahren. Aus den drei erhaltenen Messwerten wurde das arithmetische Mittel gebildet und als Wert für die Gesamtschichtdicke der Verbundschicht angenommen. Zur Bestimmung der Rauheit Ra wurde ebenfalls mit dem Dektak gearbeitet. Dabei wurde über eine Strecke von 1mm auf der beschichteten Probenoberfläche verfahren. Dies wurde 5mal pro Probe an 5 unterschiedlichen Stellen durchgeführt. Das Dektak hat für die Bestimmung von Ra ein eigenes Programm, mit dessen Hilfe wird Ra aus dem gemessenen Oberflächenprofil berechnet. Auch über die so gemessenen Ra Werte wurde das arithmetische Mittel gebildet.

5.2 Härtemessung

Um die Härte von Materialien zu messen, werden in der Industrie und Forschung die Verfahren nach Rockwell, Vickers, Brinell und Berkovich angewendet. Das Prinzip der Härtemessung ist dabei stets das Gleiche. Ein Prüfkörper mit bestimmter Geometrie wird mit bestimmter Last in die Oberfläche des zu prüfenden Materials gedrückt. Anschließend kann optisch die Fläche oder die Abmaße des plastischen Abdrucks bestimmt werden. Aus der Grundfläche und der Normalkraft wird der Härtewert errechnet. Da jedes Verfahren eine andere Definition der Prüffläche hat, resultieren so unterschiedliche Härtewerte. Für dünne Schichten sind diese Verfahren ungeeignet, da eine Mischung aus Schicht- und Substrathärte bestimmt wird. Eine deutlich bessere Methode zur Bestimmung der Härte von dünnen Schichten bietet Verfahren der Martenshärte (früher Universalhärte). Diese Methode verwendet einen Diamantintender mit bestimmter Geometrie. Dieser wird mit progressivem Lastaufbau in die Oberfläche des zu prüfenden Materials gedrückt. Dabei wird die Position des Prüfkörpers

während des Lastaufbaues aufgezeichnet. Anschließend wird der Prüfkörper unter progressivem Lastabbau zurückgefahren. Die dabei aufgenommenen Messwerte zeigen eine Belastungskurve und eine Entlastungskurve. Die Differenz der beiden Nullpunkte der Kurven zeigt das plastische Verhalten der geprüften Oberfläche, wie in Abbildung 5.1 zu sehen. Aus diesem Diagramm können Härte und E-Modul für die Proben abgeleitet werden. [6], [14]

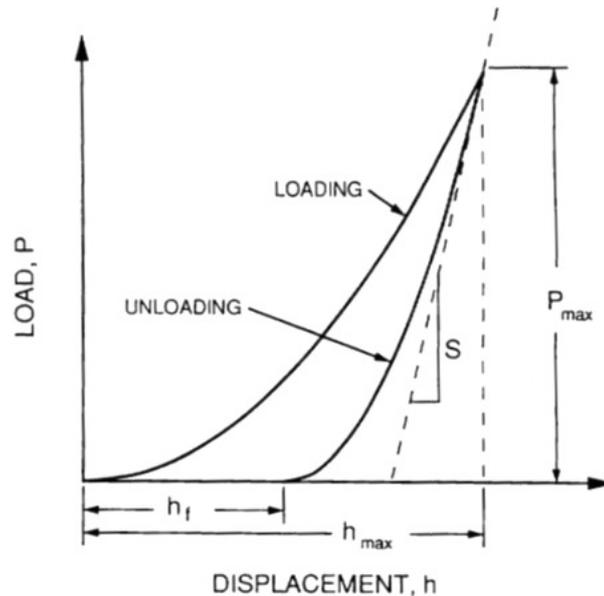


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Kraft gegen die Indenter Eindringtiefe eines Eindruck Experimentes. Die Mengenangaben zeigen P_{max} : Maximale Eindringlast; h_{max} : Eindringtiefe bei Maximaler Last; h_f : endgültige Eindringtiefe nach der Entlastung; S: anfängliche Entlastungs-Steifigkeit [6]

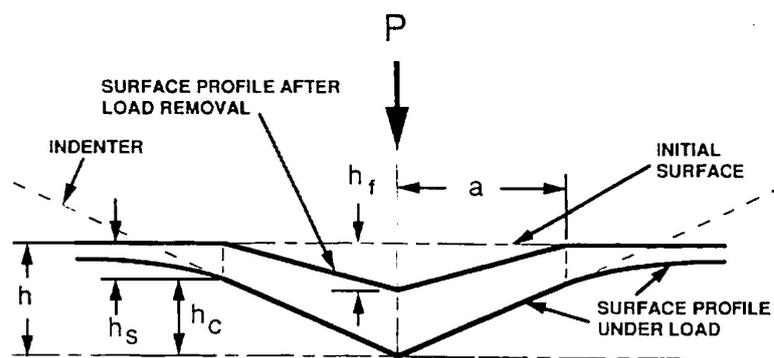


Abbildung 5.2: Schematische Skizze des Oberflächenprofils unter Krafteinwirkung des Indenters und damit verbundenen Größen der Analyse

5.3 Reibung

Reibung kommt zwischen allen Stoffen vor. Die Definition der Reibung nach DIN 50281 lautet: „Reibung ist ein Widerstand, der die Relativbewegung zwischen zwei aufeinander gleitenden oder wälzenden Körpern hemmt (Bewegungsreibung) oder verhindert (Ruhreibung)“. [5] Für die Auswertung der Reibungskoeffizienten ist hier nur die Reibung zwischen zwei Festkörpern interessant. Diese Art der Reibung kann in Roll-, Gleit-, und Haftreibung unterteilt werden. Um die Reibungskoeffizienten der beschichteten Substrate zu bestimmen wurde mit einem Rotationstribometer gearbeitet. Bei diesem wird die Probe in ein rotierendes Futter eingespannt. Senkrecht zur Probenoberfläche wird eine Kugel in einem Zylinderstift fixiert. Die Kugel wird durch das Fixieren an einer Rollreibung gehindert. Der Zylinderstift wird anschließend mit bestimmter Last auf die Oberfläche der eingespannten Probe gedrückt. Das Futter beginnt sich zu drehen und die Probe, sowie Kugel vollführen eine Relativbewegung zueinander. Währenddessen werden die durch die Reibung hervorgerufenen Tangentialkräfte, welche auf den Zylinderstift wirken, gemessen. Anhand dieser Messwerte kann die dazugehörige Computersoftware die Reibungskoeffizienten berechnen und graphisch darstellen. Durch Übernahme dieser Daten in ein Tabellenkalkulationsprogramm können graphisch aufbereitete Diagramme erstellt werden. Die Messungen wurden für jede Probe bei zwei unterschiedlichen Lasten und je zwei unterschiedlichen Prüfmaterialien durchgeführt. Die Lasten betragen dabei 4N und 10N. Die Prüfmaterialien waren Stahl100Cr6 und WC. Die Abmessungen der Kugeln waren 6mm im Durchmesser. Die Probe wurde mit einer Geschwindigkeit von 10cm/s relativ zu der Kugle bewegt. Bei jeder Messung wurde über eine Strecke von 1km verfahren. [13] [5]

5.4 Tribologischer Verschleiß

Die Verschleißrate wird ebenfalls mit Hilfe des Rotationstribometers bestimmt. Nach Beendigung der Messung des Reibungskoeffizienten kann die Oberfläche der Probe auf Verschleiß untersucht werden. Der Proben- und Prüfkörperverschleiß werden dabei getrennt ausgewertet. Angefangen mit der Probenverschleißrate muss zunächst der planimetrische Verschleißbetrag bestimmt werden. Dieser stellt ein flächenhaftes Element der abgeriebenen Kreisbahn dar. Der planimetrische Verschleißbetrag wurde mit dem Dektak bestimmt. Dabei wurde er an 5 unterschiedlichen Stellen der Kreisbahn gemessen. Das Dektak bietet dafür eine eigene Funktion an, mit welcher die Fläche, zwischen aufgenommenem Oberflächenprofil der abgetragenen Kreisbahn und gedachter Linie der unberührten Schichtoberfläche, bestimmt werden kann. Aus den 5 gemessenen Werten wurde das arithmetische Mittel gebildet. Mit Gleichung (5.1) kann der Volumenverschleißbetrag berechnet werden. Dieser ist nicht exakt, da mit 5 Messungen des planimetrischen Verschleißbetrages die Geometrie der Kreisbahn nur grob bestimmbar ist. Als erste Näherung geben sie ausreichend genaue Ergebnisse. Mit dem erhaltenen Volumenverschleißbetrag kann mit Gleichung (5.2) die Verschleißrate berechnet werden. Gleichung (5.1) in Gleichung (5.2) eingesetzt, erhält man Gleichung (5.3) mit welcher direkt der Verschleißbetrag der Probe ausgerechnet werden kann.

$$W_v = W_p \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_s \quad (5.1)$$

$$k = \frac{W_v}{F_N \cdot s} \quad (5.2)$$

$$k_{Probe} = \frac{W_p \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_s}{F_N \cdot s} \quad (5.3)$$

k -Verschleißrate, W_v -Verschleißbetrag, W_p -planimetrischer Verschleißbetrag, F_N -Normalkraft, s -Strecke. r_s - mittlerer Spurradius

Um die Verschleißrate des Prüfkörpers berechnen zu können wird als erstes angenommen, dass es sich bei diesem um eine perfekte Kugel handelt. Als nächstes wird vereinfacht angenommen, dass der abgeriebene Volumenbetrag durch eine Kugelkalotte beschrieben wird, wie in Bild 5.3 dargestellt. Diese Vereinfachung wurde in Kauf genommen, da selbst andere geometrische Figuren die abgeriebene Volumen nicht viel besser hätten darstellen können, aber die Berechnung unnötig verkompliziert hätten. Die Durchmesser der Kugelkalotte wurden mit einem Lichtmikroskop in 500 facher Vergrößerung gemessen. Durch

die nicht 100% exakten Kugelkalotte entsteht ein systematischer Fehler, unter welchem die Werte der Verschleissrate von Prüfkörpern untereinander gut vergleichbar bleiben. Mit Gleichung (5.4) kann das Volumen der Kugelkalotte berechnet werden. Für die Höhe h gilt der Zusammenhang aus Gleichung 5.5. Gleichung 5.4 und 5.5 in Gleichung (5.2) eingesetzt ergibt Gleichung (5.6) mit welcher die Verschleissrate des Prüfkörpers berechnet werden kann. [13]

$$W_{Kugel} = \frac{h^2 \cdot \pi}{3} \cdot (3a - h) \quad (5.4)$$

$$h = r - \sqrt{r^2 - a^2} \quad (5.5)$$

$$k_{Kugel} = \frac{(r - \sqrt{r^2 - a^2})^2 \cdot \pi \cdot (3a - r + \sqrt{r^2 - a^2})}{3F_N \cdot s} \quad (5.6)$$

W_{Kugel} -Verschleißbetrag der Kugel, h -Höhe der Kugelkalotte, r -Kugelradius a -Kalottenradius

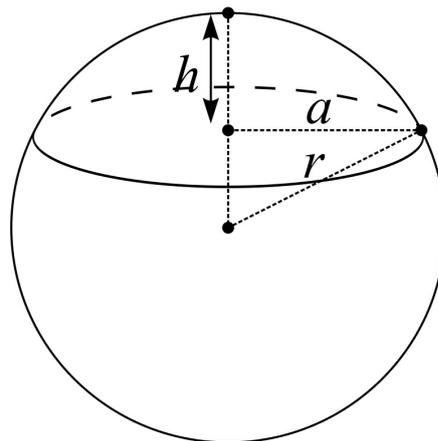
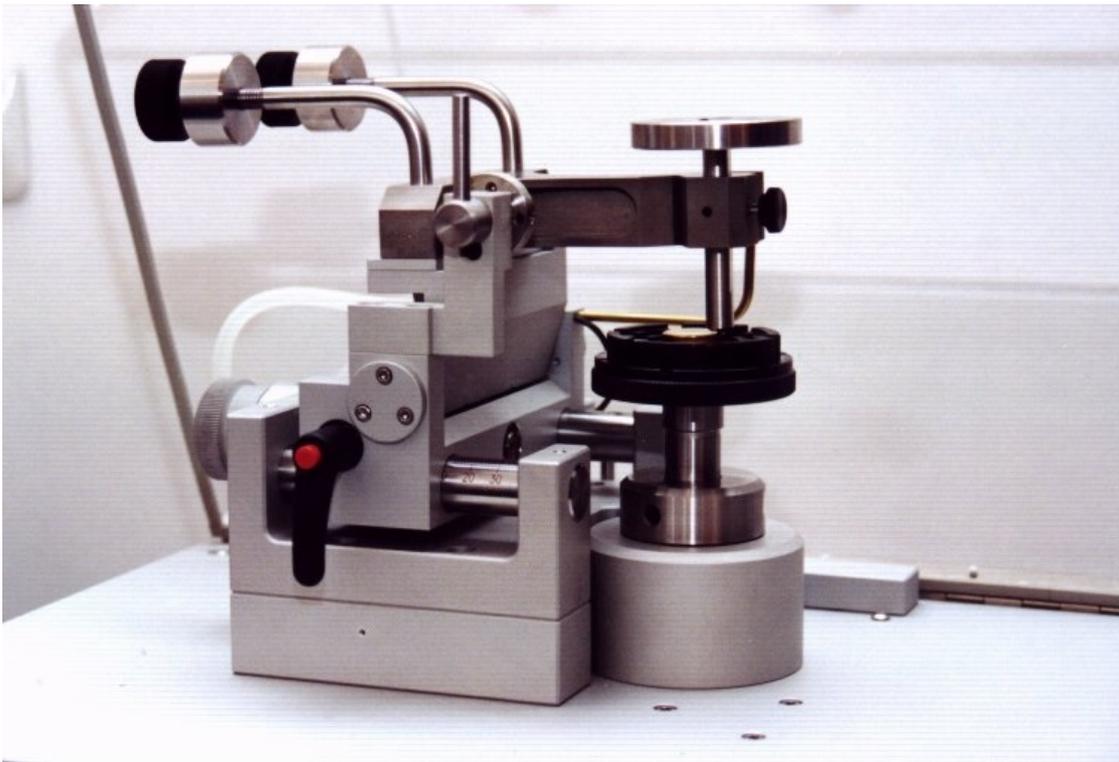
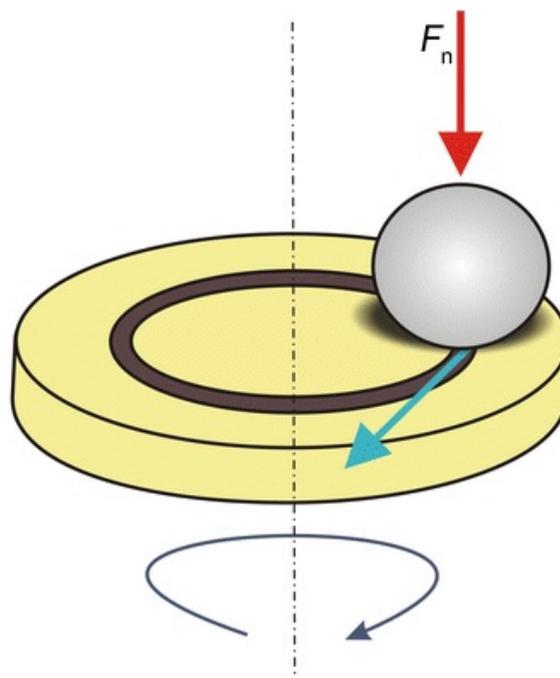


Abbildung 5.3: Schematische Skizze einer Kugel [21]



(a)



(b)

Abbildung 5.4: (a) Ball on Disc Tribometer [22]. (b) Prinziplskizze Ball on Disc Tribometer [23]

5.5 Schichthaftung

Zur Bestimmung der Schichthafterfestigkeit wird ein sogenannter Scratchtest durchgeführt. Diese ist eine zerstörende Materialprüfmethode. Dabei wird mit einem Diamantindenter einer bestimmten Geometrie und bestimmten Last über die beschichtete Oberfläche gefahren. Die Last kann gleichbleibend, progressiv oder stufenweise ansteigend sein. Die Strecke kann linear oder in mäanderförmig abgefahren werden. Durchgeführt wurde der Test mit dem Gerät Revetest der Firma CSM Instruments. Für die Durchführung der Scratchtests wurde sich für einen linearen Spurverlauf mit progressivem Lastaufbau entschieden. Die Strecke betrug stets 8mm und die Last 1-25N. Wurde bei 25N noch nicht die kritische Last L_{c3} erreicht, wurde eine zusätzliche Spur mit 25-50N Last gefahren. Die Auswertung der kritischen Lasten wurde mit dem Lichtmikroskop und anhand der akustischen Emission bestimmt. Die Einteilung der Lasten verläuft wie folgt: L_{c1} - erste Risse, L_{c2} - erste Ausplatzungen am Rand, L_{c3} - Ausplatzungen über die gesamte Breite der Ritzspur. [11]

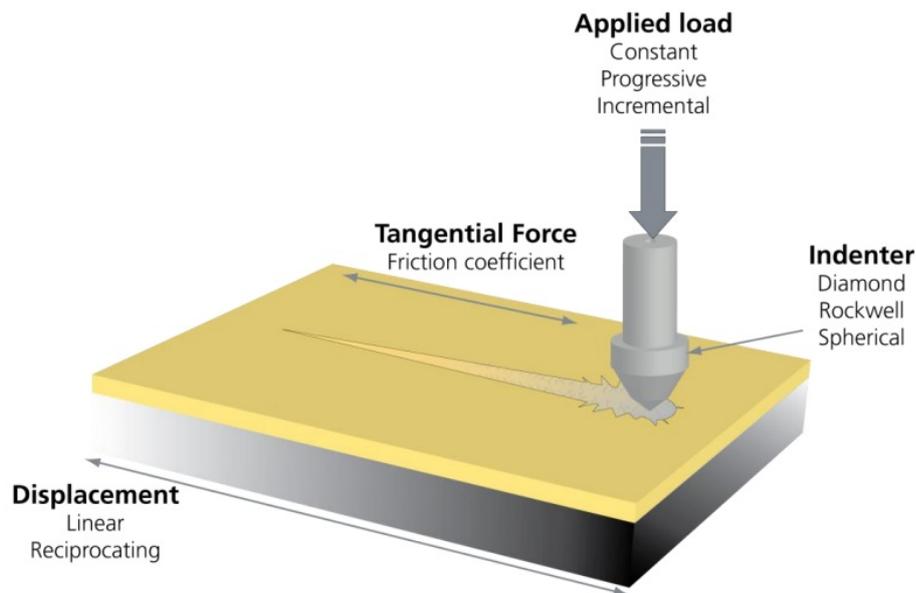


Abbildung 5.5: Schema eines Scratchtests [10]

6 Versuchsdurchführung

Für diese Arbeit wurden 3 Messreihen angefertigt. Messreihe 1 wurde mit gleichem Verhältnis der WC-Schichtdicke und der ta-C Schichtdicke angefertigt. Dabei variiert die Bilayerdicke von 50nm bis 2 μ m.

Messreihe 2 wurde mit stets gleicher WC-Schichtdicke von 25nm angefertigt. Die Schichtdicke von ta-C variiert dabei von 25nm bis 500nm.

Messreihe 3 wurde mit konstanter ta-C-Schichtdicke von 500nm hergestellt. Die Schichtdicke von WC variiert dabei von 25nm bis 500nm.

Die Gesamtschichtdicke soll etwa 2 μ m betragen. Die Proben wurden anhand ihrer Schichtdicke und Bilayeranzahl benannt. (25 / 500)₄ steht für 25nm Einzelschichtdicke WC, 500nm Einzelschichtdicke ta-C und einer Bilayeranzahl von 4. Diese Multilayer-Struktur ist demnach aus insgesamt 8 Einzelschichten abwechselnd aus WC und ta-C aufgebaut.

Anhand von früheren Versuchen mit ta-C und einer Aufwachsratebestimmung von WC wurden die Parameter zur Erstellung der Einzelschichten festgelegt. Ein vorgefertigter Versuchsplan diente als erste Übersicht, mit welchem unterschiedliche Multilayer-Strukturen angefertigt werden sollten. Die Motivation hinter diesem Versuchsplan bestand darin, möglichst viele Ergebnisse für einen großen Bereich von unterschiedlich variierten Schichtdicken und Verhältnissen zu erhalten. Die Ergebnisse sollen erste mögliche Tendenzen einer Erhöhung oder Verringerung der tribologischen Eigenschaften, sowie Härte und Haftung für verschiedene Multilayer-Strukturen aufzeigen. So können prinzipielle Erkenntnisse für kommende Arbeiten gefunden werden.

7 Auswertung und Charakterisierung

7.1 Tribologische Eigenschaften in Abhängigkeit der Multilayerschicht

7.1.1 Rauheit und Schichtdicke

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben wurden die Werte in Diagrammen dargestellt. Aus Diagramm 7.2 ist zu entnehmen, dass keine Beschichtung die vorgegebene Gesamtschichtdicke erreicht. Die prozentualen Abweichungen der realen Gesamtdicken zur theoretischen Vorgabe betragen zumeist zwischen 20% und 30%. Weitere Ergebnisse sind dementsprechend einem Fehler unterworfen. Diese Abweichung kommt durch die unterschiedliche Laserleistung und der geringer werdenden Transmission der Laserstrahlung durch das zunehmend verschmutzende Einkoppelfenster zustande. In dem Diagramm 7.1 sind die verwendeten Fluenzen aller Proben gegenübergestellt. Hieraus ist erkennbar, dass die Laserleistung während der gesamten Dauer der Experimente tendenziell abnimmt. Daraus folgt im zeitlichen Verlauf eine Abnahme der Fluenzen und eine Verringerung der Aufwachsrate. Die Zeiten wurden in Abständen immer wieder den sinkenden Aufwachsrate angepasst. Zwischen Messreihe 2 und 3 wurde deswegen nochmalig die Aufwachsrate von WC bestimmt. Durch die unterschiedli-

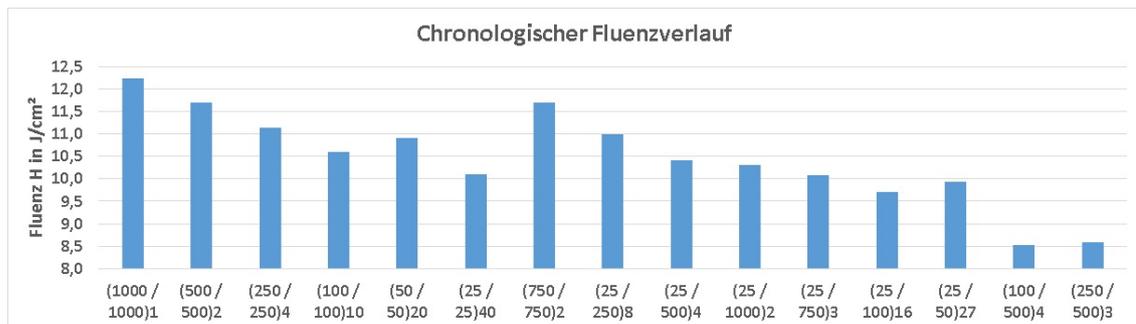


Abbildung 7.1: Zeitlicher geordneter Verlauf der Fluenzen

chen Fluenzen resultieren auch unterschiedliche Zusammensetzungen der ta-C-Schichten. Die Werte für die Fluenzen schwanken während der Erstellung einer Schicht nur in geringem Maße. Es wird von nur geringen Schwankungen des sp^2 - und sp^3 -Gehaltes der einzelnen ta-C-Schichten in einer Probe ausgegangen. Hingegen kommt es anhand der unterschiedlichen Fluenzen von Probe zu Probe zu unterschiedlichen sp^3 - und sp^2 -hybridisierten Anteilen. Der genaue Anteil von sp^2 - und sp^3 -Hybriden in den Kohlenstoffschichten kann für das gesamte Schichtsystem nicht bestimmt werden. Es kann dennoch abgeschätzt wer-

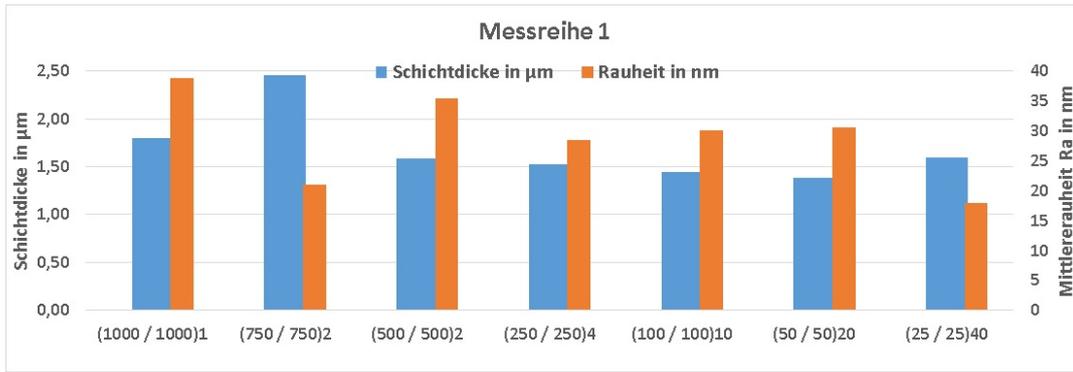


Abbildung 7.2: Gesamtschichtdicke und Oberflächenrauheit Ra

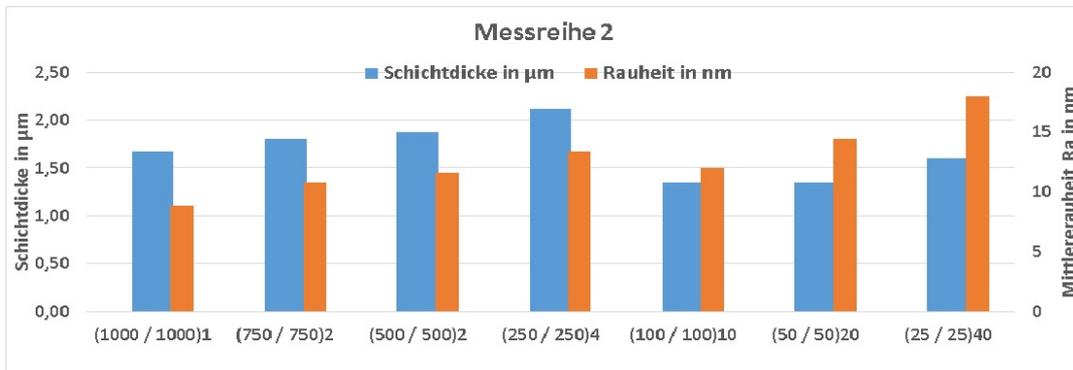


Abbildung 7.3: Gesamtschichtdicke und Oberflächenrauheit Ra

den, dass der sp^3 -hybridisierte Anteil mit steigender Fluenz auf Kosten des sp^2 -hybridisierten Anteils zunimmt.

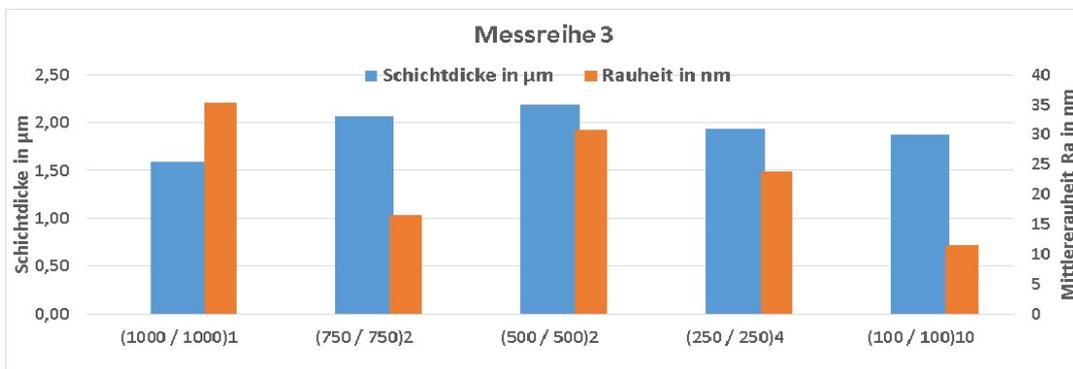


Abbildung 7.4: Gesamtschichtdicke und Oberflächenrauheit Ra

7.1.2 Härte

Wie in Kapitel 5.2 beschrieben wurden die Härtewerte von ausgewählten Proben bestimmt und in Diagrammen 7.5, ??, 7.8 gegenübergestellt. Anhand dieser Diagramme ist erkennbar, dass für Messreihe 1 (gleiches Verhältnis) eine Tendenz besteht, worin größere Bilayerperioden eine größere Härte aufweisen. Dabei nimmt der Einfluss der Bilayerperiode auf die Härte der Multilayer scheinbar mit kleiner werdenden Schichtdicken ab. Dies wird ersichtlich, da für Probe $(25 / 25)_{40}$ und Probe $(250 / 250)_4$ der Unterschied der Härte sehr klein ist. Hingegen der Härteunterschied zwischen Probe $(250 / 250)_4$ und Probe $(1000 / 1000)_1$ mit über 30 GPa sehr groß.

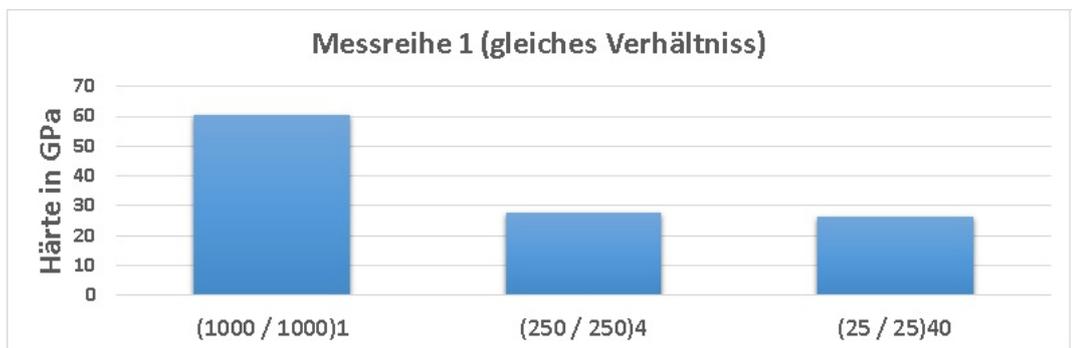


Abbildung 7.5: Diagramm der Härtewerte für Messreihe1

In Messreihe 2 ist ebenso eine Tendenz sichtbar, wie in Diagramm 7.6 zu sehen. Hier nimmt die Härte tendenziell mit zunehmender ta-C-Schichtdicke zu. Dies lässt sich erklären durch die prozentuale Verschiebungen der WC Schichtdicke zu ta-C Schichtdicke. Bei Probe $(25 / 25)_{40}$ liegen beide Schichten im gleichen Verhältnis vor. Mit Zunahme der ta-C-Schichtdicke nimmt auch der WC Gehalt in der Schicht ab, da durch die gesetzte Obergrenze von $2\mu\text{m}$ die Bilayeranzahl geringer wird. Die Proben $(25 / 500)_4$ und $(25 / 250)_8$ weisen höhere Härtewerte auf als dies bei Probe $(25 / 750)_3$ der Fall ist. Zudem gibt es einen Sprung im Anstieg der Härte zwischen Probe $(25 / 100)_{16}$ und Probe $(25 / 250)_8$. Wird die Fluenz und Gesamtschichtdicke mit den gemessenen Härten verglichen, wie in Diagramm 7.6 und 7.7 dargestellt. So ist zu erkennen, dass größere Härten bei höheren Fluenzen und größeren Gesamtschichtdicken zu verzeichnen sind. Dies lässt sich anhand des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff Anteils in der ta-C-Schicht erklären. Dieser Anteil nimmt mit steigender Fluenz und größerer Gesamtschichtdicke zu. Da wie in Bild 3.6 beschrieben die Eigenschaften von DLC mit Zunahme von sp^3 -Hybriden sich denen von Diamant annähern, kommt es dabei auch zu einer Zunahme der Härte. Davon ausgehend sollte die Härte von Probe $(25 / 500)_4$ und $(25 / 250)_8$, wenn sie unter gleichen Bedingungen wie Probe $(25 / 1000)_2$ beschichtet worden wären eine geringere Härte aufweisen als jetzt. Dies erklärt den Sprung der Härtewerte zwischen Probe $(25 / 250)_8$ und $(25 / 100)_{16}$, da sowohl die Fluenz als auch die Gesamtschichtdicke deutlich

voneinander abweichen. Bei gleichen Fluenzen und Gesamtschichtdicken wäre demnach Probe (25 / 250)₈ immer noch härter als Probe (25 / 100)₁₆ aber die Härtewerte würden sich aneinander annähern.



Abbildung 7.6: Diagramm der Härtewerte für Messreihe2 mit den dazugehörigen Fluenzen

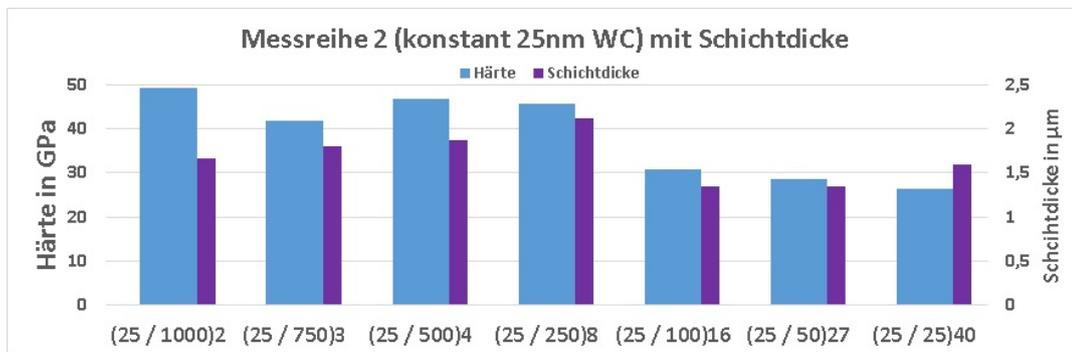


Abbildung 7.7: Diagramm der Härtewerte mit den dazugehörigen realen Gesamtschichtdicken

In Messreihe 3 wurden nur zwei Werte für die Härte bestimmt, Probe (25 / 500)₄ und Probe (250 / 500)₈. Probe (250 / 500)₃ ist mit 33,8 GPa weicher als Probe (25 / 500)₄ mit 46,8 GPa, wie in Diagramm 7.8. Dies lässt sich auch wieder mit der prozentualen Zunahme des WC Gehaltes in dem Schichtsystem erklären. Die Tatsache, dass Probe (1000 / 1000)₁ mit 60,6 GPa deutlich härter ist als Probe (25 / 1000)₂ mit 49,3 GPa steht zu vorangegangener Aussage im Widerspruch. Dies kann mit den unterschiedlichen Fluenzen erklärt werden. Wie aus Diagramm 7.1 ersichtlich ist die Fluenz bei Probe (1000/1000)₁ mit etwa 2 J/cm² größer als die von Probe (25 / 1000)₂. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der sp³-hybridisierte Anteil an Kohlenstoff größer ist als in Probe (25 / 1000)₂. Dies kann zu einer Zunahme der Härte führen.

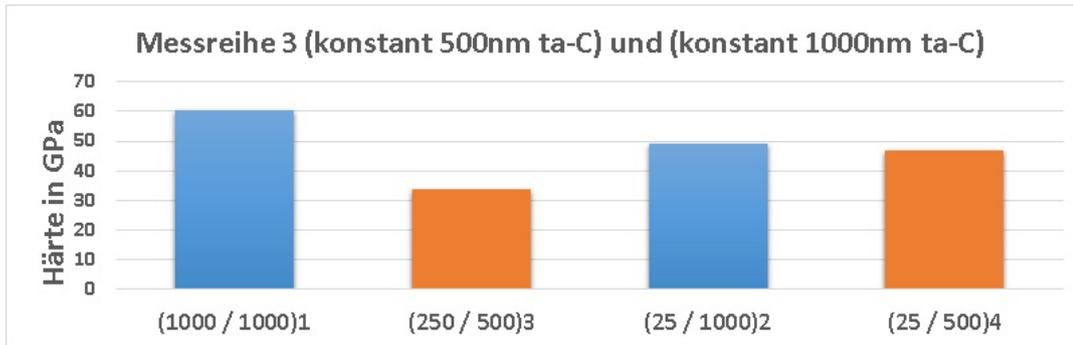


Abbildung 7.8: Diagramm der Härtewerte für Messreihe 3

7.1.3 Verschleißrate

In Messreihe 1 ist durch die Diagramme 7.9 und 7.10 zu entnehmen, dass für diese ein genereller Zusammenhang zwischen Verschleißrate und unterschiedlicher Multilayerstruktur besteht. Es wird ersichtlich, dass bei einem gleichen Verhältnis von WC zu ta-C, die Verschleißrate der Proben für kleinere und große Bilayerdicken sehr hoch ist. Im mittleren Bereich von Probe (500 / 500)2 bis Probe (100 / 100)10 ist die Verschleißrate sehr klein. Dieser Zusammenhang, zwischen Verschleißrate und Schichtaufbau, hat sich bei unterschiedlichen Lasten und unterschiedlichen Reibungspartnern bestätigt. Zudem werden diese Zusammenhänge mit größerer Last deutlicher sichtbar. Gleiches gilt in Messreihe 1 auch für die Verschleißrate der Prüfkörper. Bei diesen ist der zu beobachtende Zusammenhang im Vergleich zu den Proben geringer ausgeprägt, wie in Diagramm 7.11 und 7.12 zu sehen ist.

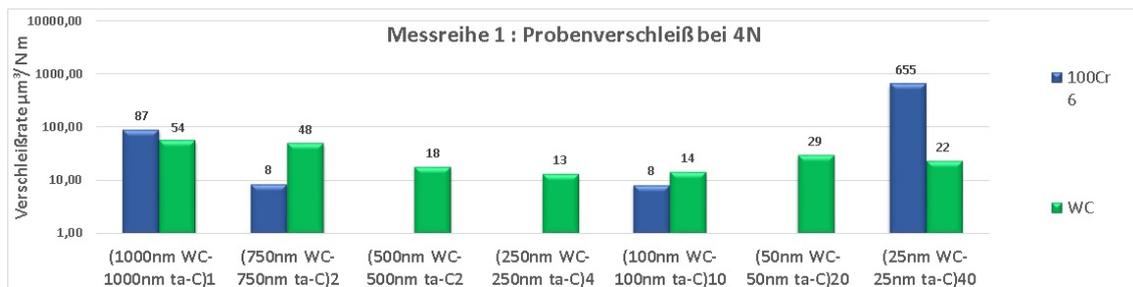


Abbildung 7.9: Diagramm der Verschleißrate der Proben bei 4N Last

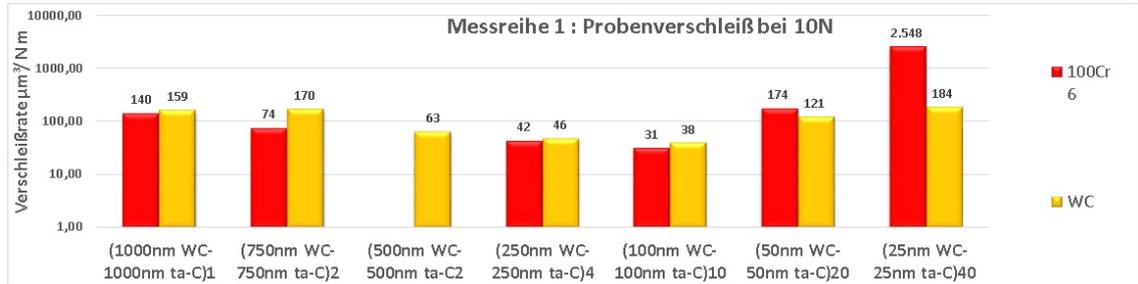


Abbildung 7.10: Diagramm der Verschleißrate der Proben bei 10N Last

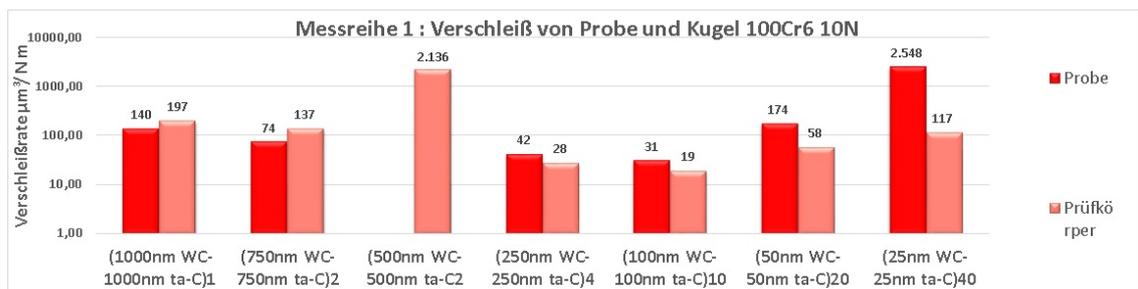


Abbildung 7.11: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners



Abbildung 7.12: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners

In Messreihe 2 sind Einflüsse der Schichtsysteme bei einer Last von 4N nicht erkennbar. Bei den Stahlprüfkörpern und der Last von 4N waren die Verschleißbeiträge zu gering, um sie mit dem Dektak auswerten zu können. Tendenzen werden erst bei 10N Last sichtbar. Wie in Diagramm 7.13 zu erkennen nimmt die Verschleißrate bei Stahl und 10N Last von Probe (25 / 1000)2 bis Probe (25 / 100)16 tendenziell ab und von Probe (25 / 100)16 bis Probe (25 / 25)40 wieder zu. Bei WC und 10N Last lässt sich genau das Gegenteil beobachten, da die Verschleißrate von Probe (25 / 1000)2 bis (25 / 100)16 tendenziell ansteigt und von Probe (25 / 100)16 bis Probe (25 / 25)40 wieder abfällt. Wie in Diagramm 7.14 zu sehen folgt die Verschleißrate des WC Prüfkörpers tendenziell dem gleichen Zusammenhang zwischen Schichtsystem und Verschleißrate wie bei den Proben. Gleiches lässt sich bei den Verschleißraten von Stahl Prüfkörpern und Proben nicht beobachten. Hier ist die Verschleißrate deutlichen Schwankungen unterworfen welche nur Partiiell zu den Tendenzen der Proben passen.

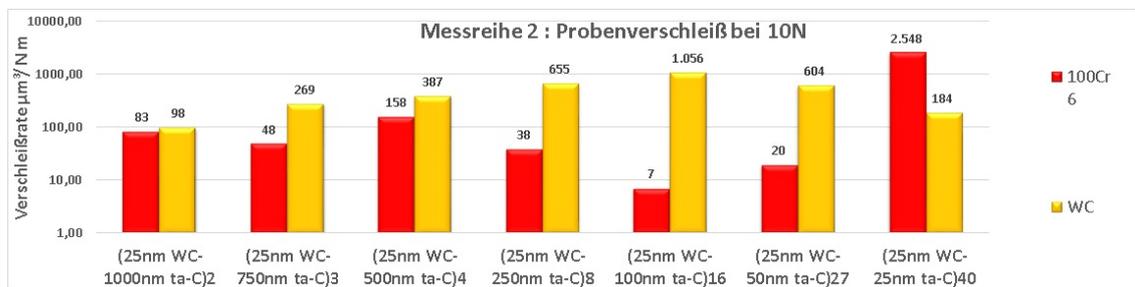


Abbildung 7.13: Diagramm der Verschleißrate der Proben bei 10N Last

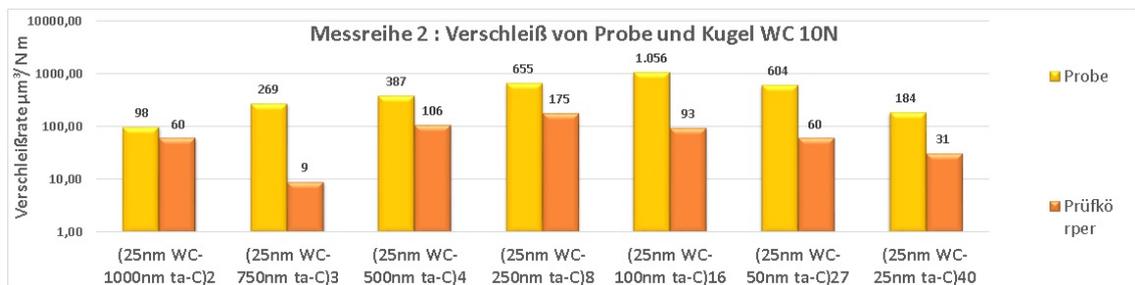


Abbildung 7.14: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners

In Messreihe 3, konnte für Stahl und 4N Last nur ein Wert für die Verschleißrate bestimmt werden. Wie auch schon bei Messreihe 2 konnten die übrigen Verschleißbeträge mit dem Dektak nicht bestimmt werden. Anhand der wenigen erhaltenen Werte bei Stahl lassen sich keine Tendenzen aufzeigen. Bei WC ist tendenziell eine Erhöhung der Verschleißrate bei kleiner werdenden WC-Schichten zu beobachten, wie in Diagramm 7.15 dargestellt. Für die Verschleißraten der Prüfkörper, lassen sich bei Messreihe 3 keinerlei Tendenzen erkennen.

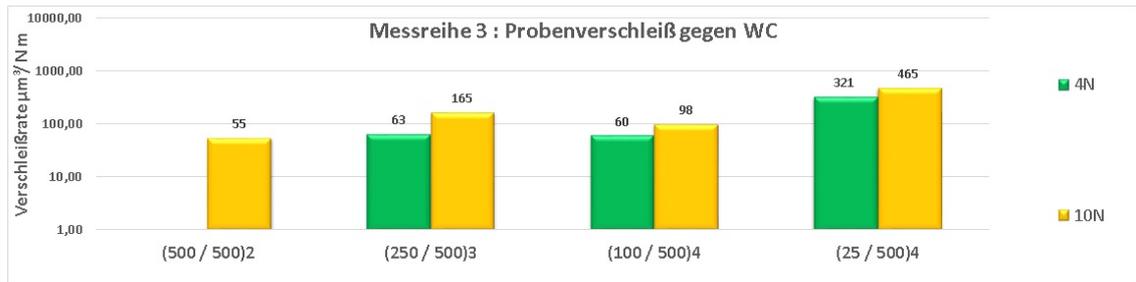


Abbildung 7.15: Diagramm der Verschleißrate der Proben gegen einen Wolframkarbid Prüfkörper

7.1.4 Reibungskoeffizient

In Diagramm 7.16 sind die Mittelwerte der gemessenen Reibungskoeffizienten von beiden Lasten und Reibungspartnern für Messreihe 1 gegenübergestellt. Wie zu sehen, sind die Reibungskoeffizienten von Stahl 100Cr6 recht konstant. Nur bei Probe (25 / 25)40 sind deutlich höhere Reibungskoeffizienten für Stahl gemessen worden. Bei WC liegen die Reibungskoeffizienten für Probe (1000 / 1000)1 bis (250 / 250)4 über den Werten von Stahl. Ab Probe (250 / 250)4 bis (25 / 25)40 sinken die Reibungskoeffizienten für WC tendenziell ab. So kommt es ab Probe (250 / 250)4 zu einer Annäherung der Werte von Stahl und WC, welche sich bei Probe (50 / 50)20 fast überlagern. Die unterschiedlichen Lasten hatten nur wenig Einfluss auf die Reibungskoeffizienten. Warum die Reibungskoeffizienten von Probe (25 / 25)40 deutlich von den anderen abweichen, konnte nicht geklärt werden. Alle Messungen unterliegen auch äußeren Einflüssen, dessen tatsächlichen Einfluss auf die untersuchten Beanspruchungskollektive nicht mit Bestimmtheit vorhergesagt werden können.

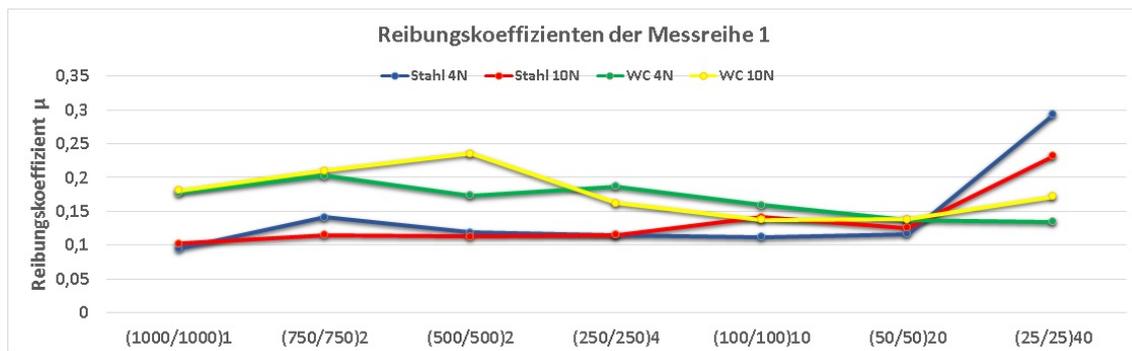


Abbildung 7.16: Mittelwerte der Reibungskoeffizienten von Messreihe 1

Im Diagramm 7.17 sind die Reibungskoeffizienten von Messreihe 2 dargestellt. Bei zwei Messungen ist ein Fehler aufgetreten, bei dem keine bzw. nicht alle Messwerte aufgenommen oder gespeichert werden konnten. Da dies erst später erkannt wurde, konnte aus Ermangelung von Zeit keine neue Messung stattfinden. Anhand der Messung von Stahl 10N und WC 4N ist zu sehen, dass es bei diesen zu keinen großen Schwankungen der Reibungskoeffizienten kommt. Bei Probe (25 / 750)3 ist der Reibungskoeffizient für WC und 10N mit 0,15 kleiner als bei den übrigen dieser Reihe. Generell lässt sich in Messreihe 2 nicht erkennen ob die Multilayersysteme Einfluss auf die Reibungskoeffizienten haben.

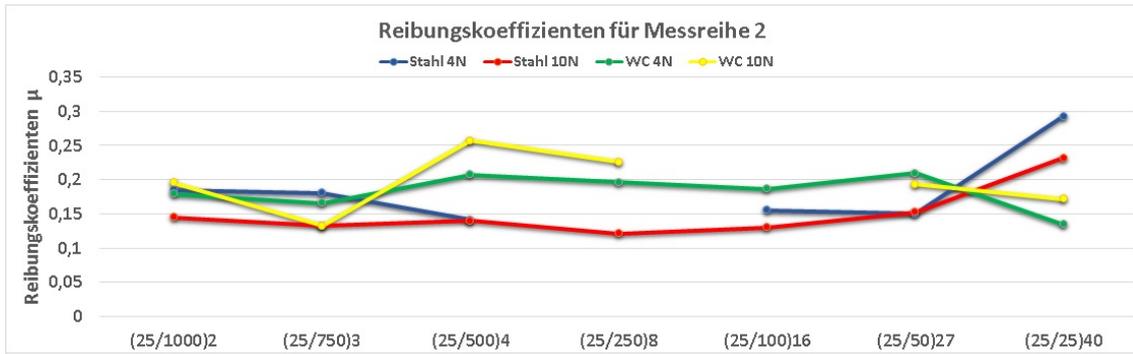


Abbildung 7.17: Mittelwerte der Reibungskoeffizienten von Messreihe 2

In Messreihe 3, welche in Diagramm 7.18 dargestellt ist, lassen sich auch keine Tendenzen für den Einfluss der Multilayersysteme ablesen. Der geringe Reibungskoeffizient bei Probe (250 / 250)3 und (100 / 500)4 kann auch durch einen höheren sp²-hybridisierten Kohlenstoffanteil herrühren. Die Fluenzen der beiden Proben waren mit 8,5 J/cm² und 8,7 J/cm² die geringsten aller Proben, wie auch in Diagramm 7.1 aus Kapitel 7.1.1 zu sehen ist. Generell liegen die Reibungskoeffizienten aller untersuchten Proben zwischen etwa 0,08 und 0,35. Damit schwanken sie max um 0,27, was einen sehr kleinen Bereich darstellt. Sollten aufgezeigte Tendenzen wirklich durch die Multilayerstrukturen verursacht worden sein, so ist deren Einfluss eher gering. Die Verläufe der Reibungskoeffizienten können im Anhang B eingesehen werden.

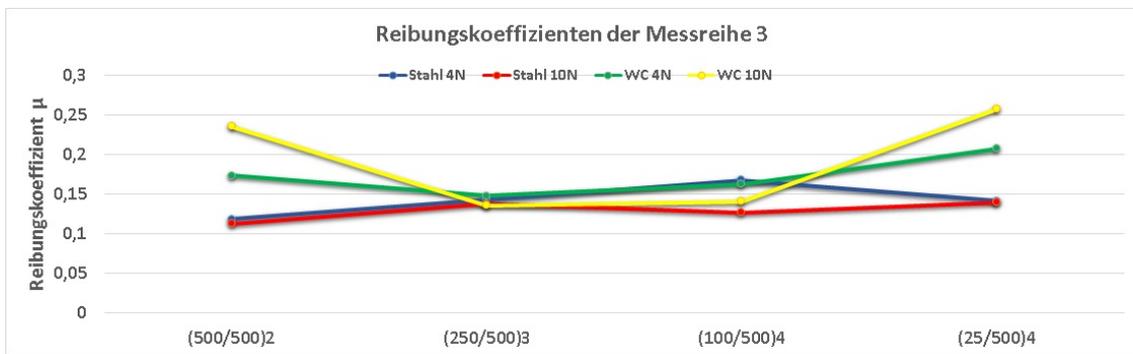


Abbildung 7.18: Mittelwerte der Reibungskoeffizienten von Messreihe 3

7.1.5 Schichthftung

Die kritische Last von Lc2 konnte in dieser Messreihe nicht beobachtet werden. Aus dem Diagramm 7.19 wird ersichtlich, dass mit geringerer Bilayerdicke eine tendenzielle Verringerung der kritischen Lasten Lc1 und Lc3 beobachtet werden kann. Demzufolge lässt sich schließen, dass die Schichthftung der obersten Schicht mit abnehmender Bilayerperiode abnimmt. In Messreihe 2, welche

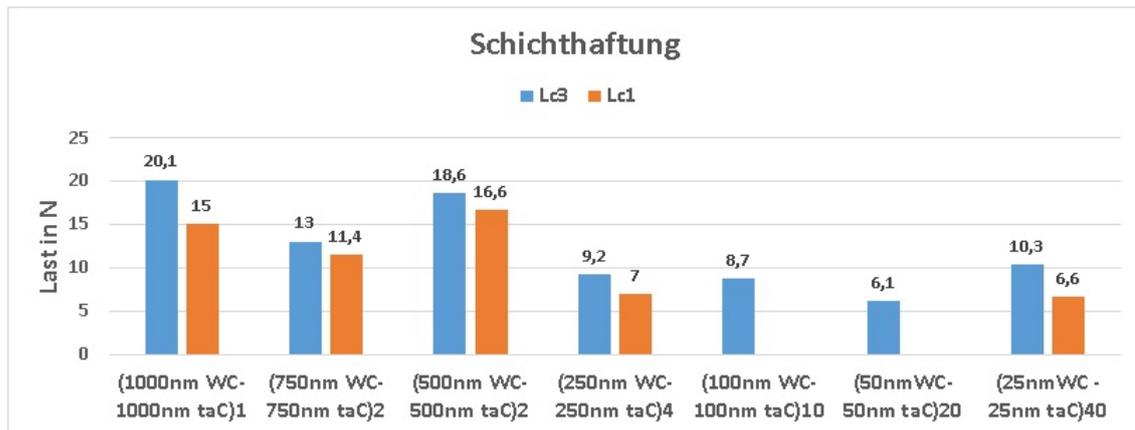


Abbildung 7.19: kritische Lasten der Messreihe 1 im Überblick

in Diagramm 7.20 mit den kritischen Lasten Lc1, Lc2 und Lc3 gegenübergestellt sind, ist keine klare Tendenz zu erkennen. In Diagramm 7.21 kann beobachtet

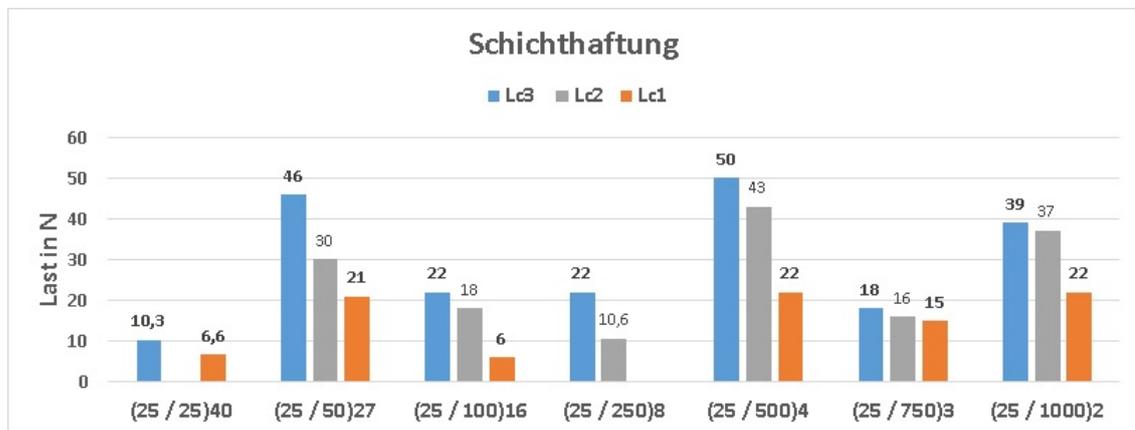


Abbildung 7.20: kritische Lasten der Messreihe 2 im Überblick

werden, dass es mit einer Zunahme der WC-Schichtdicke zu einer tendenziellen Abnahme der kritischen Lasten kommt. Auch hier konnten nicht alle Lasten in den Spurverläufen beobachtet werden. Die Abhängigkeit der Haftfestigkeit der obersten Schicht vom gesamten Schichtsystem ist dennoch ersichtlich.

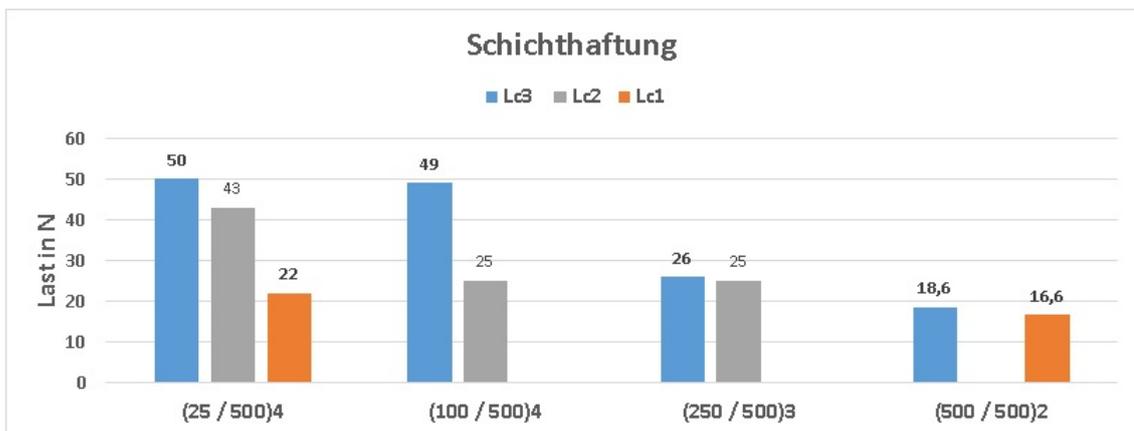


Abbildung 7.21: kritische Lasten der Messreihe 3 im Überblick

8 Zusammenfassung

Es wurden Proben für 3 Messreihen, wie in Kapitel ?? beschrieben angefertigt und Ausgewertet. Die Härteauswertung hat gezeigt, dass Multilayer mit größerer ta-C-Schichtdicke tendenziell Härter sind als mit dünnerer.

Die tribologischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Reibungskoeffizienten generell zwischen 0,08 und 0,35 liegen. Diese sind in einigen Fällen deutlichen Schwankungen unterworfen. Nur für gleiche Verhältnisse konnte eine Tendenz beobachtet werden. Demnach mit Abnahme der Bilayerdicke die Reibungskoeffizienten für WC abnehmen und die Reibungskoeffizienten für Stahl 100Cr6 zunehmen. Die Reibungskoeffizienten von Stahl 100Cr6 waren in den Messungen mehrheitlich geringer als die von WC.

Bei den Verschleißraten ließ sich beobachten, dass bei gleichem Dickenverhältnis die Proben im mittleren Bereich von $(500 / 500)_2$ bis $(100 / 100)_{10}$ die geringsten Verschleißraten aufwiesen und dies unabhängig von Prüfkörper und Last. In Messreihe 2 konnte ein gegensätzliches Verhalten von Stahl und WC beobachtet werden. Die Prüfkörperabhängigkeit in Messreihe 2 war bei den Proben mit größtem ta-C-Schichtanteil am geringsten. Aus den Ergebnissen für die Schichthaftung gehen nur bei gleichem Schichtdickenverhältnis Tendenzen hervor.

Die Schichthaftung der obersten Schicht ist demnach für dickere Bilayer höher als für dünne. In Messreihe 3 kann auch beobachtet werden, dass die Haftung bei dünneren WC-Schichten tendenziell höher ist als bei dicken.

Anhand der Vielzahl von Einflussgrößen für die tribologische Untersuchung, welche mehr oder weniger vermeidbar sind, kommt es zu einer Verfälschung der Ergebnisse. Diese Einflussgrößen sind Fluenz, Fehlstellen, Inhomogenität, Droplets, Luftfeuchtigkeit und Temperatur. Dabei ist nicht überschaubar, wie groß der Einfluss dieser Größen auf die Multilayersysteme ist.

Insgesamt haben Multilayer mit großer ta-C Schichtdicke und geringerer WC-Schichtdicke in den meisten Aspekten die besseren Eigenschaften.

Literaturverzeichnis

- [1] Zhaoying Xua, H. Suna, Y.X. Lenga: *Effect of modulation periods on the microstructure and mechanical properties of DLC/TiC multilayer films deposited by filtered cathodic vacuum arc method* In: Applied Surface Science 328 (2015) 319–324
- [2] Ali Erdemir : *Design criteria for superlubricity in carbon films and related microstructures* In: Tribology International 37 (2004) 577–583
- [3] Dipl.-Ing. J. Pötschke, Dr. V. Richter : *SINTERN VON WOLFRAMCARBID-KERAMIK* In: Fraunhofer IKTS Jahresbericht 2012/13
- [4] Christophe Donnet, Ali Erdemir : *Tribology of Diamond-Like Carbon Films* Springer 2008
- [5] Vogelpohl, G. (1960): *Reibung und Verschleiß in wirklichen Maschinen als Maßstab zur Beurteilung von Forschungsergebnissen.* In: Forsch Ing-Wes 26 (4), S. 108–116. DOI: 10.1007/BF02557012.
- [6] W.C. Oliver, G.M. Pharr : *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments* in: J. Mater. Res., Vol. 7, No. 6, Jun 1992
- [7] A.A. Voevodin, J.M. Schneider, C. Rebholz and A. Matthews *Multilayer composite ceramicmetal-DLC coatings for sliding wear applications* In: Tribology International Vol.29. No. 7. pp. 559-570. 1996
- [8] VDI 2840 : *Kohlenstoffsichten Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften* In: VDI-Handbuch Betriebstechnik, Teil 3; VDI-Handbuch Werkstofftechnik
- [9] Dipl. Ing. Pat. Ing. S. Jung : *Oberflächenbeurteilung Rauheitsmessung* Institut für Maschinenelemente UNI Stuttgart
- [10] Firma Anton Paar *technical features Revetest Scratch Tester*
- [11] Dr. R. Müller, R.-M. Mallol : *Load-related Design of Coatings for Forming Tools (LorCoT)* Schlussbericht der Forschungsstellen Fraunhofer-Institut für Werkzeugmaschinen und Umformtechnik IWU, Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST

- [12] Michael Satschko : *Chemische gasphasenabscheidung (CVD) von keramischen Verschleißschutzschichten auf Basis von Cgromcarbid und Titancarbid* : Der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg
- [13] Franka Marquardt : *Untersuchung der tribologischen Eigenschaften unterschiedlicher strukturierter ta-C Schichten* : Hochschule Mittweida 2010
- [14] Karsten Durst, Mathias Göken *Nanoindentierung - Eine Sonde für die lokalen mechanischen Eigenschaften* : Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl 1, Universität Erlangen-Nürnberg
- [15] Ferrari AC, Robertson J. : *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon* In: Phys Rev 2000;B61:14095–107
- [16] AZoNano : *Applications of Metal Halide Precursors in CVD/ALD Processes*
- [17] Dr. Hädener A., Dr. Kaufmann H. : *Grundlagen der organischen Chemie*, Birkhäuser Verlag, (2006) Basel Boston Berlin
- [18] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/11/Sp2-Orbital.svg/220px-Sp2-Orbital.svg.png>
Eingesehen:13.01.2015
- [19] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/9/9f/Sp3-Orbital.svg/2000px-Sp3-Orbital.svg.png>
Eingesehen: 13.01.2015
- [20] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/b5/PVD-CVD.jpg/220px-PVD-CVD.jpg>
Eingesehen: 13.01.2015
- [21] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/08/Spherical_Cap-2.svg/220px-Spherical_Cap-2.svg.png
Eingesehen: 13.01.2015
- [22] <http://triblab.teipir.gr/images/tribometer.jpg>
Eingesehen: 13.01.2015
- [23] http://www.amse.org.cn/article/2014/1006-7191-27-1-12/40195_2013_2_Fig1_HTML.gif
Eingesehen: 13.01.2015

Anhang A: Verschleißraten

Verschleißraten Messreihe 1

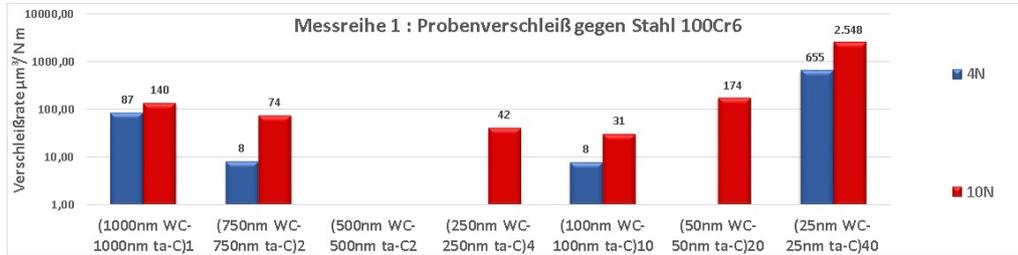


Abbildung A.1: Diagramm der Verschleißrate der Proben gegen einen Stahl 100Cr6 Prüfkörper

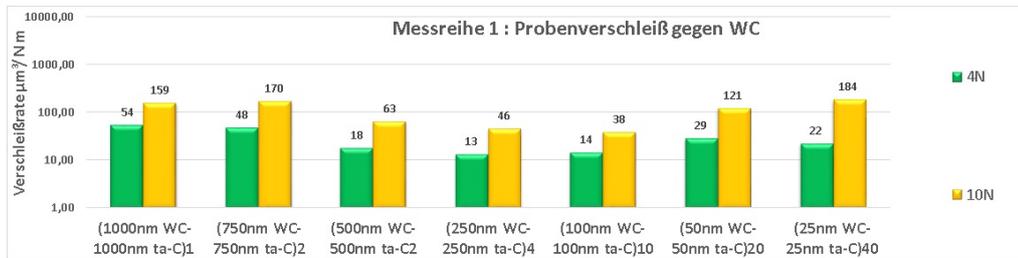


Abbildung A.2: Diagramm der Verschleißrate der Proben gegen einen Wolframkarbid Prüfkörper



Abbildung A.3: Diagramm der Verschleißrate der Proben bei 4N Last

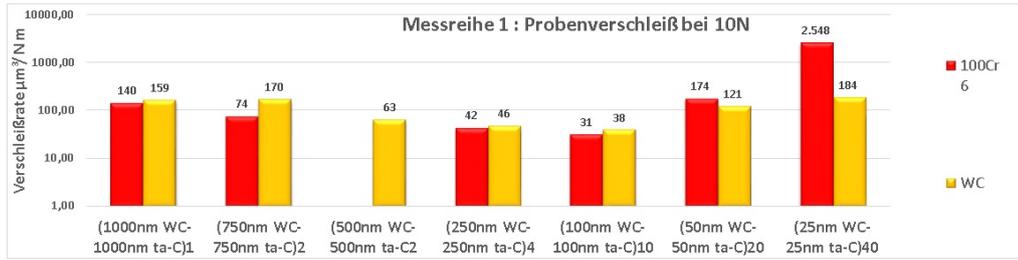


Abbildung A.4: Diagramm der Verschleißrate der Proben bei 10N Last

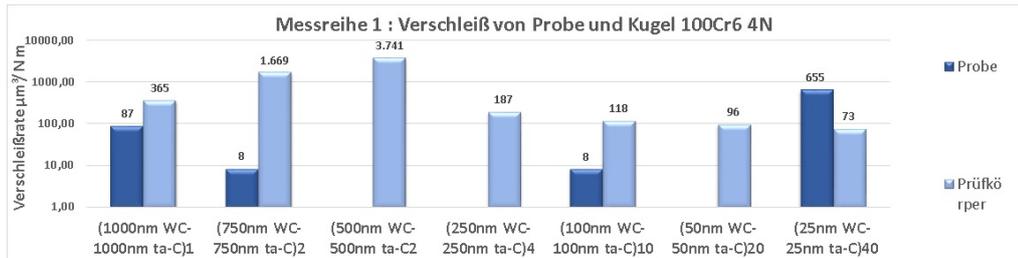


Abbildung A.5: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners

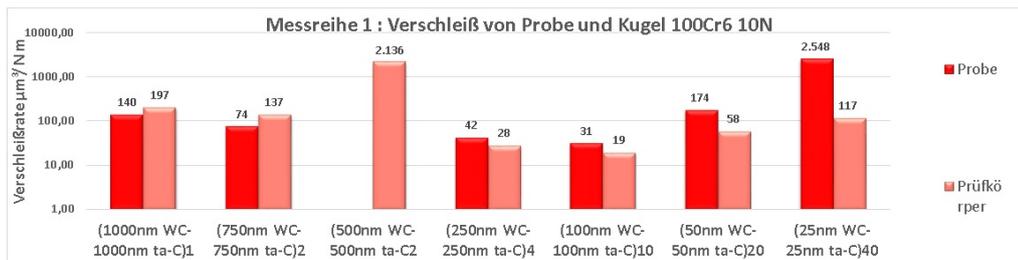


Abbildung A.6: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners

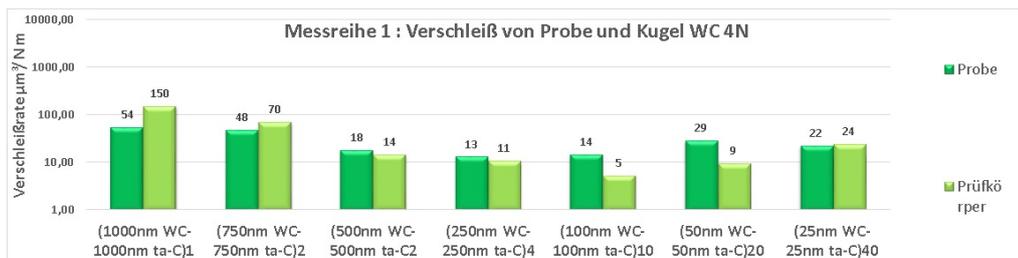


Abbildung A.7: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners



Abbildung A.8: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners

Verschleißraten Messreihe 2



Abbildung A.9: Diagramm der Verschleißrate der Proben gegen einen Stahl 100Cr6 Prüfkörper

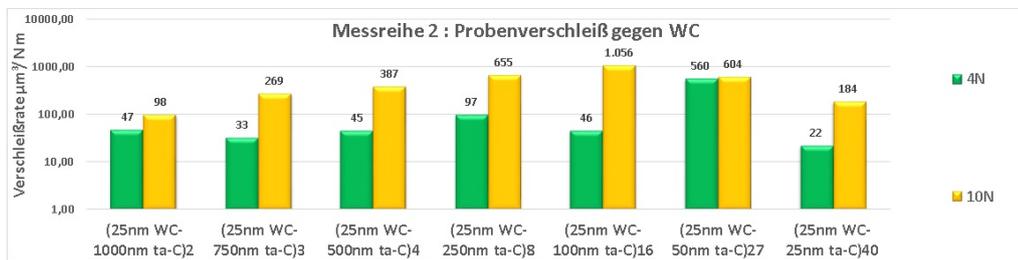


Abbildung A.10: Diagramm der Verschleißrate der Proben gegen einen Wolframkarbid Prüfkörper



Abbildung A.11: Diagramm der Verschleißrate der Proben bei 4N Last

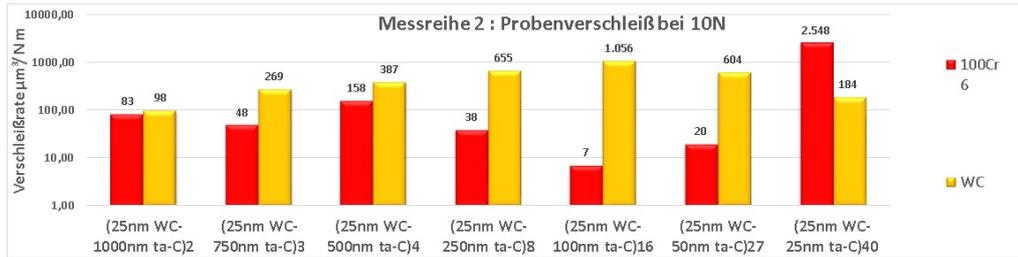


Abbildung A.12: Diagramm der Verschleißrate der Proben bei 10N Last

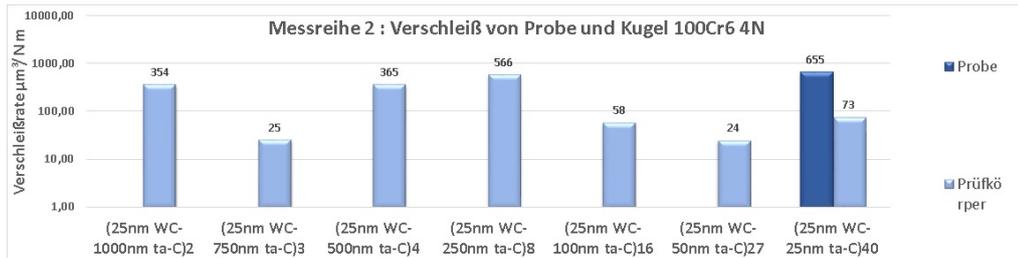


Abbildung A.13: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners

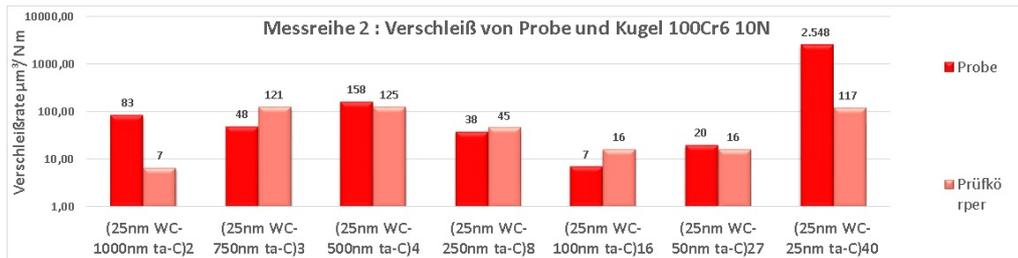


Abbildung A.14: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners

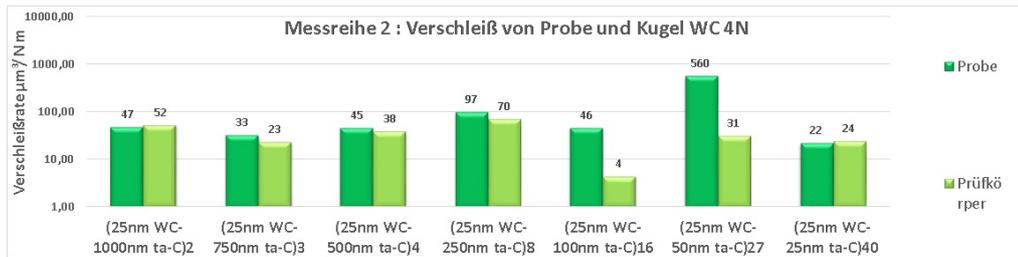


Abbildung A.15: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners

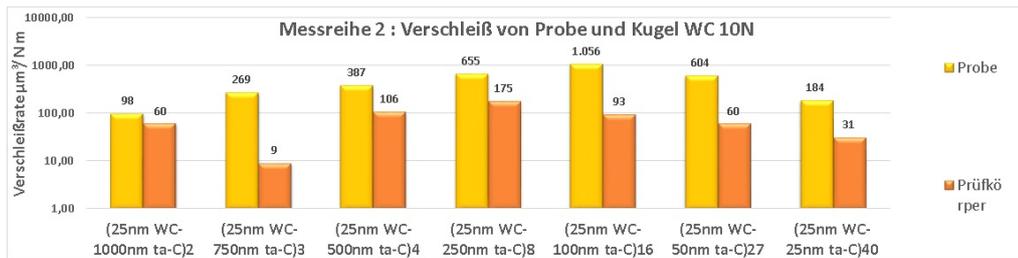


Abbildung A.16: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners

Verschleißraten Messreihe 3

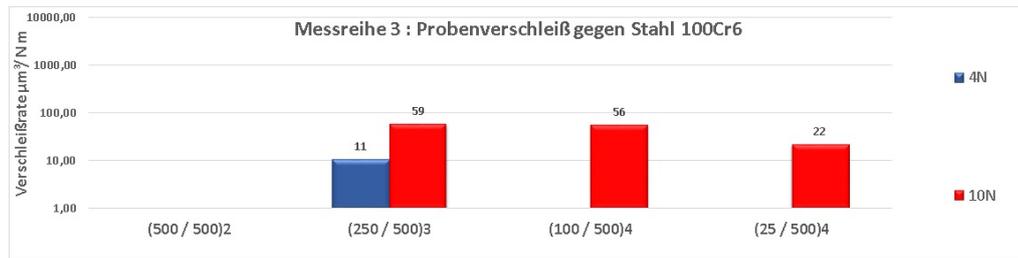


Abbildung A.17: Diagramm der Verschleißrate der Proben gegen einen Stahl 100Cr6 Prüfkörper

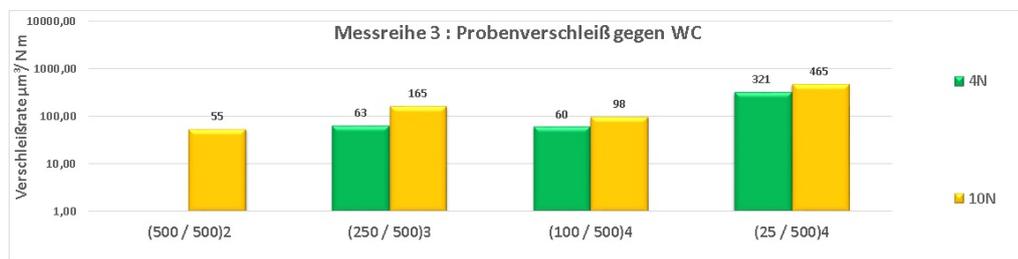


Abbildung A.18: Diagramm der Verschleißrate der Proben gegen einen Wolframkarbid Prüfkörper

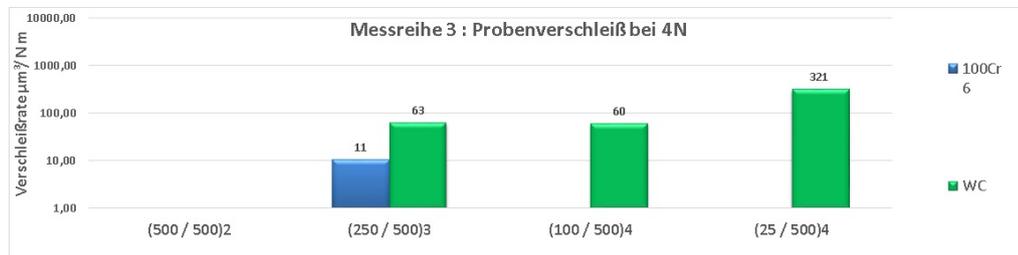


Abbildung A.19: Diagramm der Verschleißrate der Proben bei 4N Last

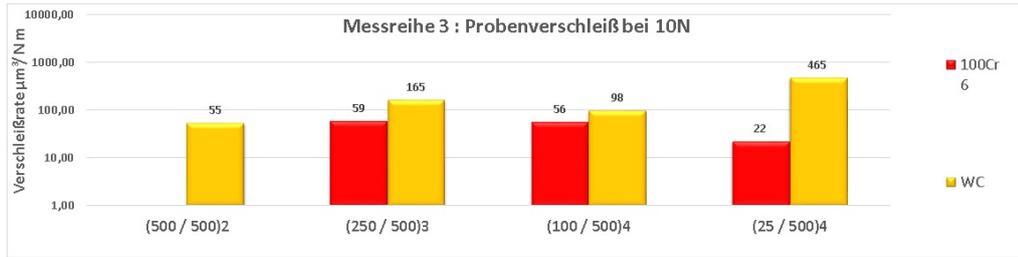


Abbildung A.20: Diagramm der Verschleißrate der Proben bei 10N Last

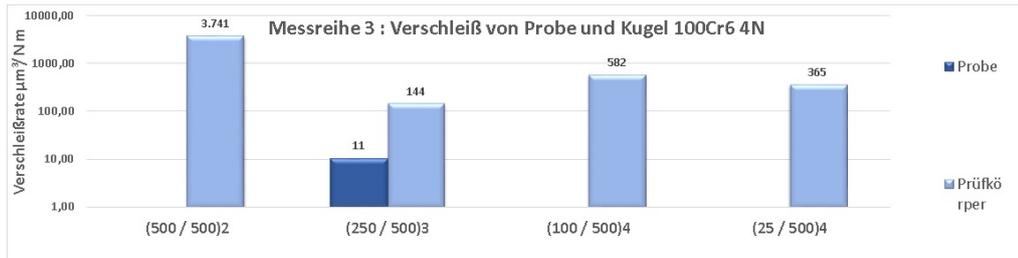


Abbildung A.21: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners

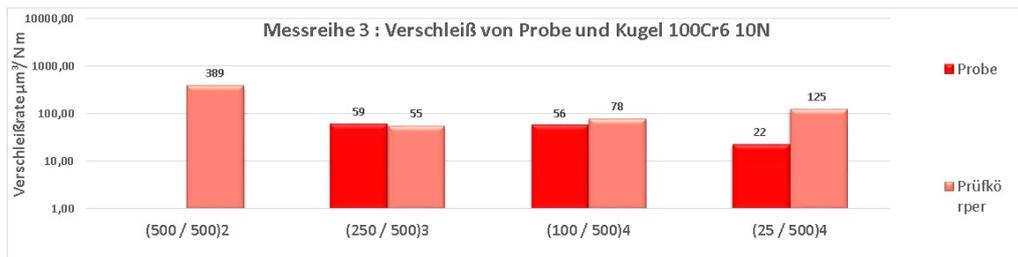


Abbildung A.22: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners

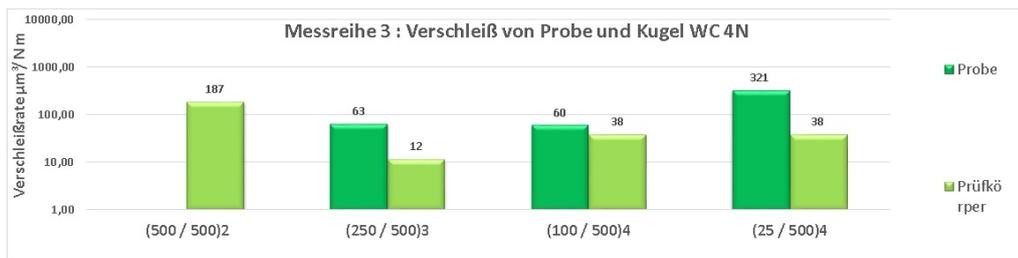


Abbildung A.23: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners

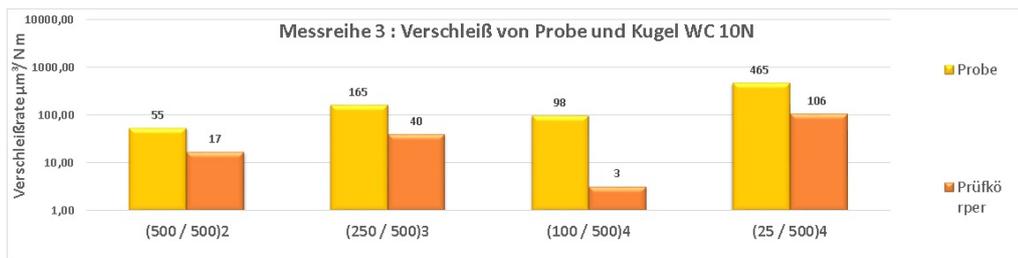


Abbildung A.24: Verschleißrate der Probe und des Reibungspartners

Anhang B: Reibungskoeffizienten

Messreihe 1

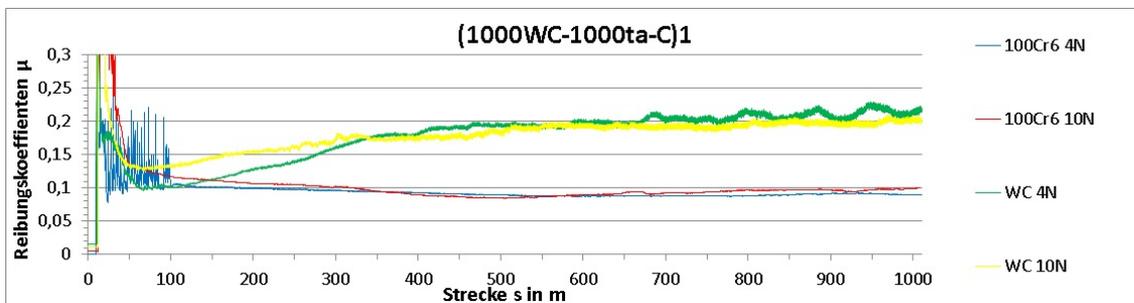


Abbildung B.1: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe (1000 / 1000)₁

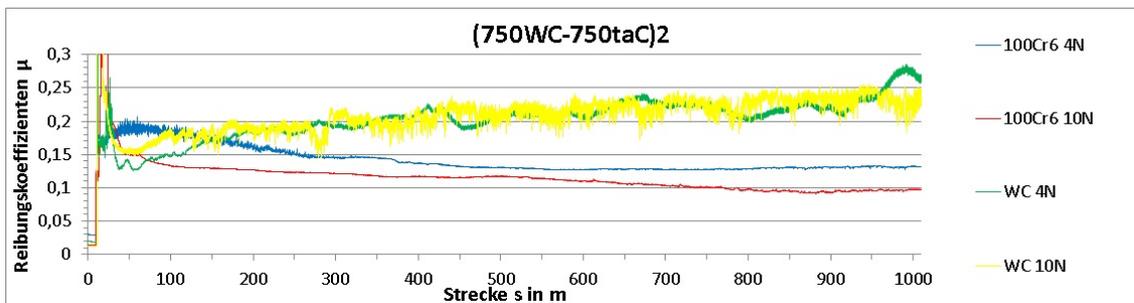


Abbildung B.2: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe(750 / 750)₂

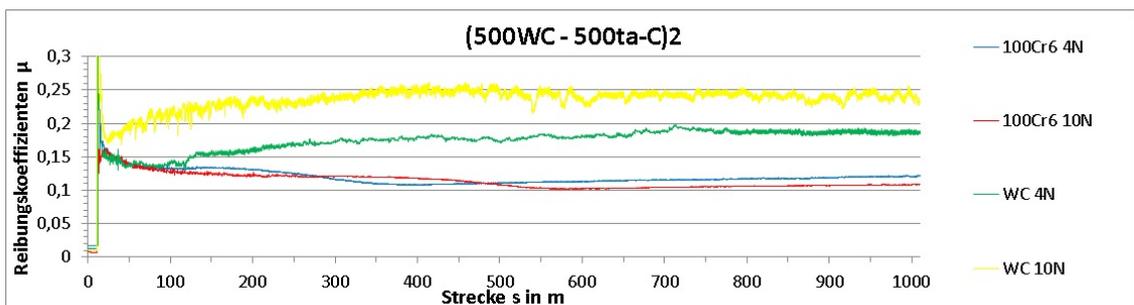


Abbildung B.3: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe(500 / 500)₂

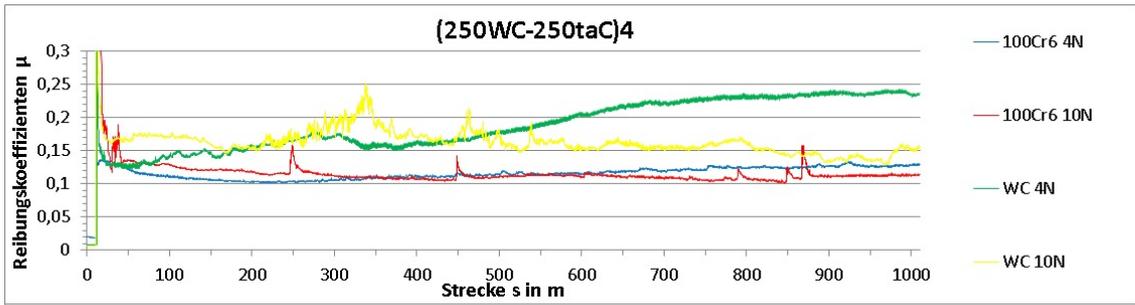


Abbildung B.4: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe (250 / 250)₄

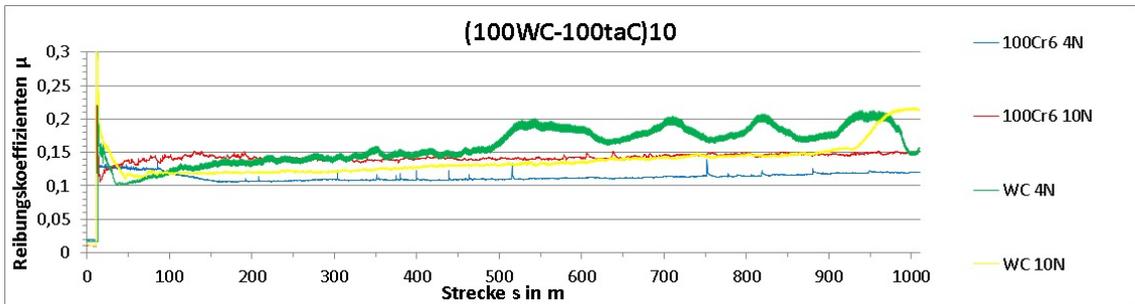


Abbildung B.5: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe(100 / 100)₁₀

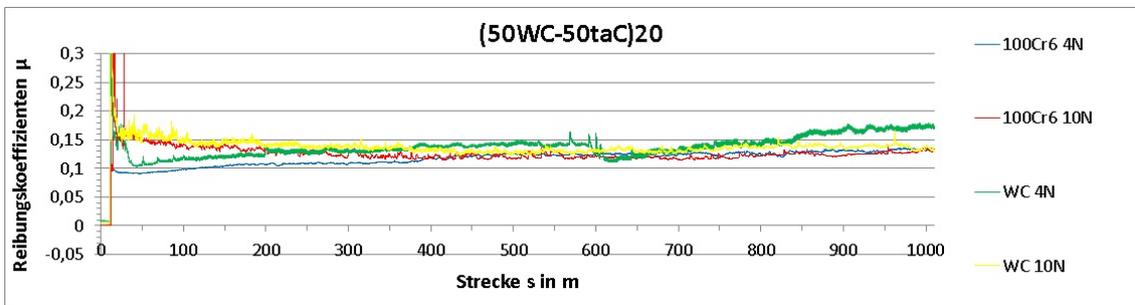


Abbildung B.6: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe(50 / 50)₂₀

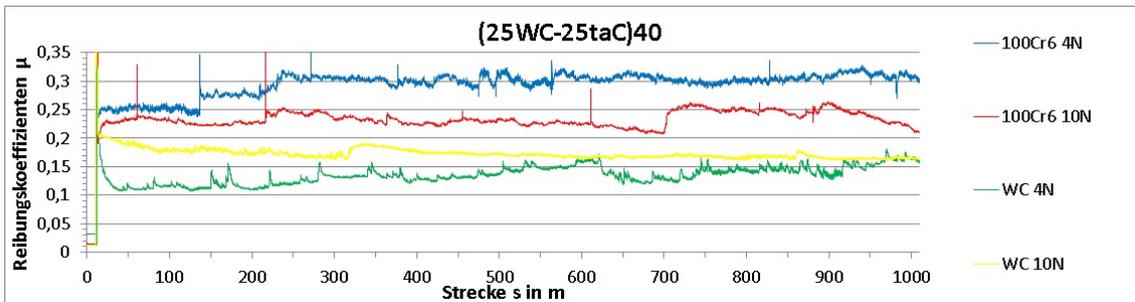
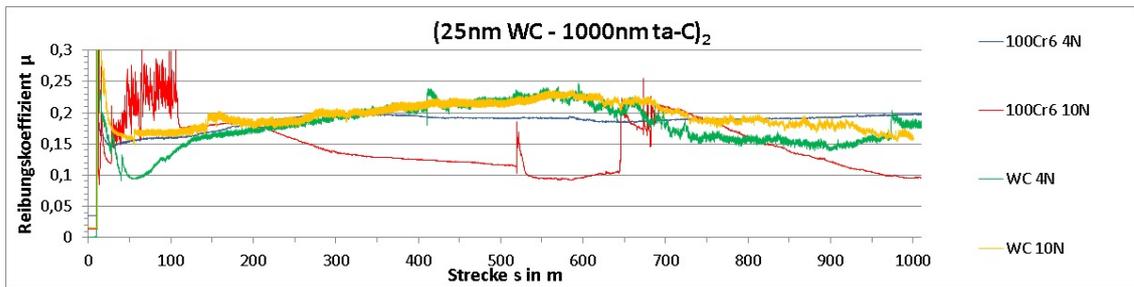
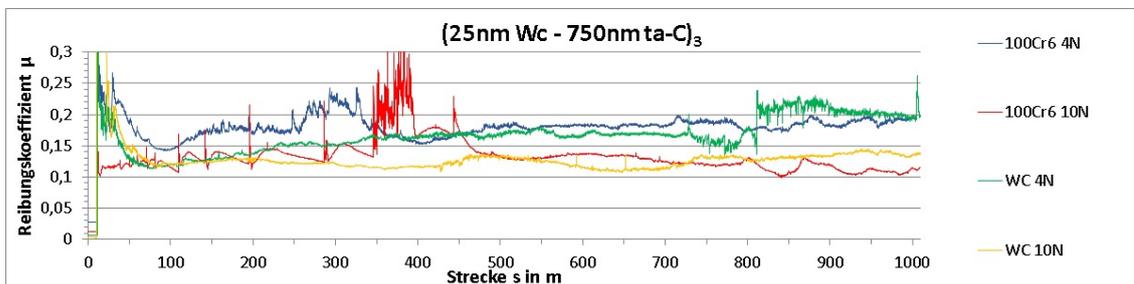
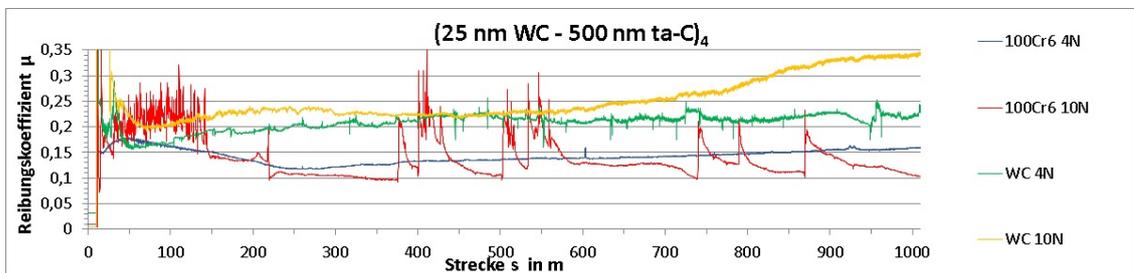
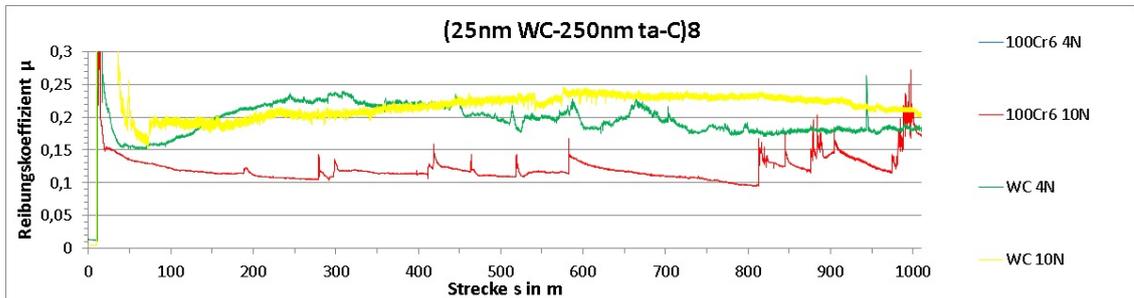
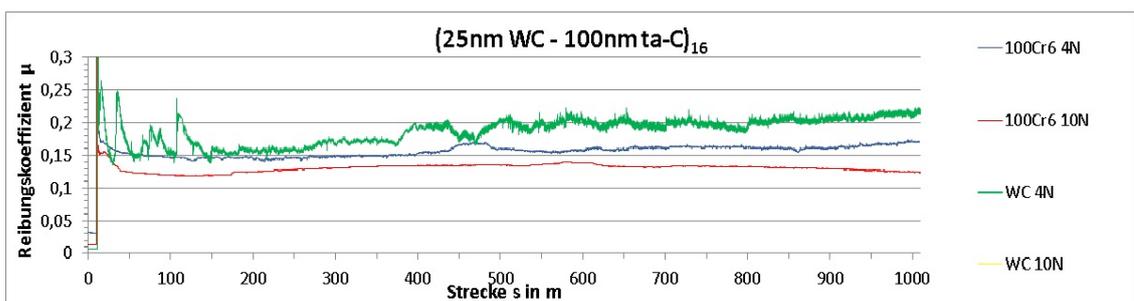
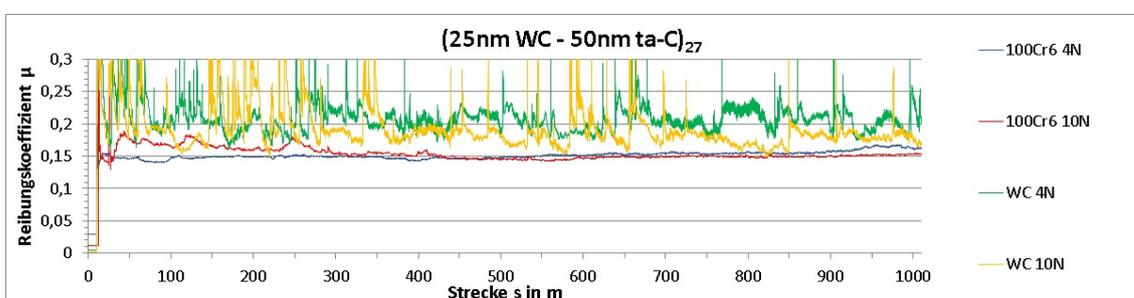


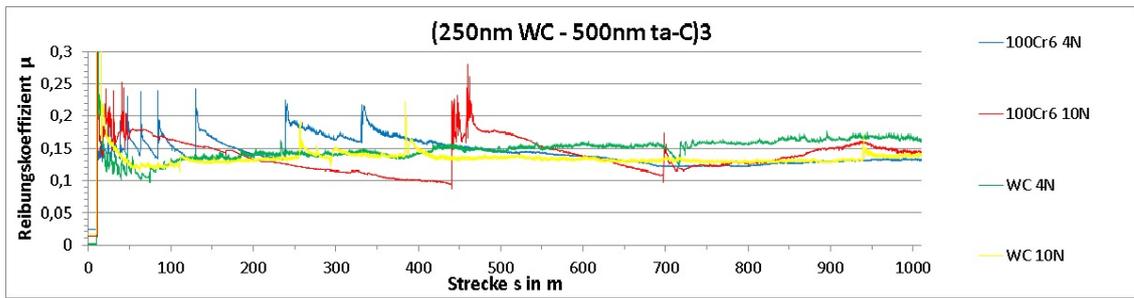
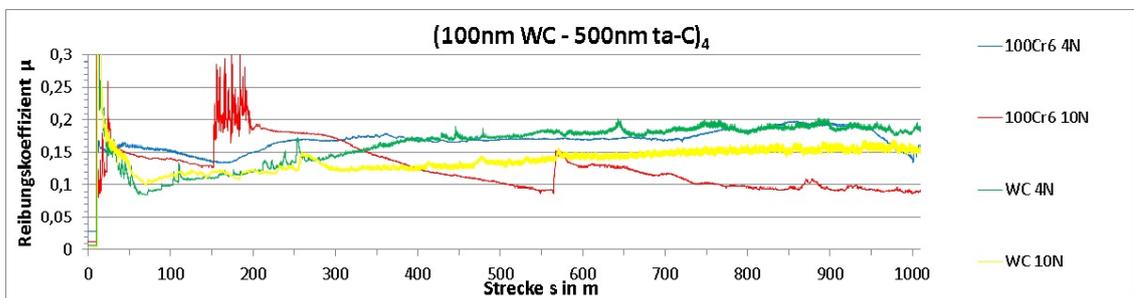
Abbildung B.7: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe(25 / 25)₄₀

Messreihe 2

Abbildung B.8: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe $(25 / 1000)_1$ Abbildung B.9: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe $(25 / 750)_2$ Abbildung B.10: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe $(25 / 500)_2$

Abbildung B.11: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe (25 / 250)₄Abbildung B.12: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe(25 / 100)₁₀Abbildung B.13: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe(25 / 50)₂₀

Messreihe 3

Abbildung B.14: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe(250 / 500)₁₀Abbildung B.15: Reibungskoeffizientenverlauf für Probe(100 / 500)₂₀

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich meine Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die Arbeit noch nicht anderweitig für Prüfungszwecke vorgelegt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Mittweida, 14. Januar 2016