



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7008

**TiN und/oder ZrN
enthaltende nanolaminierte
Kompositschichten**

**Übersicht, neuartige
Schichtkonzepte und Anwendungen**

**Nanolaminated composite
coatings containing
TiN and/or ZrN**

**Review, novel Coating Concepts, and
Applications**

**C. Ziebert, S. Ulrich, M. Stüber, E. Nold, H.
Holleck**

**Institut für Materialforschung
Programm Nanotechnologie**

Juni 2004

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7008

**TiN und/oder ZrN enthaltende nanolaminierte
Kompositschichten**

Übersicht, neuartige Schichtkonzepte und Anwendungen

**Nanolaminated composite coatings containing
TiN and/or ZrN**

Review, novel Coating Concepts, and Applications

C. Ziebert, S. Ulrich, M. Stüber, E. Nold, H. Holleck

Institut für Materialforschung
Programm Nanotechnologie

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2004

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-070081

Zusammenfassung

Es wird ein neues Konzept für Verschleißschutzschichten im Bereich der Zerspanung vorgestellt, das auf nanolaminierten Titannitrid-Zirkonnitrid (TiN/ZrN)-Kompositschichten basiert. Des Weiteren wird eine umfassende Literaturübersicht über nanolaminierte Kompositschichten, die TiN oder/und ZrN als einen Bestandteil enthalten, gegeben. Die bisherigen Entwicklungen auf diesem Gebiet werden zusammengefasst und einer kritischen Bewertung unterzogen. Das neue Schichtkonzept sieht die gezielte Einstellung einer stängelförmigen Morphologie vor, um die Nano-Hohlräume zwischen den Stängeln als Depot für Kühlschmiermittel nutzen zu können. Durch eine Optimierung der Abscheidebedingungen konnten Werte für die Haftfestigkeit erzielt werden, die man normalerweise nur mit einer kompakten Morphologie erreichen kann (kritische Last des Versagens im Scratchtest > 40 N). Zur Realisierung wurden nanolaminierte TiN/ZrN-Kompositschichten mittels reaktivem DC-Magnetronzerstäubens von metallischen Titan- und Zirkontargets in einem Argon/Stickstoffplasma hergestellt. Diese dienen zugleich als Modellsystem für eine umfassende Charakterisierung von nanolaminierten Kompositschichten und deren Grenzflächen von der Mikrometer- bis hinab zur Nanometerskala. Auf diese Weise gelang es eine Korrelation zwischen ihrem Aufbau (Charakterisierung durch: REM, XRD, TEM, HR-TEM, Rasterkraftmikroskopie), ihren Eigenschaften (Härte: 2000 - 2600 HV_{0,015}, reduzierter E-Modul: 330 - 420 GPa, Eigenspannungen: < 1 GPa, kritische Last des Versagens im Scratch-Test: 30 – 85 N) und ihrem Verhalten im Einsatz beim Zerspanen von Schrauben aus Automatenstahl der Qualität 11SMnPb30 (AISI 12L13, DIN 1,0718) bei einer Schnittgeschwindigkeit von 125 mm/min mit beschichteten Sägeblättern aus Hochgeschwindigkeitsstahl (AISI M2, DIN 1,3343) herzustellen. Anhand der nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten wurde die Schrägschliff-Methode (SSM) zur tiefenaufgelösten Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von nanolaminierten Kompositschichten entwickelt, für die erste Ergebnisse präsentiert werden.

Abstract

A novel concept for wear protective coatings in the area of machine cutting applications is presented, that is based on nanolaminated titanium nitride/zirconium nitride (TiN/ZrN) composite coatings. In addition an comprehensive literature review of nanolaminated composite coatings containing TiN and/or ZrN as a component is given. The developments made in this field so far are summarized and critically evaluated. The new concept comprises the controlled adjustment of a columnar growth morphology to use the nano-cavities between the columns as a depot for cooling lubricants. The challenge was to optimize the deposition parameters in order to increase the adhesion to reach values which usually are only possible with a compact morphology (critical load of failure in the scratchtest > 40 N). To realize this concept nanolaminated TiN/ZrN composite coatings were deposited by reactive dc-magnetron sputtering of metallic titanium and zirconium targets in an argon/nitrogen plasma. These nanolaminated composite coatings also served as a model system for a complete characterization of nanolaminated composite coatings and their interfaces from the micrometer down to the nanometer scale. This way it was possible to correlate their constitution (characterization by: SEM, XRD, TEM, Scanning Force Microscopy), properties (hardness: 2000 - 2600 HV0.015, reduced elastic modulus: 330 - 420 GPa, internal stress: < 1 GPa, critical load of failure in the scratchtest: 30 - 85 N) and their performance in cutting screws made of freecutting steel of quality 11SMnPb30 (AISI 12L13, DIN 1.0718) at a cutting speed of 125 mm/min with coated high speed steel (HSS) saw blades (AISI M2, DIN 1.3343). On the basis of the nanolaminated TiN/ZrN composite coatings, the small-angle cross section method (SACSM) was developed for use in depth-resolved investigations of mechanical properties of nanolaminated composite coatings and first results will be presented.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einführung	1
2	Stand der Technik – Literaturübersicht	1
2.1	Herstellungsverfahren.....	7
2.2	Materialkombinationen.....	7
2.2.1	Metall / metallischer Hartstoff	8
2.2.2	Metallischer Hartstoff in kfz-Struktur / metallischer Hartstoff in hex-Struktur	8
2.2.3	Zwei metallische Hartstoffe in kfz-Struktur	8
2.2.4	Metallischer Hartstoff in kfz-Struktur / kovalenter Hartstoff.....	11
2.2.5	Zwei metallische Hartstoffe und ein kovalenter Hartstoff.....	11
3	Experimentelles	13
4	Schichtkonzept	15
5	Schichtaufbau.....	16
5.1	Schichtmorphologie	16
5.2	Schichtzusammensetzung.....	18
5.3	Schichtstruktur	19
6	Schichteigenschaften auf der Mikrometerskala.....	26
7	Schichteigenschaften auf der Nanometerskala	28
8	Verhalten auf der Mikrometerskala	35
9	Verhalten auf der Nanometerskala.....	37
10	Zusammenfassung und Ausblick	39
11	Literatur	40

CONTENTS

1	Introduction.....	45
2	State of the Art – Literature Review	45
2.1	Deposition Methods	50
2.2	Materials Combinations	51
2.2.1	Metal / Metallic Hard Material	51
2.2.2	Fcc Metallic Hard Material / Hcp Metallic Hard Material	51
2.2.3	Two fcc Metallic Hard Materials	52
2.2.4	Fcc Metallic Hard Material/Covalent Hard Material	54
2.2.5	Two Metallic Hard Material and a Covalent Hard Material	54
3	Experimental	56
4	Coating Concept.....	58
5	Constitution	59
5.1	Morphology	59
5.2	Composition.....	61
5.3	Structure	62
6	Properties on the Micrometer Scale	69
7	Properties on the Nanometer Scale	71
8	Behavior on the Micrometer Scale	78
9	Behavior on the Nanometer Scale	80
10	Summary and Outlook.....	82
11	Acknowledgement.....	83

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1:	Chronologische Übersicht der Arbeiten zu nanolaminierten Kompositschichten, die TiN oder/und ZrN als Bestandteil enthalten, gegliedert nach Herstellung, Aufbau, Eigenschaften und Verhalten im Einsatz.	6
Tab. 2	Übersicht der seit 1987 erschienenen Veröffentlichungen zu nanolaminierten Kompositschichten, die TiN oder/und ZrN als Bestandteil enthalten, gegliedert nach Herstellungsverfahren und Materialkombination.	12

LIST OF TABLES

Tab. 1:	Chronological review of publications on nanolaminated composite coatings containing a TiN and/or ZrN component in terms of deposition method, constitution, properties, and machining behavior.	46
Tab. 2:	Review of publications on nanolaminated composites containing TiN and/or ZrN in terms of deposition method and materials combination since 1987.	55

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

- Abb. 1: Magnetronzerstäubungsanlage mit zu beschichtenden Sägeblättern auf dem Substrathalter. 13
- Abb. 2: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer 20-lagigen, 5,6 μm dicken nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht auf einem Si-Substrat aufgenommen unter einem Kippwinkel von 60°. Die Dicke einer Einzellage beträgt ca. 280 nm. 16
- Abb. 3: Abbildung der Schichtoberfläche einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht mittels REM (a) sowie mittels RKM im Kontakt-Modus (b) 17
- Abb. 4: a) AES-Spektrum der 2. TiN-Lage einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht auf einem Si-Substrat b) AES-Spektrum der 2. ZrN-Lage c) AES-Linescan (Substrat bis zur 6. TiN-Lage) an 7°-Schrägschliff. 18
- Abb. 5: XRD-Diffraktogramm einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht (—) mit simulierten Spektren des WC-Substrats (- · -), der TiN-Lagen (- - -) sowie der ZrN-Lagen (· · ·). 20
- Abb. 6: Reziprokes Quadrat der Netzebenenabstände d_{hkl} , die aus den entsprechenden Signalen des XRD-Diffraktogramms aus Abb. 5 ermittelt wurden, in Abhängigkeit von der Summe der Quadrate der Miller'schen Netzebenenindizes. 21
- Abb. 7: Williamson-Hall-Plot einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht, basierend auf der Auswertung des Röntgendiffraktogramms aus Abb. 5. 21
- Abb. 8: TEM-Aufnahme (4,486 μm x 5,501 μm) einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht in 18.000-facher Vergrößerung. Jede Einzellage weist eine Dicke von ungefähr 260 nm auf. Die hellen Lagen entsprechen den ZrN-Einzellagen und die dunklen Lagen den TiN-Einzellagen. 22
- Abb. 9: HRTEM-Aufnahme (64,01 nm x 85,83 nm) des Übergangs von der ZrN-Lage im unteren dunkleren Bereich zur TiN-Lage im oberen helleren Bildausschnitt. Nahezu senkrecht sind die Korngrenzen als hellerer Linienbereich zu erkennen, wodurch ein durchgängiges Stängelwachstum über die einzelnen Lagen hinaus nachgewiesen wird. Der Durchmesser eines Stängels beträgt etwa 50 nm und der Abstand zweier Atome im oberen Bildbereich ca. 0,228 nm und im unteren Bildbereich ca. 0,207 nm. 23
- Abb. 10: Nachweis des heteroepitaktischen Wachstums der ZrN-Lage im oberen Bildbereich auf der TiN-Lage im unteren Bildbereich mittels HRTEM. Wertet man in der direkten Gitterabbildung des HRTEM's die beiden Lagenausschnitte bezüglich der Netzebenenabstände aus, so ergibt sich eine Differenz von 8,2 % für das Verhältnis der Netzebenenabstände von TiN und ZrN. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von 7,1 %. 24
- Abb. 11: TEM-Beugungsbild einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht. 25
- Abb. 12: Reziprokes Quadrat der Netzebenenabstände d_{hkl} , die aus den entsprechenden Radien des TEM-Beugungsbildes aus Abb. 11 ermittelt wurden, in Abhängigkeit von der Summe der Quadrate der Miller'schen Netzebenenindizes. 25
- Abb. 13: Mechanische Eigenschaften von nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten in Abhängigkeit von der Lagenzahl bei konstanter Gesamtschichtdicke. 27
- Abb. 14: Belastungs-Entlastungskurve bei Indentierung mit Berkovich-Diamantspitze, die die experimentellen Schlüsselparameter definiert. 29

Abb. 15:	Vergleich der durch Eichung an Quarzglas bestimmten Flächenfunktionen für die verwendeten Spitzen des UMIS- (—■—) und des Hysitron-Systems (—○—) mit der idealen Berkovich-Flächenfunktion (—).	30
Abb. 16:	Übersicht zu Verfahren zur tiefenaufgelösten Härte- und E-Modul-Messung an nanolaminierten Kompositschichten.	30
Abb. 17:	Mit dem RKM bestimmtes Profil der arithmetischen Mittenrauwerte R_a an einem Schrägschliff einer nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht.	32
Abb. 18:	RKM-Aufnahmen einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht vor (Abb.18a) und nach der Nanoindentierung (Abb.18b) mit einem Berkovich-Indenter im Hysitron-System unter einer Maximallast von 2 mN.	32
Abb. 19:	Vergleich der Härtetiefenprofile an einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht, die an einem UMIS- (a) und einem Hysitron-System (b) gemessen wurden.	33
Abb. 20:	Tiefenprofil des reduzierten E-Moduls einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht.	34
Abb. 21:	Lichtmikroskopische Aufnahme eines Sägezahns mit einer Kaltaufschweißung eines Spans aus Automatenstahl der Qualität DIN 1,0718.	36
Abb. 22:	REM-Aufnahme der Bruchfläche der Spitze eines Sägeblatts mit Kaltaufschweißung.	36
Abb. 23:	Standzeit der beschichteten Sägeblätter in Abhängigkeit von der Lagenzahl der nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten.	37
Abb. 24:	Mit dem RKM bestimmtes Profil der arithmetischen Mittenrauwerte R_a an einem Querschliff einer nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht.	38

LIST OF FIGURES

Fig. 1	Magnetron sputtering facility with saw blades to be coated being fixed on a substrate holder.	57
Fig. 2	SEM cross section of a 20-layered, 5.6 μm thick nanolaminated TiN/ZrN composite coating on a Si substrate as obtained under a tilt angle of 60°. The thickness of a single layer is about 280 nm.	59
Fig. 3	Surface of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating as obtained by SEM (a) and SFM in the contact mode (b).	60
Fig. 4	a) AES spectrum of the 2nd TiN layer of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating on a Si substrate, b) AES spectrum of the 2nd ZrN layer, c) AES line scan (substrate up to the 6th TiN layer) of a specimen produced by the cross section method under an angle of 7°.	61
Fig. 5	XRD diffractogram of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating (—) with simulated spectra of the WC substrate (- · -), the TiN layers (- - -), and the ZrN layers (· · ·).	63
Fig. 6	Reciprocal square of the lattice plane distances d_{hkl} obtained from the respective signals of the XRD diffractogram in Fig. 5 as a function of the sum of the squares of Miller's lattice planes indexes.	64

Fig. 7	Williamson-Hall plot of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating, based on the evaluation of the X-ray diffractogram shown in Fig. 5.	64
Fig. 8	TEM (4.486 μm x 5.501 μm) of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating, magnified by a factor of 18,000. Each single layer has a thickness of about 260 nm. The bright layers correspond to the ZrN single layers, the dark layers to the TiN single layers.	65
Fig. 9	HRTEM (64.01 nm x 85.83 nm) of the transition between the ZrN layer in the bottom darker area and the TiN layer in the top brighter area. The grain boundaries can be seen as brighter nearly vertical lines, which indicate column growth even beyond the individual layers. The diameter of a column amounts to about 50 nm. The distance of two atoms in the top area is about 0.228 nm and about 0.207 nm at the bottom.	65
Fig. 10	Heteroepitactic growth of the ZrN layer at the top on the TiN layer at the bottom, as obtained by HRTEM. Evaluation of the direct HRTEM in terms of lattice plane distances results in a difference of 8.2% for the ratio between the lattice plane distances of TiN and ZrN. This is in good agreement with the expected value of 7.1%.	67
Fig. 11	TEM of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating.	68
Fig. 12	Reciprocal square of lattice plane distances d_{hkl}^{-2} obtained from the respective radii of the TEM in Fig. 11, as a function of the sum of the squares of Miller's lattice plane indexes.	68
Fig. 13	Mechanical properties of nanolaminated TiN/ZrN composite coatings as a function of the number of layers at a constant total layer thickness.	70
Fig. 14	Load/unload curve for the indentation with the Berkovich diamond tip, which defines the experimental key parameters.	72
Fig. 15	Comparison of the area functions determined by calibration on quartz glass for the tips of the UMIS (—■—) and the Hysitron system (—○—) with the ideal Berkovich area function (—).	73
Fig. 16	Overview on methods for depth-resolved measurement of the hardness and Young's modulus of nanolaminated composite coatings.	73
Fig. 17	Profile of the arithmetic mean roughness values R_a as determined by the SFM on a cross section of a nanolaminated TiN/ZrN composite coating.	75
Fig. 18	SFM recordings of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating prior to (Fig. 18a) and after nanoindentation (Fig. 18b) with a Berkovich indenter in the Hysitron system under a maximum load of 2 mN.	75
Fig. 19	Comparison of the hardness depth profiles of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating measured by UMIS (a) and Hysitron system (b).	76
Fig. 20	Depth profile of the reduced Young's modulus of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating.	77
Fig. 21	Light microscopy of a saw tooth with a chip of freecutting steel of quality AISI 12L13 as a cold welding	78
Fig. 22	SEM cross section of the tip of a saw blade with a cold welding.	78
Fig. 23	Lifetime (in number of cuts) of the coated saw blades as a function of the layer number of nanolaminated TiN/ZrN composite coatings.	79
Fig. 24	Profile of the arithmetic mean roughness values R_a as determined with the SFM on a cross section specimen of a nanolaminated TiN/ZrN composite coating.	80

1 Einführung

Mit Hilfe von nanoskaligen Schichtkonzepten lassen sich Schutz- und Verschleißschutzschichten für hochbeanspruchte Bauteile maßschneidern [1,3]. Insbesondere in nanolaminierten Kompositschichten können gemäß eines gewünschten Anforderungsprofils der Aufbau, die Eigenschaften und das Verhalten durch die Einstellung der Lagenzahl bei vorgegebener Gesamtschichtdicke und damit der Doppellagendicke, des Grenzflächenvolumens, der Grenzflächenkonstitution, der Kristallitgröße und der Textur gezielt eingestellt werden [1,13].

2 Stand der Technik – Literaturübersicht

Das Konzept der nanolaminierten Kompositschichten, auch „Viellagenschichten“ genannt, wurde erstmals von Holleck [1] in dem Patent „Viellagige, hochverschleißfeste Hartstoffschicht für metallische, stark beanspruchte Oberflächen oder Substrate“ (DE 3512986 C2) veröffentlicht. In den folgenden Jahren entwickelte sich eine große Forschungsaktivität im Bereich der nanolaminierten Kompositschichten. In dieser Arbeit werden als Modellsystem für eine umfassende Charakterisierung von nanolaminierten Kompositschichten und deren Grenzflächen von der Mikrometer- bis hinab zur Nanometerskala umfassende Untersuchungen an nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten vorgestellt. Zum Vergleich der eigenen Ergebnisse mit der Literatur wurden aus der Vielzahl der wissenschaftlichen Arbeiten über nanolaminierte Kompositschichten nur diejenigen selektiert, die als Komponente TiN oder/und ZrN enthalten. Tab. 1 zeigt die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeiten über nanolaminierte Kompositschichten hinsichtlich ihrer Herstellung, ihres Aufbaus, ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens im Einsatz, sortiert nach dem Erscheinungsjahr. Beim Aufbau gibt d die Gesamtschichtdicke, λ die Periodizität (Doppellagendicke) und N die Anzahl der Doppellagen an. Die Eigenschaften werden durch die Vickershärte H , den reduzierten E-Modul $E^* = E/(1-\nu)^2$ (mit der Poissonzahl der Schicht ν), die Eigenspannungen σ , die kritische Last des Versagens im Scratchtest L_C und den arithmetischen Mittenrauwert R_a charakterisiert. Das Verhalten im Einsatz beschreiben die Standzeit, die Reibungszahl μ und die Verschleißrate W .

Verfahren	Herstellung			Aufbau		Eigenschaften und Verhalten im Einsatz											Ref						
	Abscheideparameter			Viellagen-Materialien	d, Λ , N	Aufbau-Analysen										Eigenschaften					Verhalten im Einsatz		
	Target	Plasma	Substrat			XRD	REM	TEM	AES	RBS	EDS	EDX	Vickers-H _V in HV	E* in GPa	σ_r in GPa	L _C in nm		R ₃ in nm	Standzeit	μ	W in $\mu\text{m}^3/\text{N/mm}$		
Ion	C, Ti	Ar/N ₂ p _{Ges} = 0,05 Pa E = 1.2keV I = 50mA	Si T _S = 40 °C	CN _x Ti _y TiN	0,15 μm 30-75 2-4	-	-	-	XPS	-	-	1300-1800 HV Λ =34 nm	170-225								26		
HF-Mag			M2 HSS, Si	TiN/Ti TiN/TiB ₂	1,8-2,5 μm	x	x	-	-	-	-	-	2628 HV _{0,025}								27		
DC-Mag	Ti	Ar/N ₂ p _{Ges} = 0,1 Pa	440C, Si T _S = RT	Ti/TiN	0,5 μm 4-50 nm 10-125	x	-	-	x	x	x	1400 HV Λ = 10 nm			5,0					150-1000 Stahl an Luft	28		
Komb. EI (Ti)+D C-Mag (Nb)	Ti, Nb	p _{Ar} = 0,12 Pa 140 sccm N ₂ (e-Kanone), 15 sccm N ₂ (Magnetron) P = 5 kW	ASP2030 HSS, WC V _S = -110 V T _S = 450 °C	TiN/NbN	5 μm 10/5 nm bis 500/500 nm 5-1000	x	x	x	-	-	-	2500-3400 HV _{0,05} 10/100 nm	2 WC 3-6 HSS	40	10-35				abrasiv: 60-300 Diamant erosiv SiC 0,2-0,3 $\mu\text{m}/\text{kg}$	29			
EI	Ti		HSS V _S = -110 V T _S = 450 °C	Ti/TiN	5 μm 0,1/0,8 μm 0,5/0,8 μm 0,2/0,2 μm	-	x	-	GDS	-	-	850-1700 HV _{0,05} 0,1/0,8 μm	1-4						abrasiv: 250-600 erosiv SiC 0,5 $\mu\text{m}/\text{kg}$	30			
DC-Mag	C, Zr	Ar/N ₂ p _{Ges} = 1 Pa p _{N₂} = 0,5 Pa P = 4 kW Zr 5 kW C	M1, Si V _S = -110 bis -180 V T _S = RT	C : N/ZrN	- 1,5-4,5 nm -	x	x	-	HRT TEM	-	-	3900-4400 HV 0,0015 Λ = 2 nm V _S = -180V	410							31			
DC-Mag	C, Zr	Ar/N ₂ p _{Ges} = 1 Pa p _{N₂} = 0,05 Pa P = 1,4 kW Zr 5 kW C	M1, Si V _S = -80 bis -150 V T _S = RT	C : N/ZrN	2-3 μm 1-13 nm 100-2000	x	-	x	-	-	-	3000-4800 HV 0,0015 Λ = 1,4 nm 4kW Zr V _S = -120V	410							32			
HF	Ti, Al	p _{Ges} = 0,13 Pa 25 sccm Ar 4,2 sccm N ₂ P = 1,2 kW	WC	TiN _x /AlN _x	2-10 μm 1-8 nm 260-1800	-	-	-	-	-	-			42-79						33			
HF-Mag	Ti	Ar/N ₂ p _{Ges} = 0,3 Pa	AISI 310 Edelstahl, Glas T _S = 50 °C	Ti/TiN	12-15 μm 150/20nm bis 1000/ 120nm	x	x	x	-	-	-	1400 1200 \perp HV _{0,005}	127 120 \perp					0,2 Stahl	10-20 Stahl an Luft	34			
HF-Mag	Ti	Ar/N ₂ p _{Ges} = 0,2-0,6 Pa P _{sp} = 15 W/cm ²	Glas T _S = 50 bis 70 °C	Ti/TiN	10-15 μm 150/20nm - 450/40 nm	x	x	x	-	-	-	1100 HV _{0,002}	118					0,2 Stahl	10-18 Stahl an Luft	35			
Komb. Bog +DC-Mag	TiAl, Zr, Ti, W	Ar/N ₂ p _{Ges} = 0,2-0,8 Pa 100-400 sccm N ₂ P = 8 kW	M2 HSS, WC, SS V _S = -50V bis -150V T _S = 450 °C	TiAlN/ZrN TiN/W ₂ N	- 1,9-17,2nm -	x	x	x	GDS	x	-	3000-4100HK Λ = 3-5 nm TiAlN		55-60 W ₂ N	100-170					36			
Ion	Ti, Pt	Ar/N ₂ p _{Ges} = 7x10 ⁻³ Pa	Si T _S = 60 °C	TiN/Pt	0,5 μm 11/36nm - 46/78nm 4-11	x	-	x	x	-	-	2230 HV _{0,005} 46/36 nm								37			
HF	C, Ti	25 sccm Ar 3-3,5 sccm N ₂ P = 1,2 kW U = 150-300V	HSS, WC	C:N/TiN _x	2,8-3,6 μm 0,7-0,9 nm 4000	-	-	-	-	-	-			95 Λ = 0, 7nm WC				0,1 Si ₃ N ₄ Λ = 0,7 nm WC	Verschleiß- tiefe Si ₃ N ₄ 0,56 μm	38			
HF	C, Ti	p _{Ges} = 0,2-0,8 Pa 10-25 sccm N ₂ P = 1,2 kW Ti P = 0,4-1,2 kW C	WC	C:N/TiN _x	2-3 μm 0,5-3 nm 4000	-	-	-	-	-	-			78				0,5 Si ₃ N ₄ 0,1 WC	Verschleiß- tiefe Si ₃ N ₄ 0,9 μm WC 0,7 μm Λ = 3,1 nm	39			
Komb. DC + HF	Ti, Zr	p _{Ges} = 0,4 Pa 100 sccm Ar 2-8,5 sccm N ₂ P _{sp} = 1,9 W/cm ² (Ti) Λ = 2-3x10 ⁻³ A/cm ² (Zr)	M2 HSS, Si V _S = -50 V T _S = 300 °C	TiN/ZrN	0,06-1,5 μm 5-16,5 nm 4-190 d _{Gf} = 1-6nm (RBS)	x	x	-	-	x	-				Ges: 0,4 Gf: 0,01 bis 0,02					40 41 42			
Bog	Ti	Ar/N ₂ , Ar/CH ₄ p _{Ges} = 1 Pa p _{N₂} = 0,026 Pa p _{CH₄} = 0,4 Pa I = 80 A	WC V _S = -120 V T _S = 400 °C	TiN/Ti TiN/TiCN	7-9 μm 2/0,1 μm 2/0,5 μm 2-3	-	x	-	-	-	-	2270-3150 HV _{0,05}					0,1 HD150	Spurtiefe: 0 m μ CF 0,25 μm HD150	43				
HF-Mag	Ti, Al	Ar/N ₂ p _{Ges} = 0,4 Pa	WC V _S = -18 V	TiN/TiAlN	2,5 - 3 μm 15-60 50-200	-	x	-	GDS	-	-	2000-2200 HV							40-160 Al ₂ O ₃ trocken	44			
DC-Mag	Ti, Zr	40 sccm Ar 4-16 sccm N ₂	HSS	TiN/ZrN	500 nm 20-200 nm 2-25	x	-	-	x	-	-	2700 HV 200°C Λ = 20 nm 1700 HV 800 °C								45			
DC-Mag	Ti	P _{Ar} = 0,4 Pa 0,25-1 sccm N ₂ I = 0,4 A	Borosilikat- Glas	Ti/TiN	0,4 μm 10-40 nm 10-40	-	-	-	xPS	-	-	1000-2800 HV 0,0005 Λ = 20nm								46			
DC-Mag	Cr, Ti	p _{Ges} = 1,1 Pa p _{N₂} = 0,15 Pa P = 1-2 kW Cr P = 5-6 kW Ti	M1 V _S = -70 bis -200 V T _S = 400 °C	CrN/TiN	2 μm 2-60 nm 30-1000	x	-	x	x	-	-	2300-3400 HV 0,0025 Λ = 2 nm, V _S = 150 V								47			
Komb. DC + HF	Ti, Al	p _{Ges} = 1 Pa p _{N₂} = 0,2-0,6 Pa P = 5 kW	M1, Si, Edelstahl V _S = -100 bis -200 V	AlN/TiN	4-10 μm 2,2-20 nm 200-4500	x	-	x	-	-	-	2400(HF) Λ = 10 nm 3400(DC) Λ \leq 5 nm								48			

Stand der Technik – Literaturübersicht

Verfahren	Herstellung			Aufbau							Eigenschaften und Verhalten im Einsatz							Ref		
	Abscheidungsparameter			Viellagen-Materialien	d, Λ , N	Aufbau-Analysen							Eigenschaften						Verhalten im Einsatz	
	Target	Plasma	Substrat			XRD	REM	TEM	AES	REBS	RKM	Vickers-härte H in HV	E in GPa	σ_r in	c N	R _s in nm	Standzeit		μ	W in $\mu\text{m}^3/\text{N}/\text{mm}$
Kombi. EI (Ti) +DC-Mag (Ta,Nb)	Ti, Ta, Nb	Ar/N ₂ P _{Ar} =0,2Pa	WC	TiN/TaN TiN/NbN	4 μm 7/4 nm 7/5 nm 330-360	x	-	x	-	-	3800 TaN 3100 NbN HV0,0005		-3,1 -1,2	60		Mahl-länge [mm] 3100 Ta	Flanken- verschleiß nach 3m 0,2mm Nb	49		
Komb. EI. (Ti) +DC-Mag	Ti, Cr, Mo, Nb, Ta	P _{Ar} = 0,2 Pa 140 sccm N ₂ (eKan), 15sccm (Magnetron) P=1-5kW	WC V _S =-110 V T _S =450 °C	TiN/CrN TiN/MoN TiN/NbN TiN/TaN	3 μm 9-12 nm 250-350	x	x	x	x	-	2710 Cr 2970 Mo 3190 Nb 3560 Ta HV0,025		-2,1 -6,1 -1,1 -3,1	80 15 36 38			116 130 129 50 abrasiv	50		
DC-Mag (rotierendes Substrat (B), Shutter (L))	Ti, Nb	P _{Ar} =1 Pa P _{N₂} =0,02 Pa P=5 kW (B) P _{Ar} =0,5 Pa P _{N₂} =0,05 Pa I=0,3-0,5A (L)	HSS V _S =-120V bis -150V T _S =300°C B V _S =-100V T _S =500°C L	TiN/NbN	1,7-5,4 μm 3,8-100 nm 54-850	x	x	x	-	x	3000-3300 B 2600-3100 L HV0,005		4-4,5 (B) 1,1-3 (L)				Edelstahl 40-48 B 100-140 L	51		
HF	Ti, Al	P _{Ar} =0,13 Pa 25 sccm Ar 4,2 sccm N ₂ P=1,2 kW	WC, Edelstahl	TiN _x /AlN _x	2-10 μm 0,8-8 nm 260-1800	-	-	-	-	-	2200 HV 0,0003 Λ =1,1 nm			25-150 Λ =1,3				52		
EI	Ti, Ni	P _{N₂} = 0,2 Pa I=100 A	WC T _S = 25 °C	TiN/Ni	- 3 nm	x	x	x	-	-	1700 HK0,001							53		
PLD	TiN, AlN	P _{Ar} =2x10 ⁻⁸ Pa E _{laser} =225 MJ W _{laser} =2,2 W 10Pulse/s 30ns	Si (111) Saphir (0001) T _S =600°C	AlN/TiN	0,3 μm 30-60 nm 5-10	x	-	-	-	-	1700-2200 HV	280 Si 340 Sa			8-11			54		
DC-Mag	Ti, Nb	Ar/N ₂ P _{sp} =5-7 W/cm ² 25 sccm N ₂	HSS V _S =-60V bis -180 V T _S =260°C	TiN/NbN	- 2-16 nm -	x	x	-	G D S	-	3900 HV Λ =6-8 nm V _S =-150V			42-65		0,6 Al ₂ O ₃	8 Al ₂ O ₃	55 56		
Ion	TiAl, Ti	Ar/N ₂ P _{Ar} = 0,1 Pa	ASP23 HSS V _S =-120V T _S =450°C	(Ti,AlN)/ TiN	2,2 μm	x	x	x	-	X P S	3200 HV0,025	360			100	0,5- 0,7 10-90 % r.F.	korrosiver Verschleiß Al ₂ O ₃ 11 90 % r.F.	57		
Ion			ASP23 HSS	(Ti,AlN)/ TiN	4,2 μm 280 nm 15	-	-	-	-	-	3200 HV0,004	620			100	0,8- 0,6 10-90 % r.F.	korrosiver Verschleiß Al ₂ O ₃ 11 90 % r.F.	58		
Komb. EI (Ti) + DC-Mag (Ta)	Ti, Ta	P _{Ar} =0,25 Pa 140 sccm N ₂ (e-Kanone), 15 sccm N ₂ (Magnetron) P=5 kW	ASP2030 HSS V _S =-110 V T _S =450 °C	TiN/TaN		-	x	x	-	-	3600-4000 HV	470- 500	-5 bis -7	39- 56	6-12		abrasiv: 13-33 Diamant erosiv SiC 0,1-0,3 $\mu\text{m}/\text{kg}$	59		
Komb. EI (Ti) + DC-Mag (Cr)	Ti, Cr	P _{Ar} =0,2 Pa 115-195sccm N ₂ P= 2-6 kW	WC V _S =0 bis -200 V T _S =450 °C	TiN/CrN	2,5-5 μm 6,1-100 36-417	x	x	x	x	-	2330-3100 HV0,05	420- 470	1,2- 3,2	8-73			abrasiv: 56-112 Diamant	60 61		
Komb. DC- + HF-Mag	TiB ₂ , Ti	P _{Ar} =0,8 Pa 13 sccm N ₂ P = 4-5 kW	Stahl, Si, Edelstahl V _S =-100 V	Ti-B-N/TiN	1,6-3 μm 2,8-17 nm 177-570	x	x	-	-	-	4200 HV 0,0015 Λ =6 nm					0,1	43	62		
Komb. EI (Ti) + DC-Mag (Cr, Mo, Nb, Ta)	Ti, Cr, Mo,Nb, Ta		ASP2030 HSS- Scheiben	TiN/CrN TiN/MoN TiN/NbN TiN/TaN	3-3,5 μm 10 nm 300-350	-	x	-	-	-	2700 Cr 3000 Mo 3200 Nb 3550 Ta HV0,05		-2,1 -6,1 -1,1 -3,1	25 17 16 15		0,7 Mo HSS 0,5 Mo Al ₂ O ₃ 0,6 Mo Kugel besch	20/0 Nb HSS- Kugel /Scheibe 0,1/0,2 Mo Al ₂ O ₃ - Kugel 0,1/0 Nb Kugel besch.	63		
DC- Mag	Ti, V, Nb	Ar/N ₂ P _{Ar} = 1 Pa P _{N₂} =0,0026 Pa	M2HSS, WC V _S =-34 bis -200V T _S = 300 °C	TiN/VN TiN/NbN	5-6 μm 2-160 nm 38-3000	x	-	x	x	-	5000 HV0,05 Λ =5-8 nm V _S =-150V							64		
HF-Mag	Ti, Cr	Ar/N ₂ 5:1 P=200 W	WC	TiN/CrN	4 μm 5,4-55 nm 70-740	x	-	x	-	-	2800HV 0,0005 Λ =15 nm				6-8	0,15 - 0,25 Stahl	Volumen 6x10 ⁶ mm ³ Λ =21 nm	65		
DC-Mag	C, Ti	Ar/N ₂ 4:1 P _{Ar} = 0,33 Pa P _{N₂} =0,025 Pa I= 0,15-0,5A	Si (100) V _S =-200V bis -300 V T _S = RT	TiN/C:N	0,3-1 μm 1,5-14,3nm 70-200	x	-	x	-	x	3400 HV Λ = 6 nm		-2,2 Λ = 8 nm	0,5- 1,6				66		
Bog	Ti, Nb	Ar/N ₂ P _{N₂} =0,67- 3 Pa I = 200 A (DC)	WC V _S =-40 V bis -60 V T _S =400 °C	TiN/NbN	3,2-3,6 μm 190/130 20-100	x	x	-	-	-	3000 HV0,05 N=100			30- 70	80			67		
DC-Mag	Ti, CrAl 75/25	30 sccm N ₂ P=6,5 kW	100Cr6, S6-5-2 Stahl T _S = 200 °C	TiN/CrAlN	6,3 μm 0,08/0,4 μ m 6	-	x	-	G D S	-	1530 HV0,05	195		25				68		
HF-Mag	Ti, C	10 sccm N ₂ P= 0,2-2 kW	Si, WC, ASP Stahl, Edelstahl	TiN/C:N	- 0,6-22 nm	-	-	-	-	-	1900 HV0,05							69		
Komb. DC + HF	Ti, Zr	100 sccm Ar 2-4 sccm N ₂ 0,6-1,2 kW Ti 0,9-1 A Zr	M2 HSS V _S =-50 V	TiN/ZrN	1-1,9 μm 5-25 nm 40-260	-	x	-	-	-	3600 HV	370	-1,5 Λ = 7 nm	35 Λ = 12 nm				70		

Verfahren	Herstellung			Aufbau		Eigenschaften und Verhalten im Einsatz											Ref			
	Abscheideparameter			Viellagen-Materialien	d, Λ , N	Aufbau-Analysen						Eigenschaften						Verhalten im Einsatz		
	Target	Plasma	Substrat			XRD	REM	TEM	AES	RBS	TKM	Vickershärte H in HV	E' in GPa	σ_r in GPa	L_c in nm	R_a in nm		Standzeit	μ	W in $\mu\text{m}^3/\text{N}/\text{mm}$
HF-Mag	Ti	Ar/N ₂ 6:1 p _{Ges} =0,7 Pa ₂ P _{sp} = 2 W/cm ²	Si (100) T _S = 50 bis 80 °C	Ti/TiN	0,3 μm 2,5-20 nm 15-120	x	-	x	-	-	x	2400HV 0,0002 $\Lambda=2,5$ nm	220			0,39	3560 Zyklen $\Lambda=2,5$			71
DC-Mag	Ti, Nb	Ar/N ₂	MgO T _S = 700 °C	TiN/NbN	1 μm 8,3-11,7nm 85-120	x	x	x	-	-	-	2200-2600 HV 0,0008 950°C bis 850°C1 h								72
DC-Mag	Ti, TiAl	p _{Ges} =0,5 Pa 150 ml/min N ₂ 125 ml/min Ar	HSS,WC,Si AISI D2 V _S =-80 bis -130V T _S = 450 °C	TiN/TiAlN	3 μm 10-30 nm 100-300	x	x	x	-	x	-	3700 HV $\Lambda=15$ nm	440	-2			0,65 100 Cr6	kein meßbarer Verschleiß 100 Cr6, Al ₂ O ₃		73
DC-Mag	Al, Ti, Zr	p _{Ges} =1,0 Pa 70 sccm Ar 8 sccm N ₂ P = 300 W	Si, Glas, Edelstahl V _S =0 bis -150V	AlN/TiN AlN/ZrN	2 μm 1-160 nm 13-2000	x	-	x	-	-	-	3300 (Ti) HV0,025 V _S =-150V $\Lambda=3$ nm 2300 (Zr) $\Lambda=8$ nm		-1,5			Schnei- den 50 x unbe- schich- tet			74
HF-Mag	Ti, Cr	Ar/N ₂ 5:1 P = 200 W	WC T _S = 500 °C	TiN/CrN	4 μm 5-37 nm 100-800	x	-	-	-	XPS	-	2900 HV $\Lambda=21$ nm					0,3 Al ₂ O ₃ $\Lambda=21$	Volumen 2x10 ³ mm ³ $\Lambda=37$ nm		75
Komb. Bog+DC-Mag	C, Ti	p _{Ges} =0,5-1,0Pa Ar/N ₂ 1:1 U=620 V C U=18-24 V Ti	HSS V _S =-200 V	C:N/TiN	3-4,5 μm	-	-	x	-	XPS	x	3400-4600 HV0,025			28- 47		0,05- 0,09			76
Komb. DC- +HF-Mag	Ti, Ta TaW 90/10	P _{Ar} = 0,34 Pa p _{N2} =0,04 Pa P= 100W Ta P= 200W TaW P= 200W Ti	Si T _S = 70 °C	TaN/TiN TaWN/TiN	2 μm 1,9-30 nm 70-1000	x	-	x	-	-	-	3900 HV0,025 $\Lambda=9$ nmTa 4900 $\Lambda=6$ nm W								77
DC-Mag	C, Zr	p _{Ges} = 1,1 Pa p _{N2} =0,053 Pa W= 4 kW Zr W= 5 kW C	Si, M1 T _S = 200 °C V _S =-150 V	C:N/ZrN	- 1,15-13,2 -	x	-	x	-	x	-	4500 HV $\Lambda=1,4$ nm								78
Bog	Ti, WC	P _{sp} =150-280 Ti P _{sp} =200W/cm ² WC	Si (100),WC V _S =-200 V	TiN/WC	3 μm 5-13 nm 230-600	x	x	x	x	-	-	3900 HV0,003 $\Lambda=7$ nm	422- 550	-2,2 bis -7,9	25- 49					79
Bog	Ti	N ₂ /CH ₄	Stahl T _S = 400 bis 450 °C	TiN/TiCN	2,1 μm 700 nm 3	-	x	-	-	-	-	1900 HV0,01								80
DC-Mag	Ti	Ar/N ₂ 150 sccm Ar P = 2 kW	Stahl V _S =-100 V T _S = 380 °C	Ti/TiN	1,7-2,7 μm 4,4-57,5nm 30-430	x	-	x	-	-	-	4100 HV $\Lambda=4,4$ nm								81
Bog	Ti, TiAl		M2 T _S = 440 °C	TiAlN/TiN	1-2 μm 100-200nm 10	x	x	-	-	-	-	2500 HV0,05			100	Mahl- test 40 min		abrasiv 110 100 Cr6		82
Komb. Bog (Ti) + DC-Mag (Ta)	Ti, Ta	P _{Ar} = 0,25 Pa 155 sccm N ₂ P = 5 kW Ti I = 0,35 A Ta	HSS V _S =-110 V	TiN/Ta _x	3,4-6,6 μm 11-387 17-310	x	x	x	-	-	-									83
HF-Mag	Ti, TiN	P _{Ar} = 2,0 Pa P=100 W Ti P=150 W TiN	Si (100) T _S = 600 °C	Ti/TiN	0,15 μm 7,5-75 2-20	x	x	-	x	-	x	1100 HV 0,0001 $\Lambda=7,5$			40 mN					84
HF-Mag	Zr, C	p _{Ges} =0,9 Pa	Si, Stahl,WC T _S = 200 °C	C:N/ZrN	1,7-2 μm 2-5 nm 330-1000	x	-	-	-	-	-					0,2 Si ₃ N ₄	7,5 μm^2 Si ₃ N ₄		85	
DC-Mag	Fe, Ti	P _{Ar} = 0,5 Pa p _{N2} =0,02 Pa	Si(111)	FeN/TiN	0,5 μm 2/5-40 nm 12-70	x	-	-	-	-	x	1500 HV 0,0001 5 nm FeN	185							86
DC-Mag	Fe, Ti	P _{Ar} = 0,5 Pa p _{N2} =0,02 Pa	Si(111)	FeN/TiN	0,5 μm 2-10/10 nm 24-40	x	-	-	-	-	x	1400 HV 0,0001 10nm TiN	200				0,14 Dia- mant			87
DC-Mag	Ti, Si	Ar/N ₂ 4:1 p _{Ges} =0,4 Pa I = 460 mA Ti I = 90mA Si	Si (100), M2, M50 V _S =-40 bis -120V	TiN/Si _x	0,35-1 μm 2/0,3-1 nm 120-435	x	-	x	-	-	x	4400 HV 0,5 nm Si _x		-1,4 1 nm Si _x	1,6- 1,8	10x un- besch.	0,04- 0,06 Dia- mant	0,4-0,6		88 89
HF-Mag	Ti, Si	Ar/N ₂	Si (100) T _S = 500 °C	Si ₃ N ₄ /TiN	0,3 μm 1-10/ 3-30nm 7-75	x	-	-	-	-	-	3800 HV 10/30 nm Ti/Si ₃ N ₄								90
Komb. DC- +HF-Mag	Ti, Nb	P _{Ar} = 0,34 Pa p _{N2} =0,04 Pa P=200 W Ti I = 0,15 A Nb	Si	TiN/NbN	2 μm 1,4-26,8 nm	x	-	x	-	-	-	3800 HK0,025 $\Lambda=8,3$ nm								91
DC-Mag	Ti, Nb	P _{Ar} = 0,28 Pa p _{N2} =0,04 Pa P=0,4 kW	Si ₃ N ₄ , SiO ₂ PECVD	TiN/NbN	0,12- 0,14 μm 4,7 nm 25-30	-	-	-	-	-	-	2300 HV 0,0002 Si ₃ N ₄ N = 30	240 Si ₃ N ₄ N=30							92
DC-Mag	Ti, Nb	Ar/N ₂ 3:2 p _{Ges} =2,3 Pa	MgO V _S =-10 bis -300V T _S = 800 °C	TiN/NbN	1 μm 13 nm 75	-	-	x	-	-	-	2400 HV 0,0008 V _S =-200V	400							93
PLD	TiN, AlN	p _{Ges} =1x10 ⁻⁶ Pa e _{Laser} =6 J/cm ² 14 Pulse/s 12ns	Si (001) T _S =23°C	AlN/TiN	0,4 μm 1-20 nm 20-400	x	-	x	-	-	x	5600 HV 0,00001 $\Lambda=2$ nm		-2 bis -3	0,2 - 0,9					94

Verfahren	Herstellung			Aufbau							Eigenschaften und Verhalten im Einsatz							Ref			
	Abscheideparameter			Viellagen-Materialien	d, Λ , N	Aufbau-Analysen						Eigenschaften				Verhalten im Einsatz					
	Target	Plasma	Substrat			XRD	REM	TEM	AES	EDS	RBS	TKM	Vickershärte H in HV	E' in GPa	σ_r in GPa	L_C in nm	R_s in nm		Standzeit	μ	W in $\mu\text{m}^3/\text{N/mm}$
Ion	Ti, Al	Ar/N ₂ p _{Ges} = 0,02 Pa	Si(100)	TiN/AlN	0,3 μm 2,9-32 nm 9-100	x	-	x	-	-	-	-	3200 HV $\Lambda=2,9$ nm 1000 °C						0,5-0,6	10 $\Lambda=2,9$ nm	95
DC-Mag	Ti, Cr	Ar/N ₂ p _{Ges} = 0,45 Pa	O1 Stahl V _S = -80 V T _S = 200 °C	TiN/CrN		-	-	-	-	x	-	1470 HV 0,0001	250					0,26	1700 Si ₃ N ₄ 55 % r.F.	96	
DC-Mag	Ti, Cr	Ar/N ₂ p _{Ges} =0,27-0,4 Pa	Ni-Basis-Legierung V _S = -50 V	TiN/CrN	4 μm 6-40 nm 100-670	x	x	-	-	-	-	3900 HV0,015 $\Lambda=10$ nm								97	
Bog	Ti, Nb, TiAl	Ar/N ₂ P _{N2} =1 Pa I = 100 A	WC V _S =-150 V T _S = 350 °C	CrN/TiN TiN/AlTiN	4 μm 5,3-13,8 nm 290-755	x	x	-	-	-	-	3900 AlTi HV0,05 $\Lambda=5,7$ nm			65 Cr	160-210	Drehen Inconel 7,5 min AlTi			98	
DC-Mag	Ti, Cr	p _{Ges} = 0,3 Pa 2 sccm N ₂ P _{sp} =2-5 W/cm ²	Si V _S =-200 V	TiN/CrN	1,5 μm 5-15 nm 100-300	x	-	-	-	-	x	3200HV 0,0005 $\Lambda=13$ nm				5,0				99	
DC-Mag	Ti, Cr	Ar/N ₂	Ni-Basis-Legierung	TiN/CrN	4 μm 5,6-39 nm 100-670	x	-	-	-	-	-	3700 HV0,015 $\Lambda=9,5$ nm 600 °C								100	

Tab. 1: Chronologische Übersicht der Arbeiten zu nanolaminierten Kompositschichten, die TiN oder/und ZrN als Bestandteil enthalten, gegliedert nach Herstellung, Aufbau, Eigenschaften und Verhalten im Einsatz.

(DC = DC-Zerstäuben, HF = HF-Zerstäuben, DC-Mag = DC-Magnetron-Zerstäuben, HF-Mag = HF-Magnetron-Zerstäuben, Bog = Bogenverdampfen, EI = Elektronenstrahlverdampfen, PECVD = Plasmaunterstützte Chemische Gasphasenabscheidung, PLD = Gepulste Laserabscheidung, Ion = Ionenstrahl-Abscheidung, Komb. = Kombination aus zwei Verfahren)

2.1 Herstellungsverfahren

Zur Herstellung von nanolaminierten Kompositschichten kamen folgende Verfahren zum Einsatz: plasmaunterstützte, chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) [18], gepulste Laserablation (PLD) [54,94], Ionenstrahlgestützte Abscheidung [26,37,95], DC-Zerstäuben [23], HF-Zerstäuben [25,33, 38,39,52], DC-Magnetronzerstäuben [2-4,6-9,11,12,15,16,22,28, 31,32,45,47,51,55,56,64,66,68,72,74,78,81,88,89,93,96,97,99,100], HF-Magnetronzerstäuben [5,14,27,34,35,44,65,69,71,75,84,85,90], kombiniertes DC- und HF-Magnetronzerstäuben [13,40-42,48,62,70,77,91], kombiniertes DC-Magnetronzerstäuben mit Elektronenstrahlverdampfen [20,29,30,49,50,59-61,63], Bogenverdampfen [17,19,21,24,43,53,57,58, 67,79,80,82,98], sowie kombiniertes DC-Magnetronzerstäuben mit Bogenverdampfen [10,36,76,83]. Die Laserablation erlaubt eine Abscheidung der Schichten bei Raumtemperatur und gibt den Adatomen der Oberfläche Zeit, sich zu reorganisieren, da es sich um eine gepulste Form der Abscheidung handelt. Dies kann das Wachstum von Nichtgleichgewichtsphasen erleichtern. Allerdings erwies sich die Stabilisierung der Abscheideraten als schwierig [94]. Bei den Zerstäubungsverfahren wird anstatt des DC- und des HF-Zerstäubens inzwischen überwiegend DC- und HF-Magnetronzerstäuben oder ihre Kombination eingesetzt, da die höhere Plasmadichte vor dem Target und der um einen Faktor 10 höhere Ionisierungsgrad wesentlich höhere Ionenstromdichten und damit höhere totale Zerstäubungsausbeuten und höhere Aufwachsrate gewährleistet [101]. Vorteile der durch Zerstäubungsverfahren hergestellten Schichten sind zum einen die Möglichkeit der Kaltabscheidung und zum anderen die sehr glatten Oberflächen. Durch Kombination von DC-Magnetronzerstäuben mit Elektronenstrahlverdampfen werden der Ionisierungsgrad und die Teilchenbeweglichkeit erhöht, so dass die Schichtabscheidung bei niedrigeren Substrattemperaturen ermöglicht wird [20]. Beim reaktiven Zerstäubungsverfahren muss durch eine genaue Prozessführung die sogenannte Targetvergiftung verhindert und die Schichtzusammensetzung kontrolliert werden. Beim Bogenverdampfen stellt sich durch den Prozess selbst die richtige Stöchiometrie ein. Das Bogenverdampfen neigt jedoch stattdessen zur Abscheidung von Makroteilchen auf der Schichtoberfläche. Diese Abscheidung muss durch aufwendige Filtermethoden verhindert werden [101]. Daher wird zunehmend die Kombination aus DC-Magnetronzerstäuben mit Bogenverdampfen eingesetzt, um die Vorteile der beiden Verfahren miteinander zu kombinieren [101].

2.2 Materialkombinationen

Die nanolaminierten Kompositschichten lassen sich in fünf Materialkombinationen einteilen, die ein funktionelles oder/und ein strukturelles Design ermöglichen. Durch ein funktionelles Design ist die Kombination von Materialien mit unterschiedlichen verschleißreduzierenden Funktionen möglich und durch ein strukturelles Design können z.B. die Korngröße, der Aufbau und die Zahl der Grenzflächen an die Problemstellung angepasst und die Systeme auf diese Weise optimiert werden [13]. Tab. 2 gibt eine Übersicht der seit 1987 erschienenen Veröffentlichungen zu nanolaminierten Kompositschichten, die TiN oder/und ZrN als Bestandteil enthalten, gegliedert nach Herstellungsverfahren und Materialkombination.

2.2.1 Metall / metallischer Hartstoff

In diesen Arbeiten werden die Metalle Ti [5,11,14,23,25,27,28,30,34,35,43,46,71,81,84], Ni [8,53] oder Pt [37] mit dem metallischen Hartstoff TiN zu einem nanolaminierten Kompositschicht-Verbund kombiniert. Dabei sollen die Metalle die Zähigkeit und das TiN die Härte des Verbundes gewährleisten. In einem solchen nanolaminierten Metall/TiN-Kompositschicht-Verbund ist eine Behinderung der Versetzungsbewegungen durch die Grenzflächen hindurch zu erwarten, da die Lagen zumeist unterschiedliche Kristallstrukturen aufweisen [102]. Dies sollte zwar eine Erhöhung der Härte bewirken, aber dennoch überraschen die zum Teil hohen publizierten Härtewerte von bis zu 3700 HV [5] oder 4100 HV [81] und müssen daher einer kritischen Betrachtung unterzogen werden. Die Qualität der Grenzflächen und insbesondere die Existenz einer anderen Phase als α -TiN, wie z.B. Ti_2N oder unterstöchiometrisches TiN, können für die beobachtete Härtesteigerung verantwortlich sein und sind nicht immer ausreichend untersucht worden [5]. Ein weiteres Problem stellt die gleichzeitige Verwendung von Mikro- und Nanoindentierung dar, deren Ergebnisse sich nicht auf einfache Weise ineinander umrechnen lassen, wie bereits der zu hohe Wert von 4200 HV für eine reine TiN-Schicht zeigt [81]. Die Härtewerte zwischen 1700 HV (geringe kompressive Eigenspannung) und 2900 HV (hohe kompressive Eigenspannung), die im Bereich oder unterhalb der Werte von TiN-Einzelschichten liegen, sind daher eher als realistisch einzustufen. Da TiN für die meisten Anwendungen bereits eine ausreichende Zähigkeit besitzt und es bei Bedarf mit dem noch zäheren CrN kombiniert werden kann, wurde das Konzept Metall/metallischer Hartstoff aufgegeben, was an 2001 als Jahr der letzten Veröffentlichung zu diesem Thema erkennbar ist.

2.2.2 Metallischer Hartstoff in kfz-Struktur / metallischer Hartstoff in hex-Struktur

Hier wird TiN als Vertreter der metallischen Hartstoffe mit kfz-Struktur mit metallischen Hartstoffen, die eine hexagonale Struktur aufweisen, zu einem nanolaminierten Kompositschicht-Verbund kombiniert: TiN/TiB₂ [3,27] und TiN/FeN [86,87]. Wie Holleck und Schulz bereits 1988 nachwies, kann der abrasive Verschleiß durch die Kombination von TiN mit TiB₂ zu nanolaminierten Kompositschichten mit 10-1000 Lagen reduziert werden [3]. Hier wird die Zähigkeit, die beim abrasiven Verschleiß eine wichtige Rolle spielt, durch die hohe Grenzflächenanzahl deutlich gesteigert. Die zahlreichen Grenzflächen sorgen für eine verbesserte Dissipation der Verzerrungsenergie und führen zur Rissablenkung [13]. Die Untersuchungen des Systems TiN/FeN sind von der Suche nach einer verbesserten Beschichtung von Schreibköpfen für magnetische Speichersysteme getrieben. Hier dienen die TiN-Lagen zur Erhöhung der Härte auf 1500 HV und die FeN-Lagen sorgen für gute weichmagnetische Eigenschaften [86,87].

2.2.3 Zwei metallische Hartstoffe in kfz-Struktur

Bei den meisten nanolaminierten Kompositschicht-Systemen wurden metallische Hartstoffe mit kfz-Struktur - mit Ausnahme des TiC und des WC alles Nitride - mit TiN oder ZrN kombiniert: TiN/NbN [6,7,12,19,20,24,29,49-51,55,56,63,64,67,72,91-93], TiN/VN [2,64], TiN/NbVN [4,9], TiN/TaN [49,50,59,63,77,83], TiN/TaWN [77], TiN/MoN [50,63], TiN/CrN [19,47,

50,60,61,63,65,75,96-100], TiN/CrAlN [68], TiN/WC [79], TiN/TiAlN [44,57,58,73,82,98], TiN/TiCN [18,26,43,80], TiN/TiBN [62], TiN/W₂N [15,36], TiN/TiC [3], ZrN/TiAlN [10,36] und TiN/ZrN [19,22,40-42,45,70]. Die ursprüngliche Idee war die Kombination zweier sehr harter Materialien mit unterschiedlichen funktionellen Charakteristiken, doch dieses Konzept erwies sich als wesentlich universeller. Das kubische TiN zwingt NbN, VN, TaN, MoN und CrN die gleiche kfz-Struktur anzunehmen unter Bedingungen, bei denen normalerweise hexagonale Phasen dieser Nitride gebildet werden [2,6,48]. Eine ähnliche Nanostabilisierung der kfz-Phase tritt auch bei WC auf. Durch Bogenentladung hergestellte WC-Schichten besitzen eine metastabile gemischte Phase aus α -W₂C (trig) und β -WC_{1-x} (kfz). Bei Kombination mit TiN wird nur die kubische WC-Phase gebildet und eine Härte von bis zu 3900 HV erreicht [79].

Höhere Härten werden durch den vor allem bei den Kombinationen TiN/VN und TiN/NbN ausführlich untersuchten Superlattice-Effekt bei Periodizitäten von 4-8 nm erreicht. Im Folgenden soll die Bezeichnung „Superlattice“ für nanolaminierte Kompositschicht-Systeme, die durch abwechselnde Abscheidung zweier isostruktureller Komponenten mit nanoskaligen Einzellagendicken aufgebaut werden, verwendet werden. Helmersen *et al.* berichteten 1988 als erste über epitaktische TiN/VN-Superlattices auf MgO mit Härten von bis zu 5500 HV bei einer Periodizität von 5,2 nm [2]. Bei noch geringeren Periodizitäten nahm die Härte wieder ab. Für diesen auch bei anderen Kombinationen zweier Nitride beobachteten Superlattice-Effekt wurden in der Literatur zahlreiche Erklärungen gegeben: Hall-Petch-Strengthening [7,103,104], Verzerrungseffekte an den Grenzflächen durch Gitterfehlanpassung (coherency strain model) [4,105], Supermodulus-Effekt [2,106], und unterschiedliche Schersteifigkeiten der Einzellagen [107,108]. Alle diese Effekte sollen mit der Behinderung der Versetzungs-bewegungen durch die Grenzflächen hindurch in Zusammenhang stehen [109,110]. Gemäß dem Hall-Petch-Modell sollte die Mobilität von Versetzungen stets mit abnehmender Periodizität anwachsen, da sich die Versetzungen an den Grenzfläche ansammeln, und somit die Härte zunehmen. Dies ist jedoch weder für TiN/TiC noch NbN/VN der Fall [91]. Die Untersuchungen von Mirkarimi *et al.* an TiN/Nb_{1-x}V_xN [4,9] zeigten, dass weder der bei der Kombination von zwei Metallen gefundene Supermodulus-Effekt, noch die Gitterfehlanpassung, sondern die Differenz der Schersteifigkeiten die wesentliche Ursache für die Härteerhöhung in Nitrid-Superlattices darstellt. Diese Differenz entscheidet darüber, wie viel Energie es kostet, eine Versetzung von einer in die andere Lage zu bewegen. Je höher der Energieaufwand ist, umso schwieriger ist die Versetzungsbewegung und umso höher wird die Härte [111].

Die beschriebenen Schichtsysteme auf MgO waren zwar nützlich zur Aufklärung der Mechanismen der Härteerhöhung, doch MgO ist kein geeigneter Werkstoff für Werkzeuge in industriellen Anwendungen. Die Erkenntnisse konnten aber auf polykristalline Superlattices übertragen werden, die auf Stahl oder WC-Substraten und bei niedrigeren Substrattemperaturen hergestellt wurden. Chu *et al.* gelang es 1992 als ersten Härtewerte von über 5200 HV für TiN/NbN zu erreichen, die mit denen von epitaktischen Superlattices auf MgO vergleichbar sind [6]. Da es jedoch im folgenden nicht gelang, diese hohen Werte zu reproduzieren, muss statt den von Yashar *et al.* geäußerten Erklärungen wie Porosität an den Korngrenzen oder eine Orientierung der Gleitebenen parallel zu den Grenzflächen in den folgenden Arbeiten [102], vielmehr die Unsicherheit der damaligen Methoden der Härtemessung als Ursache angesehen werden. Gleiches gilt für die von Andrievski gemessenen maximalen Härtewerte für TiN/NbN (8000 HV), TiN/ZrN (7000 HV) und TiN/CrN (5000 HV) [19]. Die Kombination

TiN/TiBN bietet neben einer hohen Härte von 4200 HV auch eine geringe Reibungszahl $\mu = 0,1$, es treten jedoch technologische Probleme auf, da bei dem zur Bildung von stöchiometrischem kubischen TiN notwendigen N_2 -Fluß, dass TiBN amorph wird [62]. Die Kombination TiN/ W_2N weist zwar nur eine Härte von 3000 HV auf, doch durch den geringen Eigenspannungswert $\sigma = -1$ GPa und die hohe Haftfestigkeit $L_C = 60$ N könnte dieses System für die Herstellung dickerer Schichten interessant sein [15,36]. Das Einbringen von Kohlenstoff-Atomen im TiN-Gitter führt zu einer Härteerhöhung und verringert die Reibungszahl, so dass TiN/TiCN-Viellagen Härtewerte von 3500 HV [18] und eine geringe Reibungszahl $\mu = 0,1$ [43] aufweisen können. Die TiN/TiC-Kombination dient ebenso wie die in 2.2.2 beschriebene TiN/TiB₂-Kombination zur Erhöhung der Zähigkeit und bietet noch geringere abrasive Verschleißraten als diese [3]. Durch die Kombination TiN/TiAlN und ZrN/TiAlN erreicht man eine erhöhte Oxidationsbeständigkeit durch Bildung einer Al₂O₃-Oberflächenschicht [44] und eine geringere thermische Leitfähigkeit [73], was bei Anwendungen höhere Schneidegeschwindigkeiten erlaubt.

Die Tatsache, dass sich die fünf jüngsten Publikationen [96-100] alle mit dem System TiN/CrN beschäftigen, zeigt das seine technologische Bedeutung stark anwächst. Neben der in 2.2.1 erwähnten Zähigkeit, welche die Herstellung dickerer Schichten ($d = 5-20$ μm) erleichtert, bietet diese Kombination durch die CrN-Lagen einen höheren Oxidations- und Korrosionswiderstand und eine ausgezeichnete Hochtemperaturstabilität [60,61] und die TiN-Lagen sorgen für eine höhere Härte von bis zu 3900 HV durch den Superlattice-Effekt bei einer Periodizität von 2,5 nm [97] statt 1100 HV für CrN-Einzelschichten [47].

Die Literaturübersicht zeigt, dass bisher noch keine umfassende Untersuchung des Systems TiN/ZrN durchgeführt wurde. Es wurden stets nur einzelne Aspekte untersucht, wie die Struktur mittels XRD und TEM [22,40], die Grenzflächenausdehnung und die Grenzflächenrauigkeit mittels RBS [41-42] oder die Schichteigenschaften wie eine maximale Härte von 3600 HV, Eigenspannungen von $\sigma = -1,5$ GPa und eine kritische Last des Versagens von $L_C = 35$ N [70]. Insbesondere zum Verhalten von TiN/ZrN im Einsatz fanden sich keine Ergebnisse. Die Periodizität, die genaue Kontrolle der Einzellagendicken, die Schärfe der Grenzflächen und die Differenz der Schersteifigkeiten sind kritische Faktoren, die die Härte von Viellagenschichten bestimmen [45]. Der Erfolg von nanolaminierten Kompositschichten hängt daher stark davon ab, ob es gelingt, ein geeignetes Paar von chemischen Verbindungen zu wählen. TiN und ZrN besitzen die gleiche kfz-Kristallstruktur mit einer Gitterfehlpassung von 7,1 % ($a_{\text{TiN}} = 0,424173$ nm (JCPDS 38-1420), $a_{\text{ZrN}} = 0,4567756$ nm (JCPDS 35-0735)), die durch Fehlanpassungs-Versetzungen leicht überwunden werden kann, eine Schersteifigkeitsdifferenz von etwa 30 GPa und ähnliche Eigenschaften, wie hohe Schmelztemperatur (TiN: 2950 °C, ZrN: 2982 °C), gute chemische und thermische Beständigkeit und hohe Härte (TiN: 2100 HV, ZrN: 1600 HV) [112]. Daher sind sie prädestiniert zur Erzeugung heteroepitaktischer nanolaminierter Kompositschichten mit scharfen Grenzflächen und guten mechanischen Eigenschaften. In den Kapiteln 4-9 werden die hergestellten nanolaminierten Kompositschichten und deren Grenzflächen hinsichtlich ihres Aufbaus, ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens im Einsatz sowohl auf der Mikrometer- als auch auf der Nanometerskala charakterisiert, um einen umfassenden Überblick über das nanolaminierte TiN/ZrN-Kompositschicht-System zu gewinnen.

2.2.4 Metallischer Hartstoff in kfz-Struktur / kovalenter Hartstoff

Hier werden TiN mit AlN [21,33,48,52,54,74,94,95], C:N [16,38,39,66,69,76], DLC [17] und Si₃N₄ [88-90] sowie ZrN mit AlN [74] und C:N [31,32,78,85] zu einem nanolaminierten Kompositschicht-Verbund kombiniert. Im Vordergrund steht dabei die Idee der Nanostabilisierung des kovalenten Hartstoffs in der kfz-Struktur. Im Falle von TiN/AlN [21,48,54,74,94,95], gelang es Setoyama *et al.* bereits 1996 bei einer Superlattice-Periodizität $\lambda < 3$ nm in nanolaminierten Kompositschichten, die durch Bogenentladung hergestellt wurden, das normalerweise hexagonal aufwachsende AlN in der kfz-Struktur zu stabilisieren und die dadurch erzeugte Härteerhöhung auf bis zu 4000 HV nachzuweisen [21]. Versuche mit ZrN als Templat für AlN waren dagegen nicht erfolgreich [74]. Hinter den meisten Untersuchungen zur Kombination von TiN [16,38,39,69,76] und ZrN [31,32,78,85] mit Carbonitrid C:N steht die Hoffnung, die von Liu und Cohen 1989 theoretisch vorhergesagte superharte Carbonitrid-Phase β -C₃N₄ [113] zu stabilisieren, die einen mit Diamant vergleichbaren Bulk-Modul aufweisen soll. TiN und ZrN besitzen eine besonders gute Gitteranpassung ihrer (111)-Ebenen an die (0001)-Ebene der theoretischen β -C₃N₄-Phase. Es wurden zwar Härten von bis zu 5300 HV [16] gemessen, aber in keiner der bisherigen Arbeiten wurde die Struktur und die Zusammensetzung der gebildeten C:N-Lagen eindeutig bestimmt, so dass der zweifelsfreie Nachweis der β -C₃N₄-Phase noch immer Gegenstand der Forschung ist. In einer Arbeit werden sehr dünne C:N-Lagen [66], ebenso wie in anderen Arbeiten Si₃N₄-Lagen [88,89] zum Unterbrechen des senkrechten Kornwachstums des TiN eingesetzt. Dies sollte die Lebensdauer und die Härte des Verbundes erhöhen, da es entlang von senkrechten Korngrenzen zum Versagen kommen kann. Die dünnen Zwischenlagen zwingen das TiN zur Renukulation in periodischen Abständen, d.h. es wird eine Superlattice-Struktur erzeugt und die entstandenen nanolaminierten Kompositschichten weisen eine äquiaxiale Kornstruktur auf, falls die Dicke der Zwischenlagen in der Größenordnung der Korngrößen des TiN oder unterhalb davon liegt [66]. Die Kombination von TiN mit amorphem Si₃N₄ [88,89,90] dient darüber hinaus einer genaueren Untersuchung der Härteerhöhung in a-Si₃N₄/nc-TiN-Nanokompositen, über die Veprek *et al.* berichteten [114]. Insbesondere sollte sich die Korngröße in den nanolaminierten Kompositschichten-Systemen besser kontrollieren lassen, die von diesen als bestimmender Parameter für die Härte angesehen wird. Auf diese Weise sind Härten zwischen 3400 HV und 4400 HV erreichbar. Xu *et al.* zeigten kürzlich, dass die wesentliche Ursache der Härteerhöhung nicht die Korngröße des TiN, sondern vielmehr die wechselnden Verzerrungsfelder an den Grenzflächen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der TiN- und der Si₃N₄-Lagen sind [90]. Bei der Kombination von TiN mit diamantartigem Kohlenstoff (DLC) soll zum einen das DLC aufgrund seiner geringen Reibungszahl die tribologischen Eigenschaften des Verbundes verbessern, zum anderen soll das TiN helfen, die hohen Eigenspannungen der DLC-Lagen zu reduzieren [17].

2.2.5 Zwei metallische Hartstoffe und ein kovalenter Hartstoff

Hier wird der nanolaminierte Kompositschicht-Verbund aus drei Materialien aufgebaut: aus TiN, TiC und einem dazwischenliegenden dünnen kovalenten Hartstoff BN, AlN, B₄C oder SiC [13]. Dadurch wird zum einen der kovalente Hartstoff in Form eines nanolaminierten Komposits gebondet und es treten keine Haftungsprobleme wie bei Einzelschichten aus diesen kovalenten Materialien auf. Ausgangspunkt zur Entwicklung dieser Systeme war die

Aufskalierung von einer Labor- auf eine industrietaugliche Anlage. Die bei letzterer zur Beschichtung von Bauteilen mit komplexen Geometrien notwendige 3-fach-Rotation führt lokal zu unterschiedlichen Beweglichkeiten und Ionenstromdichten und damit lokal unterschiedlichen Aufwachsrate. Folglich kommt es nur teilweise zu epitaktischem Wachstum. Die dünne amorphe Zwischenlage aus einem kovalenten Hartstoff beseitigt dieses Problem, in dem sie stets für gleiche Ausgangsbedingungen sorgt. Ein weiterer Vorteil der kovalenten Zwischenlage ist, dass dadurch vor allem die Hochtemperatureigenschaften des Verbundes verbessert werden können. Die maximale Härte wird bei 150 Lagen mit 3100 HV bis 4100 HV für TiN/BN bzw. TiN/B₄C erreicht und verbleibt auch bei einer Temperatur von 800 °C noch bei einem relativ hohen Wert von 2000 HV [13].

Herstellungsmethode	Referenzen	
Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung	[18]	
Gepulste Laserabscheidung	[54,94]	
Ionenstrahlabscheidung	[26,37,95]	
DC-Zerstäuben	[23]	
HF-Zerstäuben	[25,33,38,39,52]	
DC-Magnetronzerstäuben	[2-10,15,16,22,28,31,32,45-47,51,55,56,64,66,68,72-74,78,81,88,89,93,96-99]	
RF-Magnetronzerstäuben	[11,14,27,34,35,44,65,69,71,75,84,85,90]	
DC-Magnetronzerstäuben + RF-Magnetronzerstäuben	[40-42,48,62,70,77,91]	
DC-Magnetronzerstäuben + Elektronenstrahlverdampfen	[13,40-42,48,62,70,77,91]	
Bogenverdampfen	[17,19,21,24,43,53,57, 58,67,79,80,82,100]	
DC-Magnetronzerstäuben + Bogenverdampfen	[10,36,76,83]	
Materialkombination	Materialien	Referenzen
Metall / metallischer Hartstoff	Ti/TiN	[5,11,14,23,25,27,28,30,34,35,43,46,71,81,84]
	Ni/TiN	[8,53]
	Pt/TiN	[37]
kfz metallischer Hartstoff / hex metallischer Hartstoff	TiN/TiB ₂	[3,27]
	TiN/FeN	[86,87]
2 kfz metallische Hartstoffe	TiN/NbN	[6,7,10,19,20,24,29,49-51,55,56,63,64,67,72,91-93]
	TiN/VN	[2,64]
	TiN/NbVN	[4,9]
	TiN/TaN	[49,50,59,63,77,83]
	TiN/TaWN	[77]
	TiN/MoN	[50,63]
	TiN/CrN	[19,47,50,60,61,63,65,75,96-100]
	TiN/CrAlN	[68]
	TiN/β-WC _{1-x}	[79]
	TiN/TiAlN	[44,57,58,73,82,100]
	TiN/TiCN	[18,26,43,80]
	TiN/TiBN	[62]
	TiN/W ₂ N	[15,36]
	TiN/TiC	[3]
	TiN/ZrN	[19,22,40-42,45,70]
	ZrN/TiAlN	[12,36]
kfz metallischer Hartstoff / kovalenter Hartstoff	TiN/AlN	[21,33,48,52,54,74,94,95]
	TiN/C:N	[16,38,39,66,69,76]
	TiN/DLC	[17]
	TiN/Si ₃ N ₄	[88-90]
	ZrN/AlN	[74]
	ZrN/C:N	[31,32,78,85]
2 kfz metallische Hartstoffe / kovalenter Hartstoff	TiN/BN,AlN,B ₄ C,SiC/TiC	[13]

Tab. 2 Übersicht der seit 1987 erschienenen Veröffentlichungen zu nanolaminierten Kompositschichten, die TiN oder/und ZrN als Bestandteil enthalten, gegliedert nach Herstellungsverfahren und Materialkombination.

3 Experimentelles

Die Herstellung der nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten erfolgte mittels reaktiven DC-Magnetronzerstäubens eines Titantargets (0.4 m x 0.1 m) und eines Zirkontargets (0.4 m x 0.1 m) in der in Abb.1 dargestellten modifizierten Beschichtungsanlage (Typ HTC 625, Hauzer Techno Coating). Über das Titantarget wurden 6 kW und über das Zirkontarget 4 kW in das Argon/Stickstoffplasma eingespeist. Das Verhältnis der Gasflussmengen des Arbeitsgases Argon zum Reaktivgas Stickstoff betrug 200 sccm : 56 sccm und der Arbeitsdruck beim Zerstäuben 0.4 Pa.



Abb. 1: Magnetronzerstäubungsanlage mit zu beschichtenden Sägeblättern auf dem Substrathalter.

Als Substrate wurden Hartmetallwendeschneidplatten aus Wolframkarbid (M15) (88.5 wt.% WC, 11 wt.% Co, 0.5 wt.% Ta(Nb)C; 12 x 12 x 4.5 mm) (Firma Walter AG), beidseitig polierte (100)-Siliziumwafer sowie verzahnte und unverzahnte Sägeblätter aus Hochgeschwindigkeitstahl (AISI M2, DIN 1,3343) (Firma Ott + Heugel GmbH) verwendet. Diese wurden auf

einem rotierenden Substrathalter zwischen den beiden metallischen Targets gehalten. Die Anzahl der Einzellagen wurde zwischen 2 und 1000 durch unterschiedliche Verweilzeiten vor den einzelnen Targets bei konstanter Gesamtbeschichtungszeit von 10 h variiert. Die Substrattemperatur betrug 200 °C und die Substratvorspannung -60 V. Vor der Beschichtung wurden die Substrate in einem Aceton-Ultraschallbad für 15 min und durch Plasmaätzen in reiner Argonatmosphäre bei 0,7 Pa und -800 V gereinigt. Nach dem Ausheizen bei 200 °C betrug der Restgasdruck in der Sputterkammer $6 \cdot 10^{-4}$ Pa.

Zur Bestimmung des Schichtaufbaus wurde die Schichtdicke mit dem Kalottenschleifverfahren (Kalottenschleifgerät aldest der Firma LSRH), die Analyse der chemischen Zusammensetzung mit einer Mikrosonde (EMPA, Typ Cameca Camebax Mikrobeam) und Augerelektronenspektroskopie (AES, Typ Auger Nanoprobe PHI 680), die Schichtmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) (Firma Jeol, SM 840), die Struktur mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, HR-TEM) (Firma Phillips, CM30) und Röntgendiffraktometrie (XRD) (Firma Seifert, PAD II) analysiert und die Oberfläche hinsichtlich ihrer Topographie und ihrer Reibungseigenschaften mittels Rasterkraftmikroskopie (RKM) (Firma Digital Instruments Inc., Dimension 3100) untersucht.

Als Schichteigenschaften wurden die Vickershärte, die plastische Härte und der reduzierte Elastizitätsmodul (Firma Helmut Fischer AG, Fischerscope H-100; Firma Hysitron Inc., Hysitron Triboscope® in Kombination mit Multimode®-RKM (Firma Digital Instruments Inc.); Firma CSIRO Division of Telecommunications & Industrial Physics, UMIS2000) sowie die Eigenspannung mit der Methode der Durchbiegung eines Siliziumbalkens durch die Eigenspannung der Schicht (Firma Tencor, P-10 Surface Profiler) ermittelt. Härte und reduzierter Elastizitätsmodul wurden sowohl für den Mikroindenter Fischerscope H-100 als auch die beiden Nanoindenter Triboscope and UMIS2000 aus Last-Eindringtiefe-Kurven bestimmt.

Zur Bestimmung des Schichtverhaltens wurde die kritische Last des Versagens im Scratchtest (Firma CSEM, Revetest) ermittelt. Weiterhin wurden die beschichteten Sägeblätter vermessen und gerichtet (Firma Ott + Heugel GmbH). Danach wurden sie in der Produktion eingesetzt und die Standzeit beim Zerspanen von Schrauben aus Automatenstahl der Qualität 11SMnPb30 (AISI 12L13, DIN 1,0718) bei einer Schnittgeschwindigkeit von 125 mm/min ermittelt (Firma Heinrich Hofsäß GmbH & Co.). Dabei wurde immer die gleiche Produktionsmaschine verwendet.

4 Schichtkonzept

Nanolaminierte Kompositschichten sind ein vielversprechendes Hilfsmittel, um Aufbau und Eigenschaften für unterschiedliche Anwendungsbereiche maßzuschneidern. Sie lassen sich in drei Gruppen unterteilen: nanostrukturierte, nanolaminierte Kompositschichten (Systeme mit Einzellagen ähnlichen Bindungscharakters, Systeme mit Einzellagen unterschiedlicher Bindung und Struktur, Systeme mit spezieller Modellierung der inneren Grenzflächen), nanomodulierte Übergitterschichten (Superlattice) sowie nanostabilisierte, nanolaminierte Kompositschichten [115]. Jedes dieser speziellen Schichtkonzepte hat neben den allgemeinen ganz spezifische Vorteile. Allen gemein ist die Möglichkeit der Modellierung durch die gezielte Einstellung des Anteils innerer Grenzflächen durch die Wahl der Lagenanzahl bei vorgegebener Gesamtschichtdicke und damit der Doppellagendicke, des Grenzflächenvolumens, der Grenzflächenkonstitution, der Kristallitgröße und der Textur. Diese Grenzflächen stellen eine Behinderung des Kornwachstums dar, was positive Auswirkungen auf Rissverzweigung, Grenzflächenzähigkeit und Spannungsabbau darstellt. Des Weiteren können die Risse direkt an der Grenzfläche abgelenkt werden, so dass eine Rissausbreitung verhindert wird. Unterstützt wird dieses Verhalten durch sich einstellende periodische Spannungs-Dehnungs-Felder. Durch Nanodelaminationen in den Grenzflächen können einerseits Eigenspannungskonzentrationen reduziert werden und andererseits die Rissausbreitung beendet werden. Durch eine erhöhte Nanoplastizität der Grenzflächen ist die Möglichkeit zur Energiedissipation, zur reduzierten Rissausbreitung und zum Eigenspannungsabbau gegeben.

In den vorgestellten nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten sollen diese allgemeinen Vorteile ausgenutzt werden. Hier werden periodische Spannungs-Dehnungs-Felder erzeugt, da zwar TiN und ZrN kubisch-flächenzentrierte Kristallgitter aufweisen, aber durch die Differenz der Gitterparameter von 7,1 % Spannungserhöhungen bzw. Spannungsverringern in den Grenzflächen erzeugt werden.

Bisher galt eine stängelförmige Morphologie als unerwünscht, da sich entlang der Korngrenzen Risse ausbilden können, die zum Versagen der Schicht führen [116]. Das neuartige Schichtkonzept sieht jedoch vor, gezielt eine stängelförmige Morphologie einzustellen, um die Nano-Hohlräume zwischen den Stängeln als Depot für Kühlschmiermittel nutzen zu können. Dieses Konzept ähnelt der dreidimensionalen Laserbearbeitung, bei der in die Oberfläche der Schicht Gräben eingeschnitten werden, um so Depots für festen MoS₂-Schmierstoff zu schaffen [117]. Daher bestand die Herausforderung darin, durch eine Optimierung der Abscheidebedingungen die Haftfestigkeit so weit zu steigern, dass Werte erreicht werden, die man normalerweise nur mit einer kompakten Morphologie erreichen kann (kritische Last des Versagens im Scratchtest > 40 N). Dies sollte die Standzeit von beschichteten Sägeblättern zum Schneiden von Schrauben erhöhen, in dem es die Anbindung des Kühlschmiermittels an die Schicht im tribologischen Kontakt während des Schneidprozesses erhöht.

5 Schichtaufbau

Da bei der Schichtherstellung keine 3-fach-Rotation erfolgte, ergaben sich geringfügige Schichtdickenvariationen aufgrund unterschiedlicher Lagen und Winkel gegenüber dem Target. Dies erklärt auch die Unterschiede in den Einzelagendicken, die aus REM, TEM und dem Kalottenschleifverfahren bestimmt wurden. Maßgeblich für die Härteprofile einer 20-lagigen TiN/ZrN-Viellagenschicht, die in Kapitel 7 vorgestellt werden, war die an der gleichen Probe mit dem Kalottenschleifverfahren bestimmte Gesamtschichtdicke von $6,7 \mu\text{m}$, aus der sich unter der gemäß der TEM- und REM-Untersuchungen gerechtfertigten Annahme einer konstanten und gleichen Lagendicke für beide Materialien eine Einzellagendicke von 335 nm ergab. Die Schichtmorphologie wurde mit Hilfe von REM- und RKM-Untersuchungen analysiert. Die Schichtstruktur wurde sowohl mit XRD als auch mit TEM bestimmt.

5.1 Schichtmorphologie

Abb. 2 zeigt eine REM-Aufnahme der Bruchfläche einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht, die auf einem Si-Substrat abgeschieden wurde. Man erkennt deutlich die einzelnen Lagen (TiN dunkel, ZrN hell) mit einer Einzellagendicke von ca. 280 nm . Dieser Kontrast wird durch Unterschiede in der Topographie und in der Sekundärelektronenemission verursacht.

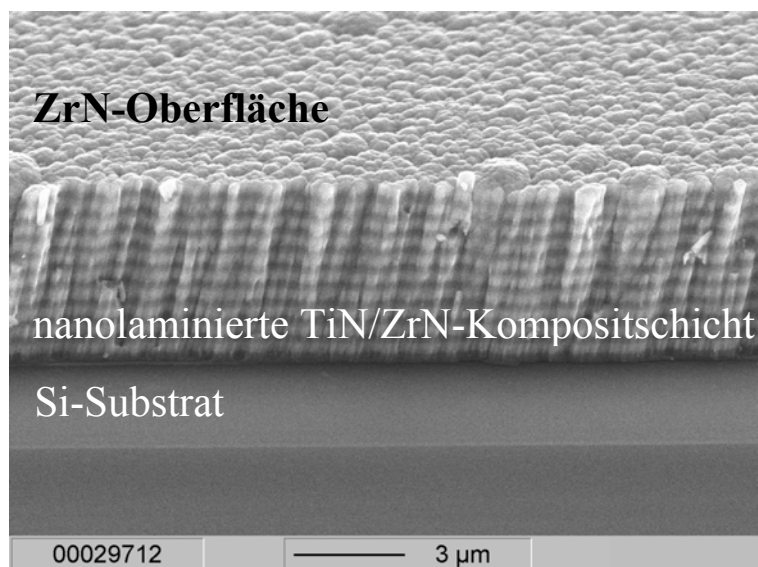
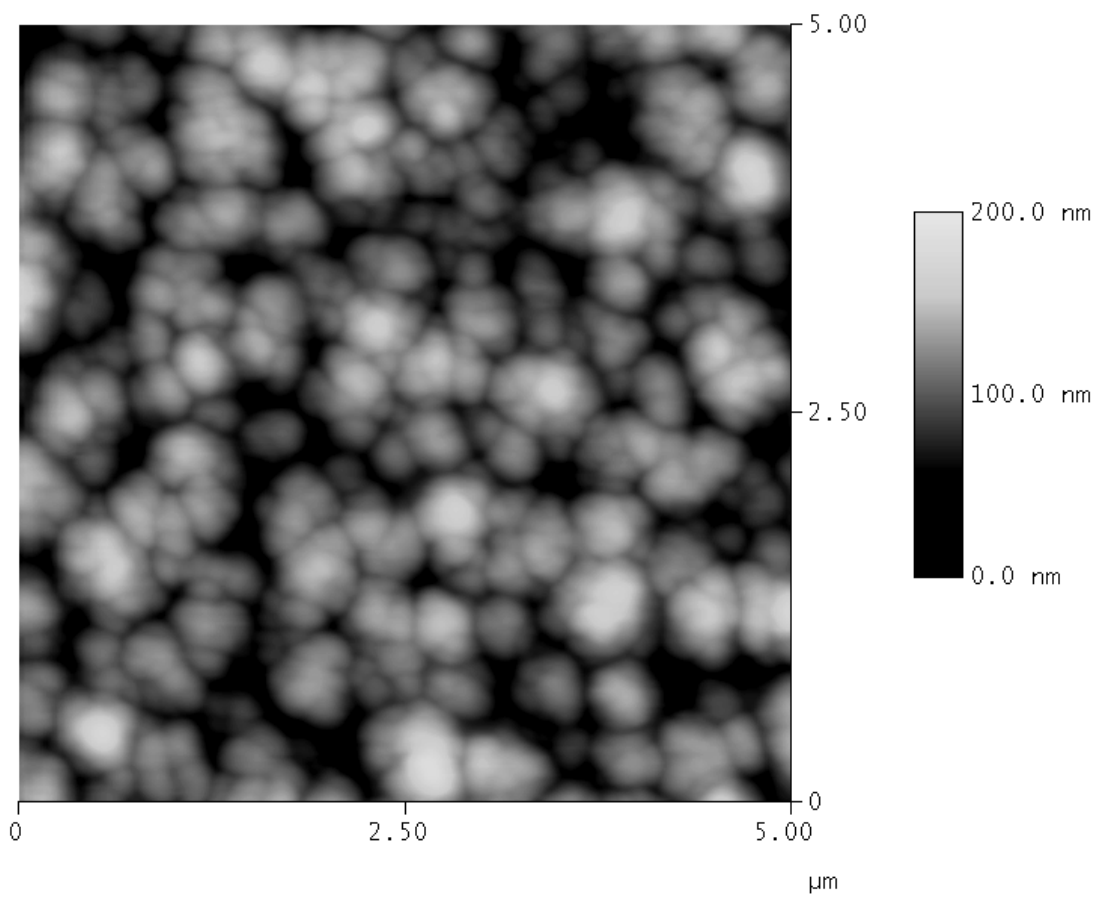
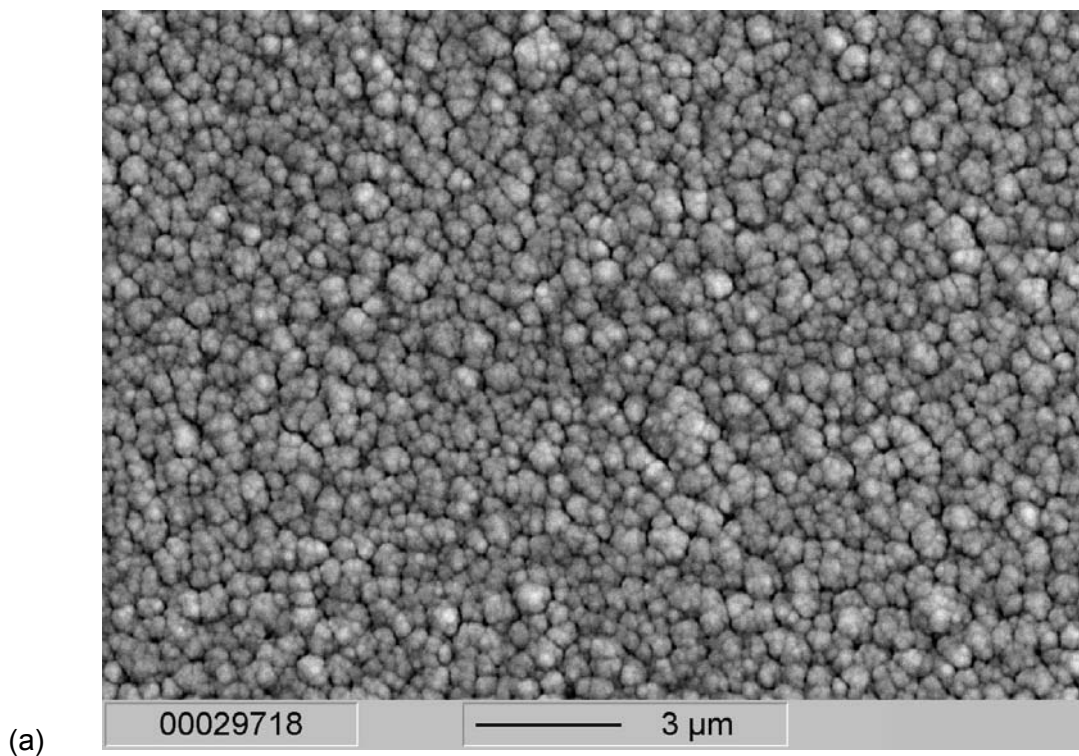


Abb. 2: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer 20-lagigen, $5,6 \mu\text{m}$ dicken nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht auf einem Si-Substrat aufgenommen unter einem Kippwinkel von 60° . Die Dicke einer Einzellage beträgt ca. 280 nm .

Dabei ist das stängelförmige Wachstum klar erkennbar. Die Schichtoberfläche wurde mittels REM (Abb. 3a) sowie RKM im Kontakt-Höhen-Modus (Abb. 3b) abgebildet. Der mittlere Stängeldurchmesser liegt in der Größenordnung der Einzellagendicke. Zwischen den Stängeln ist ausreichend Platz zum Deponieren des Kühlschmiermittels vorhanden, so dass die angestrebte Morphologie gemäß des in Kapitel 4 vorgestellten Schichtkonzeptes erfolgreich eingestellt werden konnte.



(b) Abb. 3: Abbildung der Schichtoberfläche einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht mittels REM (a) sowie mittels RKM im Kontakt-Modus (b)

5.2 Schichtzusammensetzung

Um die Zusammensetzung der Lagen zu untersuchen, wurde eine 20-lagige nanolaminierte TiN/ZrN-Kompositschicht auf einen 7°-Keil gelegt, in Epoxy-Harz eingebettet, bis auf einem arithmetischen Mittenrauwert von 3 nm poliert und die Oberfläche durch Zerstäuben gereinigt. Dieser 7°-Schrägschliff wurde mithilfe orts aufgelöster Augerelektronenspektroskopie (AES, 2 keV, Druck $3 \cdot 10^{-8}$ Pa, laterale Auflösung < 50 nm). Die Abbildungen 4a) und 4b) zeigen exemplarisch die AES-Übersichtsspektren im Bereich bis zu einer Energie von 2 keV für die 2. TiN- bzw. die 2. ZrN-Lage.

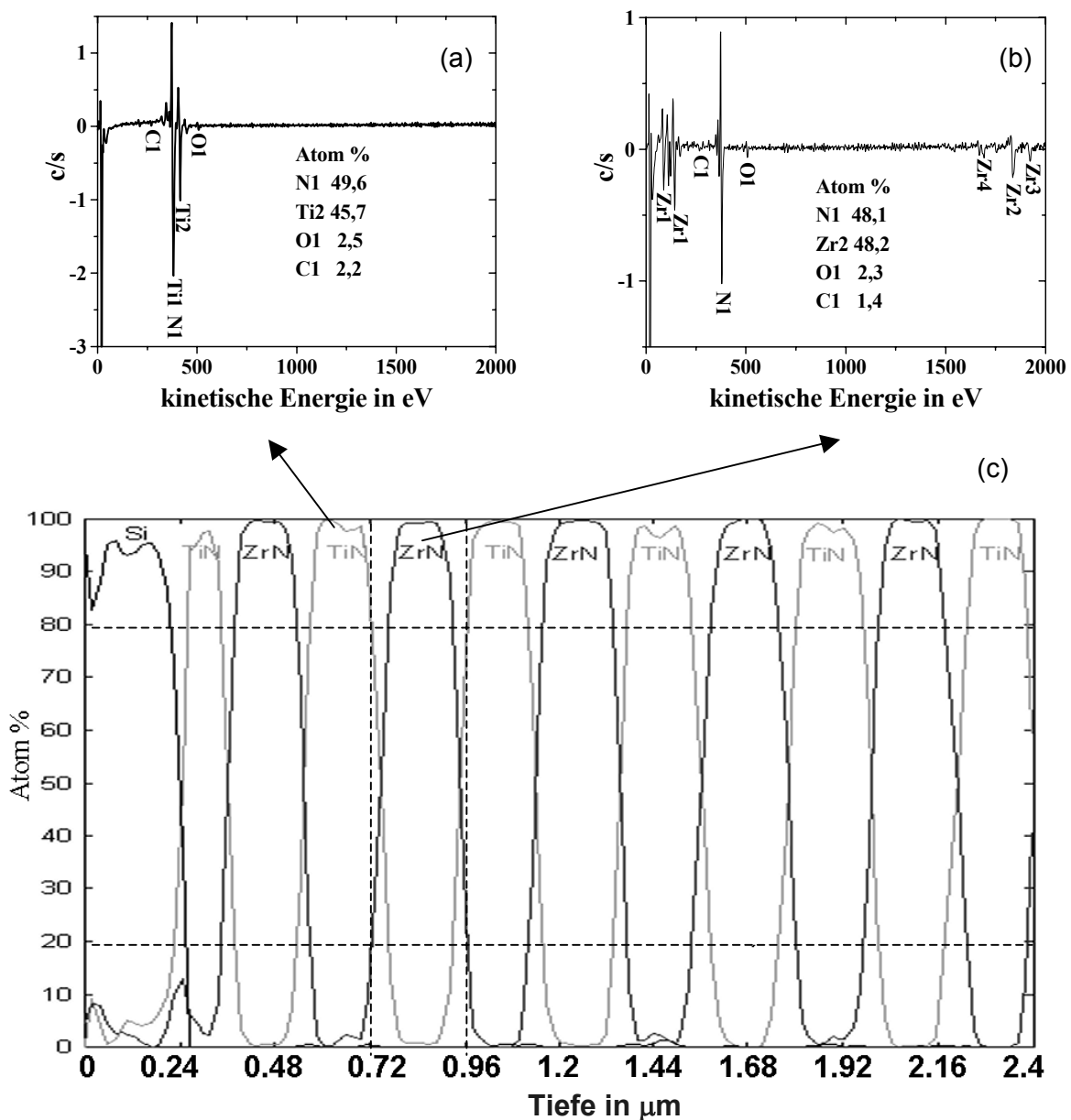


Abb. 4: a) AES-Spektrum der 2. TiN-Lage einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht auf einem Si-Substrat b) AES-Spektrum der 2. ZrN-Lage c) AES-Linescan (Substrat bis zur 6. TiN-Lage) an 7°-Schrägschliff.

Das Verhältnis der Atomkonzentrationen zwischen Ti und N bzw. Zr und N ist fast 1:1 und es lassen sich nur sehr geringe Verunreinigungen durch C und O von etwa 2 at-% feststellen. Auch die Ergebnisse der Mikrosondenmessungen bestätigten, dass die Schichten stöchiometrisch sind. Durch Entfaltung der Signale und Quantifizierung der Signalhöhen durch Vergleich mit TiN- und ZrN-Standards konnte die Konzentrationsbestimmung trotz der bei der TiN-Lage sichtbaren Überlappung des Ti- und des N-Signals mit einem relativen Fehler von ± 5 % durchgeführt werden. Aufgrund des stängelförmigen Wachstums und der mit jeder Lage zunehmenden Rauheit war es schwierig eine hinreichend genaue Abschätzung der Grenzflächendurchmischung aus Tiefenprofilen oder aus dem in Abb.2(c) dargestellten Linienprofil des Schrägschliffs, das vom Substrat bis zur 6. TiN-Lage aufgenommen wurde, zu gewinnen. Offensichtlich konnte zumindest keine Durchmischung im Zentrum der Lagen festgestellt werden. Nimmt man als Maß für die Dicke der Durchmischungszone die Tiefe in welcher die Intensität von 80 auf 20 % abfällt bzw. von 20 auf 80 % ansteigt [118], so beträgt die mittlere Dicke der Durchmischungszone ca. 50 nm. Angesichts der geringen Substratvorspannung von -60 V und der niedrigen Substrattemperatur von 200 °C sollte jedoch die Durchmischungszone wesentlich dünner sein, da die ankommenden Ionen nicht genügend Energie besitzen, um mehr als einige Atomlagen in die Oberfläche der aufwachsenden Lagen und nur wenig Diffusionsprozesse stattfinden sollten. Daher wurden die Tiefenprofile von nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten mit 200 Lagen (Einzellagendicke 20 nm) und 1000 Lagen (Einzellagendicke 4 nm) aufgenommen. Während die 200-lagige Probe keinerlei Ti-Gehalt in der obersten ZrN-Lage aufwies, konnte selbst in der Oberfläche der 1000-lagigen Probe ein großer Ti-Gehalt festgestellt werden. Dies weist auf eine Dicke der Durchmischungszone zwischen 4 und 20 nm hin.

5.3 Schichtstruktur

Ein Röntgendiffraktogramm dieser 20-lagigen Schicht ist in Abb. 5 zusammen mit simulierten Diffraktogrammen für WC (Substrat), ZrN und TiN für einen 2θ -Bereich von 20° bis 75° dargestellt. Die Simulation der Diffraktogramme erfolgte mit dem Rietveld-Programm LS1 von Lutterotti *et al.* [119]. Hier wird eine wesentliche Verbesserung des ursprünglichen Rietveld-Verfahrens [120] zur Verfeinerung von Strukturparametern durch Einführung eines Algorithmus erreicht, der auch die Linienverbreiterung analysiert und diese direkt mit der Kristallitgröße und den Mikroverzerrungen entlang der kristallographischen Richtungen verknüpft [121]. Die benötigten Anfangsstrukturdaten für die verschiedenen untersuchten Materialien wurden aus der JCPDS-Kartei und den International Tables of Crystallography [122] entnommen und die Reflexprofile wurden mit Pseudo-Voigt-Funktionen modelliert.

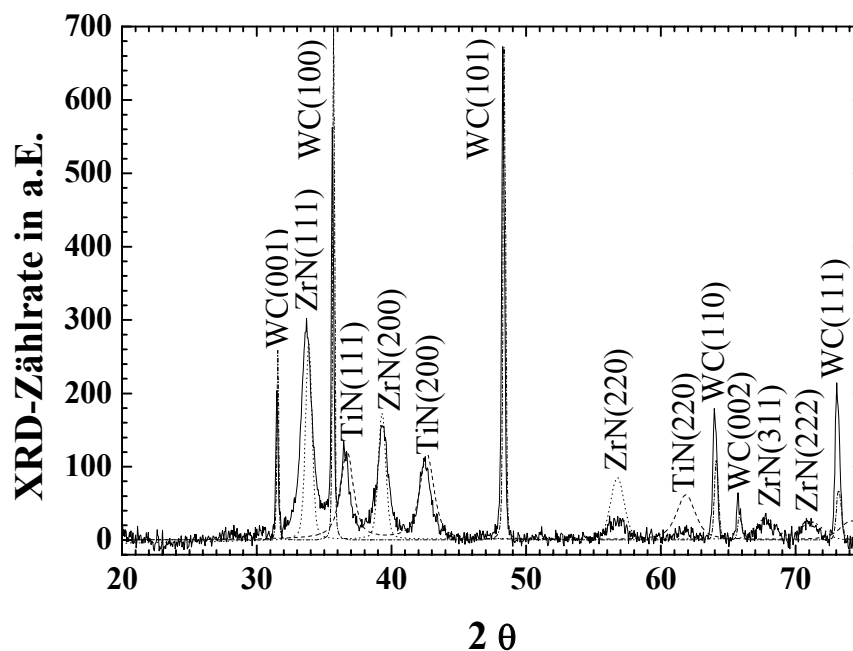


Abb. 5: XRD-Diffraktogramm einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Komposit-schicht (—) mit simulierten Spektren des WC-Substrats (- · -), der TiN-Lagen (- - -) sowie der ZrN-Lagen (· · ·).

Auf diese Weise ließen sich alle Reflexe eindeutig den entsprechenden Materialien zuordnen. Für das Hartmetallsubstrat konnten sechs WC-Reflexe der hexagonalen Gitterstruktur gemessen werden: (001), (100), (101), (110), (002) und (111). Als Gitterparameter ergaben sich $a = 0,29066$ nm und $c = 0,2838$ nm, in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten $a = 0,29065$ nm und $c = 0,28366$ nm (JCPDS 72-0097). Im gleichen 2θ -Winkelbereich konnten 5 Beugungssignale von ZrN: (111), (200), (220), (311) und (222) sowie 3 Beugungssignale von TiN: (111), (200) und (220) registriert werden. Zwischen dem Abstand der Netzebenen d_{hkl} und der Gitterkonstante a besteht für ein kubisches Kristallsystem folgender Zusammenhang:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.1)$$

Daher ergibt sich durch Auftragung von $1 / d_{hkl}^2$ gegen $h^2 + k^2 + l^2$ die Gitterkonstante als Wurzel der reziproken Steigung. Auf diese Weise wurde, wie in Abb. 6 dargestellt, für ZrN ein Gitterparameter von $a = 0,458980$ nm \pm 0,00168 nm und für TiN ein Gitterparameter von $a = 0,42448$ nm \pm 0,00003 nm bestimmt (beides kfz-Struktur). Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten von $a = 0,457746$ nm (JCPDS 35-0753) für ZrN und $a = 0,424173$ nm (JCPDS 38-1420) für TiN. Eine weiterführende Auswertung der Halbwertsbreiten der Reflexe wurde mit dem in Abb. 7 gezeigten Williamson-Hall-Plot [123] der Form:

$$HWB \cos \theta = \frac{\lambda}{t} + \varepsilon \sin \theta \quad (5.2)$$

durchgeführt. Dabei sind θ der Bragg'sche Streuwinkel, $\lambda = 0,15405$ nm die Wellenlänge der verwendeten Cu-K $_{\alpha}$ - Röntgenstrahlung, t die Korngröße und ε die sogenannte Mikroverzerrung (microstrain).

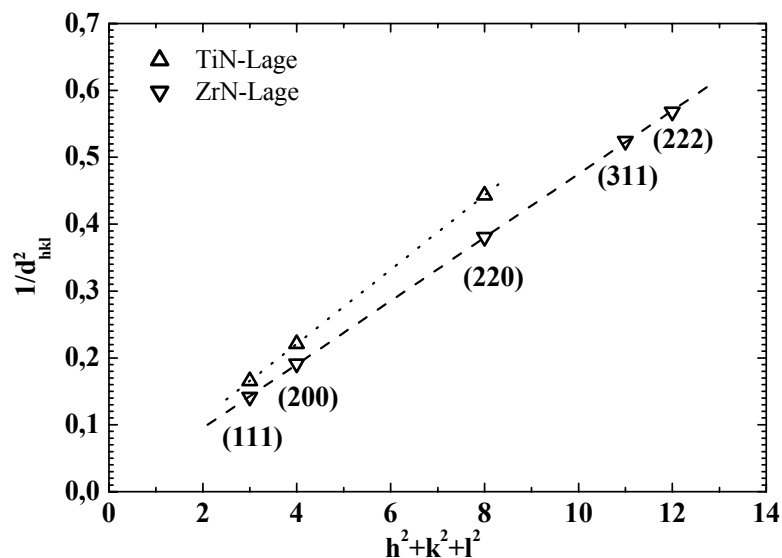


Abb. 6: Reziprokes Quadrat der Netzebenenabstände d_{hkl} , die aus den entsprechenden Signalen des XRD-Diffraktogramms aus Abb. 5 ermittelt wurden, in Abhängigkeit von der Summe der Quadrate der Miller'schen Netzebenenindizes.

Dazu wurde nach der Subtraktion eines Untergrundpolynoms jeder Reflex einzeln mittels Lorentzprofilen gefittet. Für ZrN wurde eine Kristallitgröße von 30 nm und eine Mikroverzerrung von 0,008 und für TiN eine Kristallitgröße von 35 nm und eine Mikroverzerrung von 0,007 ermittelt. Somit ist im Mittel ein Stängel (Kapitel 5.1) sechsmal so groß wie ein Kristallit.

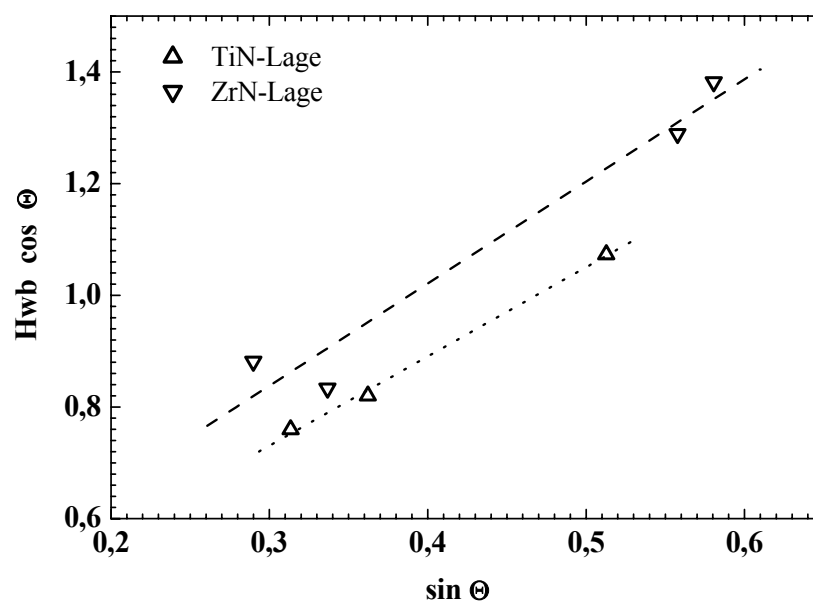


Abb. 7: Williamson-Hall-Plot einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositeschicht, basierend auf der Auswertung des Röntgendiffraktogramms aus Abb. 5.

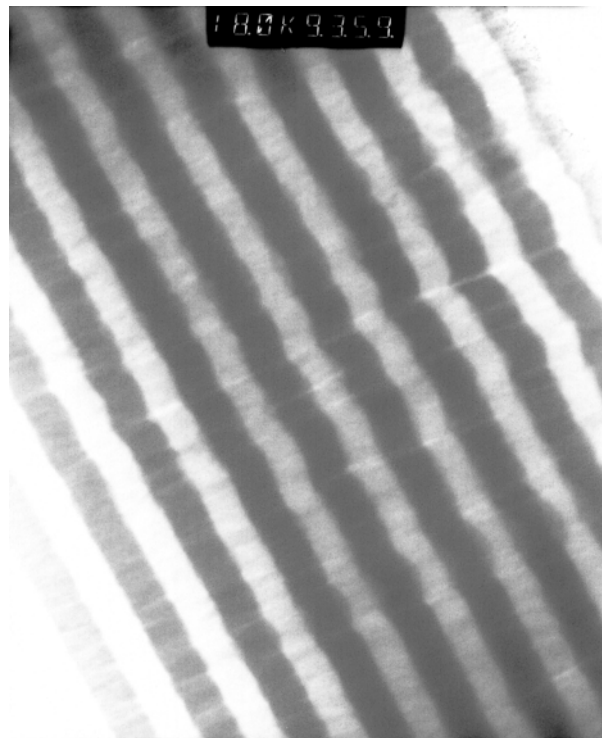


Abb. 8: TEM-Aufnahme ($4,486 \mu\text{m} \times 5,501 \mu\text{m}$) einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht in 18.000-facher Vergrößerung. Jede Einzellage weist eine Dicke von ungefähr 260 nm auf. Die hellen Lagen entsprechen den ZrN-Einzelagen und die dunklen Lagen den TiN-Einzelagen.

Eine Übersicht über die 20-lagige nanolaminierte TiN/ZrN-Kompositschicht mittels TEM ist in Abb. 8 dargestellt. Dabei sind die 20 Einzellagen alternierend aus hellen ZrN-Lagen und dunklen TiN-Lagen aufgebaut. Die Abbildungen 9 und 10 zeigen mit zunehmender Vergrößerung repräsentative Ausschnitte im Bereich einer TiN/ZrN-Grenzfläche. Bei 350000-facher Vergrößerung kann man in Abb. 9 den unteren dunkleren Bereich der ZrN-Lage und den oberen helleren der TiN-Lage zuordnen. Nahezu senkrecht sind die Korngrenzen als hellerer Linienbereich zu erkennen, wodurch ein durchgängiges Stängelwachstum über die einzelnen Lagen hinaus nachgewiesen wird. In einer Ausschnittsvergrößerung (HRTEM, Abb. 10) mit atomarer Auflösung erkennt man das heteroepitaktische Wachstum. Wertet man in der direkten Gitterabbildung des HRTEM die beiden Lagenausschnitte bezüglich der Netzebenenabstände aus, so ergibt sich eine Differenz von 8,2 % für das Verhältnis der Netzebenenabstände von TiN und ZrN. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von 7,1 %. In dem Feinbereichsbeugungsbild (Abb. 11), in dem ein Bereich von zwei Lagen durchstrahlt wurde, sind 27 Beugungsringe erkennbar. 14 Ringe können eindeutig den jeweiligen Netzebenen des kubisch-flächenzentrierten ZrN und 13 Ringe denjenigen des kubisch-flächenzentrierten TiN zugeordnet werden. Aus dem Radius R der Ringe im Feinbereichsbeugungsbild konnte in ähnlicher Weise wie aus den Röntgenpulverspektren die Gitterkonstanten der beiden Materialien bestimmt werden. Hier gilt für den Abstand der Netzebenen d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R} \quad (5.3)$$

Dabei ist λ die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen (bei der hier verwendeten W-Kathode $1,968 \times 10^{-3}$ nm) und $L = 930$ mm die Kameralänge. Vergleicht man mit Gleichung (1), so erkennt man, dass sich durch Auftragung von R^2 gegen $h^2 + k^2 + l^2$ die Gitterkonstante als Wurzel der reziproken Steigung ergibt. Abb. 12 zeigt die Bestimmung der Gitterkonstanten für die beiden Materialien. Es ergaben sich Werte von $a = 0,4568 \text{ nm} \pm 0,0246 \text{ nm}$ für ZrN und von $a = 0,41352 \text{ nm} \pm 0,01104 \text{ nm}$ für TiN. Auch diese Werte stimmen gut mit den Literaturwerten und mit den aus den Röntgenreflexen bestimmten Werten überein.

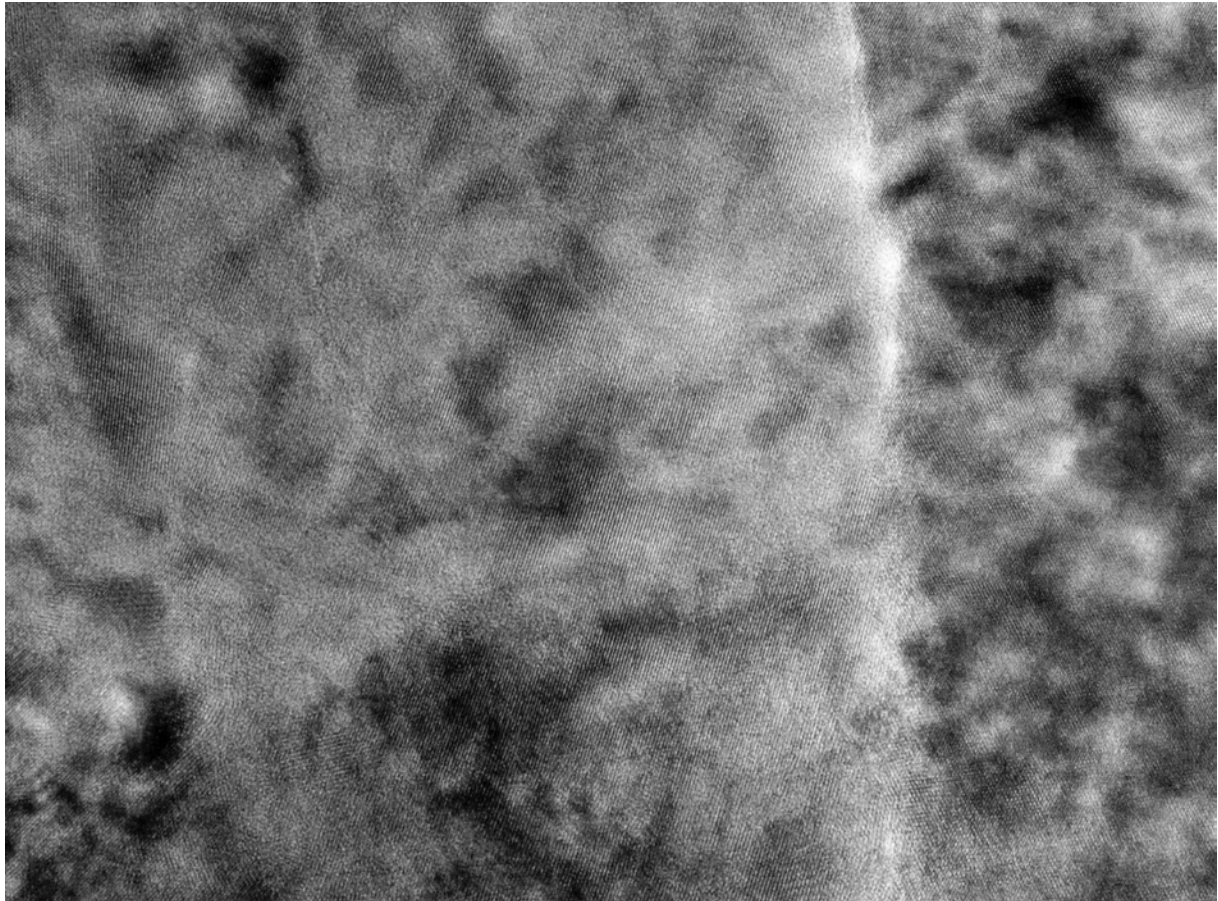


Abb. 9: HRTEM-Aufnahme (64,01 nm x 85,83 nm) des Übergangs von der ZrN-Lage im unteren dunkleren Bereich zur TiN-Lage im oberen helleren Bildausschnitt. Nahezu senkrecht sind die Korngrenzen als hellerer Linienbereich zu erkennen, wodurch ein durchgängiges Stängelwachstum über die einzelnen Lagen hinaus nachgewiesen wird. Der Durchmesser eines Stängels beträgt etwa 50 nm und der Abstand zweier Atome im oberen Bildbereich ca. 0,228 nm und im unteren Bildbereich ca. 0,207 nm.

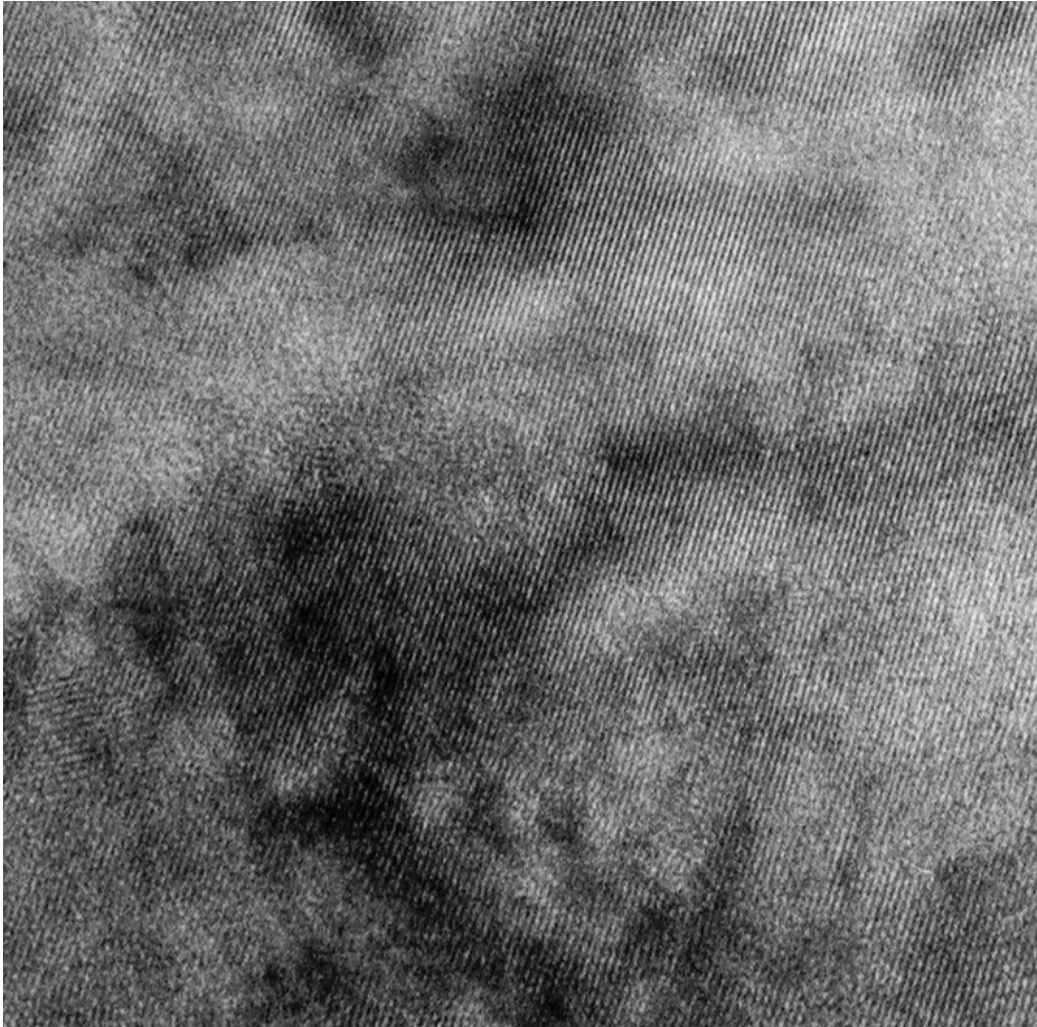


Abb. 10: Nachweis des heteroepitaktischen Wachstums der ZrN-Lage im oberen Bildbereich auf der TiN-Lage im unteren Bildbereich mittels HRTEM (35,68 nm x 35,93 nm). Wertet man in der direkten Gitterabbildung des HRTEM's die beiden Lagenausschnitte bezüglich der Netzebenenabstände aus, so ergibt sich eine Differenz von 8,2 % für das Verhältnis der Netzebenenabstände von TiN und ZrN. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von 7,1 %.

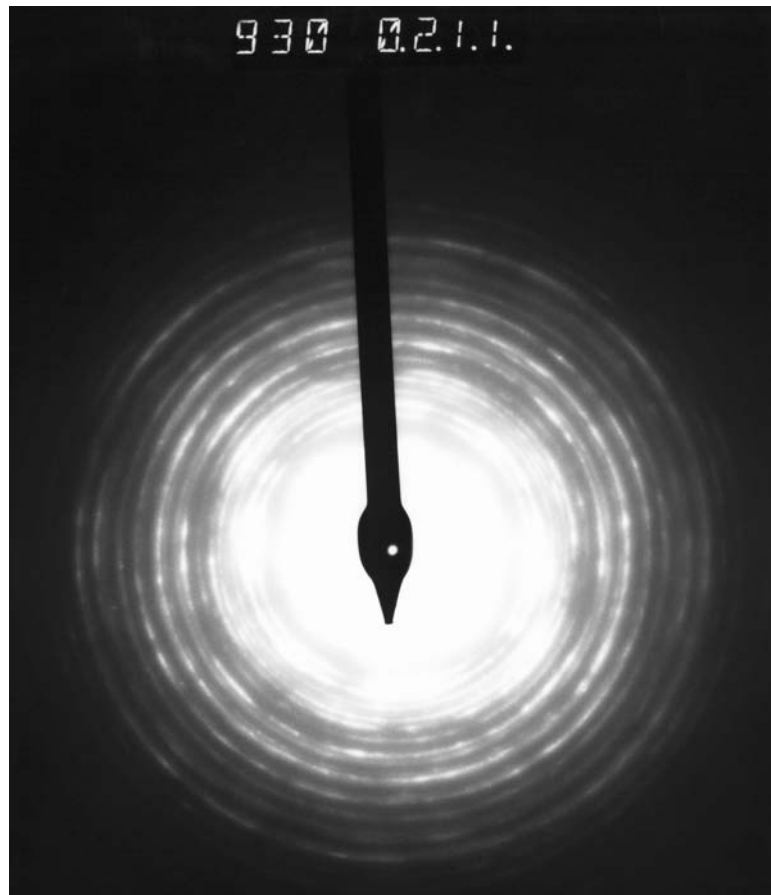


Abb. 11: TEM-Beugungsbild einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht.

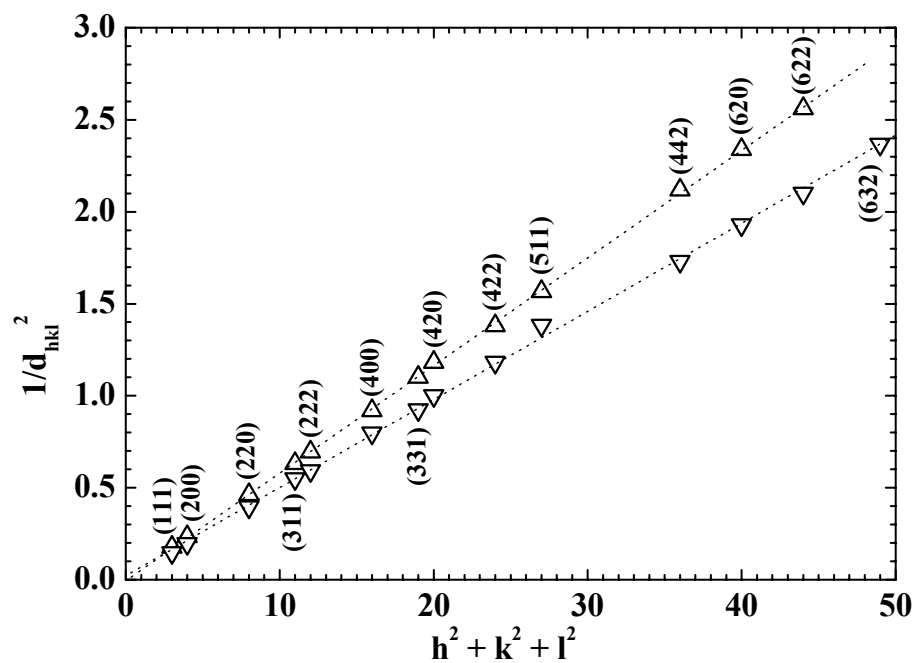


Abb. 12: Reziprokes Quadrat der Netzebenenabstände d_{hkl} , die aus den entsprechenden Radien des TEM-Beugungsbildes aus Abb. 11 ermittelt wurden, in Abhängigkeit von der Summe der Quadrate der Miller'schen Netzebenenindizes.

6 Schichteigenschaften auf der Mikrometerskala

Die mechanischen Eigenschaften der nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten, wie die Vickershärte H , der reduzierte Elastizitätsmodul $E^* = E/(1-\nu)^2$, die Eigenspannungen σ und die kritische Last des Versagens im Scratchtest L_C , sind in Abb. 13 in Abhängigkeit von der Lagenzahl übereinander dargestellt. Die Härte und der reduzierte E-Modul wurden mit dem Fischerscope gemessen. Es ergibt sich für alle mechanischen Eigenschaften ein Maximum bei einer bestimmten Lagenzahl, wobei sich die Position dieses Maximums je nach der betrachtete Eigenschaft verschiebt. Bei 200 Lagen erreicht die Vickershärte einen maximalen Wert von 2600 HV_{0,015}, ebenso der reduzierte E-Modul mit einem Wert von 420 GPa. Die Härtewerte von Einlagenschichten, die bei den gleichen Bedingungen abgeschieden wurden, betragen für TiN 2320 HV_{0,015} und für ZrN 2195 HV_{0,015}. Li *et al.* haben kürzlich gezeigt, dass periodische Spannungs-Dehnungs-Felder an den Grenzflächen von epitaktischen TiN/NbN-Superlattices zu einer Härteerhöhung führen können [91]. In den von uns entwickelten nanolaminierten TiN/ZrN Kompositschichten sollten ähnliche periodische Spannungs-Dehnungs-Felder erzeugt werden, da TiN und ZrN kfz Kristallgitter besitzen, aber die Differenz der Gitterparameter von 7,1 % zu Spannungserhöhungen an den Grenzflächen führt. Somit wächst die Härte an, wenn sich die Anzahl der Grenzflächen durch die Erhöhung der Lagenzahl bei konstanter Gesamtschichtdicke von 4 μm erhöht. Dennoch stellen die Grenzflächen Schwachpunkte in der Schicht dar, die die Haftung und die Härte wieder erniedrigen, wenn ihre Anzahl zu groß wird, wie es bei den 500- und 1000-lagigen Schichten zu beobachten ist [124]. Die niedrige Substrattemperatur von 200 °C und die geringe Substratvorspannung von -60V führen für die Eigenspannung zu einem Maximalwert von 240 MPa bei 20 Lagen, wobei selbst dieser Wert sehr gering ist im Vergleich zu üblichen Werten für PVD (physical vapor deposition)-Schichten, die im GPa-Bereich liegen. Die kritische Last des Versagens erreicht ebenfalls bei 20 Lagen ihren höchsten Wert mit 85 N. Dieser Wert wird normalerweise nur bei CVD (chemical vapor deposition)-Schichten erreicht, die jedoch aufgrund der hohen Abscheidetemperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C nicht auf Werkzeugstählen mit gleich bleibend hoher Haftfestigkeit abgeschieden werden können. Selbst im Vergleich zu optimierten PVD-Schichten mit einer kompakten Morphologie stellt dies einen Spitzenwert dar. Für das Verhalten im Einsatz erwartet man daher optimale Standzeitergebnisse bei Schichten mit einer Lagenzahl zwischen 20 und 200 Lagen (vergleiche Abb. 23). Dies würde einen Kompromiss zwischen der höchsten Härte und der besten Haftfestigkeit darstellen.

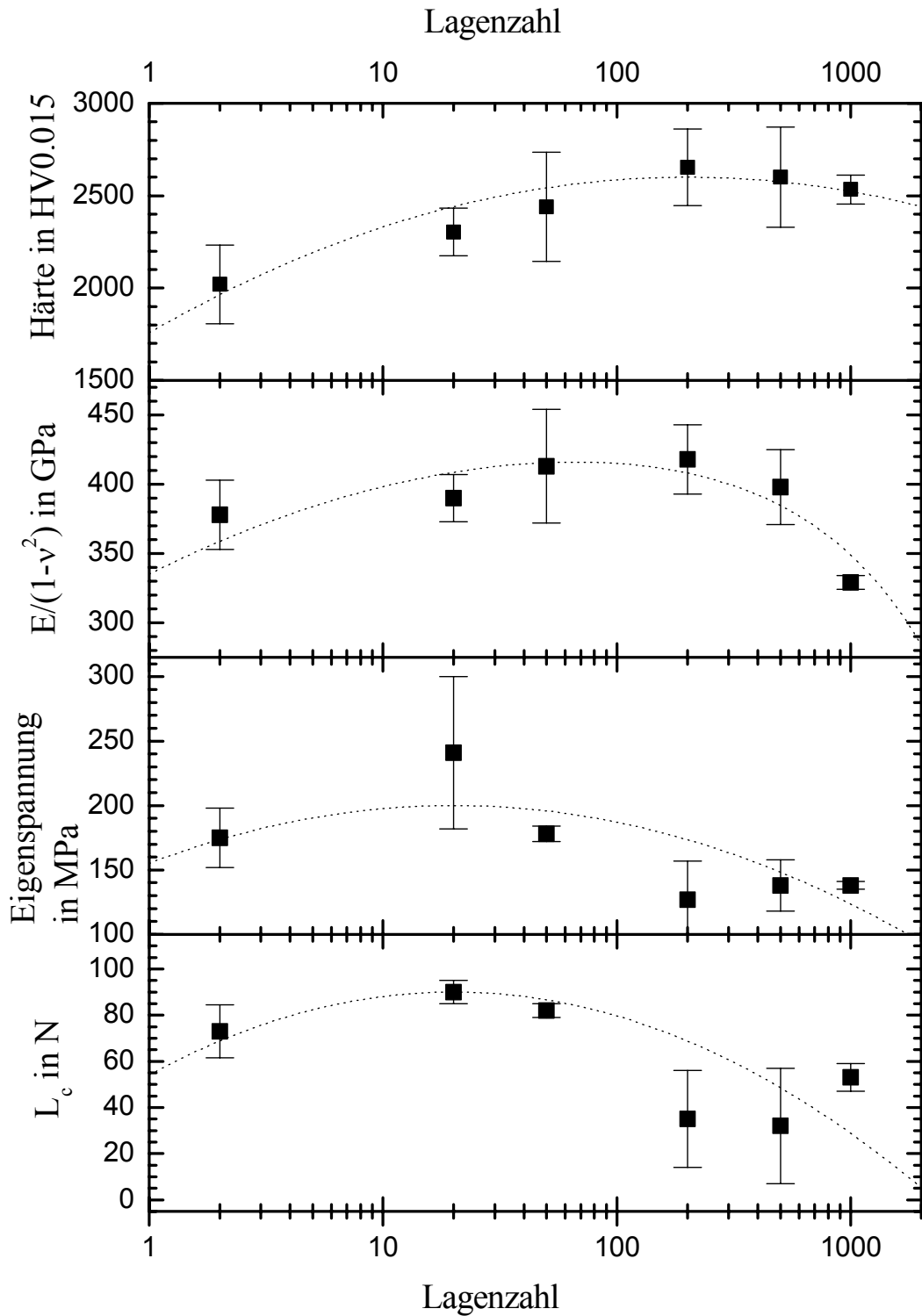


Abb. 13: Mechanische Eigenschaften von nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten in Abhängigkeit von der Lagenzahl bei konstanter Gesamtschichtdicke.

7 Schichteigenschaften auf der Nanometerskala

In jüngster Zeit zeigt sich immer deutlicher, dass eine Bestimmung der mechanischen Schichteigenschaften auf der Mikrometerskala insbesondere bei nanolaminierten Komposit-schicht-Systemen nicht ausreicht, sondern, dass zu einem tiefergehenden Verständnis und zu einer gezielteren Optimierung auch die mechanischen Schichteigenschaften auf der Nanoskala untersucht werden müssen. Insbesondere ist ein vertieftes Verständnis von mecha-nischen und strukturellen Eigenschaften von Oberflächen/Grenzflächen sowie ihrer Entste-hung und den auftretenden Adhäsions- und tribologischen Wechselwirkungen im gleitenden Festkörper/Festkörper-Kontakt von besonderem Interesse. Erst in den letzten Jahren wurden Methoden entwickelt, die eine tiefeaufgelöste Messung von Härte und E-Modul im Nanome-terbereich ermöglichen. Ausgangspunkt ist die tiefensensitive Nanoindentierung (NI) [125]. Hier wird als Indenter eine Diamantspitze in die Probe hineingedrückt und nach Erreichen einer maximalen Last oder Tiefe wieder entfernt. Während dieses Vorgangs werden die Last P und die Eindringtiefe h des Indenters registriert. Diese Last-Eindringtiefe-Kurve stellt einen „Fingerabdruck“ der mechanischen Eigenschaften gemittelt über einen gewissen Volumen-bereich dar, der mit Erhöhung der Last zunimmt. Deshalb muss zum Erreichen einer guten Tiefenauflösung eine möglichst geringe Last verwendet werden [126]. Zur Auswertung der Last-Eindringtiefe-Kurven sind verschiedene Methoden entwickelt wurden. Bei der Untersu-chung der nanolaminierten TiN/ZrN-Komposit-schichten kam die Mehrfachpunkt-Entlastungs-Methode oder Oliver-Pharr-Methode [121] zum Einsatz. Abb. 14 definiert die dazu benötigten Parameter. Zunächst wird die Entlastungskurve im oberen Bereich (4 Messpunkte) mit einem Potenzgesetz gemäß Gl.(4) gefittet, um die Kontaktsteifigkeit S zu bestimmen. Dabei sind m und B empirische Fitparameter und h_{max} bzw. h_f sind die maximale bzw. die nach dem Ent-lasten bleibende Eindringtiefe. Die Kontakttiefe h_c , bei der der erste Kontakt zwischen Inden-ter und Probe stattfindet, errechnet sich wie in Gl. (5) angegeben. Der von der Geometrie des Indenters abhängige Formfaktor ε beträgt 0,75 bei der im Rahmen der Untersuchungen eingesetzten Berkovichspitze (dreiseitige Pyramide mit eingeschlossenem Winkel von $142,3^\circ$, typischer Spitzenradius 100-200 nm). Er korrigiert die nicht achsensymmetrische Form des idealen Berkovich-Indenters. Die Härte kann als Quotient aus der Kontaktfläche A und der Maximallast P_{max} bestimmt werden. Die Maximallasten betragen 20 mN für das UMIS- und 2 mN für das Hysitron-System. Da jedoch die realen Spitzengeometrien nie der Beziehung $A = 24,56 h_c^2$ für den idealen Berkovich folgen, musste zunächst eine Eichung an Quarzglas und Saphir durchgeführt werden. Daraus wurden die in Abb. 15 im Vergleich zur idealen Berkovich-Flächenfunktion gezeigten Flächenfunktionen für die verwendeten Spitzen des UMIS- und des Hysitron-Systems bestimmt. Der E-Modul ergibt sich schließlich aus der Kontaktsteifigkeit S gemäß Gl. (7.1) mit dem Korrekturfaktor $\beta_{Berkovich} = 1,034$.

$$S = \frac{dP}{dh}(h = h_{max}) = mB(h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (7.1)$$

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (7.2)$$

$$E = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (7.3)$$

Vier mögliche Verfahren zur tiefenaufgelösten Härte- und E-Modul-Messung an nanolaminierten Kompositschichten sind schematisch in Abb. 16 dargestellt. Üblicherweise werden Tiefenprofile durch schrittweise Erhöhung der Last und damit der untersuchten Tiefe gemessen. Die Indentierung erfolgt dabei senkrecht zur Oberfläche. Daher nimmt die erreichbare Tiefenauflösung dieser Last-Variations-Methode (LVM, Abb. 16a) mit zunehmender Last ab. Bei der Konstante-Last-Methode (KLM, Abb. 16b) werden die Lagen schrittweise durch Ionenbeschuss weggeätzt, und bei konstanter Last wird senkrecht zur Oberfläche indentiert. Die Auflösung ist etwas besser als bei der LVM, da stets bei der gleichen geringen Last gemessen werden kann. Andererseits ist diese Methode nicht zerstörungsfrei und Änderungen der Probeneigenschaften durch den Ionenbeschuss müssen ebenfalls berücksichtigt werden. Bei der von Kunert *et al.* [127] zur Untersuchung der Kohlenstoff-Implantation in Ti-6Al-4V-Stahl entwickelten Querschnitts-Methode (QSM, Abb. 16c) erfolgen die Eindrücke bei konstanter Last entlang eines zuvor geeignet präparierten Probenquerschnitts. Diese Methode bietet zwar im Prinzip die beste Tiefenauflösung, aber ihre Einsatzmöglichkeit zur Untersuchung von nanolaminierten Kompositschichten, insbesondere mit niedriger Einzellagendicke im Nanometerbereich, ist beschränkt, da beim UMIS2000-System der minimal mögliche Abstand zwischen zwei Eindrücken 2 μm beträgt und auch beim Hysitron-System, dass sich aufgrund der Kombination mit einem Multimode-RKM besser positionieren lässt, mindestens 100 nm Abstand zwischen den Eindrücken bleiben sollte, um eine gegenseitige Beeinflussung zu minimieren.

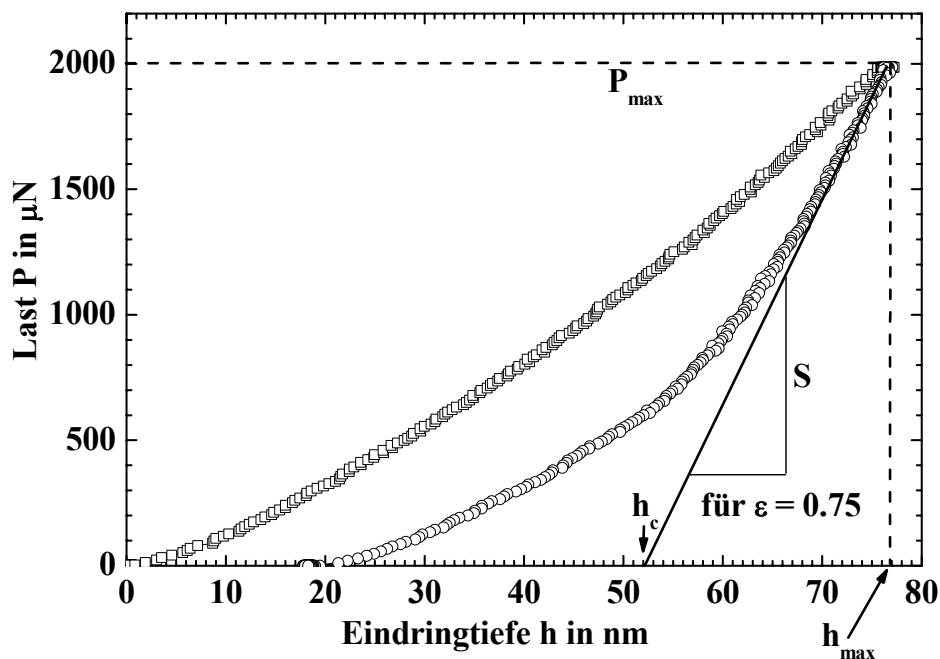


Abb. 14: Belastungs-Entlastungskurve bei Indentierung mit Berkovich-Diamantspitze, die die experimentellen Schlüsselparameter definiert.

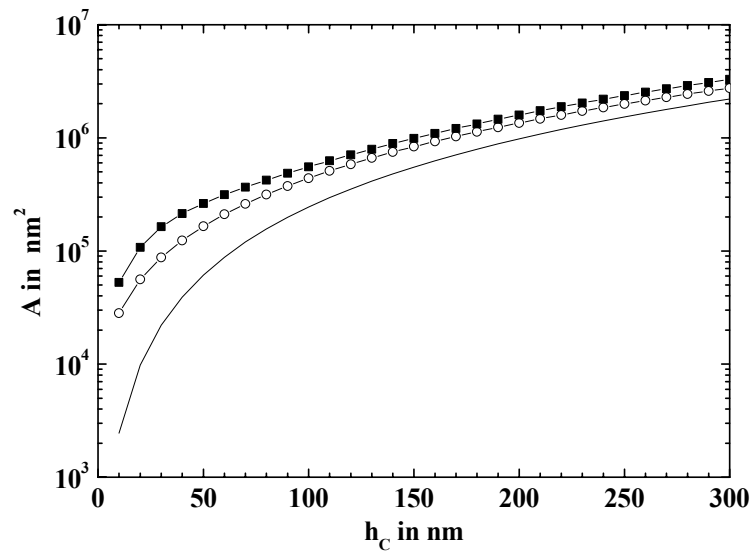


Abb. 15: Vergleich der durch Eichung an Quarzglas bestimmten Flächenfunktionen für die verwendeten Spitzen des UMIS- (—■—) und des Hysitron-Systems (—○—) mit der idealen Berkovich-Flächenfunktion (—).

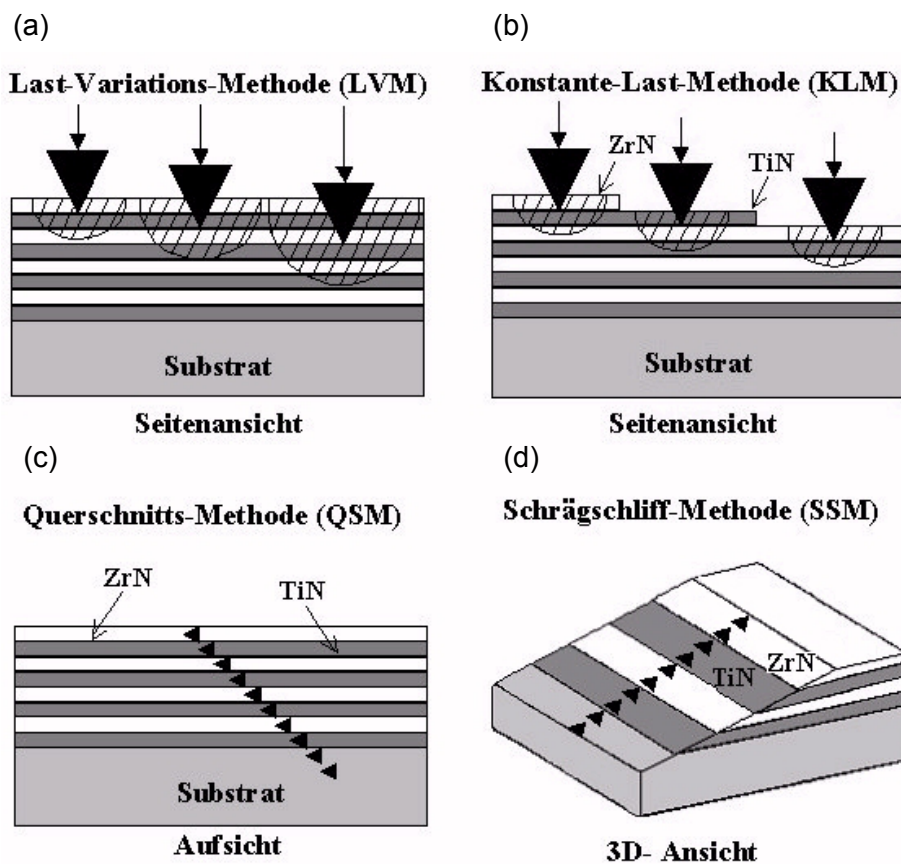


Abb. 16: Übersicht zu Verfahren zur tiefaufgelösten Härte- und E-Modul-Messung an nanolaminierten Kompositschichten.

Um bei der tiefenaufgelösten Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von nanolaminierten Kompositschichten das hohe Auflösungsvermögen der Rasterkraftmikroskopie voll ausschöpfen zu können, war zum einen eine deutliche Erhöhung der Anzahl der Messpunkte in den Einzellagen und zum anderen die Präparation von Proben extrem geringer Rauheiten erforderlich. Die Idee unserer an den nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten getesteten und optimierten Schrägschliff-Methode (SSM, Abb. 16d) beruht auf der starken Vergrößerung der abtastbaren Fläche auf den Einzellagen durch Anfertigung eines Schrägschliffs unter einem sehr kleinen Winkel von $0,04^\circ$. Zum Präparieren der nanolaminierten Kompositschichten wird das am Institut für Mikrotechnologie in Hannover entwickelte Nanoschleifverfahren eingesetzt, das Rauheiten von wenigen Nanometern ermöglicht [128]. Bei diesem Verfahren ist das Diamantschleifpulver in eine Metallmatrix eingebettet, so dass sich keine Diamantkristallite zwischen der Schleifscheibe und dem zu präparierenden Gegenkörper befinden. Durch den sehr kleinen Winkel der Schrägschliffe kann in jeder Einzellage der nanolaminierten Kompositschichten eine ausreichende Anzahl von Eindrücken durchgeführt werden, was zu einer deutlichen Erhöhung der Auflösung führt. Dafür muss bei dieser Methode auch der Einfluss der unter der gerade vermessenen Lage liegenden Lage beachtet werden. Es ist jedoch aufgrund der in der gleichen Größenordnung liegenden Härtewerte von TiN und ZrN von einem weitaus geringeren Einfluss auszugehen, als bei Čekada und Panjan auftrat, die eine ähnliche Methode mit höherem Winkel bei einer nanolaminierten TiN/Ti-Kompositschicht einsetzten [129]. Die geringe Härte der Ti-Lagen führte bei diesen dazu, dass für die TiN-Lagen aufgrund der darunter liegenden Ti-Lage niedrigere Härtewerte als für die Ti-Lagen gemessen wurden. Die Messungen an den nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten dienten zusätzlich auch zum Vergleich der beiden Mess-Systeme Hysitron Triboscope und UMIS2000. Die maximalen Eindringtiefen bei den untersuchten 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten betragen 250 nm für das UMIS- und 80 nm für das Hysitron-System, so dass die Daumenregel, dass sie nicht mehr als 10 % der Gesamtschichtdicke (hier $6,7 \mu\text{m}$, gemessen mit dem Kalottenschleifverfahren) betragen sollten, um Einflüsse des Substrats zu minimieren, erfüllt ist. Als weiterer Störfaktor könnte das Aufwerfen (Pile-Up) von Material während der Indentierung auftreten, was zu einer falschen Bestimmung der Kontaktfläche führt. Der Pile-Up-Effekt spielt jedoch gemäß Bolshakov und Pharr [130] nur eine wesentliche Rolle, falls $h_f/h_{max} > 0,7$ ist. Im vorliegenden Fall lag dieser Quotient maximal bei 0,6. Auch die Rauheit der Oberfläche beeinflusst die Nanohärtemessung. Das in Abb. 17 gezeigte Profil der arithmetischen Mittenrauwerte R_a einer nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht wurden mit dem Rasterkraftmikroskop (RKM) im Kontaktmodus aus einer lateralen Aneinanderreihung von mehreren $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ -Topographieaufnahmen durch Auswertung von $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ -Ausschnitten bestimmt. Die Rauwerte liegen für die TiN-Lagen stets um $3,5 \text{ nm}$ und für die ZrN-Lagen um $4,5 \text{ nm}$. Der Einfluss dieser ohnehin schon geringen Rauheit wurde beim Hysitron-System noch weiter reduziert, indem vor den Indentierungen Topographieaufnahmen mit dem RKM durchgeführt wurden, um nur die glättesten Bereiche für die Eindrücke auszuwählen. Dies ist exemplarisch in den Abbildungen 18a und 18b gezeigt, die den gleichen Probenbereich vor (Abb. 18a) und nach der Nanoindentierung (Abb. 18b) mit dem Hysitron wiedergeben. Die geringe Rauheit, die symmetrische Form des Eindrucks als Qualitätsmerkmal und das geringe Pile-Up werden so deutlich. Beim UMIS-System, das nicht an ein RKM angeschlossen ist, konnte keine derartige Vorauswahl der Stellen für die Härtemessung erfolgen. Dies gleicht sich jedoch dadurch aus, dass hier eine automatisierte Messung von Härte und E-Modul möglich ist und damit durch Mittelung über eine Vielzahl von Messwerten eine verbesserte Statis-

tik erreicht werden kann, so dass Ausreißer durch rauere Stellen oder Oberflächendefekte weggemittelt werden.

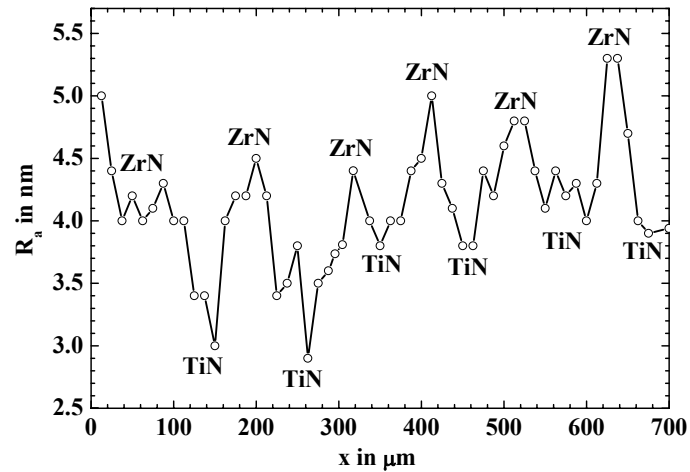


Abb. 17: Mit dem RKM bestimmtes Profil der arithmetischen Mittenrauwerte R_a an einem Schrägschliff einer nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht.

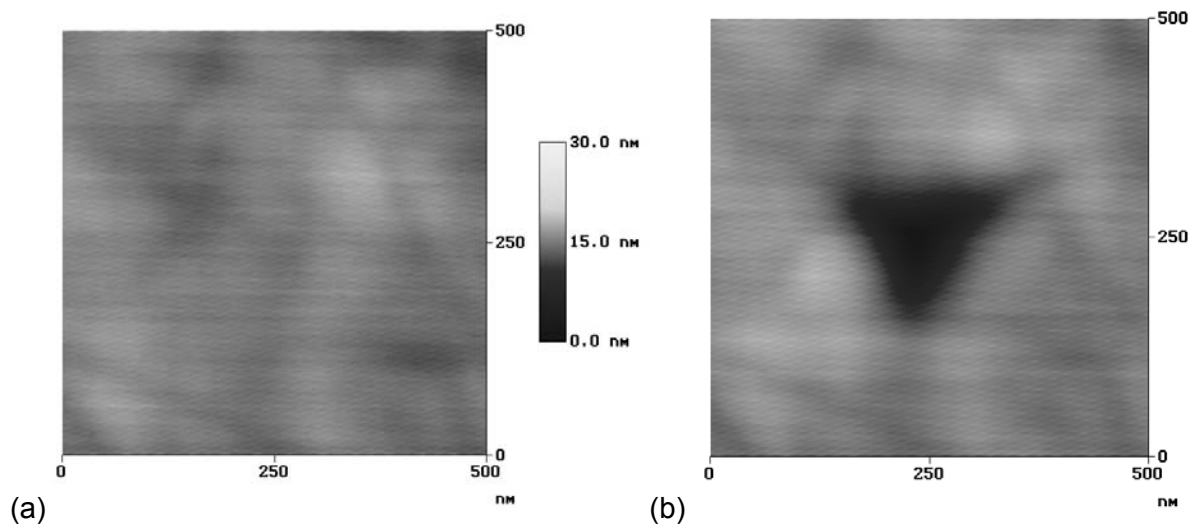


Abb. 18: RKM-Aufnahmen einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht vor (Abb.18a) und nach der Nanoindentierung (Abb.18b) mit einem Berkovich-Indenter im Hysitron-System unter einer Maximallast von 2 mN.

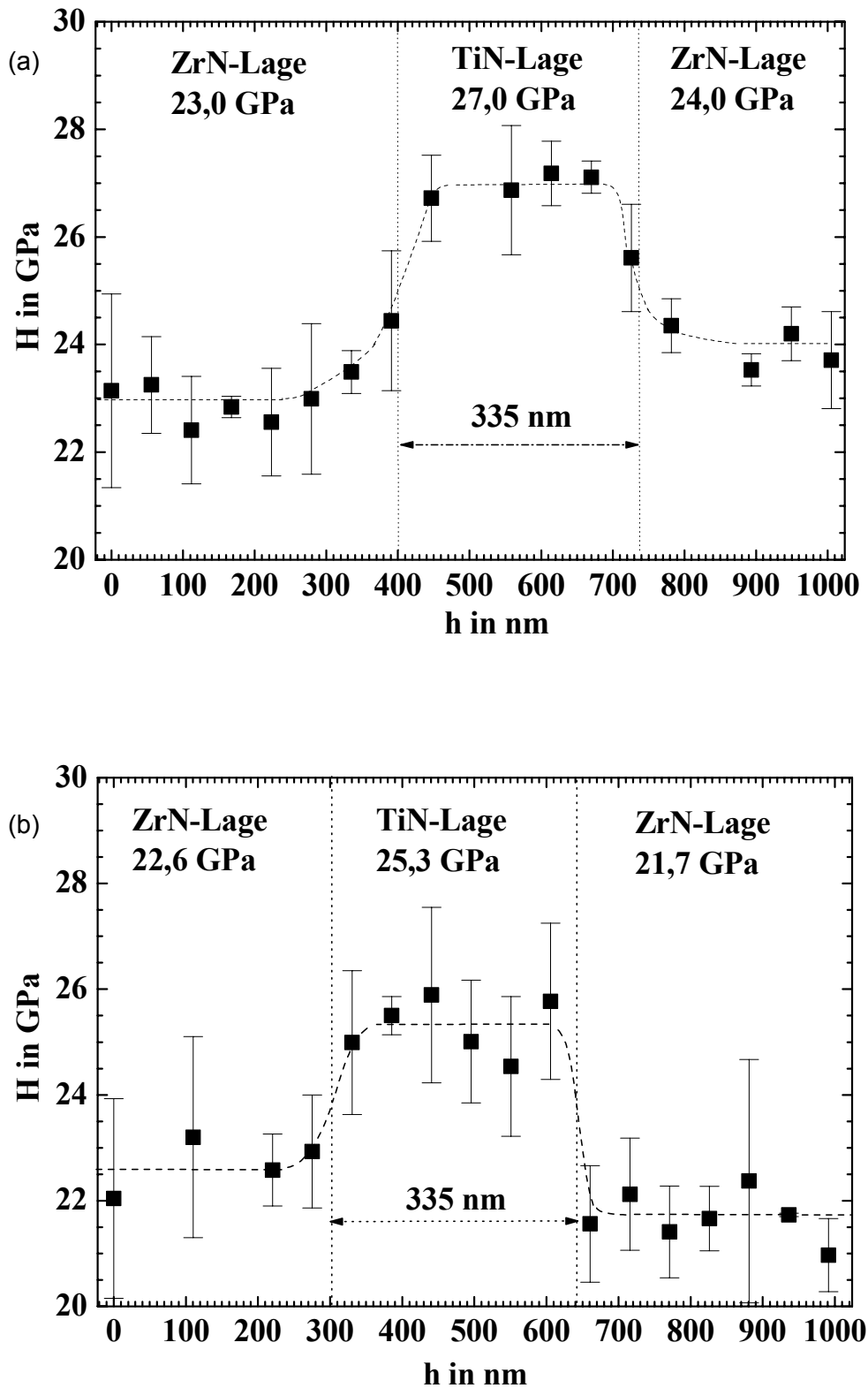


Abb. 19: Vergleich der Hartetiefenprofile an einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht, die an einem UMIS- (a) und einem Hysitron-System (b) gemessen wurden.

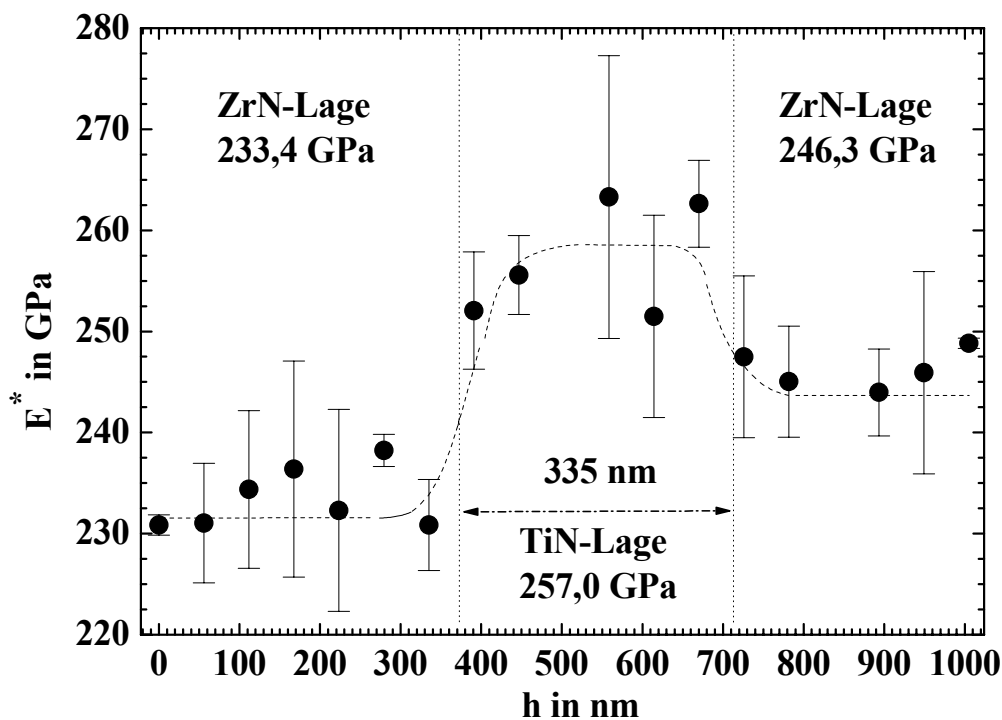


Abb. 20: Tiefenprofil des reduzierten E-Moduls einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht.

Abb. 19 zeigt den Vergleich der Tiefenprofile der Härte einer 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht gemessen mit dem UMIS (Abb. 19a) und dem Hysitron (Abb. 19b). Es wird deutlich, dass man mit der Schrägschliff-Methode erstmalig in der Lage ist, die 335 nm dicken Einzellagen anhand ihrer Härte deutlich zu unterscheiden. Dies gelingt mit beiden Mess-Systemen gleich gut und die maximal erreichte „Auflösung“ beträgt bereits 50 nm. Auch die mittleren Nanohärtewerte für die Einzellagen stehen sowohl miteinander als auch mit den aufgrund von Messungen an Einzelschichten auf der Mikroskala erwarteten Werten in guter Übereinstimmung. Sie betragen für die TiN-Lagen $26 \text{ GPa} \pm 1 \text{ GPa}$ und für die ZrN-Lagen $23 \text{ GPa} \pm 1 \text{ GPa}$. Der reduzierte E-Modul wies beim Hysitron-System eine deutlich höhere Streuung der Messwerte auf, so dass es nur durch die beim UMIS-System durchgeführte Mittelung möglich war, ein Profil zu bestimmen. Es zeigt qualitativ den gleichen Verlauf wie die Härte (Abb. 20) mit Werten von $260 \text{ GPa} \pm 6 \text{ GPa}$ für die TiN-Lagen und von $240 \text{ GPa} \pm 8 \text{ GPa}$ für die ZrN-Lagen.

8 Verhalten auf der Mikrometerskala

Nach dem Einsatz der beschichteten Sägeblätter bei der Zerspanung von Schrauben aus Automatenstahl der Qualität 11SMnPb30 (AISI 12L13, DIN 1,0718) wurde die Verschleißursache ermittelt. Die lichtmikroskopische Aufnahme in Abb. 21 zeigt die Spitze eines HSS-Sägeblatts mit der Kaltaufschweißung eines Spans an der linken Flanke der Spitze. Dieser Bereich wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie genauer untersucht (Abb. 22). An der rechten oberen Begrenzung des Sägezahns erkennt man in Abb. 22 die nanolaminierte TiN/ZrN-Kompositschicht. Der abrasive Verschleiß nimmt zur Spitze des Zahns des Sägeblatts zu, bis schließlich keine Schicht mehr vorhanden ist. Dadurch steigt die thermische Belastung, so dass sich Kaltaufschweißungen bilden. Mit Hilfe von EDX-Analysen konnte dort definitiv kein Schichtmaterial (Zr, Ti, N), sondern nur schwefelhaltiger Stahl (Fe und S) nachgewiesen werden. Durch die Veränderung der Spitzengeometrie steigt die thermische Belastung weiter an, es bilden sich Risse, bis die Spitze schließlich abbricht und es zum Ausfall des Sägeblattes kommt. Gegenüber unbeschichteten Sägeblättern konnte die Standzeit von 36.000 auf 56.000 Schnitte, d.h. um 55%, bei einer optimalen Lagenzahl von 50 gesteigert werden (Abb. 23). Wie bereits in Kapitel 6 erwähnt, entspricht dies einer Balance zwischen maximaler Härte und höchster Haftfestigkeit und es werden zugleich optimaler Risswiderstand und Zähigkeit eingestellt. Eine TiN-Einlagenschicht mit einer dichten Mikrostruktur, die zum Vergleich abgeschieden wurde, führte dagegen nur zu einer Erhöhung um 17 %. Dieser Vergleich bestätigt, dass sich das freie Volumen zwischen den kristallinen Stängeln aufgrund der verbesserten Anbindung des Kühlschmierstoffs in den Depots an die Schicht im tribologischen Kontakt vorteilhaft auf die Standzeit von Sägeblättern auswirkt.

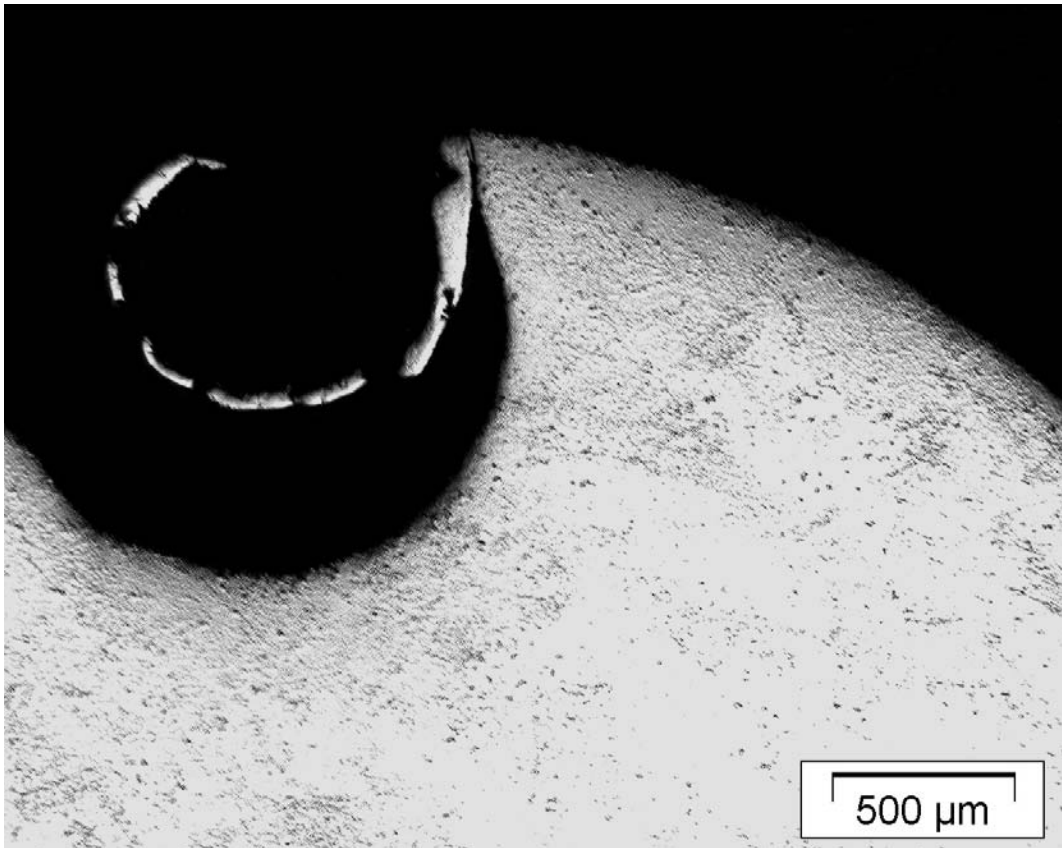


Abb. 21: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Sägezahns mit einer Kaltaufschweißung eines Spans aus Automatenstahl der Qualität DIN 1,0718.

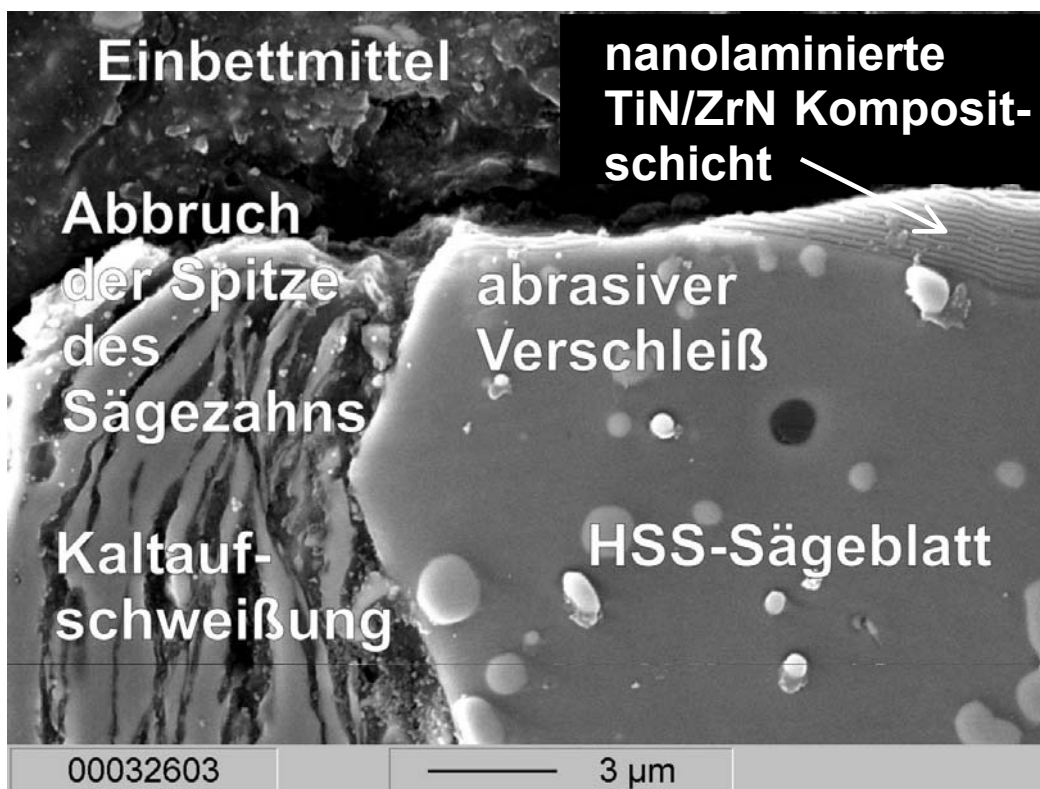


Abb. 22: REM-Aufnahme der Bruchfläche der Spitze eines Sägeblatts mit Kaltaufschweißung.

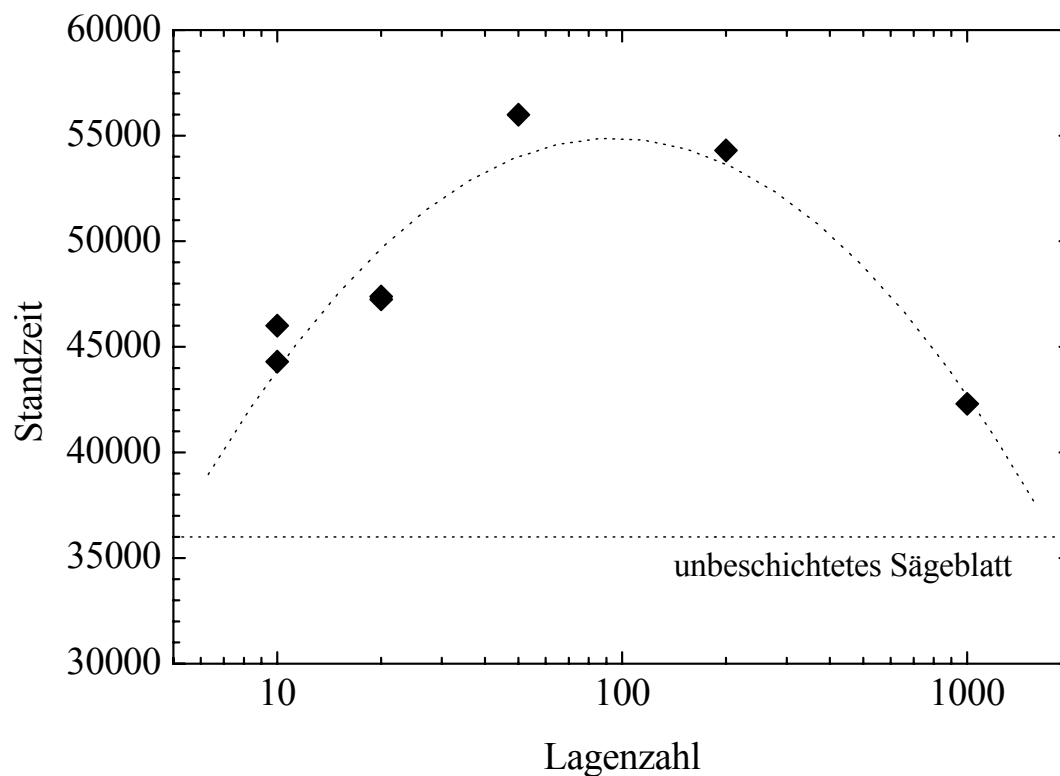


Abb. 23: Standzeit der beschichteten Sägeblätter in Abhängigkeit von der Lagenzahl der nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten.

9 Verhalten auf der Nanometerskala

Zum besseren Verständnis von Standzeituntersuchungen wurde das Verhalten von 20-lagigen nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten auf der Nanometerskala untersucht. Außer den nanopolierten Schrägschliffproben wurden Proben gelasert, gebrochen und ohne weitere Behandlung senkrecht in einen Halter eingespannt, so dass die Bruchfläche untersucht werden konnte (QS = Querschnittsproben). Abb. 24 zeigt, dass die arithmetischen Mittelrauwerte R_a bei diesen QS-Proben überraschenderweise noch geringer als bei der SS-Methode sind und bei unter 1 nm liegen, wobei der Rauwert der TiN-Lagen ebenso wie bei den SS-Proben geringer als der der ZrN-Lagen ist. Dies lässt für die Zukunft eine weitere Verbesserung der Auflösung der Härteprofile bei nanogeschliffenen QS-Proben erhoffen. Die einzelnen Lagen weisen nur einen sehr schwachen Topographie- und Reibungskontrast auf, so dass diese Aufnahmen hier nicht gezeigt werden. Sie konnten jedoch aufgrund der Anordnung der Lagen ausgehend von der obersten ZrN-Lage zugeordnet werden, so dass gezielt tribologische Untersuchungen an den einzelnen Lagen auf der Nanometerskala durchgeführt werden konnten.

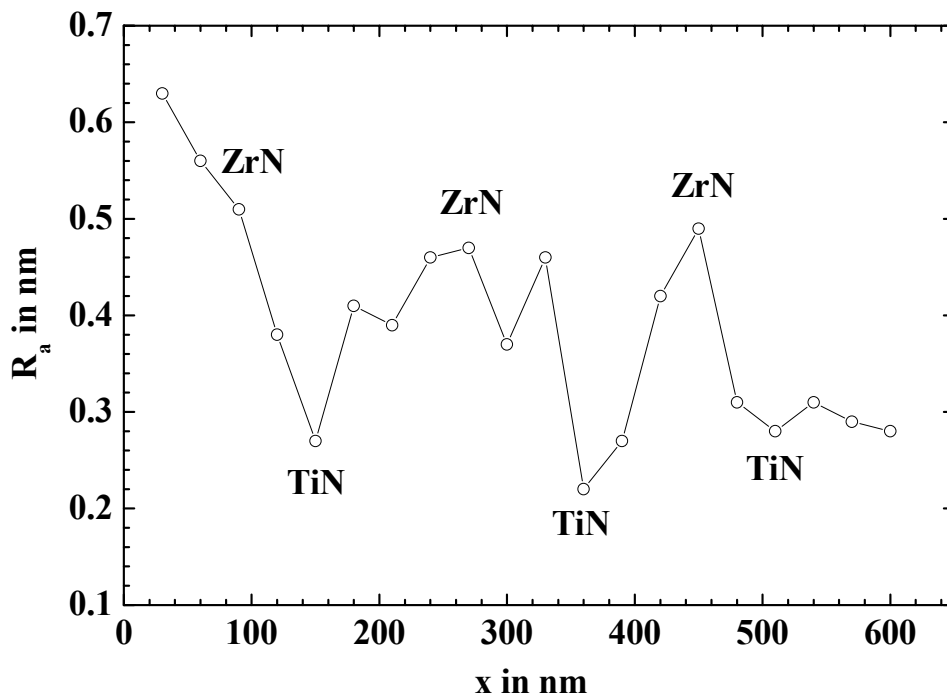


Abb. 24: Mit dem RKM bestimmtes Profil der arithmetischen Mittenrauwerte R_a an einem Querschliff einer nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschicht.

Dazu wurde mit dem RKM im reversierenden ungeschmierten Gleitkontakt im Konstante-Kraft-Modus, d.h. bei konstanter Normalkraft, die aus Kraft-Weg-Kurven ermittelt wurde, die Abhängigkeit der Reibungskraft und der Reibungszahl von der Normalkraft bestimmt. Alle Untersuchungen fanden bei Raumtemperatur und mit Si-Sondenspitzen als Gegenkörper statt. Die Berechnung der Reibungskraft F_R erfolgte nach der von Grafström *et al.* entwickelten Methode [131] aus der mittleren Höhendifferenz Δh zwischen einem Scan in Vorlauf- und in Rücklaufrichtung gemäß Gl. (7):

$$F_R = \frac{k}{\Lambda} \Delta h \quad (9.1)$$

Dabei ist k die Federkonstante des Cantilevers, die bei den eingesetzten Sondenspitzen bei $0,17 \pm 1$ N/m lag, und Λ der Quotient aus der Länge der Sondenspitze ($15 \mu\text{m}$) und der Länge des Cantilevers ($225 \mu\text{m}$). Unabhängig von der Probenpräparierung ergaben sich dabei Werte für die Reibungszahlen von $0,5 \pm 0,02$ für die TiN- und von $0,6 \pm 0,01$ für die ZrN-Lagen und nur bei den TiN-Lagen in der SS-Probe eine deutliche Abhängigkeit der Reibungszahl von der Normalkraft F_N , die einem Potenzgesetz $F_N^{-1/3}$ entsprechend dem von Derjaguin, Muller und Toporov beschriebenen DMT-Kontaktmodell folgt [132]. Für die Zukunft sind weitere tribologische Untersuchungen unter anderem auch in Abhängigkeit von der relativen Feuchte geplant, um das Verhalten von Viellagenschichten auf der Nanometerskala noch besser verstehen zu können.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Zum Ersten wurde in dieser Arbeit erstmals eine umfassende Literaturübersicht über nanolaminierte Kompositschichten, die TiN oder/und ZrN als einen Bestandteil enthalten, gegeben. Die bisherigen Entwicklungen auf diesem Gebiet wurden zusammengefasst und einer kritischen Bewertung unterzogen, um als Ausgangsbasis für zukünftige Forschungen auf diesem Gebiet zu dienen. Die Literaturübersicht zeigte, dass bisher noch keine umfassende Untersuchung des Systems TiN/ZrN durchgeführt wurde. Es wurden stets nur einzelne Aspekte untersucht, insbesondere zum Verhalten von TiN/ZrN im Einsatz fanden sich keine Ergebnisse. Daher wurden die hergestellten nanolaminierten Kompositschichten und deren Grenzflächen erstmals hinsichtlich ihres Aufbaus, ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens im Einsatz von der Mikrometer- bis hinab zur Nanometerskala charakterisiert, um einen umfassenden Überblick über das nanolaminierte TiN/ZrN-Kompositschicht-System zu gewinnen.

Zum Zweiten konnte anhand der dargestellten Untersuchungen gezeigt werden, dass nanoskalige, nanolaminierte TiN/ZrN-Kompositschichten mit stängelförmiger Morphologie und heteroepitaktischen Grenzflächen ein erfolgreiches Schichtdesign für den Verschleißschutz darstellen. Dies wurde am Beispiel von HSS-Sägeblättern (AISI M2, DIN 1.3343) beim Sägen von Automatenstahl der Qualität 11SMnPb30 (AISI 12L13, DIN 1.0718) nachgewiesen. Dabei wurden die Nano-Hohlräume zwischen den Stängeln zum Deponieren von Kühlschmiermittel genutzt, um die Anbindung des Kühlschmierstoffs an die Schicht im tribologischen Kontakt zu verbessern. Die Schichtherstellung erfolgte durch reaktives DC-Magnetronzerstäuben von metallischen Titan- und Zirkontargets in einer Argon/Stickstoff-Atmosphäre. Durch die Variation der Lagenzahl bei konstanter Schichtdicke konnte der Grenzflächenanteil in den nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten gezielt eingestellt werden, wodurch sich die Viellagenschichten hinsichtlich ihres Aufbaus, ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens im Einsatz maßschneidern ließen. Die gezielte Optimierung dieser nanoskaligen Oberflächenschichten war nur aufgrund eines vertieften Verständnisses zwischen dem Schichtwachstum, dem Aufbau, den Eigenschaften und dem Verhalten der Viellagenschichten und deren Grenzflächen möglich. Weiterhin zeigten die ersten tiefenaufgelösten Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften an nanolaminierten TiN/ZrN-Kompositschichten mit dem RKM und der Schrägschliff-Methode, dass diese Methode bei weiterer Verbesserung der Methodik und der Präparation geeignet ist, die Grenzflächen auflösen zu können, so dass dann eine Modellierung von mechanischen und strukturellen Eigenschaften von Oberflächen/Grenzflächen sowie ihrer Entstehung und den auftretenden tribologischen Wechselwirkungen im gleitenden Festkörper/Festkörper-Kontakt ermöglicht werden kann. Bei einer optimalen Lagenzahl von 50 Einzellagen (Härte 2450 HV_{0,015}, reduzierte Er-Modul 415 GPa, kritische Last der Versagens im Scratchtest 85 N) wurde eine Standzeiterhöhung von 36.000 auf 56.000 Schnitte gegenüber den unbeschichteten Sägeblättern bzw. gegenüber 42.100 Schnitten von Sägeblättern, die mit einer einlagigen TiN-Schicht mit dichter Mikrostruktur beschichtet waren, erzielt. Folglich wirkt sich das freie Volumen zwischen den kristallinen Stängeln in den optimierten nanolaminierten TiN/ZrN Kompositschichten tatsächlich positiv auf die Standzeit von Sägeblättern aus.

Danksagung

Wir danken den Damen B. Rabsch, H. Ritter, U. Schanz, sowie den Herren R. Fritzen, M. Göken, C. Kourouklis, P. Schloßmacher, S. Schweiger, E. Schweitzer und E. Tioulioukowski für die Durchführung von Beschichtung, präparativen Arbeiten sowie Messung und Bestimmung des Schichtaufbaus und der Schichtstruktur. Weiterhin möchten wir uns beim Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg für die Förderung des Projekts „Beschichtung von Sägeblättern für die Metallbearbeitung mit neuartigen verschleißfesten und superharten Materialien“ sowie bei unseren Projektpartnern der Ott+Heugel GmbH, der Saazor-Wälztechnik Zorn GmbH & Co. KG und der Heinrich Hofsäß GmbH & Co, sowie beim BMBF für die Förderung des HGF-Programms Nanotechnologie bedanken.

11 Literatur

- 1 H. Holleck, Patent **P 35 12986.7**, (1985) (1987).
- 2 U. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett, J. E. Sundgren, L. C. Markert, and J. E. Greene, *Journal of Applied Physics* **62**, 481-484 (1987).
- 3 H. Holleck and H. Schulz, *Surface & Coatings Technology* **36**, 707-714 (1988).
- 4 P. B. Mirkarimi, L. Hultman, and S. A. Barnett, *Applied Physics Letters* **57**, 2654-2656 (1990).
- 5 K. K. Shih and D. B. Dove, *Applied Physics Letters* **61**, 654-656 (1992).
- 6 X. Chu, M. S. Wong, W. D. Sproul, S. L. Rohde, and S. A. Barnett, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **10**, 1604-1609 (1992).
- 7 X. Chu, S. A. Barnett, M. S. Wong, and W. D. Sproul, *Surface & Coatings Technology* **57**, 13-18 (1993).
- 8 X. Chu, M. S. Wong, W. D. Sproul, and S. A. Barnett, *Surface & Coatings Technology* **61**, 251-256 (1993).
- 9 P. B. Mirkarimi, S. A. Barnett, K. M. Hubbard, T. R. Jervis, and L. Hultman, *Journal of Materials Research* **9**, 1456-1467 (1994).
- 10 L. A. Donohue, J. Cawley, D. B. Lewis, J. S. Brooks, and W. D. Munz, *Surface & Coatings Technology* **76-77**, 149-158 (1995).
- 11 M. Larsson, M. Bromark, P. Hedenqvist, and S. Hogmark, *Surface & Coatings Technology* **76**, 202-205 (1995).
- 12 S. Lopez, M. S. Wong, and W. D. Sproul, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **13**, 1644-1648 (1995).
- 13 H. Holleck and V. Schier, *Surface & Coatings Technology* **76**, 328-336 (1995).
- 14 K. J. Ma, A. Bloyce, and T. Bell, *Surface & Coatings Technology* **76**, 297-302 (1995).
- 15 T. Hurkmans, T. Trinh, D. B. Lewis, J. S. Brooks, and W. D. Munz, *Surface & Coatings Technology* **76-77**, 159-166 (1995).
- 16 D. Li, X. Chu, S. C. Cheng, X. W. Lin, V. P. Dravid, Y. W. Chung, M. S. Wong, and W. D. Sproul, *Applied Physics Letters* **67**, 203-205 (1995).
- 17 J. Koskinen, H. Ronkainen, J. P. Hirvonen, R. Lappalainen, and K. A. Pischow, *Diamond and Related Materials* **4**, 843-847 (1995).
- 18 A. Leonhardt, K. Bartsch, and I. Endler, *Surface & Coatings Technology* **76**, 225-230 (1995).
- 19 R. A. Andrievski, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* **14**, 105-107 (1996).
- 20 M. Larsson, P. Hollman, P. Hedenqvist, S. Hogmark, U. Wahlstrom, and L. Hultman, *Surface & Coatings Technology* **87-8**, 351-356 (1996).
- 21 M. Setoyama, A. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa, and T. Nomura, *Surface & Coatings Technology* **87-87**, 225-230 (1996).

- 22 I. Wadsworth, D. B. Lewis, and G. Williams, *Journal of Materials Science* **31**, 5907-5914 (1996).
- 23 S. J. Bull and A. M. Jones, *Surface & Coatings Technology* **78**, 173-184 (1996).
- 24 K. L. Rutherford, P. W. Hatto, C. Davies, and I. M. Hutchings, *Surface & Coatings Technology* **86-7**, 472-479 (1996).
- 25 S. Labdi, P. Houdy, P. Psyllaki, and M. Jeandin, *Thin Solid Films* **275**, 213-215 (1996).
- 26 X. A. Zhao, C. W. Ong, Y. C. Tsang, C. L. Choy, and P. W. Chan, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **15**, 99-106 (1997).
- 27 K. J. Ma, A. Bloyce, R. A. Andrievski, and G. V. Kalinnikov, *Surface & Coatings Technology* **94-95**, 322-327 (1997).
- 28 M. C. Simmonds, H. Van Swygenhoven, E. Pfluger, A. Savan, R. Hauert, L. Knoblauch, and S. Mikhailov, *Surface & Coatings Technology* **94-95**, 490-494 (1997).
- 29 M. Larsson, M. Bromark, P. Hedenqvist, and S. Hogmark, *Surf. Coat. Tech.* **91**, 43-49 (1997).
- 30 M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, and S. Hogmark, *Surface & Coatings Technology* **90**, 217-223 (1997).
- 31 M. L. Wu, X. W. Lin, V. P. Dravid, Y. W. Chung, M. S. Wong, and W. D. Sproul, *Thin Solid Films* **308-309**, 113-117 (1997).
- 32 M. L. Wu, W. D. Qian, Y. W. Chung, Y. Y. Wang, M. S. Wong, and W. D. Sproul, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **15**, 946-950 (1997).
- 33 H. Jensen, J. Sobota, and G. Sorensen, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **15**, 941-945 (1997).
- 34 Z. N. Farhat, Y. Ding, D. O. Northwood, and A. T. Alpas, *Surface & Coatings Technology* **89**, 24-30 (1997).
- 35 Z. N. Farhat, Y. Ding, A. T. Alpas, and D. O. Northwood, *Journal of Materials Processing Technology* **63**, 859-864 (1997).
- 36 L. A. Donohue, W. D. Munz, D. B. Lewis, J. Cawley, T. Hurkmans, T. Trinh, I. Petrov, and J. E. Greene, *Surface & Coatings Technology* **93**, 69-87 (1997).
- 37 J. L. He, W. Z. Li, and H. D. Li, *Journal of Materials Research* **12**, 3140-3145 (1997).
- 38 H. Jensen, J. Sobota, and G. Sorensen, *Surface & Coatings Technology* **94-5**, 174-178 (1997).
- 39 H. Jensen, J. Sobota, and G. Sorensen, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **16**, 1880-1884 (1998).
- 40 C. J. Tavares, L. Rebouta, B. Almeida, J. B. E. Sousa, M. F. da Silva, and J. C. Soares, *Thin Solid Films* **317**, 124-128 (1998).
- 41 C. J. Tavares, L. Rebouta, B. Almeida, and J. B. E. Sousa, *Surface & Coatings Technology* **101**, 65-71 (1998).
- 42 C. J. Tavares, L. Rebouta, E. J. Alves, B. Almeida, J. B. E. Sousa, M. F. da Silva, and J. C. Soares, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **138**, 278-282 (1998).
- 43 Y. L. Su and W. H. Kao, *Wear* **223**, 119-130 (1998).
- 44 J. H. Hsieh, C. Liang, C. H. Yu, and W. Wu, *Surface & Coatings Technology* **109**, 132-137 (1998).
- 45 H. J. Bae, C. M. Lee, S. K. Hwang, and S. W. Choi, *Journal of the Korean Physical Society* **33**, 689-695 (1998).
- 46 E. Kusano, M. Kitagawa, H. Nanto, and A. Kinbara, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **16**, 1272-1276 (1998).
- 47 P. Yashar, S. A. Barnett, J. Rechner, and W. D. Sproul, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2913-2918 (1998).
- 48 Y. Y. Wang, M. S. Wong, W. J. Chia, J. Rechner, and W. D. Sproul, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **16**, 3341-3347 (1998).
- 49 T. I. Selinder, M. E. Sjostrand, M. Nordin, M. Larsson, A. Ostlund, and S. Hogmark, *Surface & Coatings Technology* **105**, 51-55 (1998).
- 50 M. Nordin, M. Larsson, and S. Hogmark, *Surface & Coatings Technology* **106**, 234-241 (1998).

- 51 H. Ljungcrantz, C. Engstrom, L. Hultman, M. Olsson, X. Chu, M. S. Wong, and W. D. Sproul, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **16**, 3104-3113 (1998).
- 52 I. Manika, F. Muktepavela, H. Jensen, J. Sobota, and G. Sorensen, *Surf. Coat. Tech.* **101**, 333-337 (1998).
- 53 M. Irie, H. Ohara, M. Tsujioka, and T. Nomura, *Materials Chemistry and Physics* **54**, 317-320 (1998).
- 54 T. A. Rawdanowicz, V. Godbole, J. Narayan, J. Sankar, and A. Sharma, *Composites Part B-Engineering* **30**, 657-665 (1999).
- 55 X. T. Zeng, S. Mridha, and U. Chai, *Journal of Materials Processing Technology* **90**, 528-531 (1999).
- 56 X. T. Zeng, *Surface & Coatings Technology* **113**, 75-79 (1999).
- 57 M. Z. Huq, J. P. Celis, J. Meneve, L. Stals, and D. Schryvers, *Surface & Coatings Technology* **113**, 242-250 (1999).
- 58 M. Z. Huq and J. P. Celis, *Wear* **229**, 53-64 (1999).
- 59 M. Nordin, M. Larsson, and S. Hogmark, *Surface & Coatings Technology* **121**, 528-534 (1999).
- 60 M. Nordin and M. Larsson, *Surface & Coatings Technology* **119**, 108-115 (1999).
- 61 M. Nordin, M. Larsson, and S. Hogmark, *Wear* **232**, 221-225 (1999).
- 62 M. S. Wong and Y. C. Lee, *Surface & Coatings Technology* **121**, 194-199 (1999).
- 63 U. Wiklund, O. Wanstrand, M. Larsson, and S. Hogmark, *Wear* **236**, 88-95 (1999).
- 64 X. Chu, M. S. Wong, W. D. Sproul, and S. A. Barnett, *Journal of Materials Research* **14**, 2500-2507 (1999).
- 65 Y. M. Zhou, R. Asaki, W. H. Soe, R. Yamamoto, R. Chen, and A. Iwabuchi, *Wear* **236**, 159-164 (1999).
- 66 M. M. Lacerda, Y. H. Chen, B. Zhou, M. U. Guruz, and Y. W. Chung, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **17**, 2915-2919 (1999).
- 67 V. N. Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport, N. A. Travitzky, R. L. Boxman, S. Goldsmith, and B. Z. Weiss, *Surface & Coatings Technology* **121**, 219-225 (1999).
- 68 M. Okumiya and M. Griepentrog, *Surface & Coatings Technology* **112**, 123-128 (1999).
- 69 H. Jensen, G. Sorensen, I. Mannike, F. Muktepavela, and J. Sobota, *Surface & Coatings Technology* **119**, 1070-1075 (1999).
- 70 C. J. Tavares, L. Rebouta, M. Andritschky, and S. Ramos, *J. Mater. Process. Tech.* **93**, 177-183 (1999).
- 71 M. Ben Daia, P. Aubert, S. Labdi, C. Sant, F. A. Sadi, P. Houdy, and J. L. Bozet, *Journal of Applied Physics* **87**, 7753-7757 (2000).
- 72 L. Hultman, C. Engstrom, and M. Oden, *Surface & Coatings Technology* **133**, 227-233 (2000).
- 73 K. N. Andersen, E. J. Bienk, K. O. Schweitz, H. Reitz, J. Chevallier, P. Kringhoj, and J. Bottiger, *Surface & Coatings Technology* **123**, 219-226 (2000).
- 74 M. S. Wong, G. Y. Hsiao, and S. Y. Yang, *Surface & Coatings Technology* **133**, 160-165 (2000).
- 75 Y. M. Zhou, R. Asaki, K. Higashi, W. H. Soe, and R. Yamamoto, *Surface & Coatings Technology* **130**, 9-14 (2000).
- 76 C. S. Liu, D. W. Wu, D. J. Fu, M. S. Ye, P. Gao, Y. G. Peng, and X. J. Fan, *Surface & Coatings Technology* **128**, 144-149 (2000).
- 77 J. H. Xu, G. Y. Li, and M. Y. Gu, *Thin Solid Films* **370**, 45-49 (2000).
- 78 I. Widlow and Y. W. Chung, *Brazilian Journal of Physics* **30**, 490-498 (2000).
- 79 J. S. Yoon, H. S. Myung, J. G. Han, and J. Musil, *Surface & Coatings Technology* **131**, 372-377 (2000).
- 80 E. Bemporad, C. Peechio, S. De Rossi, and E. Carassiti, *Surface & Coatings Technology* **146**, 363-370 (2001).
- 81 A. Duck, N. Gamer, W. Gesetzke, M. Griepentrog, W. Osterle, M. Sahre, and I. Urban, *Surface & Coatings Technology* **142**, 579-584 (2001).
- 82 V. Imbeni, C. Martini, E. Lanzoni, G. Poli, and I. M. Hutchings, *Wear* **250**, 997-1002 (2001).
- 83 M. Nordin and F. Ericson, *Thin Solid Films* **385**, 174-181 (2001).
- 84 T. Mori, S. Fukuda, and Y. Takemura, *Surf. Coat. Tech.* **140**, 122-127 (2001).

- 85 J. Sobota, G. Sorensen, H. Jensen, Z. Bochnicek, and V. Holy, *Surf. Coat. Tech.* **142**,
590-595 (2001).
- 86 X. C. Lu, B. Shi, M. Li, J. B. Luo, L. K. Y. Li, X. R. Chang, and Z. Z. Tian, *Surf. Inter-*
face. Anal. **32**, 66-69 (2001).
- 87 X. C. Lu, B. Shi, L. K. Y. Li, J. B. Luo, X. R. Chang, Z. Z. Tian, and J. I. Mou, *Wear*
250, 1144-1149 (2001).
- 88 Y. H. Chen, K. W. Lee, W. A. Chiou, Y. W. Chung, and L. M. Keer, *Surf. Coat. Tech.*
146, 209-214 (2001).
- 89 Y. H. Chen, I. A. Polonsky, Y. W. Chung, and L. M. Keer, *Surface & Coatings Tech-*
nology **154**, 152-161 (2002).
- 90 J. H. Xu, L. H. Yu, Y. Azuma, T. Fujimoto, H. Umehara, and I. Kojima, *Appl. Phys.*
Lett. **81**, 4139-4141 (2002).
- 91 G. Y. Li, Z. H. Han, J. W. Tian, J. H. Xu, and M. Y. Gu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**,
674-677 (2002).
- 92 H. Wrzesinska, P. Grabiec, Z. Rymuza, and M. Misiak, *Microelectronic Engineering*
61-2, 1009-1014 (2002).
- 93 J. M. Molina-Aldareguia, S. J. Lloyd, M. Oden, T. Joelsson, L. Hultman, and W. J.
Clegg, *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and*
Mechanical Properties **82**, 1983-1992 (2002).
- 94 V. Pankov, M. Evstigneev, and R. H. Prince, *Journal of Applied Physics* **92**, 4255-
4260 (2002).
- 95 D. G. Kim, T. Y. Seong, and Y. J. Baik, *Surf. Coat. Tech.* **153**, 79-83 (2002).
- 96 L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang, A. Zarychta, A. S. Miranda, and A.
M. Cunha, *Surf. Coat. Tech.* **153**, 160-165 (2002).
- 97 Q. Yang, C. He, L. R. Zhao, and J. P. Immarigeon, *Scripta Materialia* **46**, 293-297
(2002).
- 98 C. Ducros, V. Benevent, and E. Sanchette, *Surface & Coatings Technology* **163**, 681-
688 (2003).
- 99 H. C. Barshilia and K. S. Rajam, *B. Mater. Sci.* **26**, 233-237 (2003).
- 100 Q. Yang and L. R. Zhao, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 534-538 (2003).
- 101 S. PalDey and S. C. Deevi, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials*
Properties Microstructure and Processing **342**, 58-79 (2003).
- 102 P. C. Yashar and W. D. Sproul, *Vacuum* **55**, 179-190 (1999).
- 103 E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B* **64**, 747 (1951).
- 104 M. Kato, T. Mori, and L. H. Schwartz, *Acta Metall.* **28**, 285 (1980).
- 105 J. W. Cahn, *Acta Metall.* **11**, 1275 (1963).
- 106 R. C. Cammarata, *Scripta Metall. Mater.* **20**, 479-486 (1986).
- 107 S. L. Lehoczky, *J. Appl. Phys.* **49**, 5479 (1978).
- 108 M. Shinn, P. B. Mirkarimi, and S. A. Barnett, *Surf. Sci.* **281**, 1-9 (1993).
- 109 J. S. Koehler, *Phys. Rev. B* **2**, 547 (1970).
- 110 X. Chu and S. A. Barnett, *J. Appl. Phys.* **77**, 4403-4411 (1995).
- 111 W. D. Sproul, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and*
Films **12**, 1595-1601 (1994).
- 112 H. Holleck, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*
4, 2661-2669 (1986).
- 113 A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **39**, 1760-1765 (1989).
- 114 S. Veprek, S. Reiprich, and S. H. Li, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2640-2642 (1995).
- 115 P. Pesch, S. Sattel, S. Woestmann, P. Masarczyk, K. Herden, T. Stucky, A. Martens,
S. Ulrich, and H. Holleck, *Surface & Coatings Technology* **163**, 739-746 (2003).
- 116 I. A. Polonsky, T. P. Chang, L. M. Keer, and W. D. Sproul, *Wear* **215**, 191 (1998).
- 117 A. A. Voevodin, J. Bultman, and J. S. Zabinski, *Surface & Coatings Technology* **107**,
12 (1998).
- 118 G. Hilz and H. Holleck, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*
14, 97-104 (1996).
- 119 L. Lutterotti, P. Scardi, and P. Maistrelli, *J. Appl. Crystallogr.* **25**, 459-462 (1992).
- 120 H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* **22**, 151-152 (1967).
- 121 P. Scardi, L. Lutterotti, R. di Maggio, and P. Maistrelli, *Mat. Sci. Forum* **79-82**, 233-
238 (1991).

- 122 *International Tables for Crystallography; Vol. A Space Group Symmetry*, edited by T. Hahn (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1983).
- 123 G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.* **1**, 22 (1953).
- 124 *Multifunctional coatings; Vol.*, edited by H. Holleck (The Minerals, Metals & Materials Society, 1999).
- 125 W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7**, 1564-1583 (1992).
- 126 M. Kunert, B. Baretzky, S. P. Baker, and E. J. Mittemeijer, *Metall. Mater. Trans. A* **32**, 1201-1209 (2001).
- 127 M. Kunert, O. Kienzle, B. Baretzky, S. P. Baker, and E. J. Mittemeijer, *J. Mater. Res.* **16**, 2321-2335 (2001).
- 128 H. H. Gatzel and J. C. Maetzig, *Prec. Eng.* **21**, 134 (1997).
- 129 M. Cekada and P. Panjan, *Vacuum* **61**, 235-240 (2001).
- 130 A. Bolshakov and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **13**, 1049-1058 (1998).
- 131 S. Grafstrom, J. Ackermann, T. Hagen, R. Neumann, and O. Probst, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1559-1564 (1994).
- 132 B. V. Derjaguin, V. M. Muller, and Y. P. Toporov, *J. Colloid Interf. Sci.* **53**, 314-326 (1975).

1 Introduction

Nanoscaled coating concepts allow to tailor protective and wear-resistant coatings for components [1,3]. Constitution, structure, properties and behavior of nanolaminated composite coatings in particular can be adapted to specific requirements by varying the layer number at a given total layer thickness, i.e. by a variation of the double-layer thickness, interface fraction, interface constitution, crystallite size, or texture [1,13].

2 State of the Art – Literature Review

The concept of nanolaminated composite coatings or “multilayer” respectively was first published by Holleck [1] in his patent “Viellagige, hochverschleißfeste Hartstoffschutzschicht für metallische, stark beanspruchte Oberflächen oder Substrate (DE 3512986 C2) (multilayered, highly wear-resistant solid protective coating for metallic, highly loaded surfaces or substrates). In the following years, a number of research activities were launched in the field of nanolaminated composite coatings. The present paper focuses on nanolaminated TiN/ZrN composite coatings as model systems for a comprehensive characterization of nanolaminated composite coatings and their interfaces from the micrometer down to the nanometer scale. For comparison of own results with literature, publications referring to nanolaminated composite coatings containing a TiN and/or ZrN component were used exclusively. Major results with respect to deposition method, constitution, structure, properties, and machining behavior are listed in Table 1, ordered according to the year of publication. As far as the structure is concerned, d denotes total layer thickness, Λ the periodicity (double-layer thickness), and N the number of double layers. Properties are characterized by the Vickers hardness H , reduced Young’s modulus $E^* = E/(1-\nu)^2$ (with poisson ratio of the coating ν), residual stresses σ , critical load of failure L_c , and the arithmetic mean roughness value R_a . The lifetime, coefficient of friction μ , and wear rate W describe the machining behavior.

State of the Art - Literature Review

Deposition				Constitution							Properties and Machining Behavior							ref		
Method	Parameter			Multilayer Materials	d, Λ , N	Analysis Methods						Properties								
	Target Material	Plasma Conditions	Substrate			XRD	SEM	TEM	AES	RBS	SFM	H in GPa	E in GPa	σ_r in	L_c in	R_a in nm	tool lifetime	μ	W in $\mu\text{m}^3/\text{N}/\text{mm}$	
Patent: Viellagige, hochverschleissfeste Hartstoffschicht für metallische, stark beanspruchte Oberflächen oder Substrate																				1
dc-mag	Ti + V	$p_{N_2}=0.5 \text{ Pa}$ $I = 1.4 \text{ A}$ $U = 420 \text{ V}$	MgO(100) $T_S=750 \text{ }^\circ\text{C}$	TiN/VN	2.5 μm 1.5-32 nm 78-1670	x	-	x	-	-	-	5560 HV0.008 $\Lambda=5.2 \text{ nm}$								
dc-mag	TiC, TiN, TiB ₂	Ar, $p_{\text{tot}}=0.2 \text{ Pa}$ $P=1 \text{ kW}$	WC	TiC/TiN TiN/TiB ₂	5 μm 50-500 nm 10-1000	x	x	-	x	-	-	2800 TiC HV0.05 N=100 2700 TiB ₂ N=250							cutting AISI1042 flank wear 10 μm TiC	3
dc-mag	Ti, VNb 0.6/0.4	$p_{\text{tot}}= 2.7 \text{ Pa}$ $p_{N_2}=0.6 \text{ Pa}$	MgO(100) $T_S=700 \text{ }^\circ\text{C}$	TiN/ V _{0.6} Nb _{0.4} N	2.5 μm 5-28 nm 90-480	x	-	x	-	-	-	3100-4100 HV0.01 $\Lambda= 8.2 \text{ nm}$								4
Rf-mag	Ti	Ar/N ₂ 4:1 $p_{\text{tot}}= 1.3 \text{ Pa}$ $P=400 \text{ W}$	Si	Ti/TiN	3-8 μm 4-100 nm 80-750	x	-	-	-	-	-	1600-3700 HV0.025 $\Lambda=14 \text{ nm}$								5
dc-mag	Ti, Nb	Ar/N ₂ $p_{\text{tot}}=1 \text{ Pa}$ $p_{N_2}=0.0026 \text{ Pa}$ $P=5 \text{ kW}$	M2 HSS $V_S=-80$ to -150V	TiN/NbN	5 μm 7-55 nm 90-700	x	-	x	-	-	-	1150-5200 HV0.05 $\Lambda=8 \text{ nm}$								6
dc-mag	Ti, Nb	Ar/N ₂ $p_{\text{tot}}=1 \text{ Pa}$ $p_{N_2}=0.0026 \text{ Pa}$ $P=5 \text{ kW}$	M2 HSS $V_S=-80$ to -150V	TiN/NbN	2-5 μm 2.5-150nm 30-800	x	-	x	x	-	-	1800-5200 HV0.05 $\Lambda=6 \text{ nm}$ $V_S=-150 \text{ V}$			17- 108					7
dc-mag	Ti, Ni	Ar/N ₂	M2 HSS	TiN/Ni	2-3 μm 1.8-62 nm 50-1100	x	-	x	-	-	-	3500 HV0.05 $\Lambda=2.2 \text{ nm}$								8
dc-mag	Ti, VNb 0.3/0.7	$p_{\text{tot}}= 2.7 \text{ Pa}$ $p_{N_2}=0.6 \text{ Pa}$	MgO(100) $T_S=700 \text{ }^\circ\text{C}$	TiN/ V _{0.3} Nb _{0.7} N	2.5 μm 5-28 nm 90-480	x	-	x	-	-	-	4900 HV0.01 $\Lambda= 6 \text{ nm}$								9
comb. arc +dc- mag	TiAl, Zr	Ar/N ₂ $p_{\text{tot}}=0.35 \text{ Pa}$ $P=8 \text{ kW}$	M2 HSS, 304 SS $V_S=-80 \text{ V}$ $T_S=450 \text{ }^\circ\text{C}$	TiAlN/ZrN	- 2-9 nm	x	x	-	G D S	-	-	3300-4100 HK0.025 $\Lambda=3.5 \text{ nm}$			45-55	80				10
dc-mag			HSS, WC $V_S=-110 \text{ V}$ $T_S=450 \text{ }^\circ\text{C}$	Ti/TiN	5 μm 0.4-1.1 μm 5-12	-	x	x	-	-	-	900-1760 HV0.05 $\Lambda=1.1 \mu\text{m}$	2 - 4	40-60	10- 15					11
dc-mag	Ti, Nb	Ar/N ₂ $p_{\text{tot}}=1 \text{ Pa}$ $p_{N_2}=0.02 \text{ Pa}$ $P=5 \text{ kW}$	M2 HSS, Si, WC $V_S=-130 \text{ V}$	TiN/NbN	5 μm -	x	-	-	x	-	-	1600-2300 HV0.0015 (700 $^\circ\text{C}$)			11-18					12
comb. dc- +rf- mag	TiC, TiN, TiBC	Ar, $p_{\text{tot}}=0.4 \text{ Pa}$ $P_{\text{sp}}=11 \text{ W/cm}^2$	M15 WC	TiN/TiC TiN/TiC/ BN TiN/TiC/ AlN TiN/TiC/ B ₄ C TiN/TiC/ SiC	5 μm 100 nm 7-150	-	x	-	x	-	-	3100-3900 HV0.05 TiN/TiC/ B ₄ C, BN N=150					cutting tool edge life 7-9min	0.23-0.7 100Cr6		13
rf-mag			M2 HSS, Si	Ti/TiN	1.8-2.5 μm	x	x	-	-	-	-									14
dc-mag	Ti, W	340 sccm Ar 200-350 sccm N ₂ $P_{\text{sp}}=8.8 \text{ W/cm}^2$	M2 HSS, 434 SS $V_S=-80 \text{ V}$ to -120V $T_S=450 \text{ }^\circ\text{C}$	TiN/W ₂ N	3 μm 2-17 nm 180-1500	x	x	-	G D S	-	-	2500-2950 HV0.025	-1.0	60						15
dc-mag	C, Ti	Ar/N ₂ $p_{\text{tot}}= 1 \text{ Pa}$ $p_{N_2}=0.025 \text{ Pa}$ $P=4.5-5 \text{ kW}$	M2HSS, Si $V_S=-150 \text{ V}$ to -250 V $T_S= \text{RT}$	CN/TiN	2 μm 2-24 nm 80-1000	x	-	x	-	-	x	4300-5300 HV $\Lambda= 4 \text{ nm}$ $V_S=-150 \text{ V}$			6.0					16
arc	C, Ti	Ar (C), N ₂ (Ti) $p_{\text{tot}}= 0.01 \text{ Pa}$ $I=50-200 \text{ A}$	AISI440B SS, Si	TiN _x /DLC	0.6-0.8 μm 33/27/70nm 10		x	-	-	x	x	890-1200 HV0.02 5/70 nm	-2.1					0.12 100Cr6	pin 0.6 disc 0.15 100Cr6	17
PE CVD		TiCl ₄ , CH ₄ , H ₂ , N ₂ , Ar $p_{\text{tot}}= 170 \text{ Pa}$	S652 steel, WC $T_S= 490$ to 700 $^\circ\text{C}$	TiN/TiCN	4 μm 1 μm 4	x	x	x	-	-	-	3500 HV 0.01					turning edge life x 300%			18
arc	Ti, Zr, Nb, Cr		HSS	TiN/NbN TiN/ZrN TiN/CrN	2 μm - 2-180	x	-	x	-	-	-	3000-8000 3000-7000 3000-5000 HV0.1								19
Comb. el (Ti) +dc- mag (Nb)	Ti, Nb	$p_{Ar}=0.3 \text{ Pa}$ $p_{N_2}= 0.01-0.05 \text{ Pa}$ 35 sccm N ₂ $P=5 \text{ kW}$	HSS, WC $V_S=-110 \text{ V}$ $T_S=450 \text{ }^\circ\text{C}$	TiN/NbN	4-6 μm 10/5- 500/500 nm 4-900	x	-	x	x	x	-	2300-3400 HV0.025 10/5 nm								20
arc	Ti, Al	$p_{N_2}=3.9 \text{ Pa}$ $I= 100 \text{ A}$ Al $I= 80 \text{ A}$ Ti	WC, Si, $V_S=-200 \text{ V}$	TiN/AlN	1.3 μm 1-35 nm 40-1300	x	-	x	-	-	-	4000 HK0.05 $\Lambda=2.5 \text{ nm}$								21
dc-mag	Ti, Zr	Ar/N ₂ $p_{\text{tot}}= 0.27 \text{ Pa}$ 220 sccm Ar $P= 10 \text{ kW}$	420 SS $V_S= -75 \text{ V}$ $T_S= 400 \text{ }^\circ\text{C}$	TiN/ZrN	1 μm 26 nm 38	x	x	x	G D S	-	-									22
dc	Ti	Ar/N ₂ 9:1	SS $V_S= -30$ to -60 V $T_S= 500 \text{ }^\circ\text{C}$	Ti/TiN	3 μm 25-350 nm 9-120	x	x	-	-	x	-	2900 HV0.005 $\Lambda=130 \text{ nm}$	-4.5 to -8.5	26			0.1 steel $\Lambda=$ 300nm	9 steel $\Lambda=80 \text{ nm}$	23	
arc	Ti, Nb	Ar/N ₂ $p_{\text{tot}}= 1-3 \text{ Pa}$	ASP23HSS AISI304SS $V_S=-35$ to -150 V	TiN/NbN	2.2-4 μm 3-30 nm 70-130	x	-	-	-	-	-	4533 HV $\Lambda=30 \text{ nm}$ $V_S=-70 \text{ V}$						abrasive 0.8 steel $\Lambda=30 \text{ nm}$	24	
rf	Ti	$P_{N_2}=0.1-1 \text{ Pa}$	Si (100) $T_S= 25 \text{ }^\circ\text{C}$	Ti/TiN	0.2 μm 2-40 nm 5-100	x	x	x	X P S	-	x				0.8	1800 cycl Al ₂ O ₃ $\Lambda=5 \text{ nm}$				25

Method	Deposition			Constitution										Properties and Machining Behavior							ref			
	Target Material	Plasma Conditions	Substrate	Multilayer Materials	d, Λ , N	Analysis Methods										Properties						Machining Behavior		
						XRD	SEM	TEM	AES	RBS	SFM	H in GPa	E' in GPa	σ_f in GPa	L _C in N	R _a in nm	tool lifetime	μ	W in $\mu\text{m}^2/\text{N}/\text{mm}$					
ion	C, Ti	Ar/N ₂ E: 1200 eV I: 50 mA P _{tot} =0.05 Pa	Si T _S = 40 °C	CN _x Ti _y TiN	0.15 μm 30-75 2-4	-	-	-	XPS	-	-	-	-	-	1300-1800 HV Λ =34 nm	170-225								26
rf-mag			M2 HSS, Si	TiN/Ti TiN/TiB ₂	1.8-2.5 μm	x	x	-	-	-	-	-	-	-	2628 HV0.025									27
dc-mag	Ti, Au	Ar/N ₂ P _{tot} = 0.1 Pa	440C steel, Si T _S = RT	Ti/TiN	0.5 μm 4-50 nm 10-125	x	-	-	x	x	x	x	x	1400 HV Λ =10 nm				5.0					150-1000 steel, air	28
comb. el (Ti) + dc-mag (Nb)	Ti, Nb	P _A = 0.12 Pa 140 sccm N ₂ (e-gun), 15 sccm (magnetron) P=5 kW	ASP2030 HSS, WC V _S =-110 V T _S =450 °C	TiN/NbN	5 μm 10/5 nm to 500/500 nm 5-1000	x	x	x	-	-	-	-	-	2500-3400 HV0.05 10/100 nm		2 (WC) 3-6 (HSS)	40	10-35					abr.asive 60-300 diamond erosive SiC 0.2 $\mu\text{m}/\text{kg}$	29
el	Ti		ASP2030 HSS V _S =-110 V T _S =450 °C	Ti/TiN	5 μm 0.1/0.8 μm 0.5/0.8 μm 0.2/0.2 μm	-	x	-	GDS	-	-	-	-	850-1700 HV0.05 0.1/0.8 μm		1-4							abrasive: 250-600 erosive SiC 0.5 $\mu\text{m}/\text{kg}$	30
dc-mag	C, Zr	Ar/N ₂ P _{tot} = 1 Pa P _{N2} =0.5 Pa P=4-5 kW	M1 steel, Si V _S =-110 to -180 V T _S = RT	CN _x ZrN	- 1.5-4.5 nm -	x	x	-	HRTM	-	-	-	-	3900-4400 HV0.0015 Λ =2 nm V _S =-180V	410									31
dc-mag	C, Zr	Ar/N ₂ P _{tot} = 1 Pa P _{N2} =0.05 Pa P=1-4 kW Zr 5 kW C	M1 steel, Si V _S =-80 to -150 V T _S = RT	CN _x ZrN	2-3 μm 1-13 nm 100-2000	x	-	x	-	-	-	-	-	3000-4800 HV0.0015 Λ =1.4 nm P=4kW Zr V _S =-120V	410									32
rf	Ti, Al	P _{tot} = 0.13 Pa 25 sccm Ar 4.2 sccm N ₂ P=1.2 kW	WC	TiN _x /AlN _x	2-10 μm 1-8 nm 260-1800	-	-	-	-	-	-	-	-				42-79							33
rf-mag	Ti	Ar/N ₂ P _{tot} = 0.3 Pa	AISI310SS silica glass T _S = 50 °C	Ti/TiN	12-15 μm 150/20nm to 1000/120 nm	x	x	x	-	-	-	-	-	1400 1200 \perp HV0.005	127 120 \perp						0.2 steel	10-20 steel, air	34	
rf-mag	Ti	Ar/N ₂ P _{tot} = 0.3-0.6 Pa P _{sp} =15W/cm ²	silica glass T _S =50 °C to 70 °C	Ti/TiN	10-15 μm 150/20nm to 450/40 nm	x	x	x	-	-	-	-	-	1100 HV0.002	118						0.2 steel	10-18 steel, air	35	
comb. arc + dc-mag	TiAl, Zr, Ti, W	Ar/N ₂ P _{tot} =0.2-0.8 Pa 100-400 sccm N ₂ P=8 kW	M2HSS, 434SS, WC V _S =-50 V to -150 V T _S =450 °C	TiAlN/ZrN TiN/W ₂ N	- 1.9-17.2 nm -	x	x	x	GDS	x	-	-	-	3000-4100 HK Λ =3-5 nm TiAlN			55-60 W ₂ N	100-170						36
ion	Ti, Pt	Ar/N ₂ P _{tot} = 7x10 ⁻³ Pa	Si T _S = 60 °C	TiN/Pt	0.5 μm 11/36nm to 46/78nm 4-11	x	-	x	x	-	-	-	-	2230 HV0.005 46/36 nm										37
rf	C, Ti	25 sccm Ar 3-3.5 sccm N ₂ P=1.2 kW U= 150-300 V	HSS, WC	CN/TiN _x	2.8-3.6 μm 0.7-0.9 nm 4000	-	-	-	-	-	-	-	-				95 Λ =0.7 nm WC				0.1 Si ₃ N ₄ Λ =0.7nm WC	wear depth Si ₃ N ₄ 0.56 μm	38	
rf	C, Ti	P _{tot} = 0.2-0.8 Pa 10-25 sccm N ₂ P=1.2 kW Ti P=0.4-1.2 kW C	WC	CN/TiN _x	2-3 μm 0.5-3 nm 4000	-	-	-	-	-	-	-	-				78				0.5 Si ₃ N ₄ 0.1 WC	wear depth Si ₃ N ₄ 0.9 μm Λ =3.1 nm	39	
comb. dc- + rf	Ti, Zr	P _{tot} = 0.4 Pa 100 sccm Ar 2-8.5 sccm N ₂ P _{sp} =1.9 W/cm ² (Ti), I = 2 x 10 ⁻³ A/cm ² (Zr)	M2 HSS, Si V _S =-50 V T _S =300 °C	TiN/ZrN	0.6-1.5 μm 5-16.5 nm 4-190 d _{sp} = 1-6nm (RBS)	x	x	-	-	x	-	-	-						tot: 0.4 int: 0.01 to 0.02					40 41 42
arc	Ti	Ar/N ₂ , Ar/CH ₄ P _{tot} = 1 Pa P _{N2} =0.026 Pa P _{CH4} =0.4 Pa I = 80 A	WC V _S =-120 V T _S =400 °C	TiN/Ti TiN/TiCN	7-9 μm 2/0.1 μm 2/0.5 μm 2-3	-	x	-	-	-	-	-	-	2270-3150 HV0.05							0.3 dry 0.1 HD150	wear depth 0 m μ CF 0.25 μm HD150 2 m μ dry	43	
rf-mag	Ti, Al	Ar/N ₂ P _{tot} =0.4 Pa	WC V _S =-18 V	TiN/TiAlN	2.5 - 3 μm 15-60 50-200	-	x	-	GDS	-	-	-	-	2000-2200 HV									44	
dc-mag	Ti, Zr	40 sccm Ar 4-16 sccm N ₂	HSS	TiN/ZrN	500 nm 20-200 nm 2-25	x	-	-	x	-	-	-	-	2700 HV 200°C Λ =20 nm 1700 HV 800 °C									45	
dc-mag	Ti	P _A =0.4Pa 0.25-1 sccm N ₂ I=0.4 A	borosilicate glass	Ti/TiN	0.4 μm 10-40 nm 10-40	-	-	-	x	x	-	-	-	1000-2800 HV0.0005 Λ =20 nm									46	
dc-mag	Cr, Ti	P _{tot} = 1.1 Pa P _{N2} =0.15 Pa P= 1-2 kW Cr P= 5-6 kW Ti	M1 steel V _S =-70 to -200 V T _S =400°C	CrN/TiN	2 μm 2-60 nm 30-1000	x	-	x	x	-	-	-	-	2300-3400 HV0.0025 Λ = 2 nm, V _S =150 V									47	

State of the Art - Literature Review

Deposition				Constitution							Properties and Machining Behavior							ref			
Method	Parameter			Multilayer Materials	d, Λ , N	Analysis Methods						Properties				Machining Behavior					
	Target Material	Plasma Conditions	Substrate			XRD	SEM	TEM	AES	RBS	SF	H in GPa	E in GPa	σ_c in GPa	L_C in N	R_a in nm	tool lifetime	μ	W in $\mu\text{m}^3/\text{N}/\text{mm}$		
comb. dc- + rf-mag	Ti, Al	$p_{\text{tot}}=1\text{ Pa}$ $p_{\text{N}_2}=0.2-0.6\text{ Pa}$ P=5 kW	M1 steel, Si, SS $V_S=-100$ to -200 V	AlN/TiN	4-10 μm 2.2-20 nm 200-4500	x	-	x	-	-	-	2400HV rf $\Lambda=10\text{ nm}$ 3400HV dc $\Lambda \leq 5\text{ nm}$								48	
comb. el (Ti) + dc-mag	Ti, Ta, Nb	Ar/N ₂ $P_{\text{Ar}}=0.2\text{ Pa}$	WC	TiN/TaN TiN/NbN	4 μm 7/4 nm 7/5 nm 330-360	x	-	x	-	-	-	3800 TaN 3100 NbN HV0.0005		-3.1 -1.2	60		milled length [mm] 3100 (Ta)		average flank wear after 3 m 0.2 mm (Nb)	49	
dc-mag (rotating substrate (B) shutter (L))	Ti, Nb	$p_{\text{Ar}}=0.5-1\text{ Pa}$ $p_{\text{N}_2}=0.02-0.05\text{ Pa}$ P=5 kW I=0.3-0.5 A	HSS $V_S=-100\text{V}$ to -150V $T_S=300^\circ\text{C}$ to 500 °C	TiN/NbN	1.7-5.4 μm 3.8-100 nm 54-850	x	x	x	-	x	-	3000-3300 (B) 2600-3100 (L) HV0.005		4-4.5 (B) 1.1-3 (L)						dimple grinder SS 40-48 (B) 100 (L)	51
rf	Ti, Al	$p_{\text{tot}}=0.13\text{ Pa}$ 25 sccm Ar 4.2 sccm N ₂ P=1.2 kW	WC, SS	TiN _x /AlN _x	2-10 μm 0.8-8 nm 260-1800	-	-	-	-	-	-	2200 HV0.0003 $\Lambda=1.1\text{ nm}$			25-150 $\Lambda=1.3\text{ nm}$						52
arc	Ti, Ni	$p_{\text{N}_2}=0.2\text{ Pa}$ I=100 A	WC $T_S=25^\circ\text{C}$	TiN/Ni	- 3 nm	x	x	x	-	-	-	1700 HK0.001									53
PLD	TiN, AlN	$p_{\text{tot}}: 2 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ $E_{\text{Laser}}=225\text{ MJ}$ $W_{\text{Laser}}=2.2\text{ W}$ 10 pulses/s/30ns	Si (111) Saphir (Sa) (0001) $T_S=600^\circ\text{C}$	AlN/TiN	0.3 μm 30-60 nm 5-10	x	-	-	-	-	-	1700-2200 HV	280 (Si) 340 (Sa)			8-11					54
dc-mag	Ti, Nb	Ar/N ₂ $P_{\text{sp}}=5-7\text{ W}/\text{cm}^2$ 25 sccm N ₂	HSS $V_S=-60\text{V}$ to -180 V $T_S=260^\circ\text{C}$	TiN/NbN	- 2-16 nm -	x	x	-	GDS	-	-	3900 HV $\Lambda=6-8\text{ nm}$ $V_S=-150\text{V}$			42-65			0.6 dry Al ₂ O ₃	8 Al ₂ O ₃ dry	55 56	
ion	TiAl, Ti	Ar/N ₂ $p_{\text{tot}}=1 \times 10^{-1}\text{ Pa}$	ASP23 HSS $V_S=120\text{V}$ $T_S=450^\circ\text{C}$	(Ti,AlN)//TiN	2.2-4.2 μm 280 nm 15	x	x	x	-	XPS	-	3200 HV0.025	360-620			100		0.5-0.8 10-90% R.H.	fretting wear Al ₂ O ₃ dry 11 (90%)	57 58	
comb. el (Ti) + dc-mag (Ta)	Ti, Ta	$p_{\text{Ar}}=0.25\text{ Pa}$ 140 sccm N ₂ (e-gun), 15 sccm (magnetron) P=5 kW	ASP2030 HSS $V_S=-110\text{V}$ $T_S=450^\circ\text{C}$	TiN/TaN		-	x	x	-	-	-	3600-4000 HV	470-500	-5 to -7	39-56	6-12			abr. 13 diamond eros. SiC 0.1-0.3 $\mu\text{m}/\text{kg}$	59	
comb. el (Ti) + dc-mag (Cr)	Ti, Cr	$p_{\text{Ar}}=0.2\text{ Pa}$ 115-195 sccm N ₂ P=2-6 kW	WC $V_S=0$ to -200 V $T_S=450^\circ\text{C}$	TiN/CrN	2.5-5 μm 6.1-100 36-417	x	x	x	x	-	x	2330-3100 HV	420-470						abrasive: 56-112 diamond	60 61	
comb. dc- + rf-mag	TiB ₂ , Ti	$p_{\text{tot}}=0.8\text{ Pa}$ 13 sccm N ₂ P: 4-5 kW	tool steel, Si, SS $V_S=-100\text{V}$	Ti-B-N/TiN	1.6-3 μm 2.8-17 nm 177-570	x	x	-	-	-	-	4900 HV0.0015						0.1	43	62	
comb. el (Ti) + dc-mag	Ti, Cr, Mo, Nb, Ta		ASP2030 HSS discs	TiN/CrN TiN/MoN TiN/NbN TiN/TaN	3-3.5 μm 10 nm 300-350	-	x	-	-	-	-	2700 Cr 3000 Mo 3200 Nb 3550 Ta HV0.05	-2.1 -6.1 -1.1 -3.1		25 17 16 15			0.7 Mo HSS 0.5 Mo Al ₂ O ₃ 0.6 Mo coated ball	20/0 Nb HSS-ball/ disc 0.1/0.2 Mo Al ₂ O ₃ -ball 0.1/0 Nb coated ball	63	
dc-mag	Ti, V, Nb	Ar/N ₂ $p_{\text{tot}}=1\text{ Pa}$ $p_{\text{N}_2}=0.0026\text{ Pa}$	M2, WC $V_S=-34$ to -200V $T_S=300^\circ\text{C}$	TiN/VN TiN/NbN	5-6 μm 2-160 nm 38-3000	x	-	x	x	-	-	5000 HV0.05 $\Lambda=5-8\text{ nm}$ $V_S=-150\text{V}$								64	
rf-mag	Ti, Cr	Ar/N ₂ 5:1 P=200 W	WC	TiN/CrN	4 μm 5.4-55 nm 70-740	x	-	x	-	-	x	2800 HV0.0005 $\Lambda=15\text{ nm}$				6-8		0.15 - 0.25 steel	volume $6 \times 10^{-6}\text{ mm}^3$ $\Lambda=21\text{ nm}$	65	
dc-mag	C, Ti	Ar/N ₂ 4:1 $p_{\text{tot}}=0.33\text{ Pa}$ $p_{\text{N}_2}=0.025\text{ Pa}$ I=500 mA Ti I=150 mA C	Si (100) $V_S=200\text{V}$ to -300 V $T_S=RT$	TiN/CN _x	0.3-1 μm 1.5-14.3 nm 70-200	x	-	x	-	-	x	3400 HV $\Lambda=6\text{ nm}$	-2.2 $\Lambda=8.3\text{ nm}$		0.5-1.6					66	
arc	Ti, Nb	Ar/N ₂ $P_{\text{N}_2}=0.67-3\text{ Pa}$ I=200 A (DC)	WC $V_S=-40\text{V}$ to -60 V $T_S=400^\circ\text{C}$	TiN/NbN	3.2-3.6 μm 190/130 20-100	x	x	-	-	-	-	3000 HV0.05 N=100			30-70	80				67	
dc-mag	Ti, CrAl (75/25)	30 sccm N ₂ P=6.5 kW	100Cr6, S652 steel $T_S=200^\circ\text{C}$	TiN/CrAlN	6.3 μm 0.08/0.4 μm 6	-	x	-	GDS	-	-	1530 HV0.05	195		25					68	
rf-mag	C, Ti	10 sccm N ₂ P: 0.8-2 kW Ti P: 0.2-1.2 kW C	Si, WC, ASP steel, SS	TiN/C-N	- 0.6-22 nm -	-	-	-	-	-	-	1900 HV0.05								69	
rf-mag	Ti	Ar/N ₂ $p_{\text{tot}}=0.67\text{ Pa}$ $P_{\text{sp}}=2\text{ W}/\text{cm}^2$	Si (100) $T_S=70^\circ\text{C}$	Ti/TiN	0.3 μm 2.5-20 nm 15-120	x	-	-	-	-	-						3560 cycles $\Lambda=2.5$			70	
rf-mag	Ti	Ar/N ₂ 6:1 $p_{\text{tot}}=0.7\text{ Pa}$ $P_{\text{sp}}=2\text{ W}/\text{cm}^2$	Si (100) $T_S=50$ to 80 °C	Ti/TiN	0.3 μm 2.5-20 nm 15-120	x	-	x	-	-	x	2400 HV0.0002 $\Lambda=2.5\text{ nm}$	220			0.39				71	
dc-mag	Ti, Nb	Ar/N ₂	MgO $T_S=700^\circ\text{C}$	TiN/NbN	1 μm 8.3-11.7 nm 85-120	x	x	x	-	-	-	2200-2600 HV0.0008 950°C 1 h								72	

Deposition				Constitution							Properties and Machining Behavior							ref		
Method	Parameter			Multilayer Materials	d, Λ , N	Analysis Methods							Machining Behavior							ref
	Target Material	Plasma Conditions	Substrate			XRD	SEM	TEM	AES	RBS	SFM	H in GPa	E' in GPa	σ_r in GPa	L_C in N	R_a in nm	lifetime	μ	$\mu m^3/N/mm$	
dc-mag	Ti, TiAl	$p_{tot}=0.5$ Pa 150 ml/min N_2 125 ml/min Ar	HSS, WC, Si, AISID2 steel $V_S=-80$ to $-130V$ $T_S=450$ °C	TiN/TiAlN	3 μm 10-30 nm 100-300	x	x	x	-	x	-	3700 HV $\Lambda=15$ nm	440	-2			0.65 100 Cr6	no wear 100 Cr6, Al_2O_3	73	
dc-mag	Al, Ti, Zr	$p_{tot}=1.0$ Pa 70 sccm Ar 8 sccm N_2 P = 300 W	Si, glass, SS $V_S=0$ to $-150V$	AlN/TiN AlN/ZrN	2 μm 1-160 nm 13-2000	x	-	x	-	-	-	3300 (Ti) HV0.025 $V_S=-150V$ $\Lambda=3$ nm 2300 (Zr) $\Lambda=8$ nm	-1.5			cutting life 50 x of uncoated tool			74	
rf-mag	Ti, Cr	Ar/ N_2 5:1 P = 200 W	WC $T_S=500$ °C	TiN/CrN	4 μm 5-37 nm 100-800	x	-	-	-	XPS	-	2900 HV $\Lambda=21$ nm					0.3 Al_2O_3 $\Lambda=21$ nm	volume 2×10^{-6} mm^3 $\Lambda=37$ nm	75	
comb. el + dc-mag	C, Ti	$p_{tot}=0.5-1.0$ Pa Ar/ N_2 1:1 U=550-620V U=18-24V Ti	HSS $V_S=-200$ V	CN _x /TiN	3-4.5 μm	-	-	x	-	XPS	x	3400-4600 HV0.025			28-47		0.05-0.09		76	
combined dc + rf-mag	Ti, Ta, TaW 90/10	$P_{Ar}=0.34$ Pa $p_{N_2}=0.04$ Pa P=100 W Ta P=200 W TaW P=200 W Ti	Si $T_S=70$ °C	TaN/TiN TaWN/TiN	2 μm 1.9-30 nm 70-1000	x	-	x	-	-	-	3900 HV0.025 $\Lambda=9$ nm Ta 4900 $\Lambda=6$ nm W							77	
dc-mag	C, Zr	$p_{tot}=1.1$ Pa $p_{N_2}=0.053$ Pa W=4 kW Zr W=5 kW C	Si, M1 steel $T_S=200$ °C $V_S=-150$ V	CN _x /ZrN	- 1.15-13.2 -	x	-	x	-	x	-	4500 HV $\Lambda=1.4$ nm							78	
arc	Ti, WC	$P_{sp}=150-280$ Ti $P_{sp}=200$ W/cm ² WC $V_S=-200$ V	Si (100), WC $V_S=-200$ V	TiN/WC	3 μm 5-13 nm 230-600	x	x	x	x	-	-	3900 HV0.003 $\Lambda=7$ nm	422-550	-2.2 to -7.9	25-49				79	
arc	Ti	N_2/CH_4	tool steel $T_S=400$ to 450 °C	TiN/TiCN	2.1 μm 700 nm 3	-	x	-	-	-	-	1900 HV0.01							80	
dc-mag	Ti	Ar/ N_2 150 sccm Ar P = 2 kW	tool steel $V_S=-100$ V $T_S=380$ °C	Ti/TiN	1.7-2.7 μm 4.4-57.5 nm 30-430	x	-	x	-	-	-	4100 HV $\Lambda=4.4$ nm							81	
arc	Ti, TiAl		M2 HSS $T_S=440$ °C	TiAlN/TiN	1-2 μm 100-200 nm 10	x	x	-	-	-	-	2500 HV0.05			100	Milling test 40 min		abrasive 110 100 Cr6	82	
comb. el (Ti) + dc-mag (Ta)	Ti, Ta	$P_{Ar}=0.25$ Pa 155 sccm N_2 P = 5 kW Ti I = 0.35 A Ta	HSS $V_S=-110$ V	TiN/TaN _x	3.4-6.6 μm 11-387 17-310	x	x	x	-	-	-								83	
rf-mag	Ti, TiN	$P_{Ar}=2.0$ Pa P=100 W Ti P=150 W TiN	Si (100) $T_S=600$ °C	Ti/TiN	0.15 μm 7.5-75 2-20	x	x	-	x	-	x	1100 HV0.0001 $\Lambda=7.5$			40 mN				84	
rf-mag	Zr, C	$p_{tot}=0.9$ Pa	Si, steel, WC $T_S=200$ °C	CN/ZrN	1.7-2 μm 2-5 nm 330-1000	x	-	-	-	-	-					0.2 steel Si_3N_4	$7.5 \mu m^2$ Si_3N_4	85		
dc-mag	Fe, Ti	$P_{Ar}=0.5$ Pa $p_{N_2}=0.02$ Pa	Si(111)	FeN/TiN	0.5 μm 2/5-40 nm 12-70	x	-	-	-	-	x	1500 HV0.0001 5 nm FeN	185						86	
dc-mag	Fe, Ti	$P_{Ar}=0.5$ Pa $p_{N_2}=0.02$ Pa	Si(111)	FeN/TiN	0.5 μm 2-10/10 nm 24-40	x	-	-	-	-	x	1400 HV0.0001 10 nm TiN	200				0.14 diamond		87	
dc-mag	Ti, Si	Ar/ N_2 4:1 $p_{tot}=0.4$ Pa I = 460 mA Ti I = 90mA Si	Si (100), M2 HSS $V_S=-70$ to $-120V$	TiN/SiN _x	0.35 μm 2/0.3-1 nm 120-150	x	-	x	-	-	x	4400 HV 0.5 nm SiN _x	-2 1 nm SiN _x		1.6-1.8				88	
dc-mag	Ti, Si	Ar/ N_2 4:1 $p_{tot}=0.4$ Pa I = 460 mA Ti I = 90mA Si	Si (100), M2HSS, M50 steel $V_S=40$ to $-120V$	TiN/SiN _x	0.5-1 μm 2/0.3-1 nm 170-435	x	-	x	-	-	x		-1.4 1 nm SiN _x		1.6-1.8	Fatigue life 10x of uncoat.	0.04-0.06 diamond	0.4-0.6	89	
rf-mag	Ti, Si	Ar/ N_2	Si (100) $T_S=500$ °C	Si_3N_4 /TiN	0.3 μm 1-10/3-30 nm 7-75	x	-	-	-	-	-	3800 HV 10/30 nm Ti/Si ₃ N ₄							90	
combined dc + rf-mag	Ti, Nb	$P_{Ar}=0.34$ Pa $p_{N_2}=0.04$ Pa P=200 W Ti I = 0.15 A Nb	Si	TiN/NbN	2 μm 1.4-26.8 nm	x	-	x	-	-	-	3800 HK0.025 $\Lambda=8.3$ nm							91	
dc-mag	Ti, Nb	$P_{Ar}=0.28$ Pa $p_{N_2}=0.04$ Pa P = 0.4 kW	Si_3N_4 , SiO_2 PECVD SiO_2 therm.	TiN/NbN	0.12-0.14 μm 4.7 nm 25-30	-	-	-	-	-	-	2300 HV0.0002 Si_3N_4 N=30	240 Si_3N_4 N=30						92	
dc-mag	Ti, Nb	Ar/ N_2 3:2 $p_{tot}=2.3$ Pa	MgO $V_S=-10$ to $-300V$ $T_S=800$ °C	TiN/NbN	1 μm 13 nm 75	-	-	x	-	-	-	2400 HV0.0008 $V_S=-200V$	400						93	
PLD	TiN, AlN	$p_{tot}=1 \times 10^{-6}$ Pa $e_{laser}=6$ J/cm ² 14 p/s/12 ns	Si (001) $T_S=23$ °C	AlN/TiN	0.4 μm 1-20 nm 20-400	x	-	x	-	-	x	5600 HV 0.00001 $\Lambda=2$ nm	-2 to -3		0.2 - 0.9				94	
ion	Ti, Al	Ar/ N_2 $p_{tot}=0.02$ Pa	Si(100)	TiN/AlN	0.3 μm 2.9-32 nm 9-100	x	-	x	-	-	-	3200 HV $\Lambda=2.9$ nm 1000 °C					0.5-0.6	10 $\Lambda=2.9$ nm	95	
dc-mag	Ti, Cr	Ar/ N_2 $p_{tot}=0.45$ Pa	O1 steel $V_S=-80$ V $T_S=200$ °C	Ti/CrN		-	-	-	-	x	-	1470 HV0.0001	250				0.26	1700 Si_3N_4 55 % r.H.	96	

Deposition				Constitution							Properties and Machining Behavior							ref			
Method	Parameter			Multilayer Materials	d, Λ , N	Analysis Methods							Properties					Machining Behavior			
	Target Material	Plasma Conditions	Substrate			XRD	SEM	TEM	AES	REBS	SFM	H in GPa	E' in GPa	σ_r in GPa	L_c in N	R_a in nm	tool lifetime	μ	W in $\mu\text{m}^3/\text{N}/\text{mm}$		
dc-mag	Ti, Cr	Ar/N ₂ $P_{\text{tot}}=0.3\text{-}0.4$ Pa	Ni-base alloy $V_S=-50$ V	TiN/CrN	4 μm 6-40 nm 100-670	x	x	-	-	-	-	3900 HV0.015 $\Lambda=10$ nm								97	
arc	Ti, Nb, TiAl	Ar/N ₂ $P_{\text{N}_2}=1$ Pa $I=100$ A	WC $V_S=-150$ V $T_S=350$ °C	CrN/TiN TiN/AlTiN	4 μm 5.3-13.8 nm 290-755	x	x	-	-	-	-	3900 AlTi HV0.05 $\Lambda=5.7$ nm			65 Cr	160-210	turning Inconel 7.5 min AlTiN			98	
dc-mag	Ti, Cr	$P_{\text{tot}}=0.3$ Pa 2 sccm N ₂ $P_{\text{sp}}=5\text{W}/\text{cm}^2$ Ti $P_{\text{sp}}=2\text{W}/\text{cm}^2$ Cr	Si $V_S=-200$ V	TiN/CrN	1.5 μm 5-15 nm 100-300	x	-	-	-	-	x	3200 HV0.0005 $\Lambda=13$ nm				5.0				99	
dc-mag	Ti, Cr	Ar/N ₂	Ni-base alloy	TiN/CrN	4 μm 5.6-39 nm 100-670	x	-	-	-	-	-	3700 HV0.015 $\Lambda=9.5$ nm 600 °C								100	

Table 1: Chronological review of publications on nanolaminated composite coatings containing a TiN and/or ZrN component in terms of deposition method, constitution, properties, and machining behavior.

(dc = dc-sputtering, rf = rf-sputtering, dc-mag = dc-magnetron-sputtering, rf-mag = rf-magnetron-sputtering, arc = arc evaporation, el = electron beam evaporation, PECVD = plasma-assisted chemical vapor deposition, PLD = pulsed laser deposition, ion = ion beam deposition, comb. = combination of two deposition methods)

2.1 Deposition Methods

To deposit nanolaminated composite coatings, the following methods were applied: plasma-assisted chemical vapor deposition (PECVD) [18], pulsed laser deposition (PLD) [54,94], ion beam deposition [26,37,95], dc-sputtering [23], rf-sputtering [25,33,38,39,52], dc-magnetron sputtering [2-4,6-9,11,12,15,16,22,28,31,32,45-47,51,55,56,64,66,68,72-74,78,81,88,89,93,96,97,99,100], rf- magnetron sputtering [5,14,27,34,35, 44,65,69,71,75,84,85,90], combined dc- and rf-magnetron sputtering [13,40-42,48,62,70,77,91], combined dc-magnetron sputtering and electron beam evaporation [20,29,30,49,50,59-61,63], arc evaporation [17,19,21,24,43,53,57,58, 67,79,80,82,98], and combined dc-magnetron sputtering and arc evaporation [10,36,76,83]. Pulsed laser deposition allows the deposition of coatings at room temperature and gives the adatoms on the surface time to reorganize, as it represents a pulsed type of deposition. This may permit growth of non-equilibrium phases. However, stabilization of the deposition rates turned out to be rather difficult [94]. In sputtering, dc- and rf-sputtering have meanwhile been replaced above all by dc- and rf-magnetron sputtering or their combination, as the higher plasma density in front of the target and the ten times increased ionization rate ensure much higher ion current densities and, hence, higher total sputtering yields and growth rates [101]. The advantages of coatings produced by sputtering are the possibility of deposition at room temperature and very smooth surfaces. By combining dc-magnetron sputtering with electron beam evaporation, the degree of ionization and particle mobility are increased such that even lower substrate temperatures become possible [20]. For reactive sputtering methods the so-called target poisoning has to be omitted by exact process control and the composition has to be checked. Though by using arc evaporation the deposition process itself ensures the correct stoichiometry. However arc evaporation may lead to the deposition of macroparticles on the layer surface. This deposition has to be prevented by

sophisticated filtering methods [101]. For this reason, dc-magnetron sputtering is increasingly combined with arc evaporation so as to make use of the advantages of both methods [101].

2.2 Materials Combinations

Five materials combinations exist for the functional and/or structural design of nanolaminated composite coatings. In functional design, materials may be combined with various wear-reducing functions. Structural design is aimed at optimizing the systems by adapting e.g. the grain size, structure, and number of interfaces to the problem studied [13]. Details and references about the materials combinations and deposition methods are given in Table 2.

2.2.1 Metal / Metallic Hard Material

Here, the metals Ti [5,11,14,23,25,27,28,30,34,35,43,46,71,81,84], Ni [8,53], or Pt [37] are combined with the metallic hard material TiN to form a nanolaminated composite. While the metals are to guarantee the toughness, TiN is applied to ensure the hardness of the composite structure. In such a nanolaminated metal/TiN composite, dislocation movements across interfaces are expected to be inhibited by the varying crystal structures of the layers [102]. Although this is supposed to result in an increase in hardness, the sometimes very high hardness values of up to 3700 HV [5] or 4100 HV [81] published are rather surprising and have to be subjected to a critical review. Quality of the interfaces and in particular the existence of a phase other than α -TiN, e.g. Ti_2N or substoichiometric TiN, might be responsible for the increased hardness observed and have not always been studied sufficiently [5]. Another problem consists in the simultaneous use of microindentation and nanoindentation, the results of which cannot simply be converted into each other, as is illustrated by the too high value of 4200 HV for a pure TiN layer [81]. Hardnesses between 1700 HV (low compressive stress) and 2900 HV (high compressive stress) that are in the range or below those of TiN single layers have to be considered realistic. As TiN already possesses a sufficient toughness for most applications and may be combined with the even tougher CrN, if necessary, the concept of metal / metal solid was given up, which is reflected by 2001 being the year of the last publication on this issue.

2.2.2 Fcc Metallic Hard Material / Hcp Metallic Hard Material

Here, TiN as a representative of metallic hard materials of fcc structure is combined in a nanolaminated composite with metallic hard materials of hexagonal structure: TiN/TiB₂ [3,27] and TiN/FeN [86,87]. As demonstrated by Holleck and Schulz in 1988 already, abrasive wear may be reduced by combining TiN with TiB₂ in nanolaminated composite coatings of 10-1000 layers [3]. Toughness that plays a major role in abrasive wear is increased significantly by the high number of interfaces. These numerous interfaces provide for an improved dissipation of strain energy and cause crack deflection [13]. Studies of the system TiN/FeN are driven by the search for an improved coating of write heads in magnetic storage systems.

Here, the TiN layers serve to increase hardness to 1500 HV, while the FeN layers provide for good soft-magnetic properties [86,87].

2.2.3 Two fcc Metallic Hard Materials

In most nanolaminated composite coating systems, metallic hard materials of fcc structure - all nitrides, except for TiC and WC - were combined with TiN or ZrN: TiN/NbN [6,7,12,19,20,24,29,49-51,55,56,63,64,67,72,91-93], TiN/VN [2,64], TiN/NbVN [4,9], TiN/TaN [49,50,59,63,77,83], TiN/TaWN [77], TiN/MoN [50,63], TiN/CrN [19,47,50,60,61,63,65,75,96-100], TiN/CrAlN [68], TiN/WC [79], TiN/TiAlN [44,57,58,73,82,98], TiN/TiCN [18,26,43,80], TiN/TiBN [62], TiN/W₂N [15,36], TiN/TiC [3], ZrN/TiAlN [10,36], and TiN/ZrN [19,22,40-42,45,70]. The original idea was to combine two very hard materials with varying functional characteristics, but this concept proved to be much more universal. The cubic TiN forces the NbN, VN, TaN, MoN, and CrN to assume the same fcc structure, while the conditions correspond to those typical of the hexagonal phase formation of these nitrides [2,6,48]. A similar nanostabilization of the fcc phase also occurs for WC. WC layers produced by arc deposition possess a metastable mixed phase of α -W₂C (trig) and β -WC_{1-x} (fcc). When combined with TiN, a cubic WC phase forms exclusively and a hardness of up to 3900 HV is reached [79].

Higher hardnesses result from the superlattice effect at periodicities of 4-8 nm, which was studied in detail for the combinations of TiN/VN and TiN/NbN. Hereinafter, the term "superlattice" shall refer to nanolaminated composite coating systems produced by the alternating deposition of two isostructural components with nanoscaled single layer thickness. In 1988, Helmersson *et al.* were the first to report about epitactic TiN/VN superlattices on MgO reaching hardnesses of up to 5500 HV at a periodicity of 5.2 nm [2]. At smaller periodicities, hardness decreased again. This superlattice effect that was also observed for other combinations of two nitrides was explained in various ways in literature. It was attributed to Hall-Petch strengthening [7,103,104], strain effects on the interfaces due to lattice misfit (coherency strain model) [4,105], the supermodulus effect [2,106], and to varying shear stiffnesses of the single layers [107,108]. All these effects were supposed to be related with the inhibition of dislocation movements across interfaces [109,110]. According to the Hall-Petch model, mobility of dislocations always increases with decreasing periodicity, as the dislocations accumulate at the interfaces. Hence, hardness is supposed to increase. However, this is the case for neither TiN/TiC nor NbN/VN [91]. As demonstrated by the studies of Mirkarimi *et al.* on TiN/Nb_{1-x}V_xN [4,9], neither the supermodulus effect found for the combination of two metals nor lattice misfit, but rather the difference of shear stiffnesses represents the major cause of the increase in hardness of nitride superlattices. This difference decides on how much energy is required to move a dislocation from one to another position. The higher the energy expenditure is, the more difficult is the dislocation movement and the higher will the hardness be [111].

The studies on MgO described so far were useful for identifying mechanisms of the increase in hardness. However, MgO is no material suited for tools in industrial applications. Still, the findings obtained could be transferred to polycrystalline superlattices produced on steel or WC substrates and at lower substrate temperatures. In 1992, Chu *et al.* were the first to

succeed in reaching hardness values in excess of 5200 HV for TiN/NbN, which may be compared with those of epitactic superlattices on MgO [6]. However, later reproduction of these high values failed. Consequently, they have to be attributed to the uncertainty of hardness measurement methods used at that time rather than to the explanations given by Yashar *et al.*, namely, porosity at the grain boundaries or orientation of the gliding planes parallel to the interfaces [102]. The same applies to the maximum hardness values measured by Andrievski for TiN/NbN (8000 HV), TiN/ZrN (7000 HV), and TiN/CrN (5000 HV) [19]. The combination of TiN/TiBN does not only offer a high hardness of 4200 HV, but also a low coefficient of friction of $\mu = 0.1$. However, technical problems are encountered, as TiBN becomes amorphous at the N_2 flow rate required for the formation of stoichiometric cubic TiN [62]. The combination of TiN/W₂N reaches a hardness of 3000 HV only. Due to its low residual stress of $\sigma = -1$ GPa and high adhesion of $L_c = 60$ N, however, this system might be of interest for the production of thicker layers [15,36]. Introduction of carbon atoms in the TiN lattice increases hardness and reduces the coefficient of friction, such that TiN/TiCN nanolaminated composite coatings may reach hardnesses of 3500 HV [18] and a small coefficient of friction of $\mu = 0.1$ [43]. Like the TiN/TiB₂ combination described in 2.2.2, the combination of TiN/TiC serves to increase toughness. Furthermore, it offers even smaller abrasive wear rates [3]. The combinations of TiN/TiAlN and ZrN/TiAlN possess an increased oxidation stability due to the formation of an Al₂O₃ surface layer [44] and a smaller thermal conductivity [73] that allows for higher cutting speeds during machining.

Increasing technical significance of the system TiN/CrN is reflected by the fact that the five latest publications [96-100] deal with this system. Apart from the toughness mentioned in 2.2.1, which facilitates the production of thicker layers ($d = 5-20$ μm), the CrN layers provide for an increased oxidation and corrosion resistance and an excellent high-temperature stability [60,61]. The TiN layers ensure an increased hardness of up to 3900 HV due to the superlattice effect at a periodicity of 2.5 nm [97]. Hardness of CrN single layers is 1100 HV only [47].

As obvious from the literature survey, the system TiN/ZrN has not yet been studied in detail. Studies focused on individual aspects instead, namely, structural analysis by XRD and TEM [22,40], measurement of interface extension and interface roughness by RBS [41-42] or determination of layer properties, such as a maximum hardness of 3600 HV, residual stresses of $\sigma = -1.5$ GPa, and a critical load of failure of $L_c = 35$ N [70]. In particular, no results were found with respect to the machining behavior of TiN/ZrN. Periodicity, accurate control of single layer thicknesses, sharpness of the interfaces, and the difference of shear stiffnesses are critical factors that determine the hardness of nanolaminated composite coatings [45]. Therefore, the success of nanolaminated composite coatings strongly depends on whether it is succeeded in selecting a suitable pair of chemical compounds. TiN and ZrN possess the same fcc crystal structure with a lattice misfit of 7.1% ($a_{\text{TiN}} = 0.424173$ nm (JCPDS 38-1420), $a_{\text{ZrN}} = 0.4567756$ nm (JCPDS 35-0735)) that can be overcome easily by misfit dislocations, a shear stiffness difference of about 30 GPa, and similar properties, such as a high melting point (TiN: 2950°C, ZrN: 2982°C), good chemical and thermal resistance, and high hardness (TiN: 2100 HV, ZrN: 1600 HV) [112]. Hence, they are predestined for the generation of heteroepitactic nanolaminated composite coatings with sharp interfaces and good mechanical properties. Sections 4 through 9 shall deal with the characterization of the nanolaminated composite coatings produced and their interfaces in terms of structure, properties, and op-

eration behavior on both the micrometer and the nanometer scale. This will allow for a comprehensive survey of the nanolaminated TiN/ZrN composite coating system to be obtained.

2.2.4 Fcc Metallic Hard Material/Covalent Hard Material

Here, TiN is combined with AlN [21,33,48,52,54,74,94,95], C:N [16,38,39,66,69,76], DLC [17], and Si₃N₄ [88-90]. ZrN is combined with AlN [74] and C:N [31,32,78,85]. The idea is to nanostabilize the covalent hard material in its fcc structure. As regards TiN/AlN [21,48,54,74,94,95], Setoyama *et al.* succeeded in 1996 in stabilizing the normally hexagonal AlN in the fcc structure with the nanolaminated composite coatings being produced by arc evaporation at a superlattice periodicity of $\lambda < 3$ nm. Thus, hardness was increased up to 4000 HV [21]. In contrast to this, tests with ZrN as template for AlN did not meet with success [74]. Most investigations of combinations of TiN [16,38,39,69,76] and ZrN [31,32,78,85] with carbonitride C:N were associated with the hope of stabilizing the superhard carbonitride phase β -C₃N₄ as it had been predicted theoretically by Liu and Cohen in 1989 [113]. This phase was supposed to have a bulk modulus comparable to that of diamond. TiN and ZrN possess an extremely good lattice fit of their (111) planes to the (0001) plane of the theoretical β -C₃N₄ phase. Although hardnesses of up to 5300 HV [16] were measured, the structure and composition of the C:N layers formed have not been identified clearly by the work performed so far. Consequently, doubt-free detection of the β -C₃N₄ phase still is subject of research. One paper focuses on the use of very thin C:N layers [66] to interrupt vertical grain growth of TiN, in analogy to the Si₃N₄ layers reported in other publications [88,89]. This was supposed to increase the hardness and the tool lifetime of the composite, as failure may occur along vertical grain boundaries. The thin intermediate layers force the TiN to renucleate at periodical intervals, i.e. a superlattice structure is generated and the nanolaminated composite coatings produced possess an equiaxial grain structure, if the thickness of the intermediate layers is of the order of the TiN grain sizes or below [66]. Combination of TiN with amorphous Si₃N₄ [88,89,90] was also used for a more detailed investigation of the increase in hardness of a-Si₃N₄/nc-TiN nanocomposites as reported by Veprek *et al.* [114]. In particular, control of the grain size in nanolaminated composite systems was supposed to be improved. As grain size was considered a hardness-determining parameter by them, hardnesses ranging from 3400 HV to 4400 HV were believed to be achievable. Recently, it was demonstrated by Xu *et al.* that the increase in hardness is caused by alternating strain fields at the interfaces due to varying thermal extension coefficients of the TiN and Si₃N₄ layers [90] rather than by the grain size of TiN. When combining TiN with diamond-like carbon (DLC), the latter is supposed to improve the tribological properties of the composite due to its low coefficient of friction, while TiN shall help to reduce the high residual stresses of the DLC layers [17].

2.2.5 Two Metallic Hard Material and a Covalent Hard Material

Here, the nanolaminated composite coating consists of three materials: TiN, TiC, and a thin covalent hard material BN, AlN, B₄C or SiC [13]. As a result, the covalent hard material is bonded in the form of a nanolaminated composite. Contrary to single layers of covalent materials, no adhesion problems occur. Starting point for developing these coating systems was

the scaling up from a laboratory sputtering machine to an industrial one. In the latter the 3-fold rotation necessary for coating components with complex geometries leads to locally different mobilities and ion current densities and hence to different deposition rates. Therefore only on some positions epitaxial growth occurs. The thin amorphous interlayer from a covalent hard material solves this issue by ensuring everywhere the same starting conditions. Another advantage is that high-temperature properties of the composite can be improved. A maximum hardness of 3100 HV to 4100 HV is reached for 150 layers of TiN/BN or TiN/B₄C. Even at a temperature of 800°C, it remains on a relatively high level of 2000 HV [13].

deposition method	references	
plasma-assisted chemical vapor deposition (PECVD)	[18]	
pulsed laser deposition (PLD)	[54,94]	
ion beam deposition	[26,37,95]	
dc-sputtering	[23]	
rf-sputtering	[25,33,38,39,52]	
dc-magnetron sputtering	[2-10,15,16,22,28,31,32,45-47,51,55,56,64,66,68,72-74,78,81,88,89,93,96-99]	
rf-magnetron sputtering	[11,14,27,34,35,44,65,69,71,75,84,85,90]	
dc-magnetron sputtering + rf-magnetron sputtering	[40-42,48,62,70,77,91]	
dc-magnetron sputtering + electron beam evaporation	[13,40-42,48,62,70,77,91]	
arc evaporation	[17,19,21,24,43,53,57,58,67,79,80,82,100]	
dc-magnetron sputtering + arc evaporation	[10,36,76,83]	
materials combination	materials	references
metal / hard metallic compound	Ti/TiN	[5,11,14,23,25,27,28,30,34,35,43,46,71,81,84]
	Ni/TiN	[8,53]
	Pt/TiN	[37]
fcc hard metallic compound / hcp hard metallic compound	TiN/TiB ₂	[3,27]
	TiN/FeN	[86,87]
2 fcc hard metallic compounds	TiN/NbN	[6,7,10,19,20,24,29,49-51,55,56,63,64,67,72,91-93]
	TiN/VN	[2,64]
	TiN/NbVN	[4,9]
	TiN/TaN	[49,50,59,63,77,83]
	TiN/TaWN	[77]
	TiN/MoN	[50,63]
	TiN/CrN	[19,47,50,60,61,63,65,75,96-100]
	TiN/CrAlN	[68]
	TiN/ β -WC _{1-x}	[79]
	TiN/TiAlN	[44,57,58,73,82,100]
	TiN/TiCN	[18,26,43,80]
	TiN/TiBN	[62]
	TiN/W ₂ N	[15,36]
	TiN/TiC	[3]
	TiN/ZrN	[19,22,40-42,45,70]
	ZrN/TiAlN	[12,36]
	fcc hard metallic compound / hard covalent compound	TiN/AlN
TiN/C:N		[16,38,39,66,69,76]
TiN/DLC		[17]
TiN/Si ₃ N ₄		[88-90]
ZrN/AlN		[74]
ZrN/C:N		[31,32,78,85]
2 fcc hard metallic compounds / hard covalent compound	TiN/BN,AlN,B ₄ C,SiC/TiC	[13]

Table 2: Review of publications on nanolaminated composites containing TiN and/or ZrN in terms of deposition method and materials combination since 1987.

3 Experimental

Nanolaminated TiN/ZrN composite coatings were produced by reactive dc-magnetron sputtering of a titanium target (0.4 m x 0.1 m) and a zirconium target (0.4 m x 0.1 m) in the modified coating facility shown in Fig.1 (HTC 625, Hauzer Techno Coating company). Of the titanium and the zirconium target, 6 kW and 4 kW, respectively, were injected into the argon/nitrogen plasma. The ratio between the argon working gas and nitrogen reactive gas flow amounted to 200 sccm : 56 sccm. As substrates, tungsten carbide cutting inserts (88.5 wt.% WC, 11 wt.% Co, 0.5 wt.% Ta(Nb)C; 12 x 12 x 4.5 mm) (Walter AG company), (100)-silicon wafers polished on both sides as well as toothed and non-toothed high speed steel (AISI M2, DIN 1.3343) saw blades (Ott + Heugel GmbH company) were used. These were fixed on a rotating substrate holder between both metal targets. The number of single layers was varied between 2 and 1000 by varying the residence times in front of the individual targets, the total coating time being constant at 10 h. Substrate temperature amounted to 200°C, the substrate bias to -60 V. Prior to coating, the substrates were cleaned in an ultrasonic bath of acetone for 15 minutes and by plasma etching in pure argon at 0.7 Pa and -800 V. After the heating to 200 °C the residual gas pressure in the sputter chamber was $6 \cdot 10^{-4}$ Pa.

To determine the layer constitution, layer thickness was measured by a calo tester (type aldest, LSRH company). Chemical composition was analyzed using a microprobe (EMPA, type Cameca Camebax Microbeam) and Auger electron spectroscopy (AES, type Auger Nanoprobe PHI 680). Layer morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM) (Jeol company, SM 840), whereas the structure was investigated by transmission electron microscopy (TEM, HR-TEM) (Philips company, CM30) and X-ray diffraction (XRD) (Seifert company, PAD II). Surface topography and friction properties were studied by means of scanning force microscopy (SFM) (Digital Instruments Inc., Dimension 3100).

As layer properties, Vickers hardness, plastic hardness, and the reduced Young's modulus (Helmut Fischer AG, Fischerscope H-100; Hysitron Inc., Hysitron Triboscope[®] in combination with the Multimode[®] SFM (Digital Instruments Inc.); CSIRO Division of Telecommunications & Industrial Physics, UMIS2000) were determined. In addition, residual stress was measured using the method of silicon bar bending due to the residual stress of the layer (Tencor company, P-10 Surface Profiler). Hardness and reduced elastic modulus were determined from load versus penetration depth curves both for the micro indenter Fischerscope H-100 and the nanoindenters Triboscope and UMIS2000.

To determine the machining behavior, critical load of failure was measured in a scratchtest (CSEM company, Revetest). In addition, the geometry of the coated saw blades was analysed and adjusted (Ott + Heugel GmbH company). After this, they were applied for production purposes by the Heinrich Hofsäß GmbH & Co company and tool lifetime was determined by cutting screws made of freecutting steel of quality 11SMnPb30 (AISI 12L13, DIN 1.0718) at a cutting speed of 125 mm/min. Here, always the same production machine was used.



Fig. 1 Magnetron sputtering facility with saw blades to be coated being fixed on a substrate holder.

4 Coating Concept

Nanolaminated composite coatings are a promising coating concept for tailoring constitution and properties to various applications. Three groups of them may be distinguished: Nanostructured nanolaminated composite coatings (systems with single layers of similar bonding character, systems with single layers of varying bonding character and structure, systems with a special modeling of the inner interfaces), nanomodulated superlattices, and nanostabilized nanolaminated composite coatings [115]. Each of these special concepts does not only have its general, but also its specific advantages. All of them can be modeled by specifically adjusting the fraction of inner interfaces. This is achieved by an appropriate selection of the number of layers at a given total layer thickness and, hence, of the double layer thickness, interface volume, interface constitution, crystallite size, and texture. These interfaces inhibit grain growth, which positively affects crack branching, interface toughness, and stress reduction. Moreover, cracks may be deflected directly at the interface, such that crack propagation is prevented. This behavior is enhanced by periodically occurring stress-strain fields. By microdelamination in the interfaces, residual stress concentrations can be reduced and crack propagation can be stopped. Increased nanoplasticity of the interfaces allows for energy dissipation, reduced crack propagation, and residual stress reduction.

The nanolaminated TiN/ZrN composite coatings presented here have been produced to make use of these general advantages. Here periodical stress-strain fields are generated, as TiN and ZrN possess fcc crystal lattices, but the difference in the lattice parameters of 7.1% produces stress increases at the interface.

So far, columnar growth morphology for nanolaminated composites was not desired, as cracks may develop along vertical grain boundaries and cause film failure [116]. However, the goal of our study was to adjust columnar growth morphology in order to use the cavities between the columns as a reservoir of fluid cooling lubricants during the cutting process. This concept is similar to the three-dimensional laser processing where grooves are cut into the coating surface to provide reservoirs for solid MoS₂ lubricant [117]. Thus the challenge consisted in optimizing the deposition conditions such that adhesion of coatings with columnar morphology is increased to values that normally can only be reached by compact morphologies (critical load of failure in the scratch test > 40 N). This was supposed to increase the lifetime of coated saw blades for screw cutting by improving the binding of the lubricant to the coating in tribological contact during the cutting process.

5 Constitution

As no 3-fold rotation was used during the deposition, layer thicknesses varied slightly due to different positions and angles relative to the target. This also explains the differences in the single layer thicknesses as obtained by SEM, TEM, and calo testing. The hardness profiles of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating, which will be presented in Section 7, were determined by the total layer thickness of $6.7\ \mu\text{m}$ measured by the calo tester. Under the assumption of a constant and identical layer thickness of both materials, which appeared justified on the basis of TEM and SEM analysis, this total layer thickness resulted in a single layer thickness of 335 nm. Layer morphology was analyzed by SEM and SFM. The layer structure was determined by means of XRD and TEM.

5.1 Morphology

Fig. 2 shows the SEM of the fracture surface of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating deposited onto a Si substrate. The individual layers (TiN dark, ZrN bright) with a single layer thickness of about 280 nm are clearly visible. This contrast is caused by differences in topography and secondary electron emission. Columnar growth can be seen clearly. The layer surface was represented by SEM (Fig. 3a) and SFM in the contact-height mode (Fig. 3b). The mean column diameter is in the order of the single layer thickness. Between the columns, there is sufficient space for depositing the cooling lubricant. Hence, the morphology envisaged by the layer concept presented in Section 4 could be adjusted successfully.

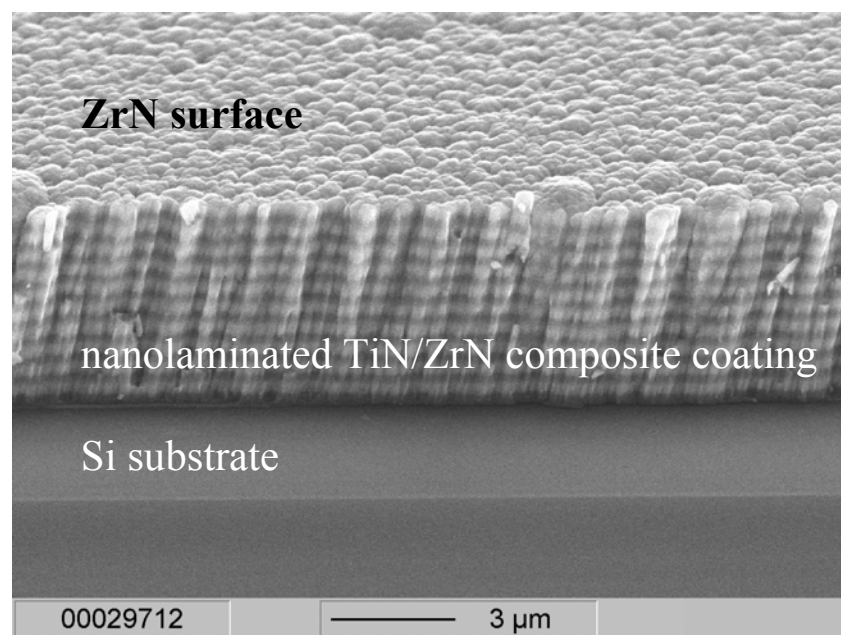


Fig. 2 SEM cross section of a 20-layered, $5.6\ \mu\text{m}$ thick nanolaminated TiN/ZrN composite coating on a Si substrate as obtained under a tilt angle of 60° . The thickness of a single layer is about 280 nm.

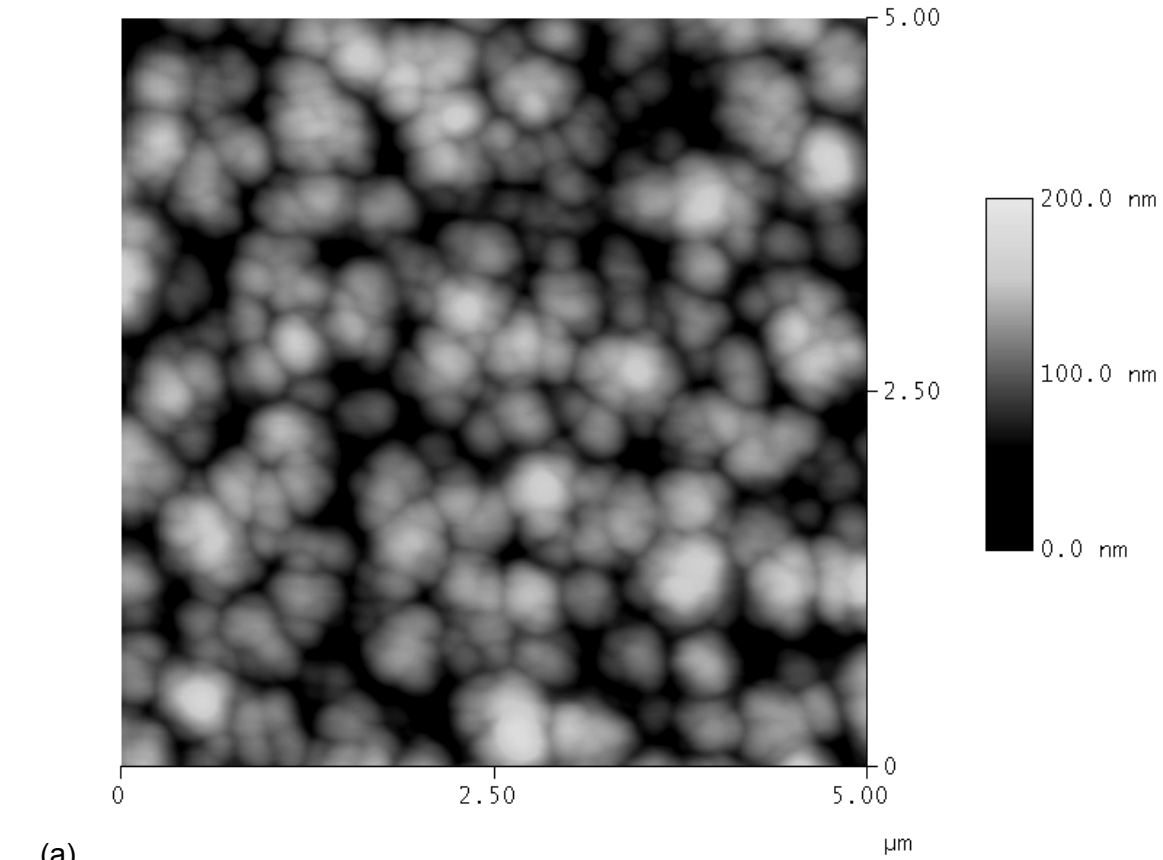
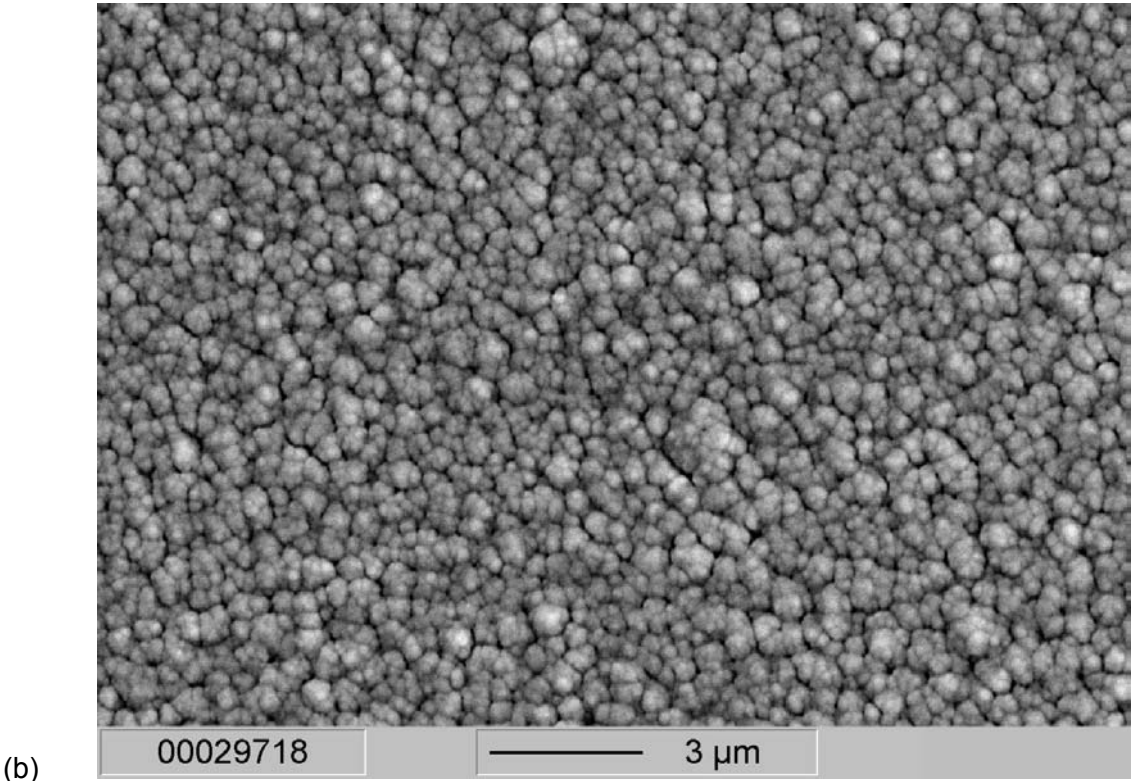


Fig. 3 Surface of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating as obtained by SEM (a) and SFM in the contact mode (b).

5.2 Composition

To investigate the composition of the layers a 20-layer TiN/ZrN nanolaminated composite sample was put on a 7° wedge, embedded into Epoxy resin, polished to an average mean roughness of 3 nm and sputter cleaned. This 7° tapered section was studied by means of Auger electron spectroscopy (AES, 2 keV, pressure $3 \cdot 10^{-8}$ Pa, lateral resolution < 50 nm). By way of example, Figs. 4a) and 4b) show the AES spectra up to an energy of 2 keV for the second TiN and the second ZrN layer, respectively.

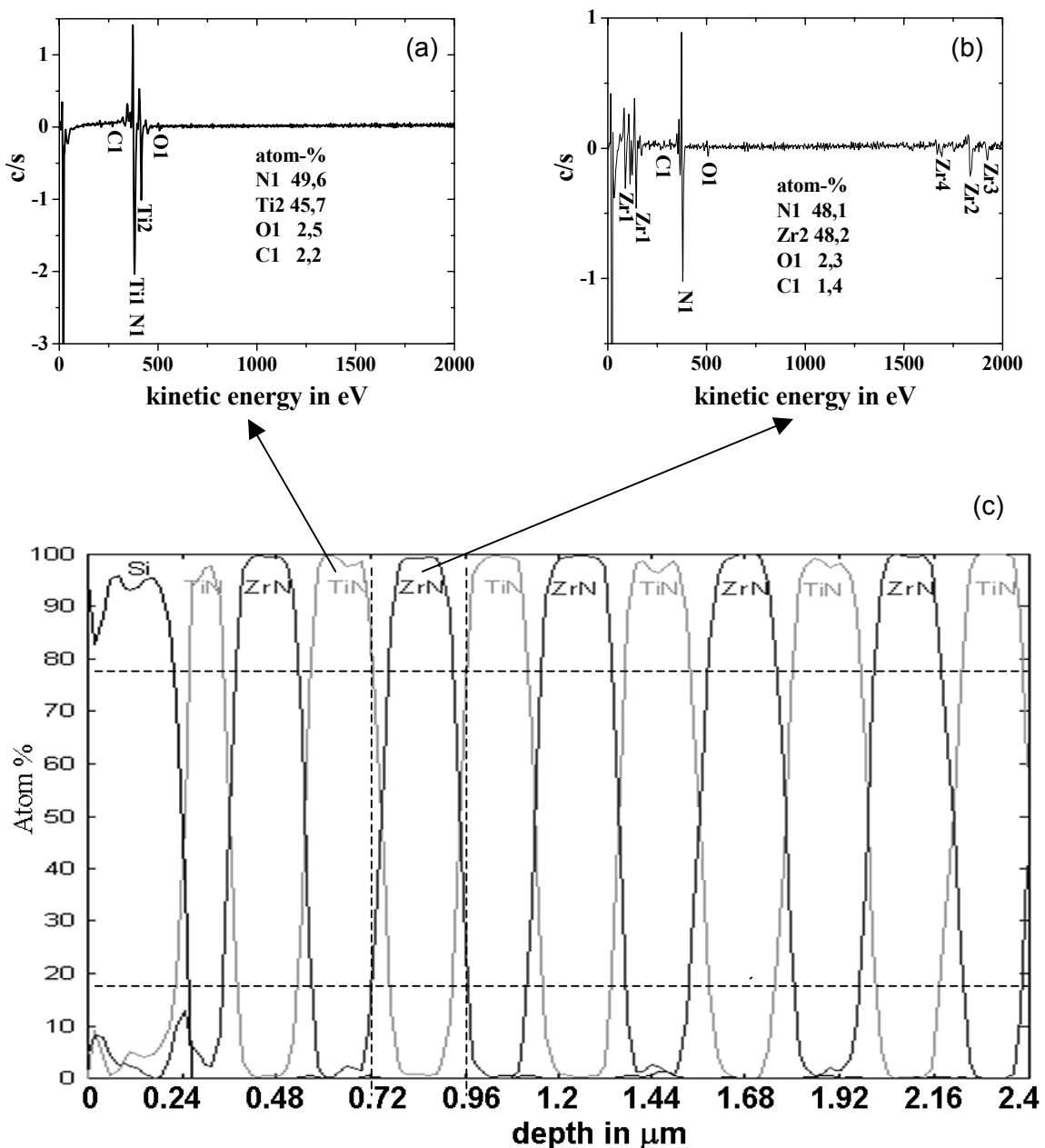


Fig. 4 a) AES spectrum of the 2nd TiN layer of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating on a Si substrate, b) AES spectrum of the 2nd ZrN layer, c) AES line scan (substrate up to the 6th TiN layer) of a specimen produced by the cross section method under an angle of 7°.

The ratio between Ti and N or Zr and N atom concentrations is nearly 1:1. In addition it was confirmed by the results of SEM microprobe analysis that the layers are stoichiometric. Only very small C and O impurities of about 2 at.% are found. After deconvolution of the signals and quantification of peak heights by comparison to TiN and ZrN standards, atomic concentration in the layers could be determined with a relative error of $\pm 5\%$ in spite of the overlapping Ti and N signals of the TiN layer. Because of the columnar growth and an increasing roughness from layer to layer it was difficult to give an accurate estimation of the interface intermixing from depth profiles or the line profile of the tapered section shown in Fig.4(c), which was recorded from the substrate up to the 6th TiN layer. Obviously there was no intermixing to be detected in the center of the layers. If the thickness of the intermixing zone is taken as the depth in which the intensity falls down from 80 to 20 at-% or rises from 20 to 80 at-% respectively [118] the average intermixing zone thickness is about 50 nm. However, because of the low bias voltage of -60 V and the low deposition temperature of 200 °C the intermixing zone should be much smaller because the incoming ions do not have enough energy to penetrate more than a few atomic layers into the surface of the growing layers and not much diffusion should happen. Therefore depth profiles of nanolaminated composite coatings with 200 layers (single layer thickness 20 nm) and 1000 layers (single layer thickness 4 nm) have been recorded. While the 200 layer sample did not show any Ti in the uppermost Zr layer, even in the surface of the 1000 layer sample a large amount of Ti was detected. This indicates that the thickness of the intermixing zone should be between 4 nm and 20 nm.

5.3 Structure

An X-ray diffractogram of this 20-layered composite is shown in Fig. 5 together with simulated diffractograms for WC (substrate), ZrN, and TiN in the 2θ range from 20° to 75°. The diffractograms were simulated using the Rietveld program LS1 developed by Lutterotti *et al.* [119]. Here, the original Rietveld method [120] for the refinement of structural parameters is improved considerably by the introduction of an algorithm that analyzes line broadening and relates it directly with crystallite size and microstrains along crystallographic directions [121]. The initial structural data of the different materials studied were taken from the JCPDS file and the International Tables of Crystallography [122]. The reflex profiles were modeled using pseudo-Voigt functions.

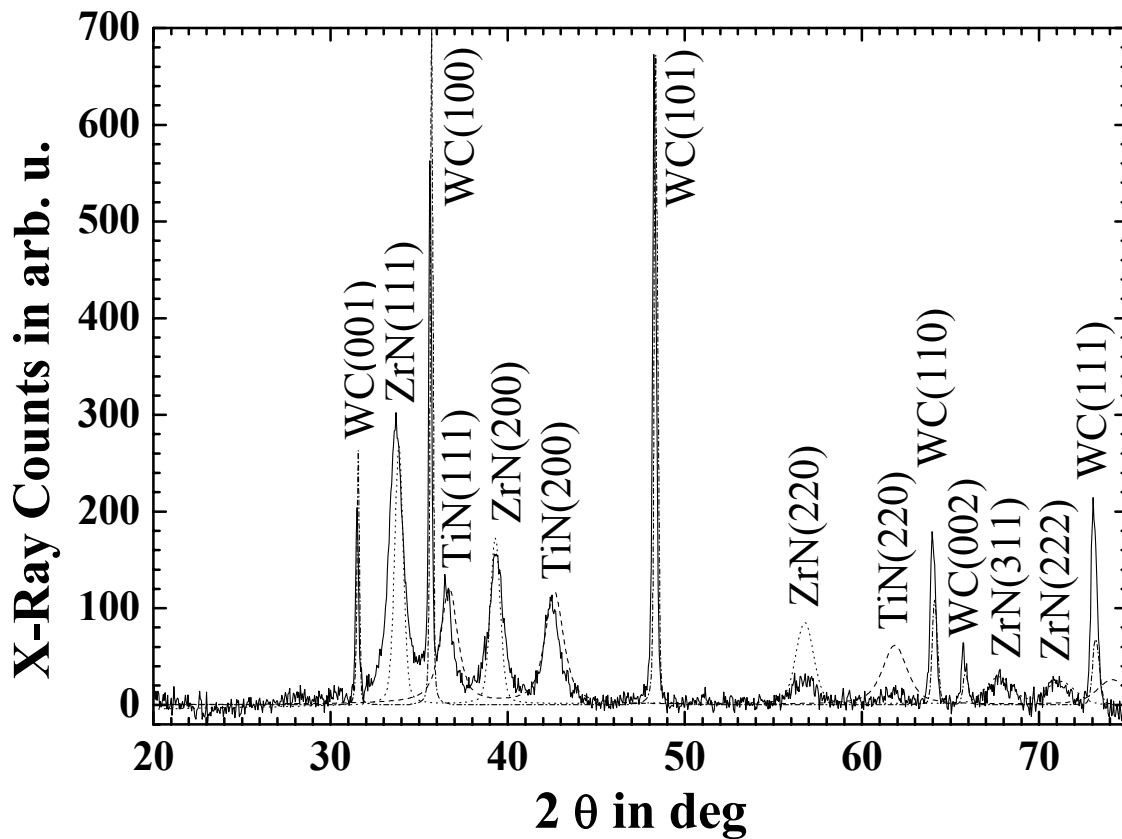


Fig. 5 XRD diffractogram of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating (—) with simulated spectra of the WC substrate (- · -), the TiN layers (- - -), and the ZrN layers (· · ·).

In this way, all reflexes could be assigned unambiguously to the respective materials. For the hard metal substrate, six WC reflexes of hexagonal lattice structure were measured: (001), (100), (101), (110), (002), and (111). As lattice parameters, $a = 0.29066$ nm and $c = 0.2838$ nm were obtained and found to be in good agreement with the literature values of $a = 0.29065$ nm and $c = 0.28366$ nm (JCPDS 72-0097). In same 2θ angular range, 5 diffraction signals of ZrN ((111), (200), (220), (311), and (222)) as well as 3 diffraction signals of TiN, i.e. (111), (200), and (220), were recorded.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.1)$$

By plotting $1/d_{hkl}^2$ versus $h^2 + k^2 + l^2$, the lattice constant results as a root of reciprocal slope. In this way, a lattice parameter of $a = 0.458980$ nm \pm 0.00168 nm and of $a = 0.42448$ nm \pm 0.00003 nm was determined for ZrN and TiN, respectively, as shown in Fig. 6 (both with fcc structure). Again, agreement with the literature values of $a = 0.457746$ nm (JCPDS 35-0753) for ZrN and $a = 0.424173$ nm (JCPDS 38-1420) for TiN is good. The full widths at half maximum of the reflexes were evaluated in more detail using the Williamson-Hall plot [123] shown in Fig. 7. It has the form:

$$HWB \cos \theta = \frac{\lambda}{t} + \varepsilon \sin \theta \quad (5.2)$$

Here, θ denotes Bragg's diffraction angle, $\lambda = 0.15405$ nm is the wavelength of the Cu-K α X-radiation used, t the grain size, and ε the so-called microstrain. Following the subtraction of a background polynomial, each reflex was fitted separately using Lorentz profiles. For ZrN, a crystallite size of 30 nm and a microstrain of 0.008 were determined. For TiN, a crystallite size of 35 nm and a microstrain of 0.007 resulted. Hence, a column (Section 5.1), on the average, is 6 times as large as a crystallite.

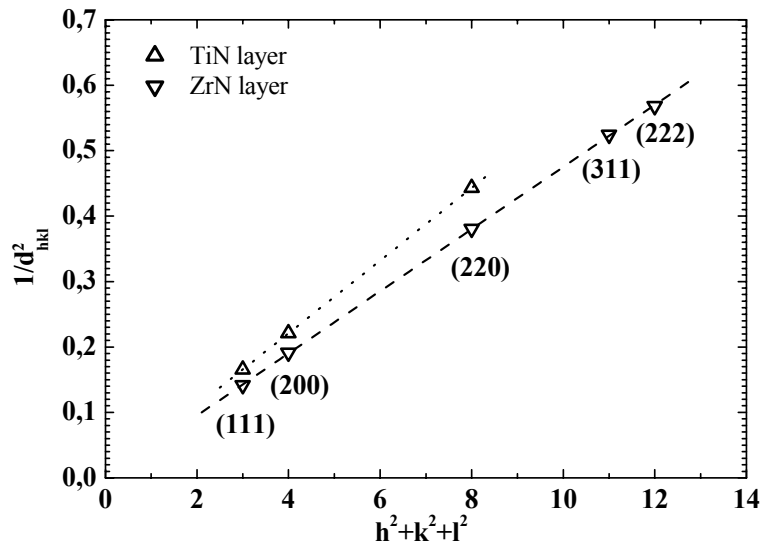


Fig. 6 Reciprocal square of the lattice plane distances d_{hkl} obtained from the respective signals of the XRD diffractogram in Fig. 5 as a function of the sum of the squares of Miller's lattice planes indexes.

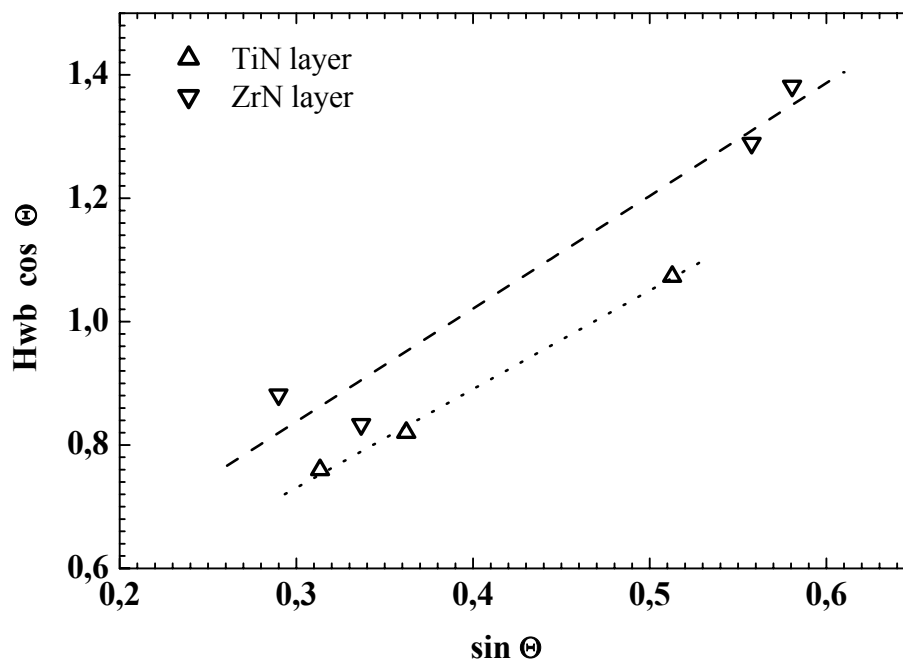


Fig. 7 Williamson-Hall plot of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating, based on the evaluation of the X-ray diffractogram shown in Fig. 5.

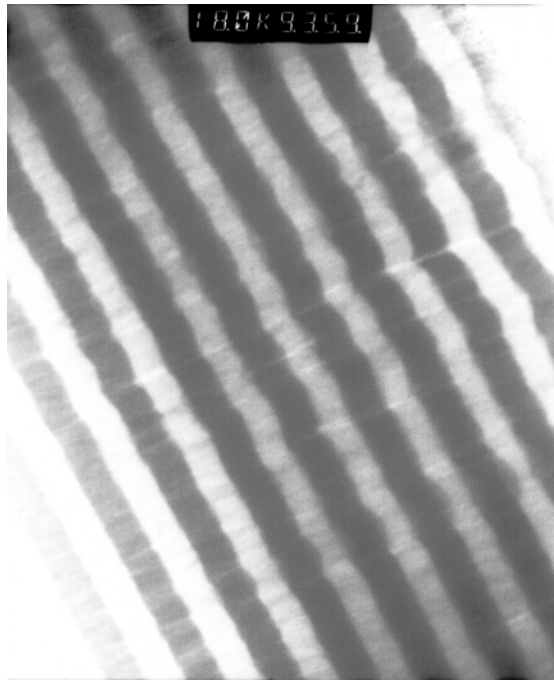


Fig. 8 TEM ($4.486 \mu\text{m} \times 5.501 \mu\text{m}$) of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating, magnified by a factor of 18,000. Each single layer has a thickness of about 260 nm. The bright layers correspond to the ZrN single layers, the dark layers to the TiN single layers.

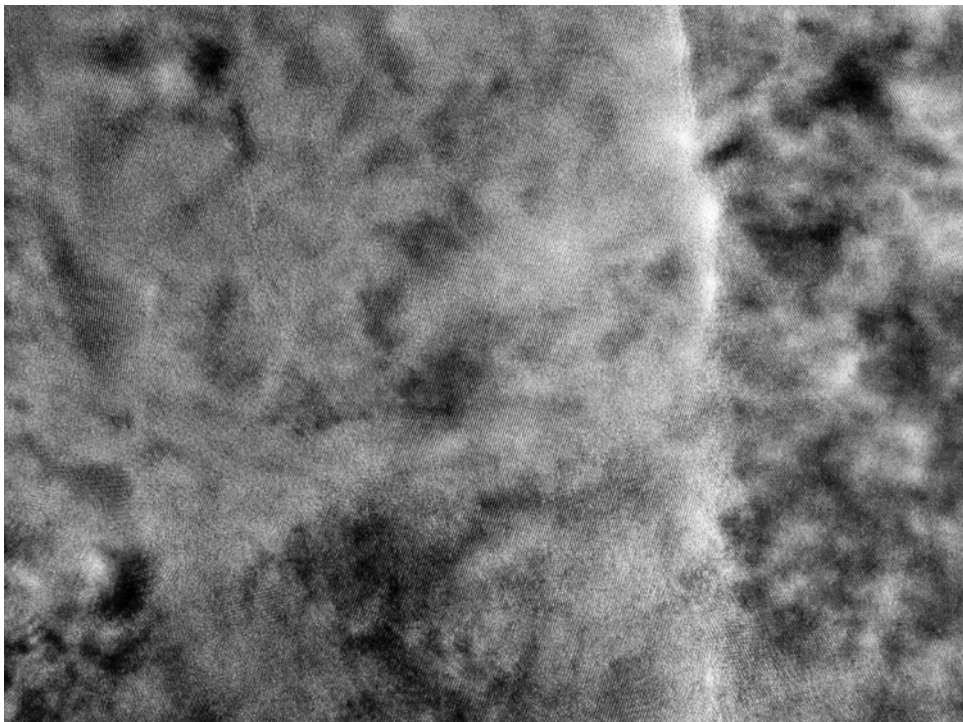


Fig. 9 HRTEM ($64.01 \text{ nm} \times 85.83 \text{ nm}$) of the transition between the ZrN layer in the bottom darker area and the TiN layer in the top brighter area. The grain boundaries can be seen as brighter nearly vertical lines, which indicate column growth even beyond the individual layers. The diameter of a column amounts to about 50 nm. The distance of two atoms in the top area is about 0.228 nm and about 0.207 nm at the bottom.

A TEM of the 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating is shown in Fig. 8. The 20 single layers are composed of bright ZrN layers alternating with dark TiN layers. Figs. 9 and 10 show representative sections of a TiN/ZrN interface with increasing magnification. At a magnification factor of 350,000, the bottom darker area and the top brighter area in Fig. 9 may be assigned to the ZrN layer and the TiN layer, respectively. The grain boundaries are visible as brighter and nearly vertical lines, which indicate consistent column growth even beyond the individual layers. In an enlarged section (HRTEM, Fig. 10) of atomic resolution, heteroepitactic growth can be seen. Direct evaluation of the HRTEMs of both layers in terms of the lattice plane distances results in a difference of 8.2% for the ratio between the lattice plane distances of TiN and ZrN. This is in good agreement with the expected value of 7.1%. The diffractogram (Fig. 11) of an area of two layers reveals 27 diffraction rings. 14 rings may be assigned clearly to the lattice planes of the fcc ZrN, 13 rings to the fcc TiN. From the radius R of the rings in the diffractogram, the lattice constants of both materials could be determined similar to determination from the X-ray powder spectra. Here, it holds for the distance of the lattice planes d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R} \quad (5.3)$$

where λ is de Broglie's wavelength of the electrons (for the W cathode used here 1.968×10^{-3} nm) and $L = 930$ mm the camera length. Comparison with equation (1) reveals that by plotting R^2 versus $h^2 + k^2 + l^2$, the lattice constant is obtained as the root of reciprocal slope. Fig. 12 shows the determination of the lattice constants for both materials. Values of $a = 0.4568 \text{ nm} \pm 0.0246 \text{ nm}$ and $a = 0.41352 \text{ nm} \pm 0.01104 \text{ nm}$ were obtained for ZrN and TiN, respectively. Also these values are in good agreement with the literature values and the values determined from the X-ray reflexes.

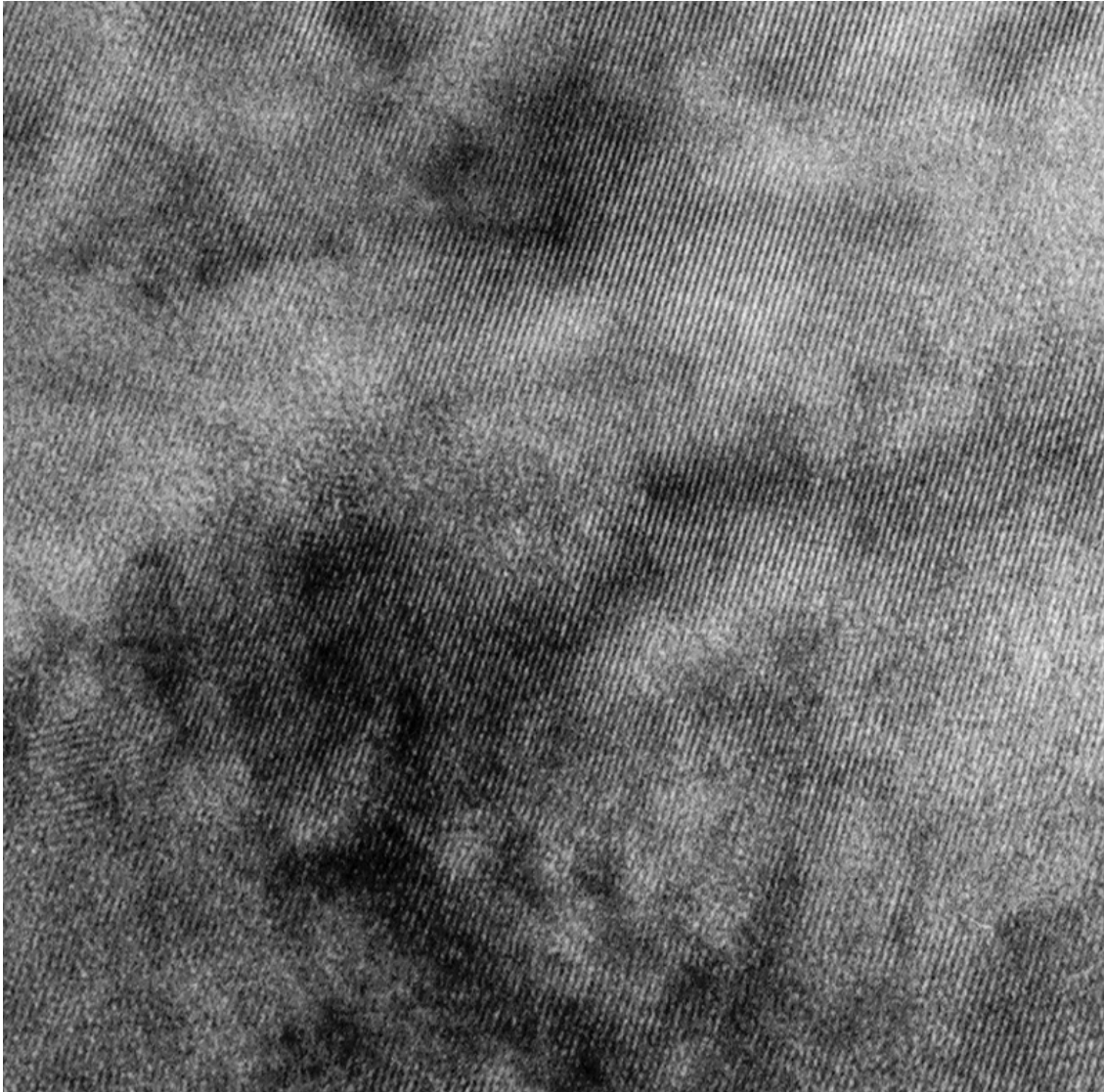


Fig. 10 Heteroepitactic growth of the ZrN layer at the top on the TiN layer at the bottom, as obtained by HRTEM (35,68 nm x 35,93 nm). Evaluation of the direct HRTEM in terms of lattice plane distances results in a difference of 8.2% for the ratio between the lattice plane distances of TiN and ZrN. This is in good agreement with the expected value of 7.1%.

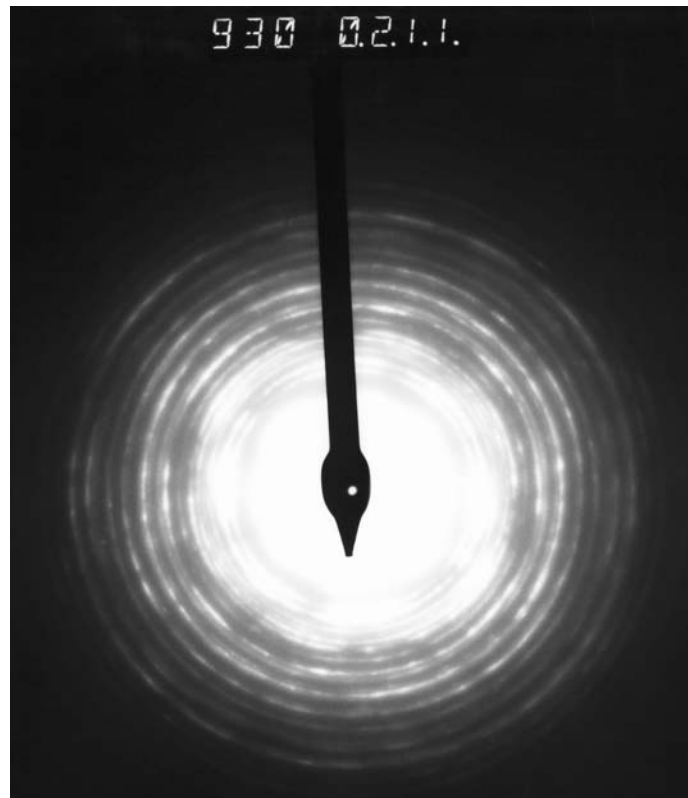


Fig. 11 TEM of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating.

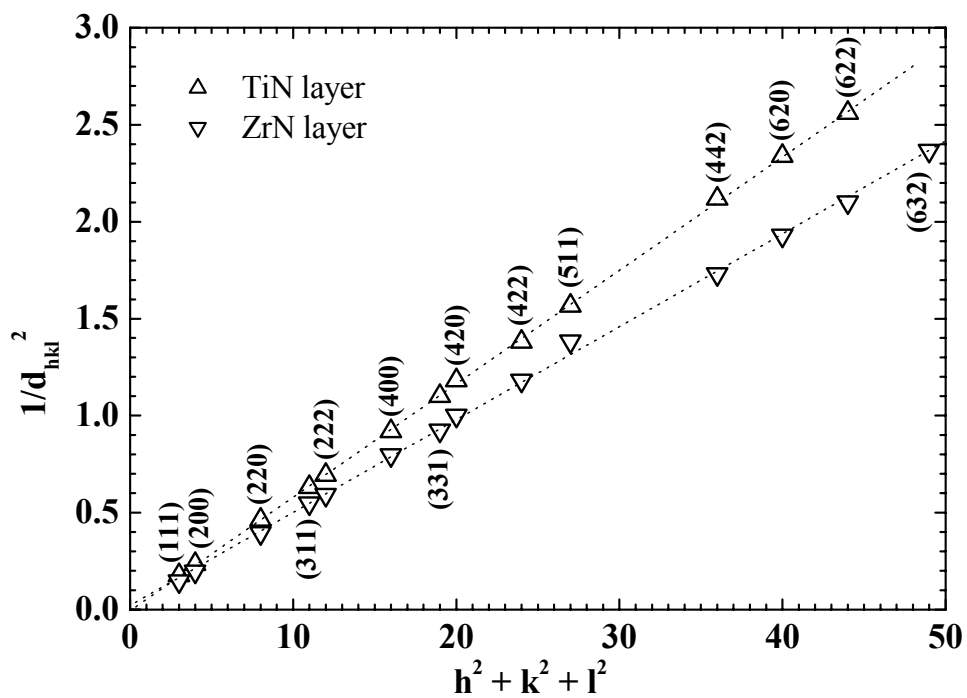


Fig. 12 Reciprocal square of lattice plane distances d_{hkl} obtained from the respective radii of the TEM in Fig. 11, as a function of the sum of the squares of Miller's lattice plane indexes.

6 Properties on the Micrometer Scale

The mechanical properties of the nanolaminated TiN/ZrN composite coatings, such as Vickers hardness H , reduced Young's modulus $E^* = E/(1-\nu)^2$, residual stresses σ , and the critical load of failure in the scratchtest L_C , are plotted in Fig. 13 as a function of the number of layers. Hardness and the reduced Young's modulus were measured using the Fischer-scope. All mechanical properties reach a maximum at a certain number of layers, with the position of this maximum shifting depending on the property studied. At 200 layers, Vickers hardness reaches a maximum of 2600 HV0.015. The same applies to the reduced Young's modulus of 420 GPa. The hardness values of single layers, deposited at the same conditions as the multilayers, were 2320 HV0.015 for TiN and 2195 HV0.015 for ZrN. Li *et al.* recently demonstrated that alternating stress-strain fields at the interfaces of epitaxial TiN/NbN superlattices can lead to an increase in hardness [91]. In the TiN/ZrN nanolaminated composite coatings developed by our group similar periodic stress-strain fields should be generated, as TiN and ZrN possess fcc crystal lattices, but the difference in the lattice parameters of 7.1 % produces stress increases at the interfaces. Thus the hardness increases when the number of interfaces is increased by increasing the number of layers at a constant total thickness of 4 μm . Nevertheless the interfaces constitute weak spots which decrease the adhesion and the hardness if their amount becomes too high, as is observed in the 500 and 1000 layer coatings [124]. The low substrate temperature of 200 $^{\circ}\text{C}$ and the low bias voltage of -60V provide a maximum value of the residual stress of 240 MPa at 20 layers, with this value being very small compared to those in the GPa range, usually obtained for layers deposited by physical vapor deposition (PVD). The critical load of failure also reaches its highest value of 85 N at 20 layers. This value is normally reached by layers deposited by chemical vapor deposition (CVD) only. Due to the high deposition temperatures between 800 $^{\circ}\text{C}$ and 1000 $^{\circ}\text{C}$, however, these cannot be deposited on tool steel with the same high adhesion. Even when compared with optimized PVD layers of compact morphology, this represents a peak value. For this reason, optimum lifetimes are expected for nanolaminated composite coatings with the number of layers ranging from 20 to 200 layers (cf. Fig. 23). This would be a compromise between the highest hardness and the best adhesion strength.

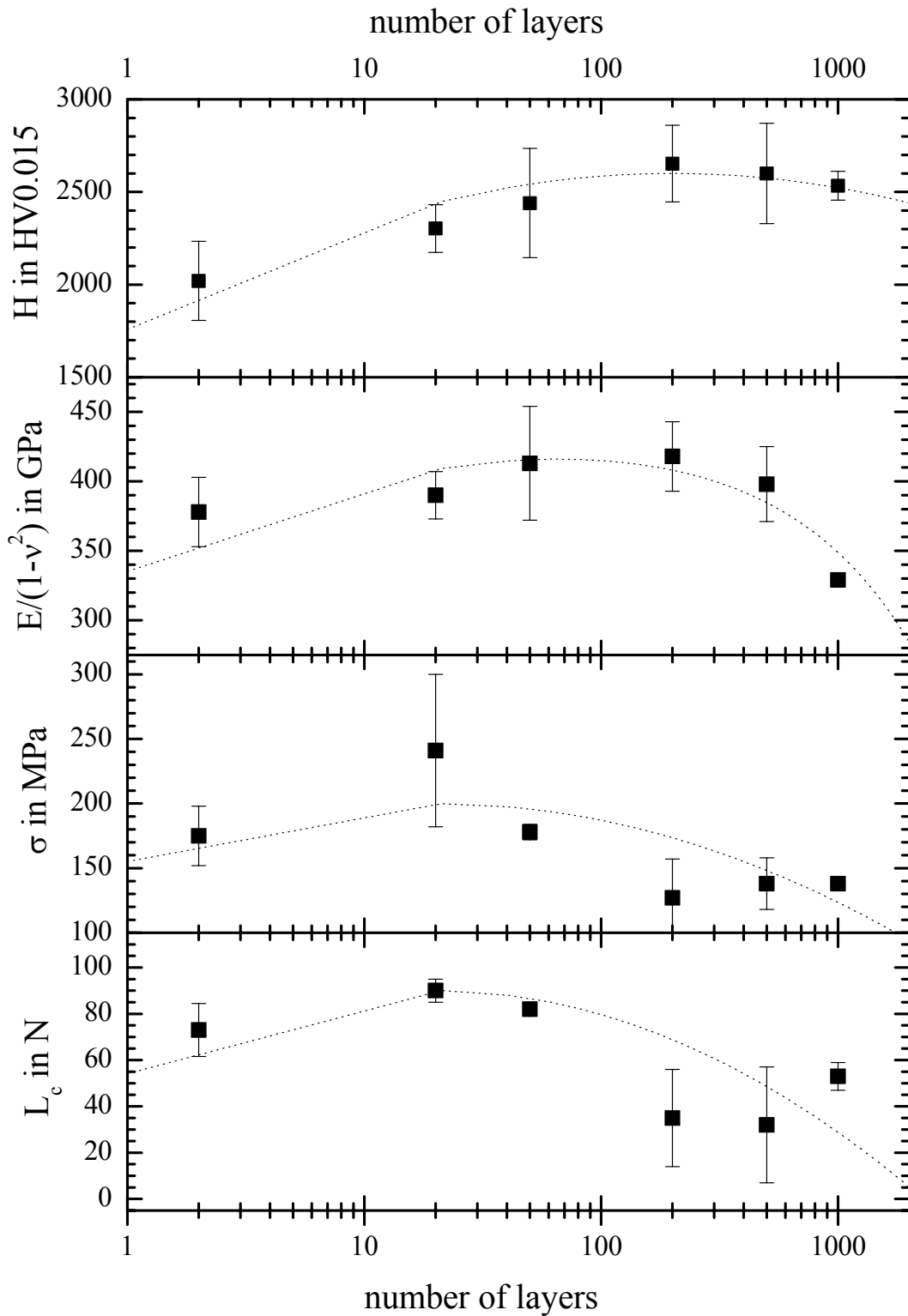


Fig. 13 Mechanical properties of nanolaminated TiN/ZrN composite coatings as a function of the number of layers at a constant total layer thickness.

7 Properties on the Nanometer Scale

Recently, it has become even more obvious that a determination of the mechanical properties on the micrometer scale is not sufficient in particular for nanolaminated composite coating systems. In-depth understanding and a more specific optimization also require the investigation of mechanical layer properties on the nanoscale. Above all, mechanical and structural properties of surfaces/interfaces, their generation, and the adhesive and tribological interactions occurring in gliding solid/solid contact are of interest. Only recently were methods developed that allow for a depth-resolved measurement of hardness and Young's modulus in the nanometer range. The basis is depth-sensitive nanoindentation (NI) [125]. Here, a diamond tip is pressed into the specimen as an indenter and removed again after reaching a maximum load or depth. During this process, the load P and the penetration depth h of the indenter are recorded. This load/penetration depth curve represents a "fingerprint" of the mechanical properties averaged over a certain volume area that increases with increasing load. For this reason, a minimum load is needed to reach a good depth resolution [126]. To evaluate the load/penetration depth curves, various methods have been developed. The multiple-point unload method or Oliver-Pharr method [125] was employed for studying nanolaminated composite coatings. Fig. 14 defines the parameters required for this purpose. At first, the unload curve is fit in the upper range (four measurement points) with a power law according to equation (4) to determine contact stiffness S . Here, m and B denote empirical fit parameters and h_{\max} or h_f the maximum penetration depth or the residual depth upon unload. The contact depth h_c , at which first contact of the indenter and specimen is observed, may be calculated from equation (5). The shape factor ε depending on the geometry of the indenter is 0.75 for the Berkovich tip used in the studies (three-sided pyramid with an enclosed angle of 142.3° , typical tip radius 100-200 nm). It corrects the not axially symmetric shape of the ideal Berkovich indenter. Hardness may be determined as quotient of the contact area A and the maximum load P_{\max} . Maximum loads amount to 20 mN and 2 mN for the UMIS and the Hysitron system, respectively. As the real tip geometries never follow the relationship $A = 24.56 h_c^2$ for the ideal Berkovich indenter, however, calibration first had to be made on quartz glass and sapphire. From this, the area functions were determined for the tips of the UMIS and the Hysitron systems used and compared with the ideal Berkovich area function in Fig. 15. Young's modulus eventually results from contact stiffness S according to equation (6) with a correction factor of $\beta_{\text{Berkovich}} = 1.034$.

$$S = \frac{dP}{dh}(h = h_{\max}) = mB(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (6.1)$$

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (6.2)$$

$$E = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (6.3)$$

Four methods that may be applied for depth-resolved measurement of the hardness and Young's modulus of nanolaminated composite coatings are represented schematically in Fig. 16. Usually, depth profiles are obtained by a stepwise increase in load and, hence, in the depth studied. Indentation is vertical to the surface. For this reason, the depth resolution achievable with this load variation method (LVM, Fig. 16a) decreases with increasing load. In the constant load method (CLM, Fig. 16b), the layers are removed in a stepwise manner by ion sputter etching. Indentation takes place vertically to the surface at constant load. Resolution is somewhat better than for the LVM, as measurement can always be performed at the same small load. On the other hand, this method is destructive and modifications of the specimen properties by ion bombardment have to be taken into account. In case of the cross section method (CSM, Fig. 16c) developed by Kunert *et al.* [127] for studying carbon implantation into Ti-6Al-4V steel, indentations take place at constant load along an appropriately prepared specimen cross section. In principle, this method provides for the best depth resolution. However, its use for studying nanolaminated composite coatings and in particular those of small single layer thickness in the nanometer range is limited, as the minimum possible distance between two indentations is 2 μm in the UMIS2000 system. Also in the Hysitron system, a minimum distance of 100 nm should be kept between the indentations so as to minimize mutual influences.

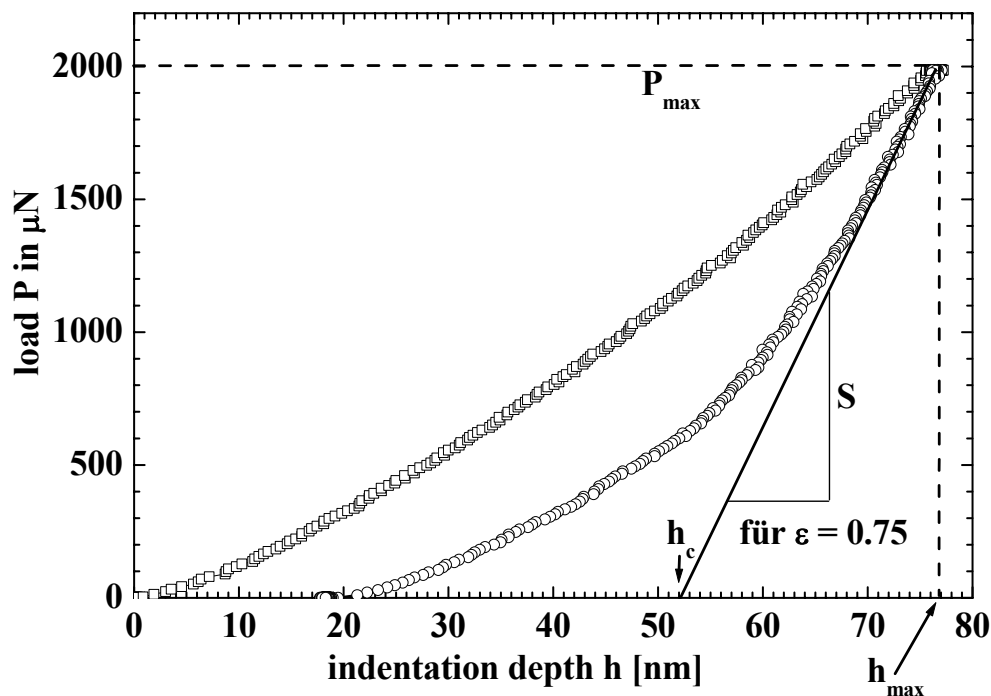


Fig. 14 Load/unload curve for the indentation with the Berkovich diamond tip, which defines the experimental key parameters.

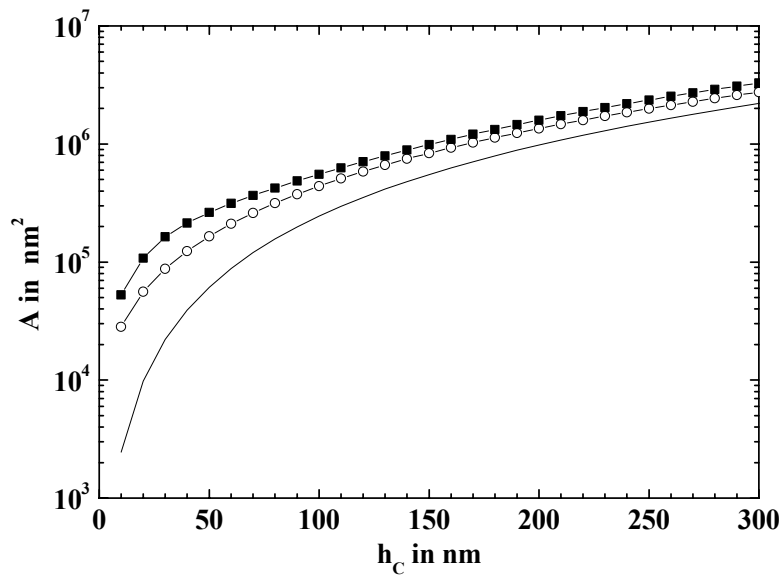
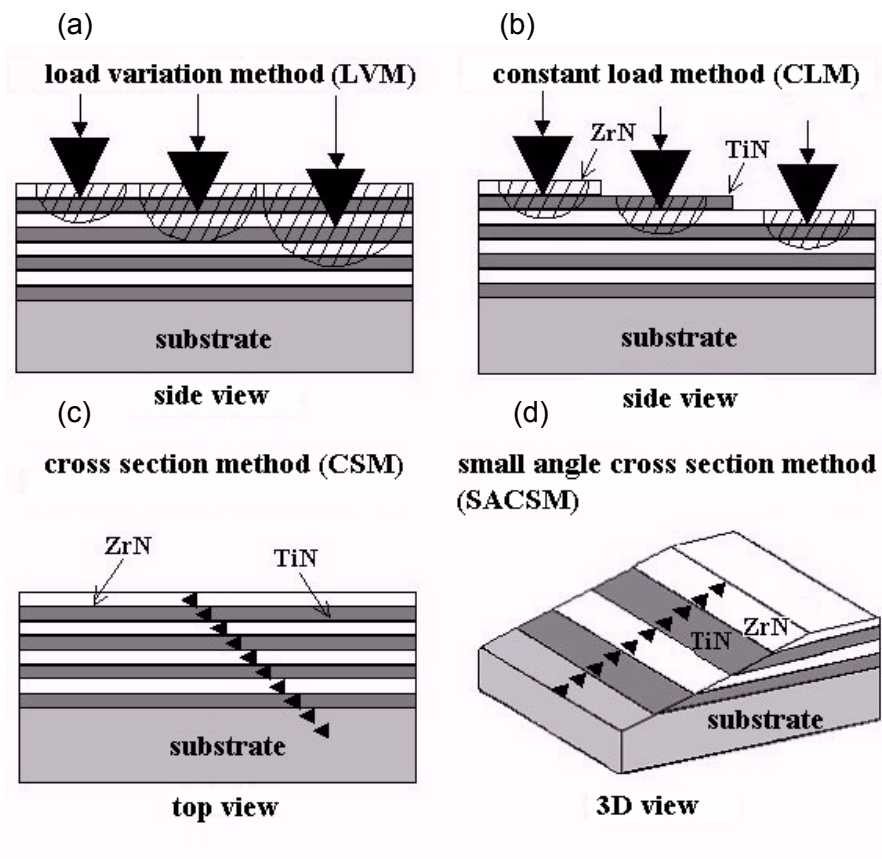


Fig. 15 Comparison of the area functions determined by calibration on quartz glass for the tips of the UMIS (—■—) and the Hysitron system (—○—) with the ideal Berkovich area function (—).



1412

Fig. 16 Overview on methods for depth-resolved measurement of the hardness and Young's modulus of nanolaminated composite coatings.

To completely use the high resolution capacity of scanning force microscopy in the depth-resolved determination of mechanical properties of nanolaminated composite coatings, it was required to significantly increase the number of measurement points in the single layers and to prepare specimens of extremely low roughnesses. The small-angle cross section method (SACSM) (Fig. 16d) optimized and tested on TiN/ZrN nanolaminated composite coatings is based on a significant increase in the areas to be scanned on the single layers by producing a cross section specimen under a very small angle of 0.04° . To prepare the nanolaminated composite coatings, the nanopolishing method developed by the Institute of Microtechnology in Hanover is applied. It allows for roughnesses of few nanometers only [128]. When using this method, abrasive diamond powder is embedded in a metal matrix such that no diamond crystallites are located between the grinding wheel and counterbody to be prepared. Due to the very small angle of the cross sections, a sufficient number of indentations can be made in each single layer of the nanolaminated composite coating, which considerably increases resolution. In return, influence of the layer located below the layer just measured has to be taken into account when using this method. As the hardnesses of TiN and ZrN are of the same order, however, this influence is suspected to be much smaller than that observed by Čekada and Panjan when using a similar method with a higher angle on a nanolaminated TiN/Ti composite coating [129]. In this case, the hardness values measured for the TiN layers were much smaller than for the Ti layers due to the Ti layer located below. Measurements on the TiN/ZrN nanolaminated composite coatings also served to compare the Hysitron triboscope and UMIS2000 measurement systems. Maximum penetration depths of the 20-layered TiN/ZrN nanolaminated composite coatings studied was 250 nm for the UMIS system and 80 nm for the Hysitron system. Consequently, the rule of thumb, according to which they should not be more than 10% of the total layer thickness (here $6.7\ \mu\text{m}$, measured by the calo tester) so as to minimize influences of the substrate, is fulfilled. Another disturbing factor might be the pile-up of material during indentation, which leads to an incorrect determination of the contact area. According to Bolshakov and Pharr [130], however, this pile-up effect only plays a major role, if $h_f/h_{\text{max}} > 0.7$. In the present case, this quotient reached a maximum of 0.6. Nanohardness measurement is also influenced by surface roughness. The profile of the arithmetic mean roughness values R_a of a nanolaminated TiN/ZrN composite coating shown in Fig. 17 was determined by Scanning Force Microscopy (SFM) in contact mode from a lateral series of several $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ topography recordings by evaluating $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ sections. Roughnesses of the TiN layers always amount to about 3.5 nm. For the ZrN layers, roughness is about 4.5 nm. In the Hysitron system, influence of this already small roughness is even further reduced by preceding topography recordings with the SFM. Thus, only the smoothest areas are selected for the following indentations. This is shown in Figs. 18a) and 18b). Here, the same specimen area is presented prior to (Fig. 18a) and after nanoindentation (Fig. 18b) with the Hysitron. The small roughness, symmetric shape of the indentation as a quality feature, and the small pile-up are obvious. When using the UMIS system that is not connected with an SFM, no such pre-selection of hardness measurement points can be made. However, this is compensated by the fact that here an automatic measurement of hardness and Young's modulus is possible. Hence, the statistics are improved by averaging over a number of measurement values, such that outliers due to rougher points or surface defects are eliminated.

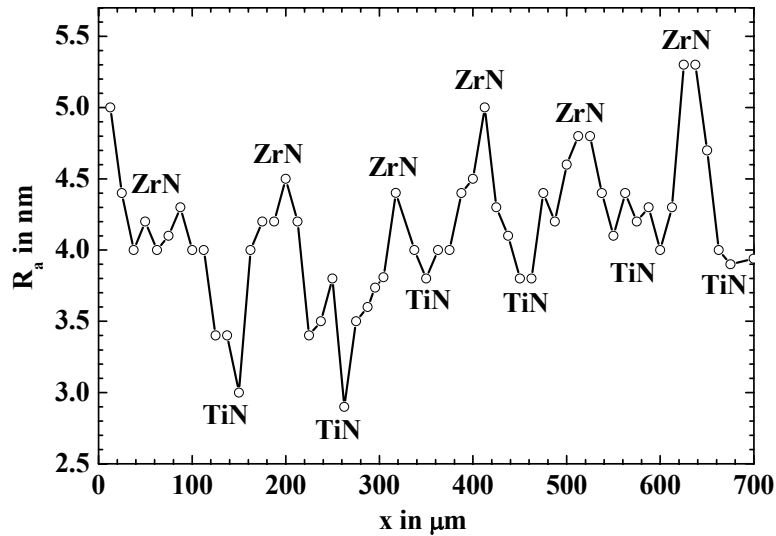


Fig. 17 Profile of the arithmetic mean roughness values R_a as determined by the SFM on a cross section of a nanolaminated TiN/ZrN composite coating.

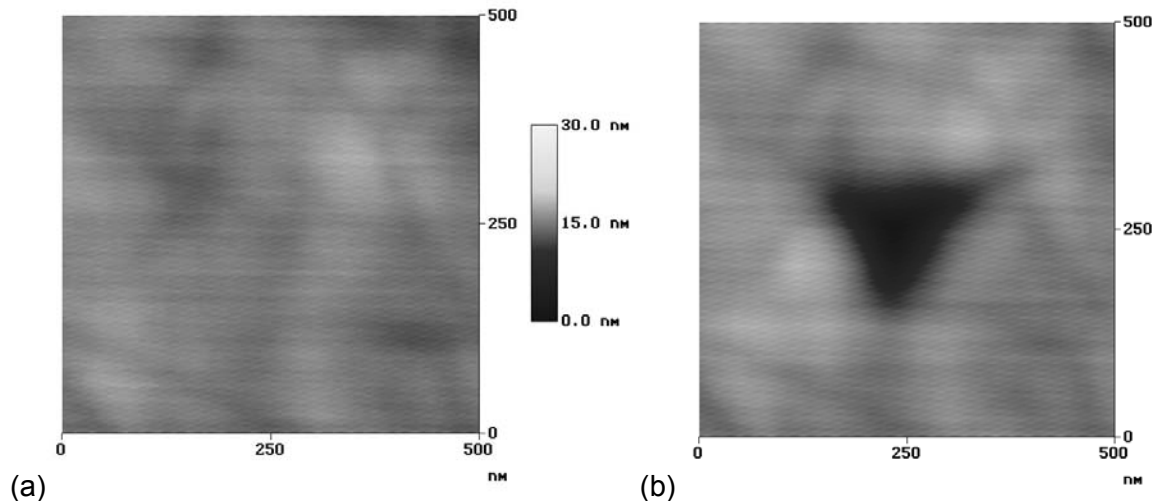
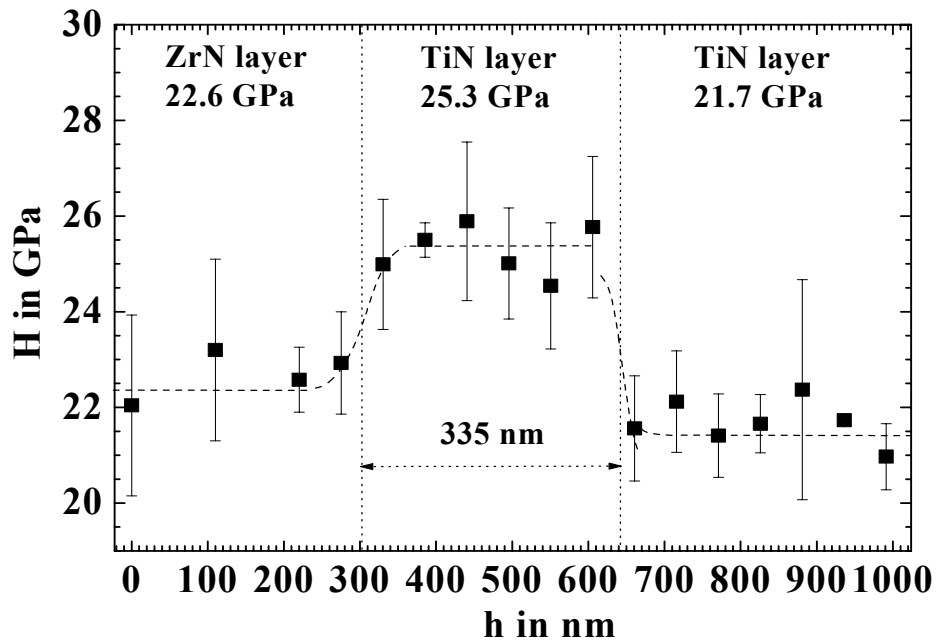


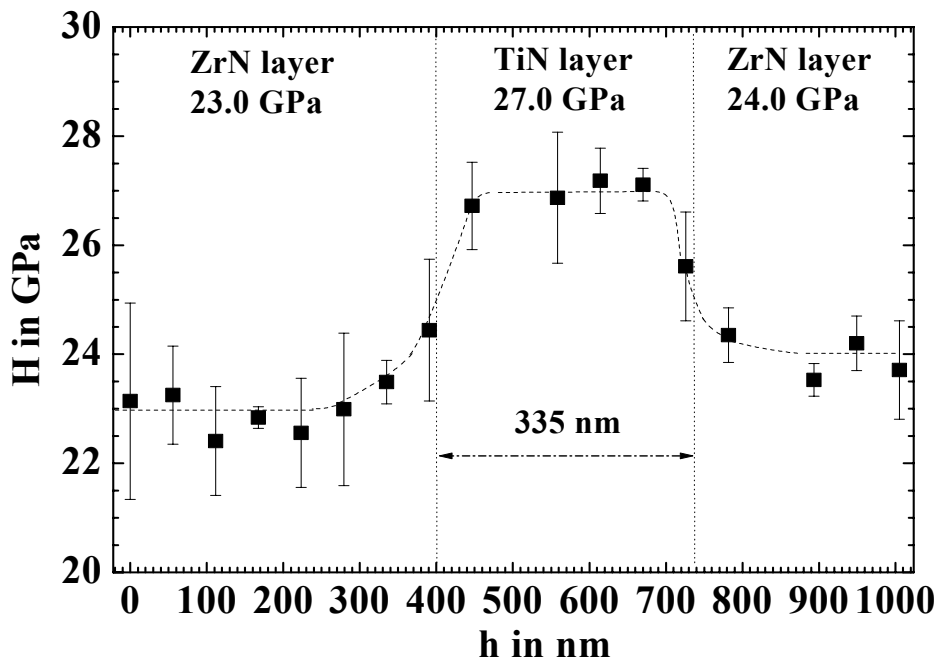
Fig. 18 SFM recordings of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating prior to (Fig. 18a) and after nanoindentation (Fig. 18b) with a Berkovich indenter in the Hysitron system under a maximum load of 2 mN.

The depth profiles of hardness of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating as measured by the UMIS (Fig. 19a) and Hysitron (Fig. 19b) systems are compared in Fig. 19. It becomes evident that the small-angle cross section method for the first time allows for a clear distinction between the 335 nm thick single layers according to their hardness. Both measurement systems work equally well and the maximum “resolution” reached already amounts to 50 nm. Additionally, the mean nanohardness values of the single layers are in good agreement with each other and with the values expected from measurements of single layers on the microscale. They amount to $26 \text{ GPa} \pm 1 \text{ GPa}$ for TiN layers and to $23 \text{ GPa} \pm 1 \text{ GPa}$ for ZrN layers. The reduced Young’s modulus values exhibited a much

higher scattering when measured by the Hysitron system. Hence, only averaging made for the UMIS system yielded a profile. It is in qualitative agreement with the hardness (Fig. 20) with values of $260 \text{ GPa} \pm 6 \text{ GPa}$ and $240 \text{ GPa} \pm 8 \text{ GPa}$ being reached for the TiN and ZrN layers, respectively.



(a)



(b)

Fig. 19 Comparison of the hardness depth profiles of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating measured by UMIS (a) and Hysitron system (b).

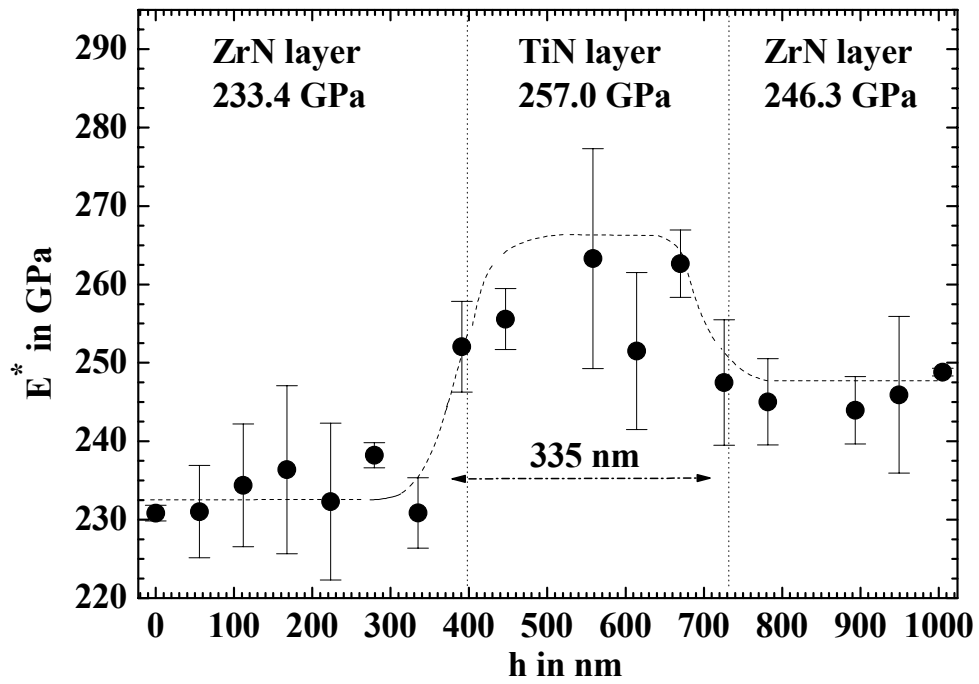


Fig. 20 Depth profile of the reduced Young's modulus of a 20-layered nanolaminated TiN/ZrN composite coating.

8 Behavior on the Micrometer Scale

After use of the coated saw blades for cutting screws made of freecutting steel of quality 11SMnPb30 (AISI 12L13, DIN 1.0718), the cause of wear was determined. The light microscopy in Fig. 21 shows the tip of an HSS saw blade with a cold welding of a chip at the left flank of the tip. This area was studied in more detail by means of scanning electron microscopy (Fig. 22).

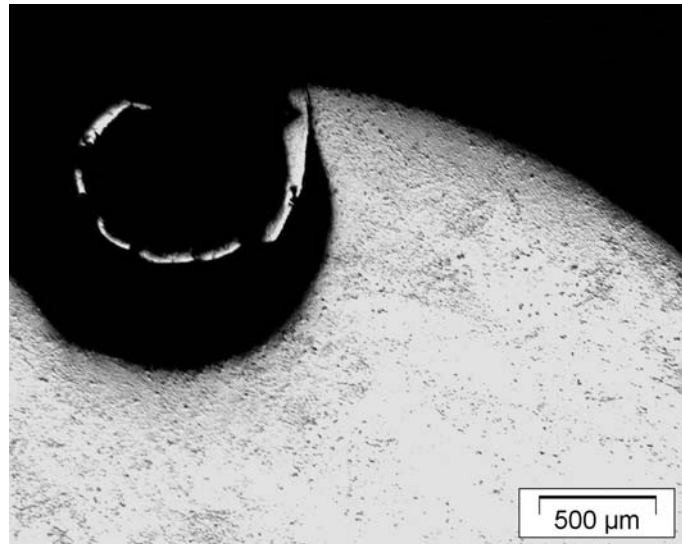


Fig. 21 Light microscopy of a saw tooth with a chip of freecutting steel of quality AISI 12L13 as a cold welding.

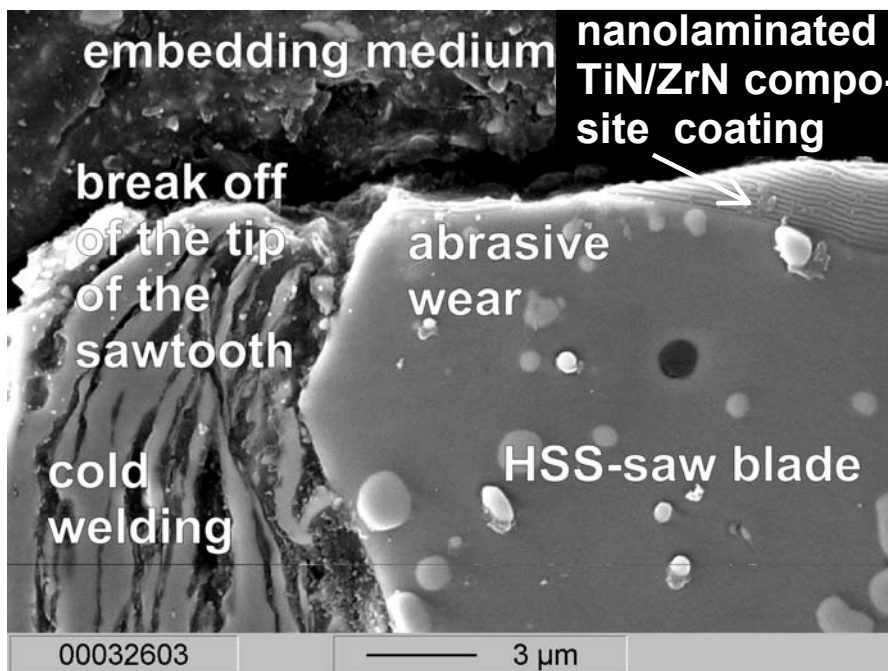


Fig. 22 SEM cross section of the tip of a saw blade with a cold welding.

At the right upper edge of the saw tooth, the nanolaminated TiN/ZrN composite coating can be seen in Fig. 22. Abrasive wear increases towards the tip of the tooth of the saw blade until a layer does no longer exist. Thus, thermal load increases, as a result of which cold weldings form. By means of EDX analyses, no layer material (Zr, Ti, N), but only sulfur-containing steel (Fe and S) was detected in this area. Due to the modified tip geometry, thermal load increases further, cracks are formed until the tip finally breaks off and failure of the saw blade occurs. Compared to uncoated saw blades, lifetime was increased from 35,000 to 56,000 cuts, i.e. by 55% at an optimum layer number of 50 (Fig. 23). As already pointed out in Section 6, here is where maximum hardness is balanced well with the highest adhesion strength and optimum toughness properties and crack resistance are provided. A single-layer TiN coating with a dense columnar microstructure, which has been deposited for comparison, only led to an increase of 17 %. Thus the free volume between the crystalline columns is beneficial for tool lifetime of the saw blades due to the improved binding of the lubricant in the reservoirs to the coating in tribological contact.

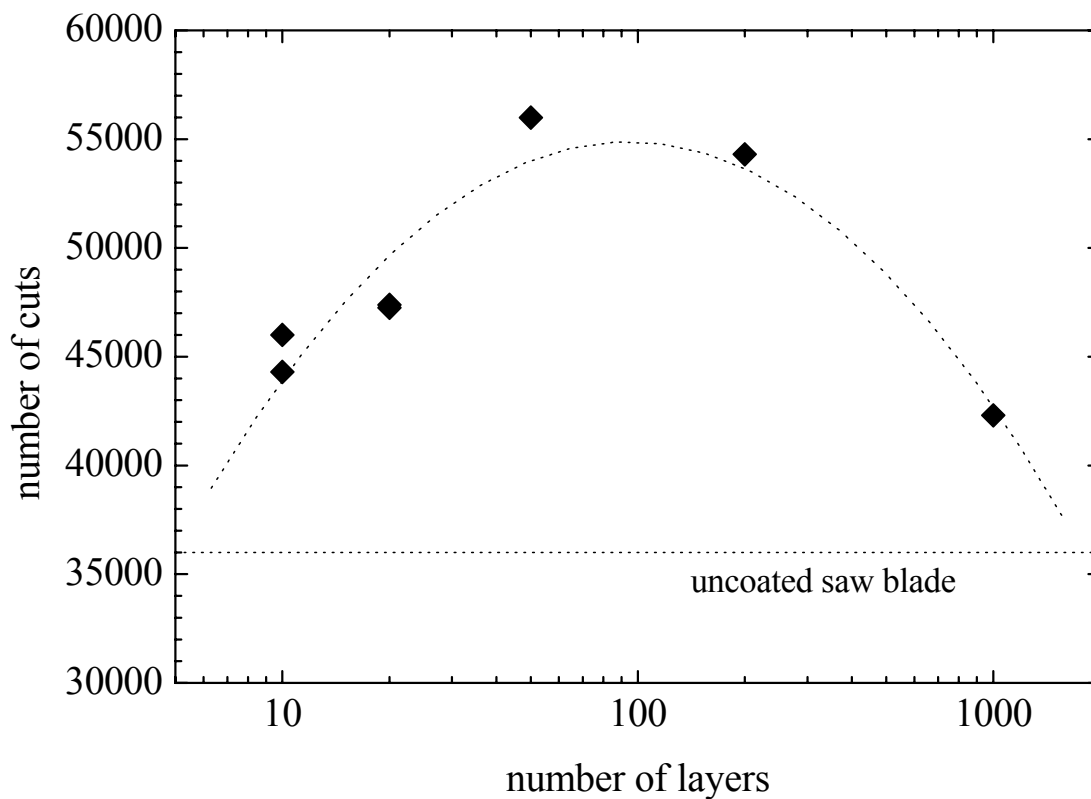


Fig. 23 Lifetime (in number of cuts) of the coated saw blades as a function of the layer number of nanolaminated TiN/ZrN composite coatings.

9 Behavior on the Nanometer Scale

For a better understanding of lifetime studies, the behavior of a 20-layered TiN/ZrN nanolaminated composite coating was studied on the nanometer scale. Apart from nanopolished small-angle cross sections, specimens were lasered, broken, and fixed vertically to the holder without any further treatment (cross section specimens) so that the fracture surface could be studied. It is obvious from Fig. 24 that the arithmetic mean roughnesses R_a of these cross section specimens surprisingly are much smaller than those of small-angle cross sections and amount to less than 1 nm. As in case of the small-angle cross section method, roughness of the TiN layers is smaller than that of the ZrN layers. Thus, the resolution of the hardness profiles of nanopolished cross section specimens is expected to further increase in the future.

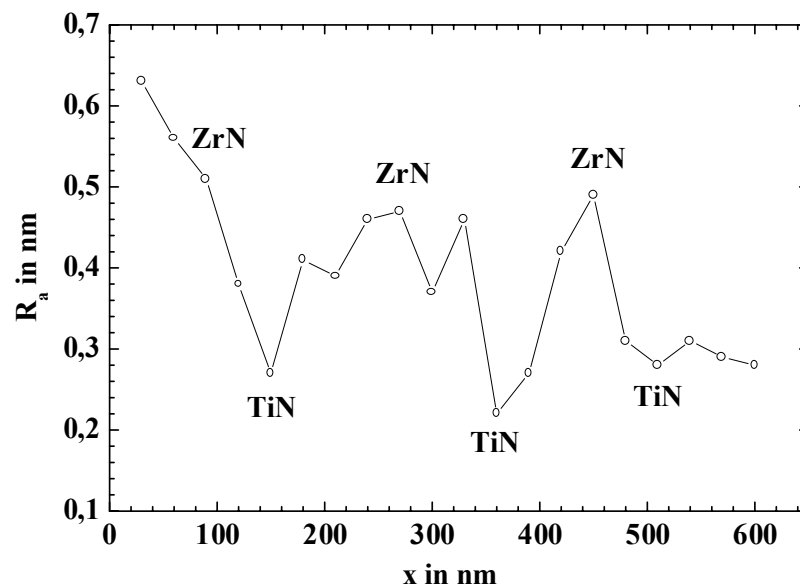


Fig. 24 Profile of the arithmetic mean roughness values R_a as determined with the SFM on a cross section specimen of a nanolaminated TiN/ZrN composite coating.

The individual layers only possess a very weak topography and friction contrast, such that these recordings are not shown here. From the arrangement of the layers starting from the uppermost ZrN layer, however, layers could be assigned for specific tribological studies on the nanometer scale being performed. For this purpose, friction force and friction coefficient were determined as a function of normal force using the SFM under reversible non-lubricated gliding contact in the constant force mode, i.e. at constant normal force as obtained from the force/displacement curves. All studies were performed at room temperature and using Si probe tips as counterbodies. According to the method developed by Grafström et al. [131], friction force F_R was calculated from the mean height difference Δh between a scan in forward and backward direction using equation (7):

$$F_R = \frac{k}{\Lambda} \Delta h \quad (9.1)$$

Here, k denotes the spring constant of the cantilever that amounted to 0.17 ± 1 N/m for the probe tips used and Λ is the quotient of the length of the probe tip ($15 \mu\text{m}$) and the length of the cantilever ($225 \mu\text{m}$). Irrespective of specimen preparation, coefficients of friction of 0.5 ± 0.02 and 0.6 ± 0.01 were obtained for the TiN and ZrN layers, respectively. Only for the TiN layers of the specimens produced by the small-angle cross section method was the coefficient of friction found to be significantly dependent on the normal force F_N that obeys a power law $F_N^{-1/3}$ according to the DMT contact model described by Derjaguin, Muller, and Toporov [132]. Additional tribological studies, among others as a function of relative humidity, are planned to be performed in the future so as to better understand the behavior of nanolaminated composite coatings on the nanometer scale.

10 Summary and Outlook

In this study a comprehensive literature review on nano-laminated composite coatings, which contain TiN and/or ZrN as a component, was given for the first time. The developments made in this field so far were summarized and critically evaluated, in order to serve as a starting point for future research in this area. As obvious from the literature review, the system TiN/ZrN has not yet been studied in detail. Previous studies focused on individual aspects instead, especially about machining behavior no results have been found. Therefore the produced nano-laminated composite coatings and their interfaces were characterized for the first time regarding their constitution, their properties and their machining behavior from the micrometer down to the nanometer scale, in order to get a comprehensive overview of the nano-laminated TiN/ZrN composite coating system.

It was demonstrated by the results presented in this study that nanolaminated TiN/ZrN composite coatings of columnar morphology and heteroepitactic interfaces represent a successful coating design for wear protection. This was confirmed by using HSS (AISI M2, DIN 1.3343) saw blades for cutting screws made of freecutting steel of quality 11SMnPb30 (AISI 12L13, DIN 1.0718) as an example. Nano-cavities between the columns were used for depositing the cooling lubricant to improve the binding of the lubricant to the coating in tribological contact. The nanolaminated composite coatings were deposited by reactive dc-magnetron sputtering of metal titanium and zirconium targets in an argon/nitrogen atmosphere. By varying the number of layers at a constant layer thickness, the interface fraction of the TiN/ZrN nanolaminated composite coatings was adjusted specifically, as a result of which the system could be tailored in terms of structure, properties, and machining behavior. Specific optimization of these nanoscaled surface layers required the in-depth understanding of layer growth, constitution, structure, properties, and behavior of the nanolaminated composite coatings and their interfaces. Moreover, first depth-resolved studies of the mechanical properties of TiN/ZrN nanolaminated composite coatings with the SFM and the small-angle cross section method demonstrated that the latter is suited for the resolution of the interfaces, provided that the methodology of specimen preparation is further improved. At an optimum layer number of 50 layers (hardness 2450 HV0.015, reduced Young's modulus 415 GPa, critical load of failure in the scratch test 85 N), lifetime was increased to 56,000 cuts as compared to 36,000 of uncoated saw blades or 42,100 of saw blades coated with a single-layer TiN coating with a dense columnar microstructure. Thus the free volume between the crystalline columns in the optimized nanolaminated TiN/ZrN composite coatings is beneficial for tool lifetime of the saw blades.

11 Acknowledgement

We would like to thank B. Rabsch, H. Ritter, U. Schanz, R. Fritzen, M. Göken, C. Kourouklis, P. Schloßmacher, S. Schweiger, E. Schweitzer, and E. Tioulioukowski for coating deposition, preparative work, as well as measurement and determination of structure and constitution. Moreover, we gratefully acknowledge funding of the project of “Coating of saw blades for metal machining with novel wear-resistant and superhard materials” by the Ministry of Economy of the State of Baden-Wuerttemberg. Furthermore we would like to thank our project partners, the companies Ott+Heugel GmbH, Saazor-Wälztechnik Zorn GmbH & Co. KG and Heinrich Hofsäß GmbH & Co, as well as the BMBF for the funding of the HGF-program Nanotechnology.