

BMBF Rahmenprogramm Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft - WING

ZE: CemeCon AG	Förderkennzeichen: 03 X 2513 B
Vorhabenbezeichnung: Entwicklung, Optimierung und Erprobung von reibungsarmen Kohlenstoffschichten mit hydrophilen Eigenschaften (Hydroglide)	
Laufzeit des Vorhabens: vom 01.04.2006 bis 31.03.2009	
Projektleitung: Dr. rer. nat. Werner Kölker	

Würselen, den 23.04.2009

i. A. Dipl.-Ing. Peter Jaschinski
*Technology
Projects, Patents and Documentation*

Anlagen: Berichtsblatt, Document control sheet, Verwendungsnachweis

1.	Einführung	3
2.	Aufgabenstellung und Ziel des Forschungsvorhabens	5
3.	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Projektes	7
4.	Ergebnisse	12
4.1	Anforderungen an die Schichtentwicklung	12
4.2	Werkstoffe	13
4.3	Experimentelles	14
4.4	Ergebnisse der Arbeitspunkte	16
5	Nutzen gemäß Verwertungsplan	37
6	Veröffentlichungen	39

1. Einführung

Die Entwicklung und Anwendung von reibungsarmen diamantartigen Kohlenstoffschichten (engl. *diamond-like carbon DLC*) hat in den letzten Jahren einen enormen Anstieg verzeichnet. Insbesondere im Bereich Automobilindustrie wird erwartet, dass in ca. 5 Jahren mehr Komponenten beschichtet werden als im Bereich Werkzeuge. Zum einen basiert dies auf den exzellenten tribologischen Eigenschaften von DLC-Schichten, die sich je nach Anwendungsbereich bezüglich ihrer Härte, ihrem Reibungskoeffizienten und ihrem Verschleißwiderstand optimieren lassen. Zum anderen besteht einfach die Notwendigkeit, in bestimmten Anwendungsbereichen wie z. B. Dieselmotoren oder Leichtmetallbearbeitung Schichtsysteme zu entwickeln, die den immer weiter ansteigenden Betriebsbedingungen gewachsen sind.

Das Gesamtziel des Vorhabens betrifft die Weiterentwicklung von DLC-Schichten in Richtung „hydrophil“ und gleichzeitig „sehr reibungsarm“. Ziel dieser Entwicklung ist es, hochbeanspruchte Motorbauteile, die auch ohne Öl reibungsarm laufen, auch in großer Stückzahl beschichten zu können. Dabei soll die weiterhin unvermeidbar entstehende Wärme durch eine wässrige, umweltverträgliche Lösung abtransportiert werden. Gleichzeitig soll die Tragfähigkeit der Bauteile durch die DLC-Beschichtung und die darunterliegende haftvermittelnde Zwischenschicht (z. B. aus Chromnitrid) weiter erhöht werden.

Ein weiteres Ziel ist die Entwicklung von DLC-Beschichtungen für Zerspanwerkzeuge, die eine ölfreie Bearbeitung von Leichtmetallen ermöglicht. Aufgrund der Tatsache, dass Leichtmetalle zunehmend im Fahrzeugbau verwendet werden und unbeschichtete Werkzeuge beim Zerspanen von Aluminiumlegierungen sehr schnell adhäsiv verschleifen, wäre diese Entwicklung ein Beitrag, um die Produktionskosten zu reduzieren. Durch optimierte DLC-Beschichtungen sollte es möglich sein, die Verwendung ölhaltiger Fluide, die heute ungefähr 15 % der Produktionskosten ausmachen, zu reduzieren oder sogar komplett durch wasserbasierte Suspensionen oder Trockenschmierung zu ersetzen.

Der Verbund besteht aus einem Großbetrieb, zwei mittelständischen Unternehmen und einem außeruniversitären Forschungsinstitut, die mit ihren Tätigkeitsschwerpunkten im folgenden genannt werden:

- INA-Schaeffler KG, Herzogenaurach, (Kordinator) produziert Bauteile der Antriebstechnik, die zum Teil heute schon beschichtet werden. Die dabei zur

HydroGlide Abschlussbericht

Anwendung kommenden DLC-Schichtvarianten sind zum Teil selbst entwickelt worden.

- Cemecon AG, Würselen, stellt Beschichtungsanlagen her und beschichtet im Kundenauftrag überwiegend Werkzeuge mit verschiedenen Hartstoffschichten und auch Kohlenstoffschichten.
- HOT GmbH, Nürnberg, beschichtet Werkzeuge und Bauteile mit verschiedenen Hartstoffschichten und auch DLC.
- Stiftung Institut für Werkstofftechnik, Bremen, beschäftigt sich als Forschungseinrichtung der Arbeitsgemeinschaft Wärmebehandlung und Werkstofftechnik (AWT) seit Jahren mit der Wärmebehandlung und Beschichtung von metallischen Bauteilen und Werkzeugen.

Der Bezug der Forschungsarbeiten zu der Ausschreibung lag zum einen in Materialien für Motorkomponenten – oder etwas allgemeiner für Komponenten der Antriebstechnik, die Reibung und Verschleiß vermindern und damit auch zur Verbrauchsreduzierung und Leistungssteigerung beitragen. Zum anderen zielte dieses Vorhaben auf die Steigerung der Ressourceneffizienz bei der Bearbeitung von Leichtmetallwerkstoffen, wie sie in der Automobilindustrie angewendet werden.

Da in Deutschland der Automobilbau mit seiner Zulieferindustrie den größten Industriezweig mit der höchsten Anzahl an Beschäftigten darstellt, hat ein Projekt mit den hier genannten Schwerpunkten eine hohe industrielle und gesellschaftliche Relevanz.

2. Aufgabenstellung und Ziel des Forschungsvorhabens

Das **wissenschaftliche Ziel des Gesamtvorhabens** betrifft die Entwicklung von amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten (a-C:H) mit hydrophilen Eigenschaften zur Realisierung eines tribologischen Systems, in dem – neben Öl – auch wässrige Lösungen als Schmiermittel verwendet werden können. Das **Ziel dieses Einzelvorhabens** war die Übertragung der vom Projektpartner IWT neu entwickelten PVD-Prozesse und Schichtsysteme auf den industriellen Maßstab sowie die Beschichtung von Motorkomponenten und Komponenten der Antriebstechnik, welche beim Projektpartner INA-Schaeffler KG ausführlichen Anwendungstests unterworfen wurden. Das Ziel war eine Optimierung dieser Komponenten im Hinblick auf eine Reibungs- und Verschleißminderung und der damit einhergehenden Verbrauchsreduzierung und Leistungssteigerung sowie ein Ersatz von Öl durch wässrige Lösungen als Schmiermittel. Die Abscheidung der amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten (a-C:H) geschah mittels reaktiver Magnetron-Zerstäubung auf industriellen PVD-Beschichtungsanlagen des Typs CC800/9sinOx mit H.I.P.[™](High Ionization Pulsing)-Technologie und gepulsten Leistungsversorgungen unter Verwendung eines Mehrschichtaufbaus. Bei der Skalierung vom Labor- auf den industriellen Maßstab müssen die Eigenschaften des Schichtsystems in Hinblick auf Härte, Zusammensetzung und Struktur sowie die tribologischen Eigenschaften erhalten bleiben und reproduzierbar bei großen Stückzahlen hergestellt werden können. Dazu ist neben der Konstruktion und Anpassung von geeigneten Chargiersystemen sowie Prozeduren zur Substratvor- und Nachbehandlung auch eine Anpassung der Prozeßparameter und Optimierung der genauen Schichtdicke und Homogenität der Beschichtung erforderlich.

Der Arbeitsplan der CemeCon AG gliederte sich in die zwei Teilaufgaben **Prozeßvorbereitung** und **Schichtabscheidung** auf Bauteilen mit jeweils zwei Unterpunkten *Entwicklung Probenhalterung für Bauteile* und *Bauteilreinigung und Chargierung* sowie *Transfer der Abscheidebedingungen aus AP1* und *Optimierung des Prozesses für Bauteilbeschichtung*. Der zeitliche Ablauf des Projektes sowie die Zusammenarbeit mit den Projektpartnern im Hinblick auf die Schichtspezifikationen und die Beschichtungen von Komponenten und Bauteilen kann **Tab. 1** entnommen werden.

		Zeitplan Reibungsarme Kohlenstoffschichten mit hydrophilen Eigenschaften (Status Oktober 2005)																																															
		2006												2007												2008												2009											
		Apr	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan	Feb	März	Apr	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan	Feb	März	Apr	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan	Feb	März	Apr	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan	Feb	März				
		1. Jahr				2. Jahr				3. Jahr				IV				I				II				III				IV																			
Arbeitspaketbeschreibung																																																	
Schichtspezifikationen	Arbeitspaket 1 (IWT)																																																
	Schichtentwicklung																																																
	Teilaufgabe 1: Schichtentwicklung und Optimierung																																																
	Literaturrecherche																																																
	Substratschleifenfertigung																																																
	Abscheidung von CrNi-C-H-Schichten																																																
	Fortlaufende Optimierung des Prozesses																																																
	Teilaufgabe 2: Charakterisierung (Scheiben)																																																
	chem. Zusammensetzung (GDOS, XPS, SIMS)																																																
	Struktur (REM, AFM)																																																
mech. Eigenschaften (Ritztest, UMH, Rockwelltest)																																																	
Tribologie (Stift-Scheibe-Test)																																																	
Teilaufgabe 3: Charakterisierung (Bauteile)																																																	
chem. Zusammensetzung (GDOS, XPS, SIMS)																																																	
Struktur (REM, AFM)																																																	
mech. Eigenschaften (Ritztest, UMH, Rockwelltest)																																																	
Teilaufgabe 4: Optimierung von dotierten Schichten																																																	
Berichte																																																	
Abschlussbericht																																																	
beschichtete Bauteile	Arbeitspaket 2 (Cemecon)																																																
	Beschichtung von Bauteilen (PVD)																																																
	Teilaufgabe 1: Prozessvorarbeiten																																																
	Entwicklung Probenhalterung für Bauteile																																																
	Bauteilreinigung und Chargierung																																																
	Teilaufgabe 2: Schichtabscheidung auf Bauteilen																																																
	Transfer der Abscheidungsbedingungen aus AP1																																																
	Optimierung des Prozesses für Bauteilbeschichtung																																																
	Berichte																																																
	Abschlussbericht																																																
beschichtete Bauteile	Arbeitspaket 3 (HOT)																																																
	Beschichtung von Bauteilen (PACVD)																																																
	Teilaufgabe 1: Prozessvorarbeiten																																																
	Entwicklung Probenhalterung für Bauteile																																																
	Bauteilreinigung und Chargierung																																																
	Teilaufgabe 2: Schichtabscheidung auf Bauteilen																																																
	Herstellung der Schicht aus AP1 mit PACVD-Prozess																																																
	Optimierung des Prozesses für Bauteilbeschichtung																																																
	Berichte																																																
	Abschlussbericht																																																
beschichtete Bauteile	Arbeitspaket 4 (INA)																																																
	Bauteilprüfung																																																
	Teilaufgabe 1: Bauteilbereitstellung																																																
	Definition der zu beschichtenden Bauteile/Werkstoffe																																																
	Teilaufgabe 2: Test der Beschichtungen auf Bauteilen																																																
	Vorbereitung der Prüfmaschinen																																																
	Labortüfungen zur Qualitätssicherung																																																
	Prüfstandsversuche (Wälzlager, Ventiltrieb)																																																
	Korrosionsprüfung (Salzsprühnebel)																																																
	Teilaufgabe 3: Bewertung der Beschichtungen																																																
Berichte																																																	
Abschlussbericht																																																	

Tab. 1: Arbeitsplan für das Projekt „Hydroglide“

Der wichtigste Arbeitsschwerpunkt der CemeCon AG war, die vom Projektpartner IWT neu entwickelten PVD-Prozesse und Schichtsysteme auf den industriellen Maßstab zur wirtschaftlichen Beschichtung von Motorkomponenten und Komponenten der Antriebstechnik im Hinblick auf eine Reibungs- und Verschleißminderung und der damit einhergehenden Verbrauchsreduzierung und Leistungssteigerung zu übertragen. Bei der Prozeßübertragung war sicherzustellen, dass die Schichteigenschaften, welche sich in Laboruntersuchungen des IWT als günstig erwiesen haben, auch im industriellen Maßstab wieder erreicht wurden. Die Problematik liegt darin begründet, dass sich in einer industriellen Anlage, chargiert mit mehreren hundert Komponenten, andere Plasmabedingungen einstellen, als in einer mäßig bestückten Laboranlage.

Für die ersten Versuche zur Übertragung des Prozesses wurden, analog zum Projektpartner IWT, zunächst Scheibenproben aus 17CrNiMo6 als Substrat verwendet. Dann wurden die Spezifikationen der Schicht hinsichtlich Aufbau, Zusammensetzung, Struktur, Morphologie sowie mechanischer und tribologischer Eigenschaften, die vom IWT in einem Pflichtenheft festgehalten wurden, übernommen und auf eine industrielle Beschichtungsanlage mit einer industrieüblichen Chargierdichte übertragen. Dies betraf auch eine haftungsverbessernde Zwischenschicht, welche die allgemein hohe intrinsische Verspannung der

Kohlenstoffschicht kompensieren soll. In Frage kam CrN_x aufgrund der guten Duktilität mit ggfs. gradiertem Übergang zu der darüberliegenden Kohlenstoffschicht oder ein Mehrschichtaufbau.

3. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Projektes

Reibungsarme Schichten aus *diamantähnlichem* Kohlenstoff (engl. *diamond-like carbon*, DLC) wurden erstmals vor über 30 Jahren mittels Gasphasenabscheidung hergestellt, eine Übersicht neueren Datums wurde von Grill zusammengestellt /Gri99/. Die Ähnlichkeit mit Diamant wurde mit der Tatsache begründet, dass in den praktisch amorphen Schichten der Kohlenstoff nicht nur sp^2 -, sondern auch sp^3 -hybridisiert vorliegt. Der sp^3 -Anteil kann in den wasserstoffhaltigen DLC-Schichten (a-C:H) bis zu 40% betragen. In den weitgehend wasserstofffreien tetraedrisch-amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C), die heute in vielen Publikationen auch zu den DLC-Varianten gezählt werden, kann der sp^2 -Anteil überwiegen und bis 87% betragen. Heute ist eine Vielzahl an Varianten der DLC-Schichten bekannt, die mit verschiedenen plasma- und ionengestützten PVD- und CVD-Varianten erzeugt werden können. Die erzielbare Schichthärte liegt in einem Bereich von ca. 1000 HV bis fast 10000 HV /Neu97/. Die Schichteigenschaften werden wesentlich vom Wasserstoffgehalt beeinflusst, wobei höhere Wasserstoffanteile die Schichthärte i. allg. herabsetzen. Von besonderem Interesse sind die niedrigen Reibwerte der Schichten, die unter 0,02 liegen können und dazu geführt haben, dass solche Schichten in den letzten Jahren in vielen tribologischen Systemen zur Anwendung kamen /Bra03/.

Die Arbeitsgruppe um Erdemir konnte vor einigen Jahren DLC-Schichten erzeugen, die einen Reibwert von nur 0,003 bzw. sogar nur 0,001 aufwiesen /Erd00a, Erd00b/. Seit kurzem werden diese auch als *near-frictionless carbon* (NFC) bezeichnet /Her04, Joh04/. Erreicht werden diese niedrigen Reibwerte im Stift-Scheibe-Versuch allerdings nur, wenn bei relativ niedrigen Flächenpressungen trockener Stickstoff als Umgebungsmedium eingestellt wird und wenn bei der Schichtabscheidung mittels plasmaunterstütztem CVD (PACVD) die Gaszusammensetzung 75% Wasserstoff und 25% Acetylen beträgt /Erd00b/. Andere Umgebungsmedien wie Sauerstoff, Wasserstoff, Wasserdampf und Vakuum ($<5 \times 10^{-5}$ Pa) ergeben bei allen Schichttypen höhere Reibwerte /And03/. Über die Ursachen für diesen Umgebungseinfluss stellen die Autoren die These auf, dass sich durch die Absättigung bzw. Offenlegung von freien Bindungsmöglichkeiten der Kohlenstoffatome an der Oberfläche die chemische Wechselwirkung zu der gegenüberliegenden Berührungsfläche ändert. Das hat

dann makroskopisch unterschiedliche Reibwerte zur Folge. Die Frage, weshalb sich bei größeren Lasten bzw. Flächenpressungen größere Reibwerte einstellen, bleibt bislang offen. Eine japanische Arbeitsgruppe stellte Ende des letzten Jahrhunderts die These auf, dass die Reibung ganz verschwinden kann und prägte dafür die Bezeichnung *superlubricity* /Hir03/. Ob sich dieses Phänomen prinzipiell auch an den hier betrachteten Kohlenstoffschichten nachweisen lässt, bleibt abzuwarten, erste Ansätze liegen bereits vor /Erd04a, Erd04b/.

Andere auf diesem Gebiet tätige Arbeitsgruppen erreichten bei höheren Lasten nicht so niedrige Reibwerte. So berichtet eine britische Arbeitsgruppe, die DLC mit einer Verfahrenskombination aus Unbalanced Magnetron-Sputtern (UBM) und PACVD erzeugt, Reibwerte zwischen 0,05 und 0,02 /Sta04, Jar03/. Bei diesen Stift-Scheibe-Tests wurden Lasten von 100 N verwendet, woraus sich Flächenpressungen über 2 GPa berechnen. Für praktische Anwendungen ist interessant, dass die Versuche in Raumluft mit normaler Luftfeuchtigkeit stattfanden und die hohen Flächenpressungen z. B. für Lager realitätsnah sind. Eine andere Arbeitsgruppe erzeugte DLC durch Magnetron-Sputtern mit einer gepulsten Gleichstromspannung an den Targets /Zha04/. Sie bestimmten den Reibwert in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit und erzielten bei 8% Luftfeuchte einen Reibwert von unter 0,02. Zhang et al. bestimmten die Reibwerte an mittels PACVD hergestellten DLC-Schichten an trockener Luft, Sauerstoff, Stickstoff und unter Vakuum /Zha02/. Die niedrigsten Werte ergaben sich mit $\mu = 0,06$ in einer Stickstoffatmosphäre.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Anwendung von DLC-Schichten ist eine ausreichend gute Haftfestigkeit zwischen Schicht und Substrat. Dies kann bei der Abscheidung mittels PVD mit einer dünnen metallischen Zwischenschicht erreicht werden. Wegen des guten haftungsvermittelnden Effektes werden heute vielfach Zwischenschichten aus Chrom angewendet /Bew00/. Bei den PACVD-Verfahren ist als alternative Methode die Dotierung der aufwachsenden DLC-Schicht mit Silicium beschrieben worden. Takeuchi et al. konnten durch Zugabe von Tetramethylsilicium [$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ bzw. TMS] in einem mittels Hochfrequenz angeregten PACVD-Prozess 30 μm dicke DLC-Schichten haftfest auf Silicium-Wafern abscheiden /Tak04/. Die Autoren vermuten, dass durch die Silicium-Dotierung – und parallel dazu auch die Ausbildung einer Mehrlagenschicht – die Entstehung zu großer Eigenspannungen in den Schichten vermieden wird. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Ikeyama et al., die mittels plasmaunterstützter Ionenimplantation und ebenfalls durch Zugabe von TMS nicht nur die Haftfestigkeit ihrer DLC-Schichten verbessern, sondern auch den Reibwert der Schichten deutlich verringern konnten, und zwar von $\mu = 0,35$ auf 0,14 /Ike05/.

Die bereits beschriebenen Methoden zur Abscheidung von DLC-Schichten sind sehr vielfältig. Übereinstimmend ist aber bei allen Varianten, dass für das Wachstum hinreichend

guter DLC-Schichten ein Beschuss der aufwachsenden Schicht mit Ionen notwendig ist. Bei den PACVD-Varianten sind sowohl eine Gleichstrom- als auch eine Hochfrequenz-Anregung möglich. Als Kohlenstoffquelle kommen verschiedene Kohlenwasserstoffe in Betracht, darunter Methan (CH_4), Acetylen (C_2H_2) oder Toluol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). In früheren Arbeiten konnte Erdemir et al. bei der Verwendung von Methan für ihre spezifischen Versuche niedrigere Reibewerte als mit Acetylen erreichen /Erd97/, einen generellen Vorteil für Methan scheint es aber nicht zu geben.

Bei den PVD-Varianten sind sowohl die gefilterte Arc-Verdampfung beschrieben /She02/ als auch das Magnetron-Sputtern in den Varianten Gleichstrom-, Hochfrequenz- und Mittelfrequenz-Anregung (10-100 kHz) der Kathoden /Bew04/. Auch die an den Substraten anliegende Bias-Spannung kann variiert werden, neben einer (stets negativen) Gleichspannung erscheint besonders eine gepulste Spannung aussichtsreich /She02/. Myung et al. berichten, dass die Härte von a-C-Schichten (ohne Wasserstoff-Anteil) bei Variation der Bias-Spannung bei ca. 100 V ein Maximum hat, bei wasserstoffhaltigen a-C:H-Schichten steigt die Härte dagegen kontinuierlich mit steigender Bias-Spannung (bis 200 V) /Myu05/.

Die Ionenimplantation in der herkömmlichen Variante mit einem gerichteten Ionenstrahl spielt für die Abscheidung von DLC-Schichten heute eine untergeordnete Rolle. Dagegen ist die Plasmaquellen-Ionenimplantation (PSII oder PIII) unter Zugabe eines geeigneten Kohlenwasserstoffes sehr gut geeignet, DLC-Schichten zu erzeugen /Ike05, Tho05/. Die Implantation von Titan-Ionen unter Verwendung einer MEVVA-Quelle ergab dagegen keinen Vorteil. Vielmehr bewirkte der Ionenbeschuss eine Graphitisierung der DLC-Schichten /Liu05/.

Zusammenfassung ist festzustellen, dass DLC-Schichten in den letzten Jahren eine bemerkenswerte Entwicklung genommen haben. Die steigende Anzahl von Veröffentlichungen zu diesem Thema belegt das große Interesse der Fachwelt und die anwendungsorientierten Beiträge offenbaren ein sehr großes Anwendungspotential. Ein Ende der Weiterentwicklung dieser Schichten ist nicht in Sicht, da bis heute die beiden beschriebenen Forschungsrichtungen – zum einen möglichst anwendungsorientierte Versuchsbedingungen und zum anderen möglichst geringe Reibungskoeffizienten – noch nicht zusammengeführt wurden.

Zitierte Literatur

- Aan03 J. Andersson, R. A. Erck, A. Erdemir: Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres. Wear 254 (2003) 1070-1075

- Bew00 K. Bewilogua, C. V. Cooper, C. Specht, J. Schröder, R. Wittorf, M. Grischke: Effect of target material on deposition and properties of metal-containing DLC (Me-DLC) coatings. *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000) 224-232
- Bew04 K. Bewilogua, R. Wittorf, H. Thomson, M. Weber: DLC based coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 142-147
- Bra03 J. Brand, C. Brand, J. Gäbler: Die Vielfalt der Kohlenstoffschichten - ein Überblick. *Tribologie + Schmierungstechnik* 50 (2003) (3) 18-22
- Erd97 A. Erdemir, G. R. Fenske, J. Terry, P. Wilbur: Effect of source gas and deposition method on friction and wear performance of diamondlike carbon films. *Surf. Coat. Technol.* 94-95 (1997) 525-530
- Erd00a A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, I. B. Nilufer, G. R. Fenske: Synthesis of superlow-friction carbon films from highly hydrogenated methane plasmas. *Surf. Coat. Technol.* 133-134 (2000) 448-454
- Erd00b A. Erdemir, O.L. Eryilmaz, G. Fenske: Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties. *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 1987-1992
- Erd04a A. Erdemir: Design criteria for superlubricity in carbon films and related microstructures. *Tribology International* 37 (2004) 577-583
- Erd04b A. Erdemir: Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films. *Tribology International* 37 (2004) 1005-1012
- Gri99 A. Grill: Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 428-434
- Her04 J. Hershberger, J. B. Woodford, A. Erdemir, G. R. Fenske: Friction and wear behavior of near-frictionless carbon coatings in formulated gasolines. *Surf. Coat. Technol.* 183 (2004) 111-117
- Hir03 M. Hirano: Superlubricity: a state of vanishing friction. *Wear* 254 (2003) 932-940
- Ike05 M. Ikeyama, S. Nakao, Y. Miyagawa, S. Miyagawa: Effects of Si content in DLC films on their friction and wear properties. *Surf. Coat. Technol.* 191 (2005) 38-42
- Jar03 M. Jarratt, J. Stallard, N. M. Renevier, D. G. Teer: An improved diamond-like carbon coating with exceptional wear properties. *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 1003-1007

HydroGlide Abschlussbericht

- Joh04 J. A. Johnson, J. B. Woodford, X. Chen, J. Andersson, A. Erdemir, G. R. Fenske: Insights into "near-frictionless carbon films". J. Appl. Phys. 95 (2004) 7765-7771
- Liu05 C. Liu, G. Li, W. Chen, Z. Mu, C. Zhang, L. Wang: The study of doped DLC films by Ti ion implantation. Thin Solid Films 475 (2005) 279-282
- Myu05 H. S. Myung, Y. S. Park, J. W. Lee, B. Hong, J. G. Han: Structures and mechanical properties of diamond like carbon films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering. Thin Solid Films 475 (2005) 303-307
- Neu97 S. Neville, A. Matthews: Hard carbon coatings: the way forward. MRS Bulletin Sep1997, 22-26
- She02 D. Sheeja, B. K. Tay, L. Yu, S. P. Lau: Low stress thick diamond-like carbon films prepared by filtered arc deposition for tribological applications. Surf. Coat. Technol. 154 (2002) 289-293
- Sta04 J. Stallard, D. Meves, M. Jarratt, D. G. Teer, P. H. Shipway: A study of the tribological behaviour of three carbon-based coatings, tested in air, water and oil environments at high loads. Surf. Coat. Technol. 177-178 (2004) 545-551
- Tak04 S. Takeuchi, A. Tanji, H. Miyazawa, M. Murakawa: Synthesis of thick DLC film for micromachine components. Thin Solid Films 447-448 (2004) 208-211
- Tho05 G. Thorwarth, C. Hammerl, M. Kuhn, W. Assmann, B. Schey, B. Stritzker: Investigation of DLC synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition. Surf. Coat. Technol. 193 (2005) 206-212
- Zha02 W. Zhang, A. Tanaka, K. Wazumi, Y. Koga: Effect of environment on friction and wear properties of diamond-like carbon film. Thin Solid Films 413 (2002) 104-109
- Zha04 S. Zhang, G. Wagner, S. N. Medyanik, W.-K. Liu, Y.-H. Yu, Y.-W. Chung: Experimental and molecular dynamics simulation studies of friction behavior of hydrogenated carbon films. Surf. Coat. Technol. 177-178 (2004) 818-823

4. Ergebnisse

4.1 Anforderungen an die Schichtentwicklung

Seit Mitte der 90er Jahre kann im Bereich der Oberflächentechnik eine Verschiebung des Schwerpunktes von der Werkzeugbeschichtung hin zur Bauteilbeschichtung beobachtet werden. Insbesondere in der Automobilindustrie ist der Einsatz neuer Werkstoffkonzepte nicht mehr vermeidbar, um weitere Leistungssteigerungen und Umweltauflagen erfüllen zu können. Die Beschichtungsbranche geht heute von einer Umsatzsteigerung bei Bauteilbeschichtungen bis 2010 von zur Zeit ca. 150 Mio. € auf 550 Mio. € aus, wobei der gesamte asiatische Markt heutzutage noch kaum abgeschätzt werden kann. Aus Sicht der Industrie ist zu sagen, dass sich in den nächsten 10 Jahren die Bauteilbelastungen in allen Maschinen und Anlagen weiter erhöhen werden und diese gesteigerten Anforderungen ohne geeignete Werkstoffverbunde und optimierte Schichtsysteme nicht erfüllt werden können. Das größte Potential für die Komponentenbeschichtung zeigen metallhaltige Kohlenstoffschichten, deren zukünftiger Marktanteil auf über 60 % geschätzt wird. Diese Schichtsysteme müssen hinsichtlich ihrer Struktur für bestimmte Anwendungen gezielt angepasst werden. Für eine industrielle Umsetzung müssen gleichzeitig die Beschichtungsprozesse weiterentwickelt werden. Neben einer Erhöhung des Volumens beschichteter Bauteile werden dann auch die Kosten der Beschichtung verringert. Bereits in den 90er Jahren wurde für die Hebelwirkung des Marktwertes der Dünnschichtanlagentechnik auf den Produktionswert beschichteter Produkte der Faktor 1:50 ermittelt. Für die von den Dünnschichttechnologien abhängigen Systeme ergibt sich sogar ein Faktor von 1:500. Aus der Programmevaluation des IFO-Institutes im Auftrag des BMBF geht hervor, dass bereits 1990 enorme Wachstumszahlen auch für den Markt von Dünnschichtanlagen weltweit prognostiziert wurden. Je nach Industriezweig wurde von 5-20% Wachstum pro Jahr ausgegangen. Die Analysen der SchOTA von 1995 zeigten, dass diese Erwartungen trotz der Rezession Anfang der 90er Jahre mehr als bestätigt wurden. Der weltweite Markt für Dünnschichtanlagen stieg von 560 Mio. € (1990) auf 1.150 Mio. € (1993), ca. 12% davon wurden in Deutschland erwirtschaftet. 1990 hielt Deutschland im Oberflächenschutz durch Dünnschichttechnologien einen Weltmarktanteil an den bearbeiteten Produkten von 26%. Die Nanocomposites stellen eine konsequente Weiterentwicklung der o. g. Dünnschichttechnologien dar und sind ein geeignetes Mittel, den

Weltmarktanteil und das Know-how deutscher Firmen langfristig zu sichern bzw. auszubauen und tragen damit auch zur Sicherung bestehender sowie zur Schaffung neuer Arbeitsplätze in Deutschland bei.

4.2 Werkstoffe

Ein wesentlicher Aspekt bei der Synthetisierung von Nanocomposites ist die Auswahl des metallischen Karbidbildners. Metalle, die in Verbindung mit Kohlenstoff harte karbidische Phasen bilden, sind die Übergangsmetalle der Gruppen IV bis VI. Zahlreiche Forschungsaktivitäten auf Basis der bekanntesten wie z. B. Titan, Chrom oder auch Wolfram zeigen sowohl deren positive Auswirkungen auf die Eigenschaften kohlenstoffbasierter Schichtsysteme, wie beispielsweise eine gesteigerte Haftfestigkeit durch eine Reduzierung der Eigenspannungen sowie ein verbessertes Verschleißverhalten insbesondere bei veränderten atmosphärischen Bedingungen, als auch deren Eignung zur Bildung der Nanocompositestruktur.

Für die in diesem Vorhaben durchgeführten Untersuchungen werden Schichten auf Basis des Karbidbildners Chrom abgeschieden. Als Chromkarbid weist dieser Werkstoff gute mechanische Eigenschaften auf. In Verbindung mit einem Chromnitrid-Interlayer lassen sich zudem sehr hohe Haftfestigkeiten erreichen

Das Chrom–Kohlenstoff Phasendiagramm (**Bild**) zeigt drei stöchiometrische Phasen. Dabei bildet sich in einem Bereich von 20-22 % C-Gehalt das kubische Cr_{23}C_6 , bei ca. 30 % eine hexagonale Phase (Cr_7C_3) und Cr_3C_2 mit orthorombischer Struktur wird bei einem C-Gehalt von ca. 40 % gebildet. Darüber entsteht eine Mischphase aus Cr_3C_2 Kristalliten und Kohlenstoff. Voraussetzung für die Bildung von Nanocomposites im System nc-MeC/a-C:H ist daher ein Kohlenstoffgehalt deutlich oberhalb von 40 %.

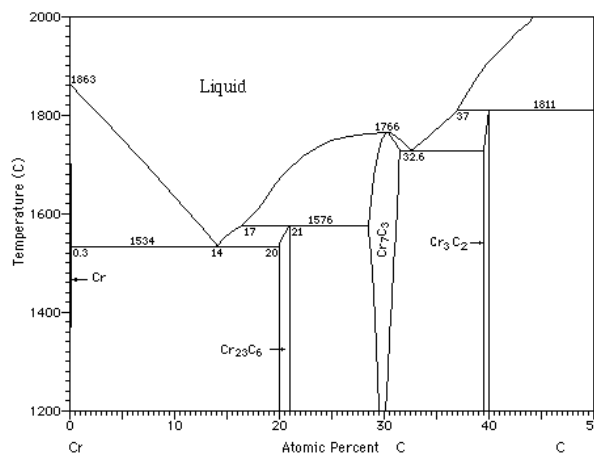


Bild 1: Phasendiagramm Chrom-Kohlenstoff [Quelle: Landolt-Börnstein]

4.3 Experimentelles

Für die Schichtentwicklung stand eine industriell einsetzbare PVD Anlage CC800/9 zur Verfügung, die mit vier MSIP-(Magnetron Sputter Ion Plating)-Kathoden ausgerüstet ist. Der Rezipient wird vor der Beschichtung auf 2 mPa evakuiert und anschließend bei 180 °C für 90 min. ausgeheizt, um flüchtige Elemente sowohl aus den Proben als auch aus den Kammerwänden zu entfernen. Ein vorgeschalteter Ionenätzprozess ($p = 200$ mPa, $U = 650$ V, $t = 30$ min.) dient u. a. zur Entfernung letzter Oxidreste von den Substratoberflächen. Die Beschichtungstemperatur betragen weniger als 180 °C. Die Beschichtungen werden mittels reaktivem MSIP in einer Atmosphäre aus Argon und Acetylen (C_2H_2) bei einem Beschichtungsdruck von 300 mPa (CrC) durchgeführt. Für die Abscheidung der Beschichtungen wird neben einem Cr-Target ein Graphittarget für die zusätzliche Bereitstellung des Kohlenstoffs eingesetzt.

Zur Bestimmung der kritischen Last wurde ein Scratch- bzw. Ritztest nach DIN EN 1071-3:2005 durchgeführt. Es wurde das Verfahren der kontinuierlich ansteigenden

HydroGlide Abschlussbericht

Last angewendet, wobei beginnend bei 10 N die Last bis 90 N erhöht wurde. Die Scratchspuren wurden unter dem Lichtmikroskop ausgewertet. Die Angabe der kritischen Scratchlast L_{c2} entspricht der Versagensformen Grenzflächenabplatzungen sowie kohäsive Abplatzungen entlang des Randes der Ritzspuren. Dieses Versagen tritt nach dem Auftreten erster Risse (L_{c1}) und vor der vollständigen Delamination bis zum Substrat (L_{c3}) auf und ist in diesem Fall maßgeblich.

Härte und E-Modul werden mit dem Nanoindenter XP (MTS Systems) nach der Methode von Oliver und Pharr unter Verwendung eines Berkovich-Diamanten aus 15 Messungen ermittelt. Das CSM Modul ermöglichte eine tiefenaufgelöste Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften. Um den Einfluss des Substrates sowie der unter der Decklage liegenden Schichten auf die Messergebnisse auszuschließen, wird gemäß der Bueckle-Regel der Bereich bis maximal 10 % der Schichtdicke ausgewertet. Für die Querkontraktion wurde für alle Schichten $\nu = 0,25$ angenommen.

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung erfolgte mittels optischer Emissionsspektroskopie in der Glimmentladung (GDOES, JY 5000 RF). Zur Bewertung der Morphologie werden Bruchproben der Schichten im Rasterelektronenmikroskop (ZEISS DSM 982 Gemini) untersucht.

Durch den Einsatz der Röntgendiffraktometrie (XRD) ist die Bestimmung der erzielten Korngrößen und der erzeugten Phasen möglich. So kann sichergestellt werden, dass die notwendigen Korngrößen für die Abscheidung von Nanocomposite erreicht werden.

4.4 Ergebnisse der Arbeitspunkte

AP1: Detailkonzept und Pflichtenheft

Zu Beginn des Projektes hat ein Kick-Off-Meeting bei der Schaeffler KG in Herzogenaurach stattgefunden, auf welchem ein Detailkonzept vereinbart und die weitere Vorgehensweise festgelegt wurde. Das Pflichtenheft wurde in enger Zusammenarbeit aller Projektpartner erstellt.

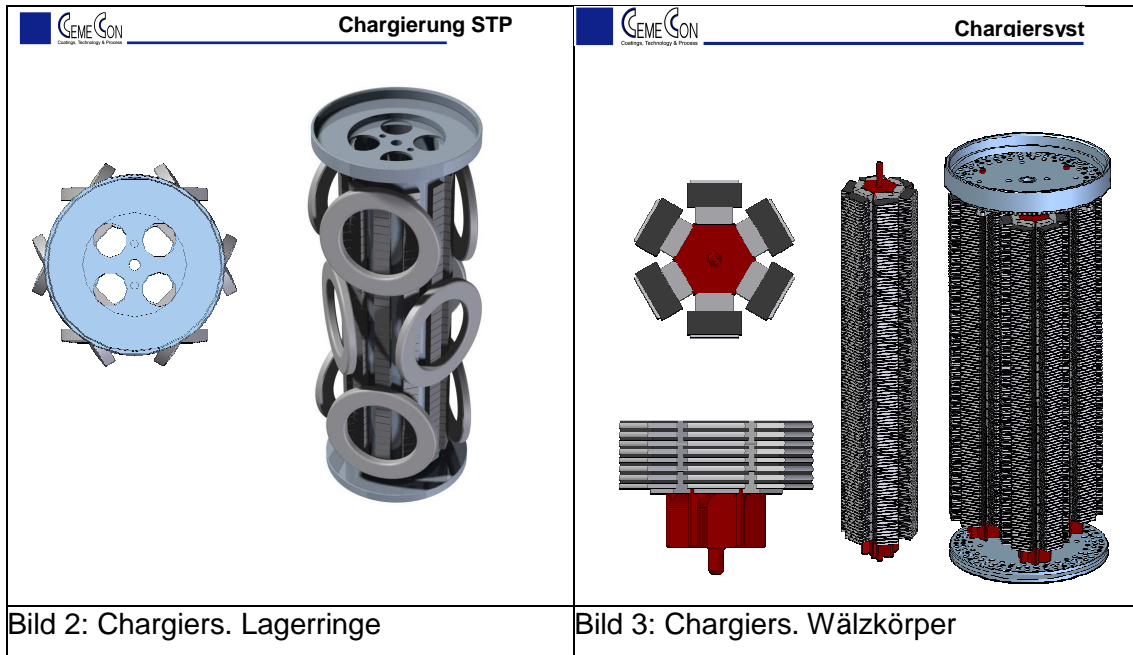
Für die CemeCon AG wurden folgende Aufgaben festgelegt:

- eingesetzte Beschichtungstechnik: PVD-Magnetron-Sputtern mit hohem Ionisationsgrad, Einsatz gepulster Kathoden
- Abscheidung von a-C:H auf Probekörpern zur Beschreibung des State-of-the-Art zu Projektbeginn
- Tribologischer Test der o.g. Probekörper auf einem Wälzlagerprüfstand durch den Partner Schaeffler KG (FE8-Test)
- Dotierung von a-C:H:Me mit Titan, Wolfram, Silizium, Vanadium und Chrom
- Anpassung und Optimierung der Prozeßparameter, Übertragung auf industrielle PVD-Beschichtungsanlagen des Typs CC800/9
- Bereitstellung beschichteter Probekörper für das IWT zur Charakterisierung
- Charakterisierung der hydrophilen Eigenschaften beschichteter Probekörper durch Kontaktwinkelmessungen am IWT
- Bereitstellung praxisrelevanter Bauteile für die Schaeffler KG zur Erprobung der Eigenschaften

AP2.1: Aufskalierung der Abscheidung von Schichtsystemen aus AP1 auf reale Bauteile und praxisrelevante Chargengrößen

AP2.1.1: Entwicklung Probenhalterung für Bauteile

Die endgültige Festlegung auf Lagerringe und deren Wälzkörper durch die Schaeffler KG für die Standzeitversuche machte die Entwicklung von neuen Chargiersystemen notwendig. Für die ersten Beschichtungsversuche wurde hier auf eine bereits vorhandene Magnetchargierung zurückgegriffen. Die Chargiersysteme sind nachfolgend dargestellt.



Beschichtungsversuche zur Optimierung der Beschichtungsparameter wurden mit dieser Chargierung durchgeführt. Der Einsatz der Lager in wässrigen Medien führte jedoch an der unbeschichteten Rückseite der Lagerringe zu einem unerwünschten Rosten. Ein Wenden der Ringe und ein anschließender zweiter Beschichtungsdurchgang zur Vermeidung dieser unbeschichteten Stellen ist aufgrund der Prozessführung unmöglich, da eine 2. Schicht auf der Kohlenstoffdecklage nicht halten würde. Für weitere Beschichtungsversuche wurde daher eine Klemmhalterung entwickelt auf der zunächst die planen Innenflächen beschichtet wurden. Anschließend wurden die Ringe übereinander gelegt und in einem zweiten Beschichtungsprozess wurden die Außenseiten beschichtet. Ein Prototyp der Chargierung ist auf Bild 4 zu sehen.

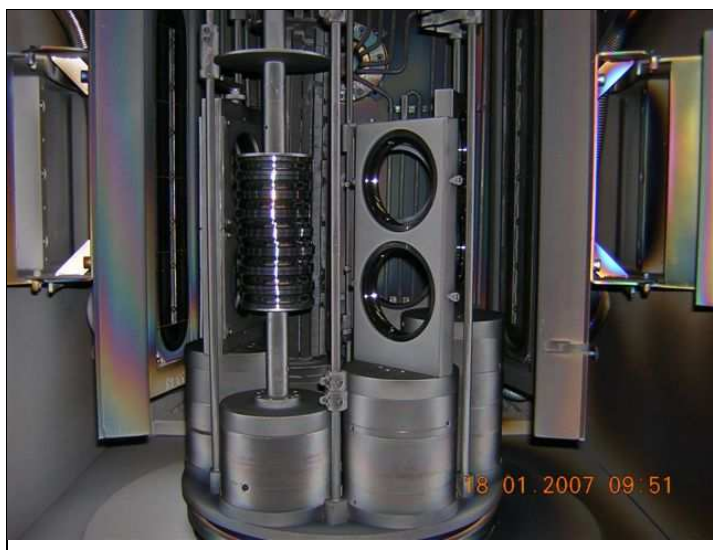


Bild 4: Klemmhalterung für Lagerschalen

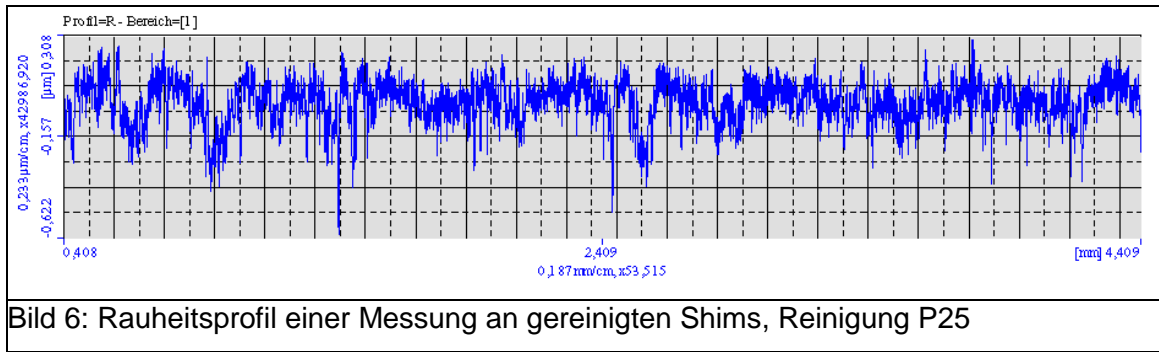
Um die unbeschichteten Flächen bei den Wälzkörpern zu minimieren wurde hier ein Klemmhalter für Wendeschneidplatten verwendet, der nur punktuelle unbeschichtete Flächen auf den Seitenflächen hinterlässt. Bild 5 zeigt den eingesetzten Klemmhalter



Bild 5: Chargiers Wälzkörper

AP2.1.2: Bauteilreinigung und Chargierung

Bei den ersten für die Beschichtung vorgesehenen Probenkörpern handelte es sich um Flachproben ($\varnothing 31\text{mm}$, $h=4\text{mm}$) aus 100Cr6, die auch als „Shims“ bezeichnet werden. In einer ersten Analyse wurde die Rauigkeit der vorgeschliffenen Shims ermittelt. Das Rauigkeitsprofil und die Rauigkeitskennwerte sind in Bild 6 und Tabelle 2 dargestellt. Zur Messung der Oberflächenqualität kam ein Formtracer CS3000 der Firma Mitutoyo zum Einsatz. Dieses Gerät ermöglicht die Prüfung der Oberfläche und Kontur eines Werkstücks in nur einem einzigen Meßablauf. Dazu verfügt es über einen kombinierten Meßgeber für beide Verfahren, wobei sowohl eine getrennte als auch gemeinsame Auswertung und Dokumentation der Ergebnisse möglich ist. Für die Analyse der Oberflächenqualität wurden die folgenden Meßbedingungen verwendet: taktiler Meßwertaufnehmer mit Diamanttastspitze, Spitzenwinkel 60° , Spitzenradius $2\ \mu\text{m}$, Meßlast $0,75\ \text{mN}$, Meßstrecke $4\ \text{mm}$, Meßgeschwindigkeit $20\ \mu\text{m/s}$, Abstand der Meßpunkte $0,5\ \mu\text{m}$.

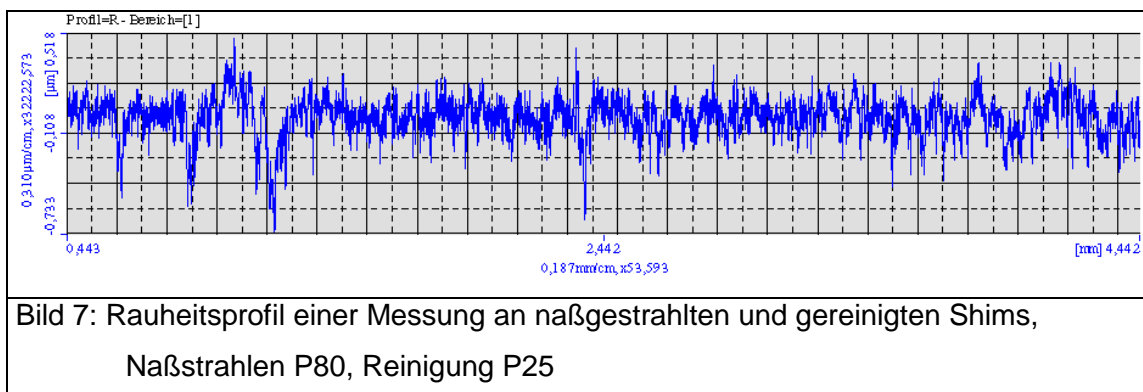


Parametertabelle

	Profil=R - Bereich=[1]	Mittelwert
Ra (µm)	0,075	0,075
Ramax (µm)	0,095	0,095
RzDIN (µm)	0,680	0,680
Rt (µm)	0,886	0,886
Rz (µm)	0,530	0,530

Tab. 2: Rauheitskennwerte des Profils 1

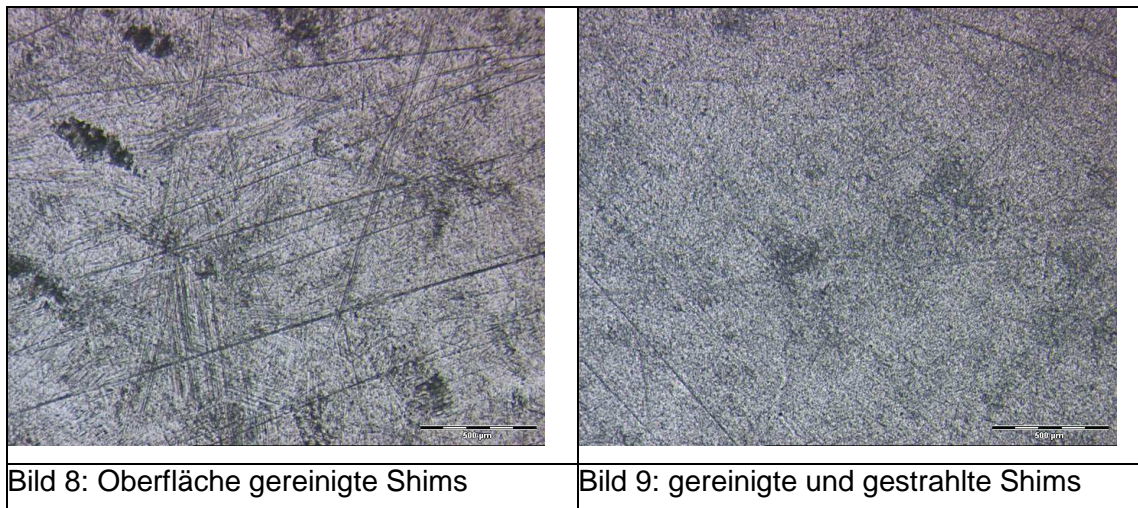
Auf Grund der einfachen Geometrie der Shims konnte hier bei der Vorbehandlung und der Beschichtung auf bestehende Produktionsmittel zurückgegriffen werden. So erfolgte die Reinigung in einer 4-Kammer-Reinigungsanlage in für Wendeschneidplatten vorgesehenen Reinigungskörben. Es wurde ein produktionsrelevanter Reinigungsprozeß (P25) eingesetzt. Als weitere Variante wurden einige Shims einem produktionsrelevanten Naßstrahlprozeß (P80) mit anschließender Reinigung (P25) unterzogen. Die hierbei ermittelten Rauheitskennwerte zeigt Tab. 3.



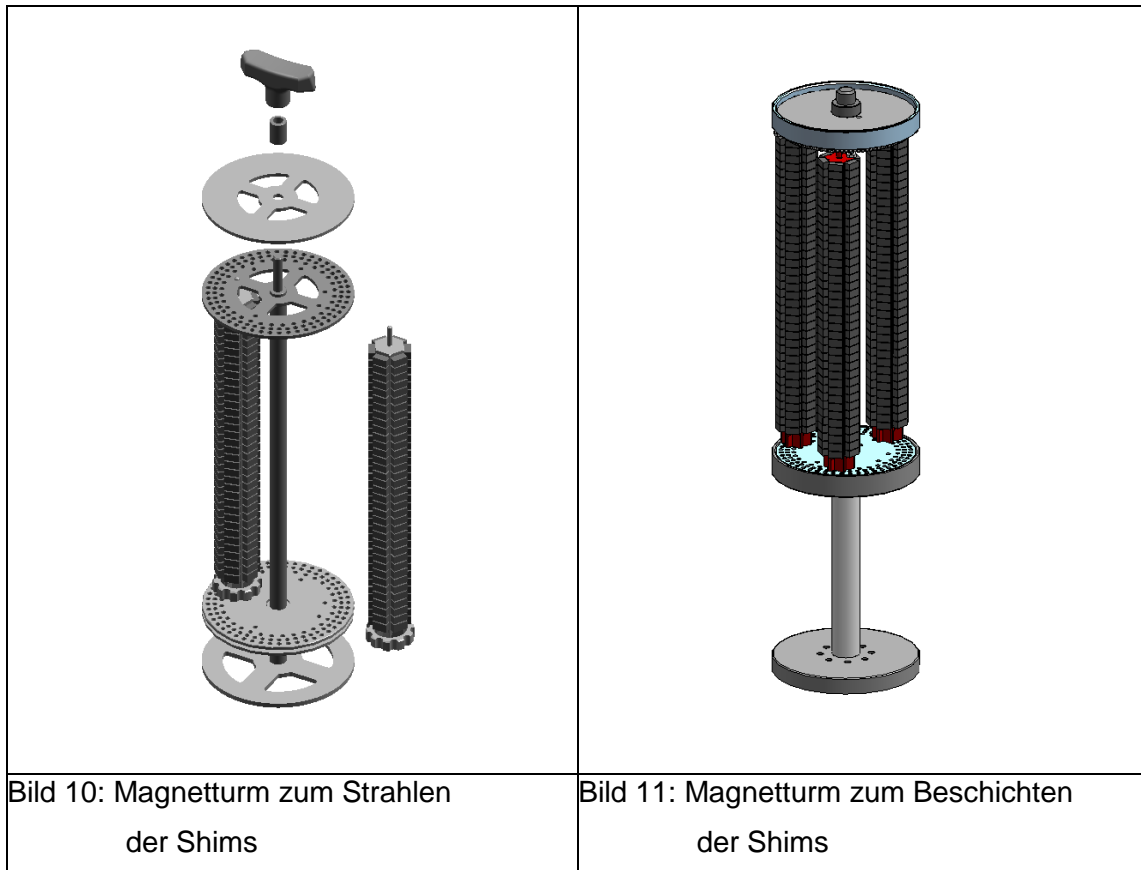
Parametertabelle		
	Profil=R - Bereich=[1]	Mittelwert
Ra (µm)	0,089	0,089
Ramax (µm)	0,121	0,121
RzDIN (µm)	0,889	0,889
Rt (µm)	1,191	1,191
Rz (µm)	0,657	0,657

Tab. 3: Rauigkeitskennwerte des Profils 2

Es zeigte sich bei der Kombination des Naßstrahlens mit einer geeigneten Reinigung, daß sich die Oberflächenkennwerte nur geringfügig verschlechtern, die Topographie der Oberfläche aber deutlich verbessert wird, Abb. 8 und Abb. 9. Das Naßstrahlen konnte die tiefen Riefen nach der Schleifbearbeitung der Proben teilweise einebnen und eine geeignete Oberfläche für eine nachfolgende PVD-Beschichtung erzeugen.



Für die beiden möglichen Vorbehandlungsarten (Naß- oder Trockenstrahlen) werden die Shims zunächst auf einem gesonderten Magnetturm (Abb. 5) chargiert. Nach dem Strahlprozeß müssen die Shims nochmals abchargiert werden und eine Nachreinigung durchlaufen. Es wurden für die beschriebene mechanische Vorbehandlung und Reinigung sowie die Beschichtung die in Abb. 10 und Abb. 11 gezeigten Produktionsmittel verwendet. Die Magnettürme für die Beschichtung sind aus Edelstahl, hitzebeständig und speziell für den Einsatz im Vakuum konstruiert.



Ap2.2.1: Transfer der Abscheidebedingungen vom Labor auf den industriellen Maßstab

Es wurden Beschichtungsparameter für eine Referenzschicht aus a-C:H mit CrN-Haftschrift entwickelt. Die ermittelten Schichteigenschaften wie z.B. Schichtdicke, Haftungsklasse im Rockwelltest, kritische Last im Scratch-Test sowie Härte, E-Modul und das Verschleißverhalten wurden festgelegt. Der Prozeß wurde für eine industrielle Beschichtungsanlage vom Typ CC800/9MLT entwickelt und hinsichtlich aller relevanter Prozeßparameter wie z.B. Heizleistung, Tischdrehzahl, Plasmaätzen, Beschichtungsdauer, Kathodenleistung, Gasflüsse und der Abkühlphase angepaßt. Die Anlage (Abb. 12 und 13) war mit einem Substrattisch für 6 Satelliten und mit 4 Kathoden des Typs 588 ausgestattet.



Bild 12: PVD-Anlage CC800/9MLT

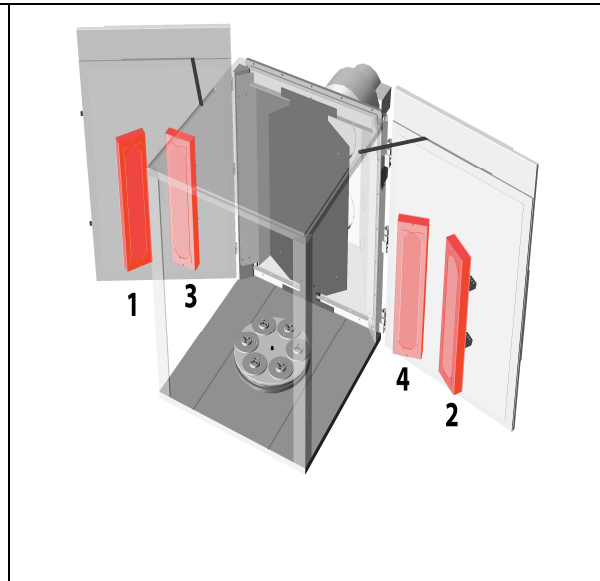


Bild 13: Schematische Darstellung Kathoden

Beschichtungen wurden zunächst auf Substraten aus THM-Hartmetall zur Charakterisierung der Schichteigenschaften durchgeführt. Diese beinhaltet lichtmikroskopische Aufnahmen, Kalottenschliff, Bestimmung der Schichtdicke, Durchführung des Rockwelleindrucktests zur Bestimmung der Haftungsklasse, Messung der kritischen Last zur Beurteilung der Haftung im Scratch-Test, Phasenanalyse mittels XRD, sowie Untersuchung der Schichtmorphologie im Querbruch und der Oberflächen mittels REM. Nachfolgend werden die Ergebnisse in Bildern und Graphiken dargestellt.

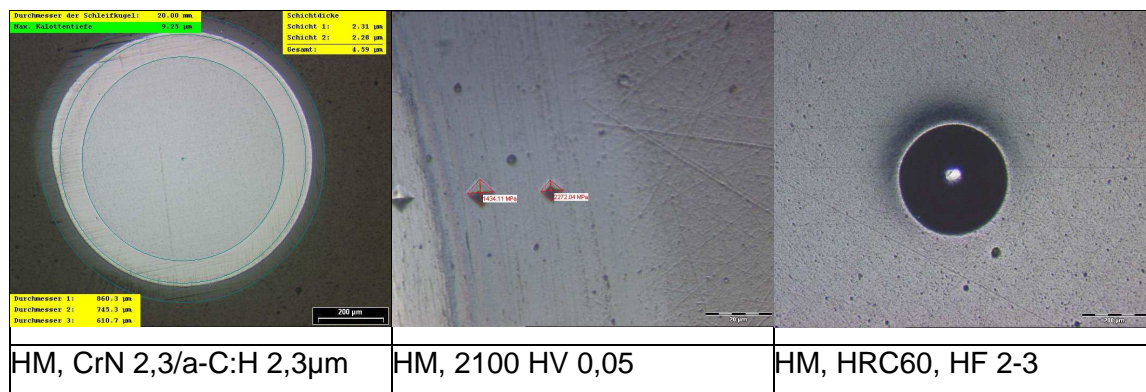


Bild 14 a-c: CrN – a-C:H Schicht auf Hartmetall

Die Dicke der auf Hartmetall abgeschiedenen Schichten betrug insgesamt 4,6 µm wobei auf das metallene Interface aus CrN 2,3 µm und auf die a-C:H-Deckschicht ebenfalls 2,3 µm entfielen. Die Kalotten der Schichten sind gleichmäßig und fehlerfrei, es zeigen sich unter dem Mikroskop keinerlei Hinweise auf Schäden oder Ausbrüche an der Zwischenschicht oder dem Übergang zur Deckschicht. Der Rockwelleindrucktest mit einer Last von 60 kg ist

HydroGlide Abschlussbericht

auf Hartmetall ohne Befund. Die gemäß VDI-Richtlinie 3824 ermittelte Haftungsklasse ist 1, wobei alle Werte zwischen 1 und 4 als zulässig betrachtet werden.

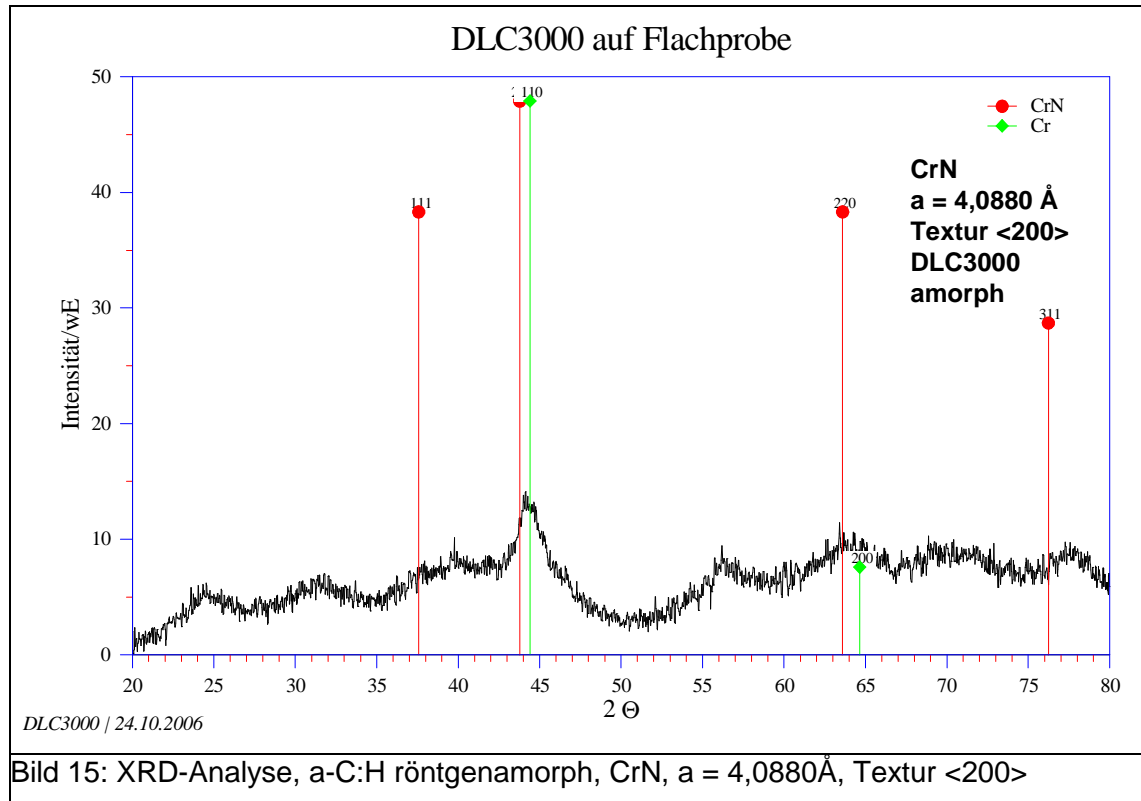


Bild 15: XRD-Analyse, a-C:H röntgenamorph, CrN, a = 4,0880Å, Textur <200>

Zur Analyse der Phasenzusammensetzung und der Textur wurden die beschichteten Proben aus Hartmetall mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Decklage aus a-C:H ist röntgenamorph, d.h. die Kristallitgröße ist so klein, daß man die Struktur der a-C:H-Schicht mit der verwendeten Röntgenstrahlung (Cu-K α , λ = 1,54056 Å) nicht mehr auflösen kann. Der Gitterparameter a der CrN-Schicht wurde zu 4,0880 Å bestimmt. Das Spektrum zeigt eine schwache <200>-Textur des CrN. Die Peaks des Grundwerkstoffs erscheinen auf Grund der Dicke des analysierten Schichtsystems nicht im Spektrum.

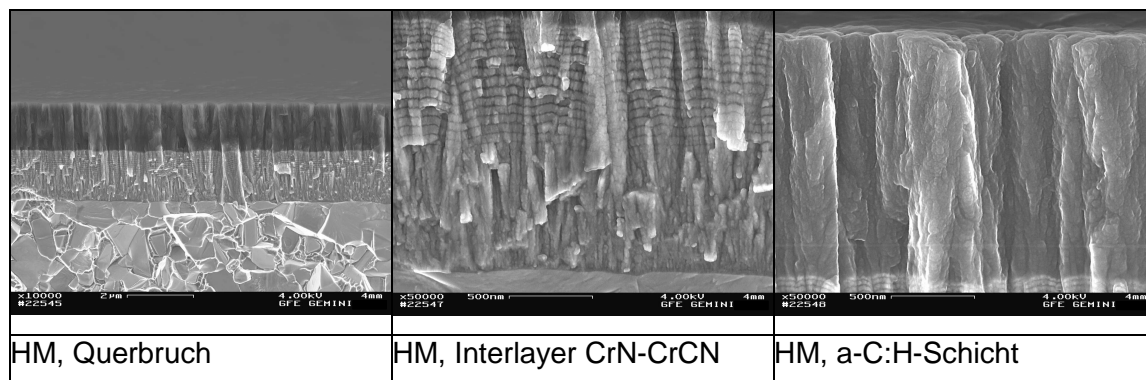


Bild 16 a-c: CrN – a-C:H Schicht, Querbruch

Das Schichtdesign verfolgte den gradierten Übergang von einer CrN- über eine CrCN- auf eine amorphe Kohlenwasserstoffschicht mit homogenem schwarzen Farbverlauf. Der Querbruch zeigt im Rasterelektronenmikroskop eine kolumnare Zwischenschicht, die eine gute Anbindung an den Grundwerkstoff aufweist. Der Übergang auf die a-C:H-Schicht erfolgt fließend und zeigt keine Schäden am Interface.

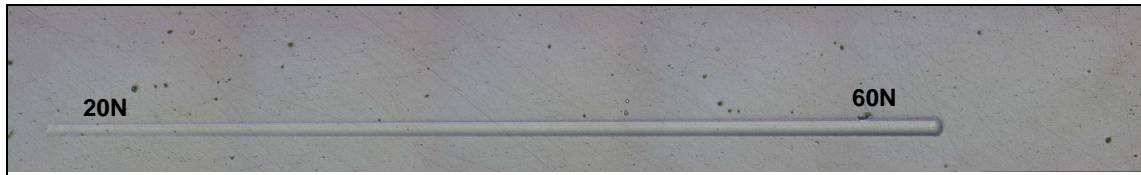


Bild 17: Prüfung der Haftung im Scratchtest, Lastbereich 20-60N

Der Scratch-Test nach VDI-Richtlinie 3824 ist eine weitere Möglichkeit, die Haftung von dünnen Schichten bzw. Schichtverbunden zu beurteilen. Die lichtmikroskopische Aufnahme zeigt eine Ritzspur mit konstant ansteigender Last beginnend mit 20 N und endend mit 60 N. Als kritische Last wird der Wert bezeichnet, bei welchem erstmals eine Schädigung auftritt. Man erkennt auf dem Hartmetall in diesem Bereich keine Schäden.

Weitere Analysen zur Bestimmung der Reibwerte im Ball-on-Disk Test wurden durch den Projektpartner IWT Bremen durchgeführt. Hierzu wurden jeweils drei Versuche (Nr. 1 bis 3) pro Testbedingung durchgeführt:

V1a: DLC3000 gegen 100Cr6 Kugel an Luft

V1b: DLC3000 gegen 100Cr6 Kugel in entionisiertem Wasser

V1d: DLC3000 gegen DLC3000 Kugel an Luft

V1d: DLC3000 gegen DLC3000 Kugel in entionisiertem Wasser

Des Weiteren wurden Universalmikrohärtemessungen durchgeführt. Bei einer Prüflast von 10mN (maximale Eindringtiefe von 250 nm) wurde ein Härtewert von $8,7 \pm 0,3$ GPa (= ca. 681 HV) ermittelt. In den folgenden Bildern werden die Verschleißnaben der untersuchten Proben dargestellt.

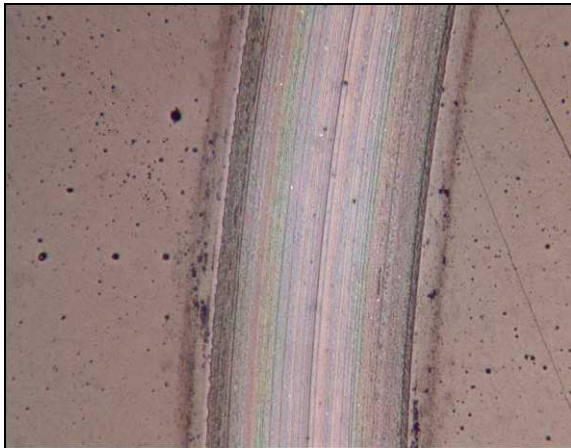


Bild 18a: DLC 3000, V1a Nr.1

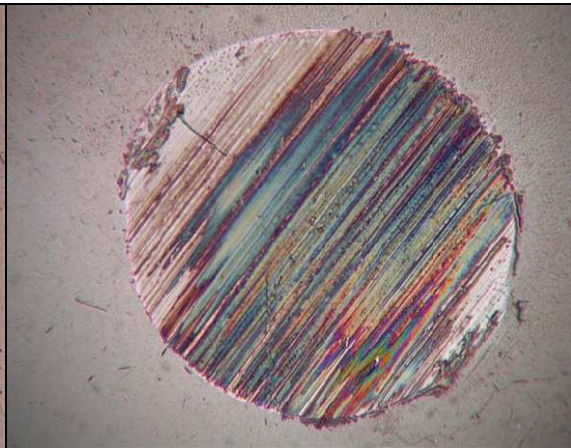


Bild 18b: DLC 3000, V1a Nr.1, 597/598 μm

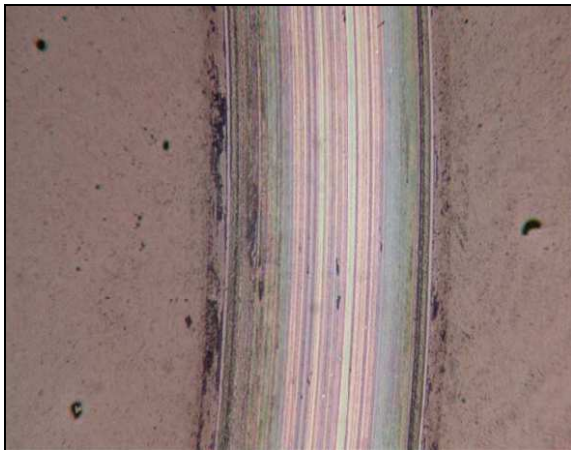


Bild 18c: DLC 3000, V1a Nr.2

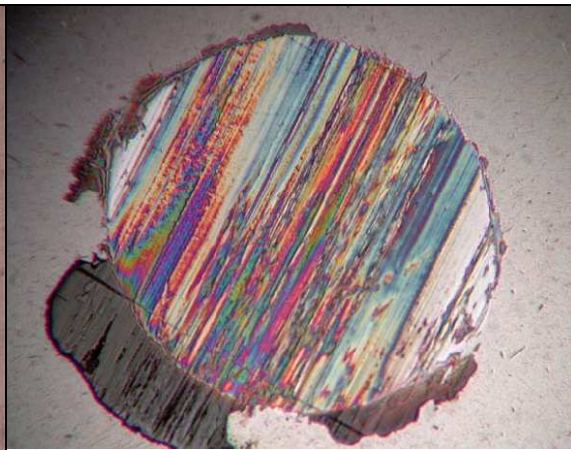


Bild 18d: DLC 3000, V1a Nr.2, 594/577 μm

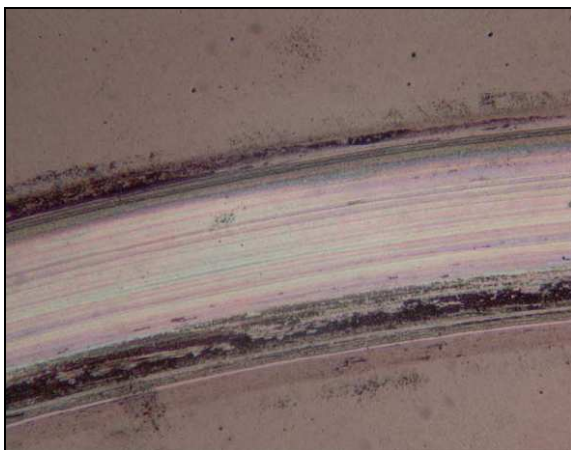


Bild 18e: DLC 3000, V1a Nr.3

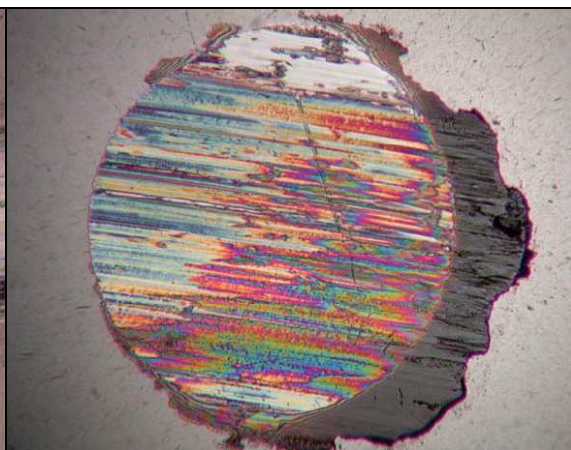


Bild 18f: DLC 3000, V1a Nr.3, 560/627 μm



Bild 18g: DLC 3000, V1b Nr.1

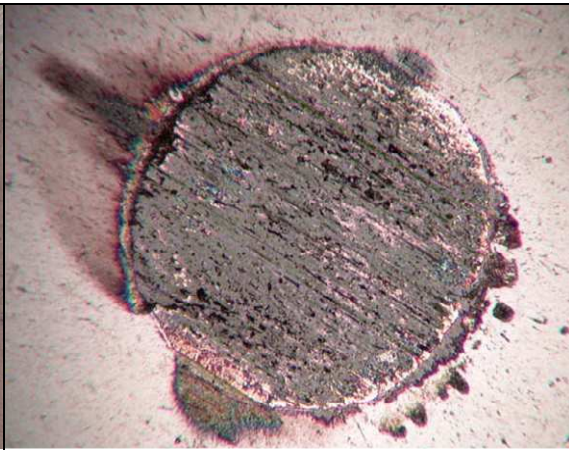


Bild 18h: DLC 3000, V1b Nr.1, 553/560 µm

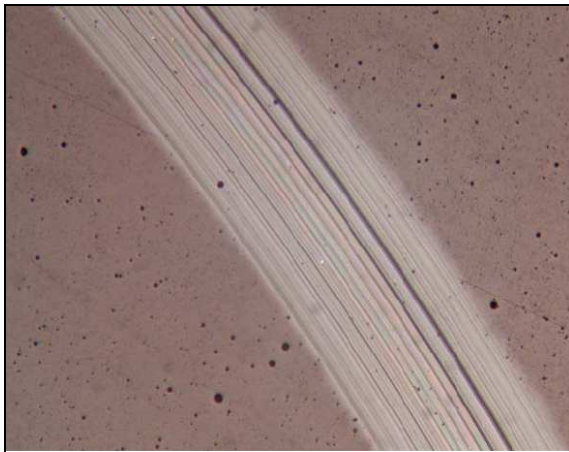


Bild 18fi: DLC 3000, V1b Nr.2

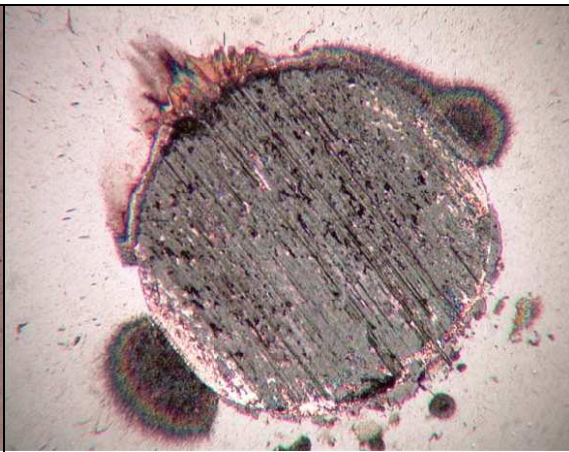


Bild 18j: DLC 3000, V1b Nr.2, 545/530 µm



Bild 18k: DLC 3000, V1b Nr.3

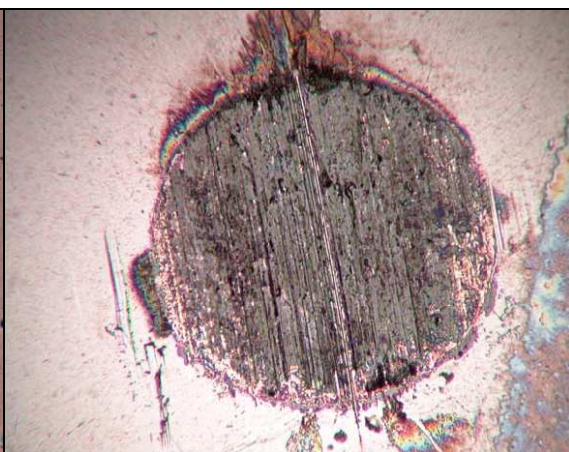


Bild 18l: DLC 3000, V1b Nr.3, 520/537 µm

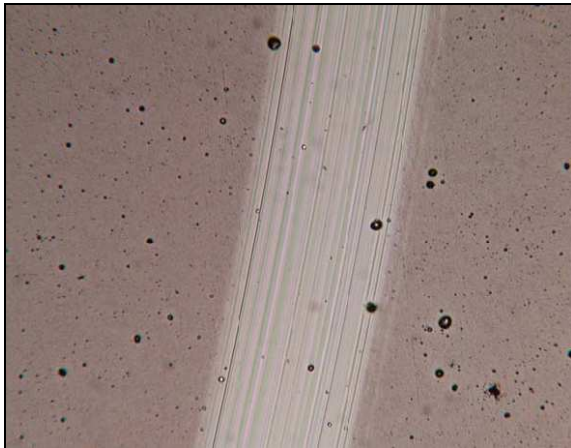


Bild 18m: DLC 3000, V1d Nr.1

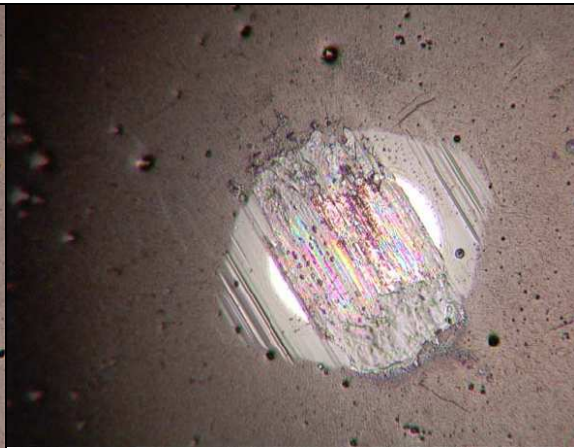


Bild 18n: DLC 3000, V1d Nr.1, 376/369 µm

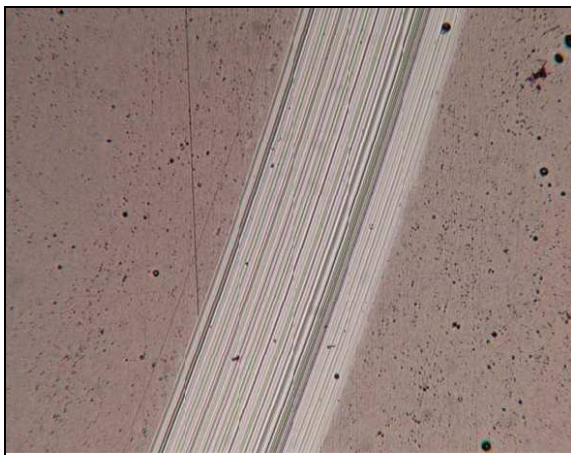


Bild 18o: DLC 3000, V1d Nr.2

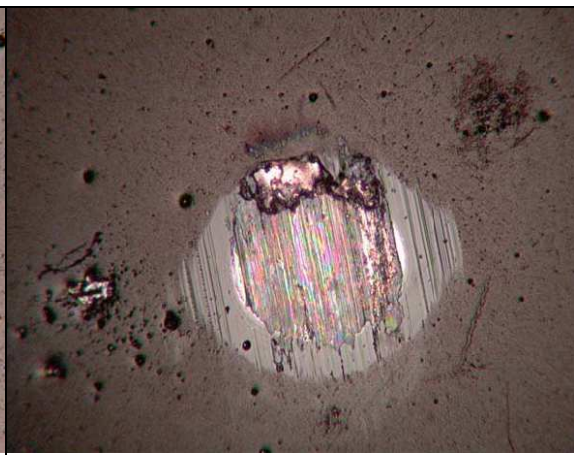


Bild 18p: DLC 3000, V1d Nr.2, 368/346 µm

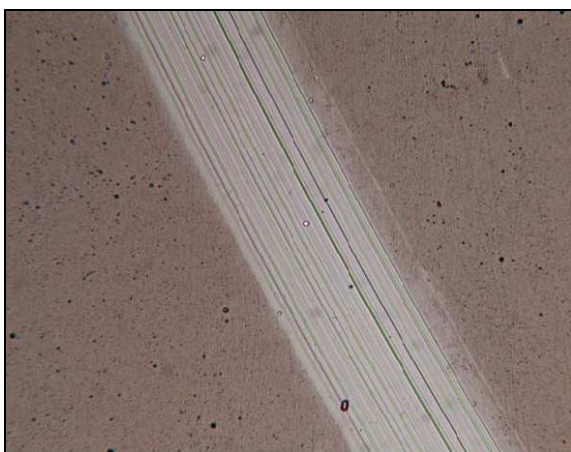


Bild 18q: DLC 3000, V1d Nr.3

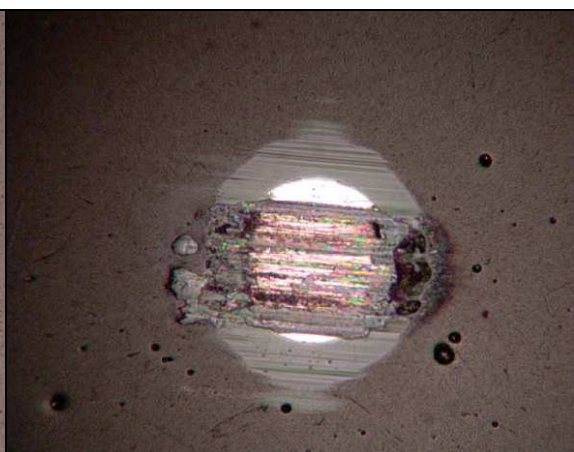
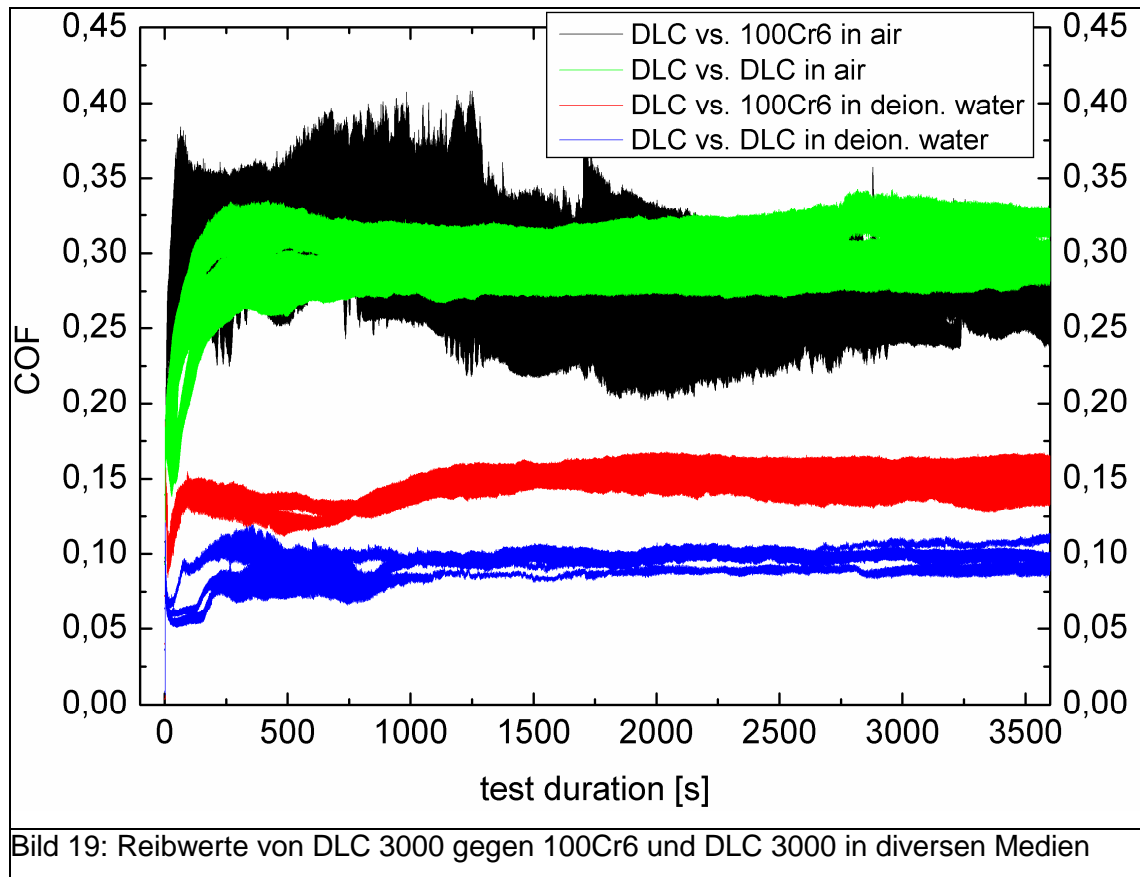


Bild 18r: DLC 3000, V1d Nr.3, 350/372 µm



Ermittelte Reibwerte aus dem Ball-on-Disk Test:

DLC3000 gegen 100Cr6 (Luft) $\mu = 0,27$

DLC3000 gegen DLC3000 (Luft) $\mu = 0,30$

DLC3000 gegen 100Cr6 (entionisiertes Wasser) $\mu = 0,15$

DLC3000 gegen DLC3000 (entionisiertes Wasser) $\mu = 0,10$

Man erkennt in den dargestellten Aufnahmen direkt den deutlich kleineren Verschleiß bei ebenfalls beschichtetem Gegenkörper im Ball-on-Disk Test. Die ermittelten Rauheitswerte liegen für die günstigste Reibpaarung DLC 3000 gegen DLC 3000 um 0,10.

Die Prozessdaten einer in Bild 14 dargestellten CrN a-C:HSchicht wurden vom IWT Bremen an CC transferiert. Der Prozeß wurde für eine industrielle Beschichtungsanlage vom Typ CC800/9MLT hinsichtlich aller relevanter Prozeßparameter wie z.B. Heizleistung, Tischdrehzahl, Plasmaätzen, Beschichtungsdauer, Kathodenleistung, Gasflüsse und der Abkühlphase angepaßt. Die Anlage war mit einem Substrattisch für 6 Satelliten und mit 4 Kathoden des Typs 588 ausgestattet.

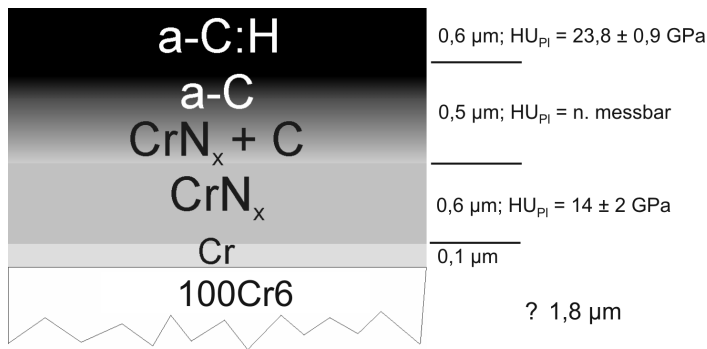
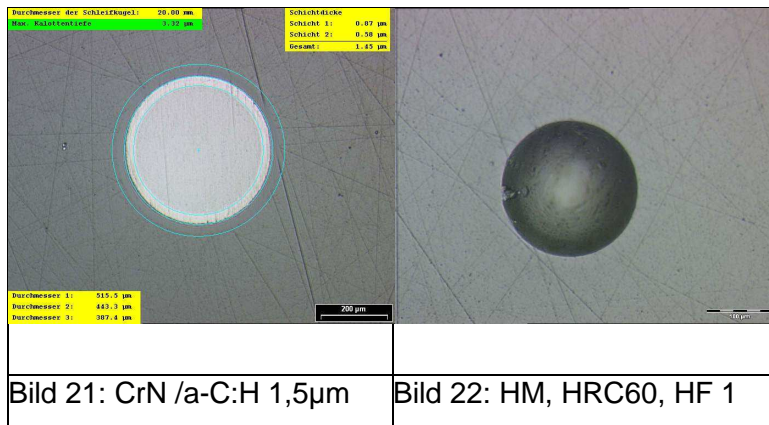
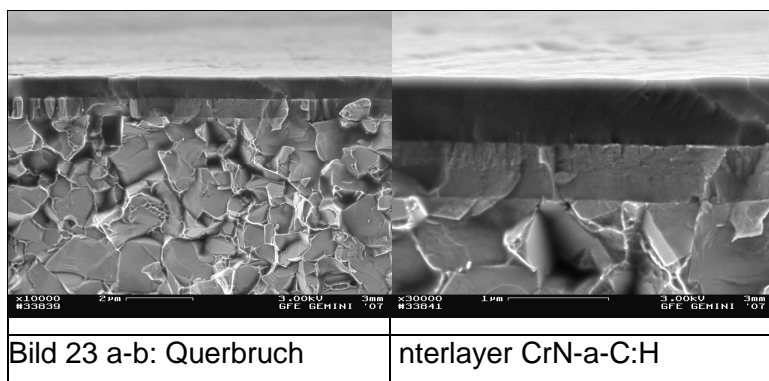


Bild 20: Schichtaufbau CrN a-C:H

Beschichtungen wurden zunächst auf Substraten aus THM und 100Cr6 zur Charakterisierung der Schichteigenschaften durchgeführt.



Die Dicke der auf Hartmetall abgeschiedenen Schichten betrug insgesamt 1,5 µm wobei auf das metallene Interface aus CrN 0,9 µm und auf die a-C:H-Deckschicht ebenfalls 0,6 µm entfielen. Die Kalotten der Schichten sind gleichmäßig und fehlerfrei, es zeigen sich unter dem Mikroskop keinerlei Hinweise auf Schäden oder Ausbrüche an der Zwischenschicht oder dem Übergang zur Deckschicht. Der Rockwelleindrucktest mit einer Last von 60 kg ist auf Hartmetall ohne Befund. Die gemäß VDI-Richtlinie 3824 ermittelte Haftungsklasse ist 1.



HydroGlide Abschlussbericht

Das Schichtdesign verfolgte den Übergang von einer CrN- auf eine amorphe Kohlenwasserstoffschicht mit homogenem schwarzem Farbverlauf. Der Querbruch zeigt im Rasterelektronenmikroskop eine kolumnare Zwischenschicht, die eine gute Anbindung an den Grundwerkstoff aufweist. Der Übergang auf die a-C:H-Schicht erfolgt fließend und zeigt keine Schäden am Interface.

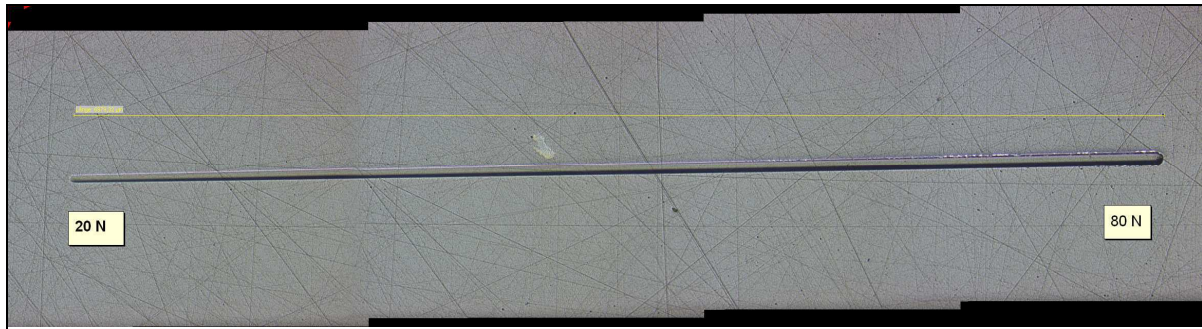


Bild 24: Prüfung der Haftung im Scratchtest, Lastbereich 20-60N

Die lichtmikroskopische Aufnahme des Scratchtestes zeigt eine Ritzspur mit konstant ansteigender Last beginnend mit 20 N und endend mit 80 N. Man erkennt auf dem Hartmetall in diesem Bereich keine Schäden.

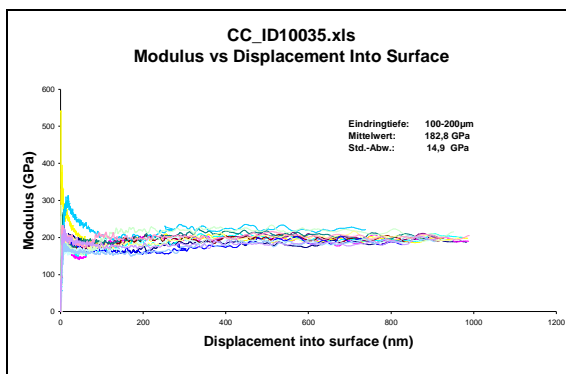


Bild 25: Substrat 100Cr6,
E = 182,4 ± 14,9 GPa, t = 100-200 nm

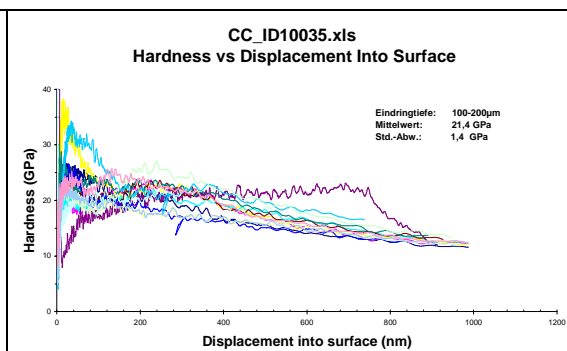


Bild 26 : Substrat 100Cr6,
H = 21,4 ± 1,4 GPa, t = 100-200 nm

Der reduzierte E-Modul und die Nanohärte der Schichten wurden durch Mittelung aus jeweils 14 tiefenaufgelösten Messungen mit einem Nanoindenter bestimmt. Auf dem 100Cr6-Substrat wurden in einer Tiefe von 100-200 nm ein E-Modul von 163,9 ± 17,9 GPa und eine Härte von 19,8 ± 2,5 GPa gemessen

AP2.2.2: Optimierung des Prozesses für Bauteilbeschichtung

Bei der endgültigen Bauteilbeschichtung traten immer wieder Haftungsprobleme bei den einzelnen Komponenten der beider ausgewählten Lagertypen auf. Dies machte auch in der letzten Projektphase nochmals eine Prozessanpassung notwendig. In einer Versuchsreihe wurden alle relevanten Prozeßparameter wie z.B. Heizleistung, Tischdrehzahl, Plasmaätzen, Beschichtungsdauer, Kathodenleistung, Gasflüsse und die Abkühlphase überarbeitet.

Bild 15 und 16 zeigen die beiden Lagertypen mit den einzelnen Komponenten. Bei den Axialzylinderrollenlagern wurde die Beschichtung der Wälzkörper mit der dazu gehörenden Chargierung ein Problem. Bei den in der ersten Phase der Bauteilbeschichtung benutzten Chargierungssystem mit Klemmhaltern kam es zu Abplatzungen der a-C:H-Schicht. Die anschließend benutzten Magnethalter störten das Plasma so stark, dass die unteren am Magneten befindlichen Teile der Zylinderrollen gar nicht beschichtet wurden. Das beste Ergebnis wurde mit einer Chargierung aus einer Hülse und einem Magneten erzielt.



Bild 27: Beschichtetes Schrägkugellager, Innen- und Außenring



Bild 28: Beschichtetes Axialzylinderrollenlager, Lagerschalen und Wälzkörper

Zum Vergleich mit den im Pflichtenheft festgelegten Schichtspezifikationen wurde an allen beschichteten Proben aus Hartmetall (THM) und 100Cr6 eine Grundcharakterisierung vorgenommen. Diese Charakterisierung beinhaltete die bereits beschriebenen Verfahren.

Ausschlaggebend für die endgültige Prozessbewertung waren jedoch Auswertungen an den Lagerbauteilen. Hier ergab sich bei der abschließenden Prozessvariante bei dem durchgeführten Rockwelltest HV 150 eine Haftungsklasse von 2. Die Schichtdicke und die gemessene Mikrohärtigkeit entsprachen mit 3,2µm und 19GPa den Vorgaben des Lastenheftes (Bild 3-5).

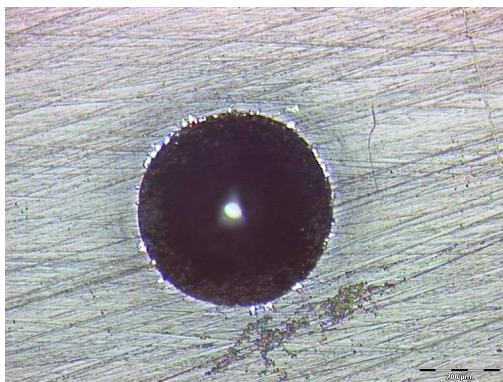


Bild 29: HV 150 Haftungsklasse 2



Bild 30: Schichtdicke 3,1µm

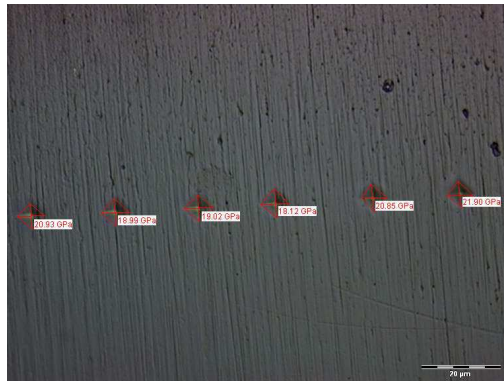


Bild 31: HV0,05 19 GPa

Die unterschiedlichen Bauarten der vom IWT und der Cemecon AG verwendeten Anlagen sowie die auf einen industriellen Maßstab abgestimmte Chargierung machten eine 2-te Prozessanpassung notwendig. In einer Versuchsreihe wurden die Prozessparameter Heizleistung, Tischdrehzahl, Plasmaätzen, Beschichtungsdauer, Kathodenleistung, Gasflüsse und die Abkühlphase endgültig angepasst. Die Versuchsmatrix ist im folgendem dargestellt.

ID_ Nummer	Schichtsystem	Gesamt-schichtdicke, µm	Kathoden, W	MF Tisch, V	Gas, ml/n	Schicht-dicke, µm
27901	CrN/CrCN/a-C:H:Cr	4,107	K1, K3(Cr)=2500W (p)	60	G2(N2) =40	0,835
			K1, K3(Cr)=2500W (p) K2, K4(C)=500W (p)	60->100	G2(N2) =40->100	1,032
			K1, K3(Cr)=2500->1000 (p) K2, K4(Cr)=500->2500 (p)	100->200 (nach 2000s)	G2(N2)=100->0 G4(C2H2)=20->40	2,24
27902		3,634	K1, K3(Cr)=2500W (p)	60	G2(N2) =40	0,803
			K1, K3(Cr)=2500W (p) K2, K4(C)=500W (p)	60->100	G2(N2) =40->100	0,992
			K1, K3(Cr)=2500->1000 (p) K2, K4(C)=500->2500 (p)	100->200 (nach 2000s)	G2(N2)=100->0 G4(C2H2)=20->40	1,839
27903		4,498	K1, K3(Cr)=2500W (p)	35	G2(N2) =40	0,958
			K1, K3(Cr)=2500W (p) K2, K4(C)=500W (p)	35->60	G2(N2) =40->100	1,172
			K1, K3(Cr)=2500->1000 (p) K2, K4(C)=500->2500 (p)	60->150 (nach 2000s)	G2(N2)=100->0 G4(C2H2)=20->40	2,368
27904		3,888	K1, K3(Cr)=2500W (p)	35	G2(N2) =40	0,998
			K1, K3(Cr)=2500W (p) K2, K4(C)=500W (p)	35->60	G2(N2) =40->100	1,299
			K1, K3(Cr)=2500->1000 (p) K2, K4(C)=500 (p)	60->150 (nach 2000s)	G2(N2)=100->0 G4(C2H2)=20->40	1,159
27905		4,014	K1, K3(Cr)=2500W (p)	35	G2(N2) =40	0,951
			K1, K3(Cr)=2500W (p) K2, K4(C)=500W (p)	35->60	G2(N2) =40->100	0,961
			K1, K3(Cr)=2500->500 (p) K2, K4(C)=500->2500 (p)	60->150 (nach 2000s)	G2(N2)=100->0 G4(C2H2)=20->40	2,102
27906		3,672	K1, K3(Cr)=2500W (p)	35	G2(N2) =40	0,651
			K1, K3(Cr)=2500W (p) K2, K4(C)=500W (p)	35->60	G2(N2) =40->100	0,987
			K1, K3(Cr)=2500->1000 (p) K2, K4(C)=500 (p)	60->150 (nach 2000s)	G2(N2)=100->0 G4(C2H2)=20->40	2,034
27907		3,324	K1, K3(Cr)=2500W (p)	35	G2(N2) =40	0,637
			K1, K3(Cr)=2500W (p) K2, K4(C)=500W (p)	35->60	G2(N2) =40->100	1,014
			K1, K3(Cr)=2500->1000 (p) K2, K4(C)=500 (p)	60->150 (nach 2000s)	G2(N2)=100->0 G4(C2H2)=20->40	1,673
27908		3,68	K1, K3(Cr)=2500W (p)	35	G2(N2) =40	0,92
			K1, K3(Cr)=2500W (p) K2, K4(C)=500W (p)	35->60	G2(N2) =40->100	1,133
			K1, K3(Cr)=2500->1000 (p) K2, K4(C)=500 (p)	60->150 (nach 2000s)	G2(N2)=100->0 G4(C2H2)=20->40	1,555

Tab. 4: Versuchsmatrix Prozessanpassung

Die Dicke der auf Hartmetall abgeschiedenen Schicht betrug 2,75 µm wobei auf die metallische Haftvermittlerschicht aus CrN 1 µm, auf die gradierte Zwischenschicht 1,1 µm und auf das Nanocomposite 1,5 µm entfielen. Der Rockwelleindrucktest mit Lasten von 60 kg auf Hartmetall ist ohne Befund. Die ermittelte Haftungsklasse ist auf HM mit 1 als sehr gut einzustufen.

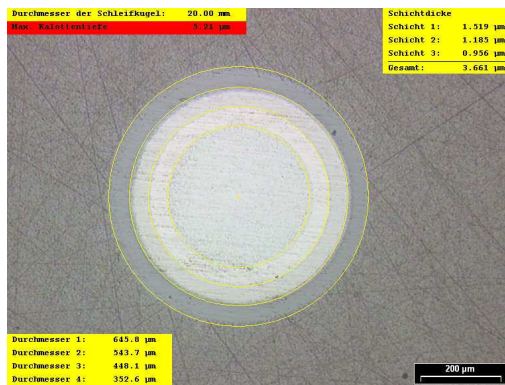
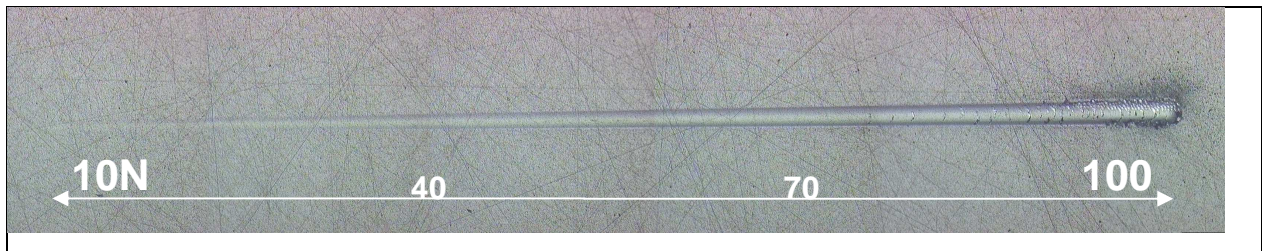


Bild 32: Kalottenschliff, Schichtdicke = 3,7 µm Bild 33: Rockwelltest, HR60 auf THM

Die lichtmikroskopische Aufnahme zeigt eine Ritzspur mit einer kontinuierlich ansteigenden Last von 10-100 N, die gesamte Messlänge betrug 9mm. Man erkennt auf dem Substratmaterial THM bis 8mm (ca. 90 N) keine Schäden an der Scratchspur, danach tritt ein kohäsives Versagen am Rande der Ritzspur auf, so dass dieser Wert als kritische Last für THM bezeichnet werden kann.



Messung der kritischen Last im Scratch-Test mit kontinuierlicher Lastaufbringung

Der Querbruch zeigt im Rasterelektronenmikroskop eine kristalline Zwischenschicht mit guter Anbindung an den Grundwerkstoff. Der Übergang auf die gradierte a-C:H-Schicht erfolgt fließend. Es findet mit steigendem Kohlenstoffgehalt ein Wechsel der Morphologie von der kolumnaren Zwischenschicht über ein feinlamellares Interface zur amorphen Kohlenstoffdecklage statt. Ein Vergleich mit dem Lastenheft zeigt den guten Schichtnachbau. Auf die Haftvermittlerschicht aus Chrom wurde bei der Prozessanpassung verzichtet, da diese Aufgabe vom CrN übernommen werden kann.

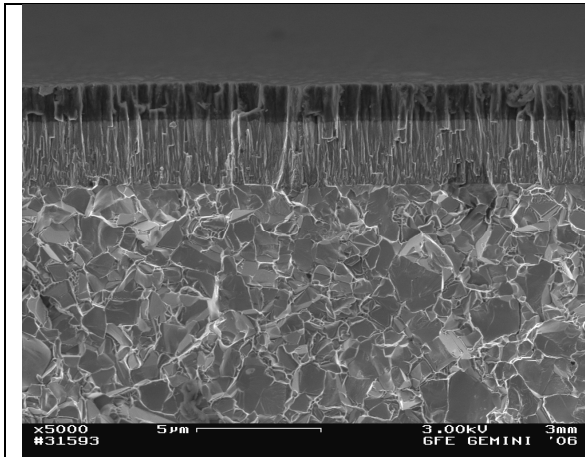


Bild 34: CrN – a-C:H, Querbruch x 5.000

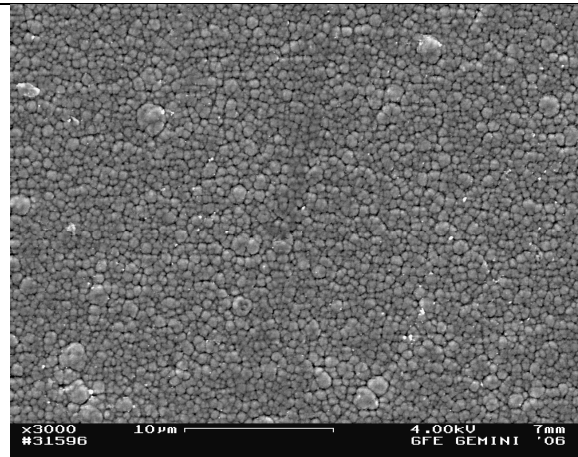


Bild 35: : CrN – a-C:H, Topografie

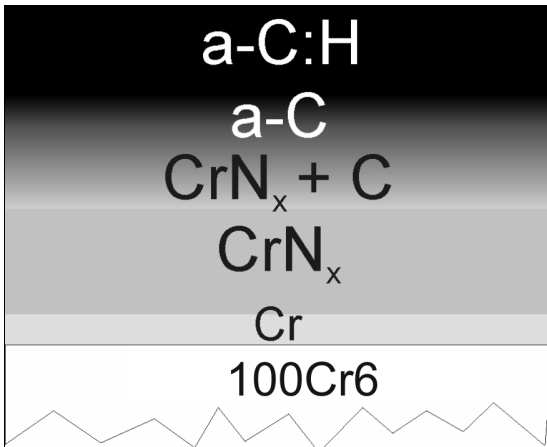


Bild 36: Schichtaufbau Lastenheft

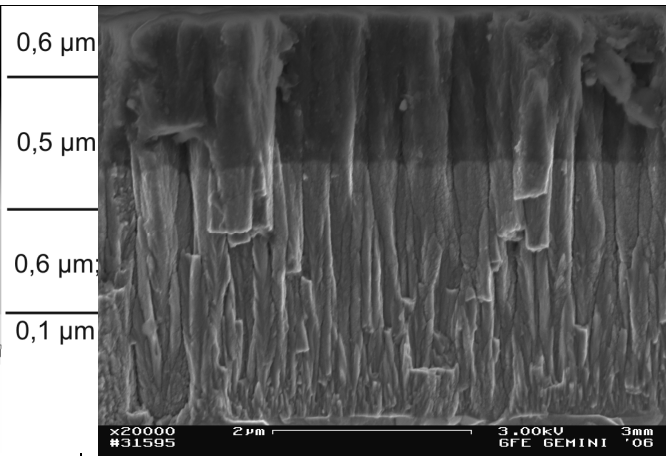


Bild 37: CrN – a-C:H, Querbruch x 20.000

Ein Vergleich des Beschichtungsbeginns beider Prozesse zeigt den deutlichen Unterschied in der Anfangsphase der Prozessführung.

HydroGlide Abschlussbericht

9505	Beschichten	Gas 1 [mln]	200
		Gas 2 [mln]	60
		Tisch_Drehz. [%]	30
		Gas 3 [mln]	100
		TP1_Drehzahl [%]	66
		Druck-Lim.1 [mPa]	15
		Druck-Lim.2 [mPa]	15
9500	Puls Kathode1	Regulation Mode	2
		Wert	2500
		Frequenz [kHz]	50
		Duty Cycle [%]	50

Beschichtungsbeginn IWT:

6060	Beschichten	Gas 1 [mln]	300
		Tisch_Drehz. [%]	100
		Gas 3 [mln]	75
		Kath.Shutter 1	1
		Kath.Shutter 2	1
		Kath.Shutter 3	1
		Kath.Shutter 4	1
6050	MF-Tisch	Reg-Mode	7
		Sollwert	50
		Frequenz [kHz]	240
Rev.Zeit [ns]		1600	

Tab. 5: Beschichtungsbeginn CemeCon

Der am IWT für die CemeCon-Schicht ermittelte Reibwert lag zu Beginn des Versuches bei 0,2 und fiel nach einer Einlaufphase auf 0,1 ab.

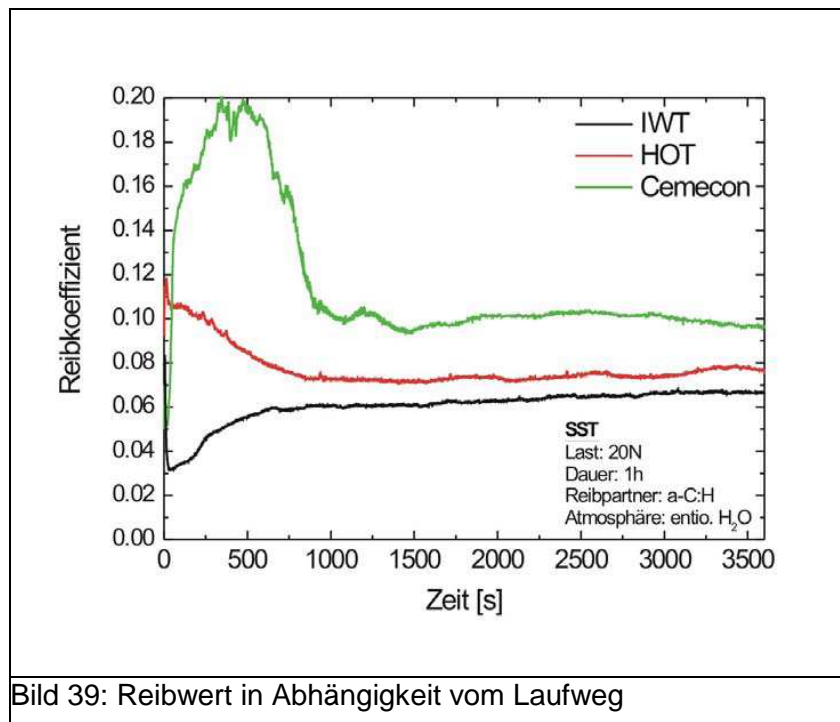
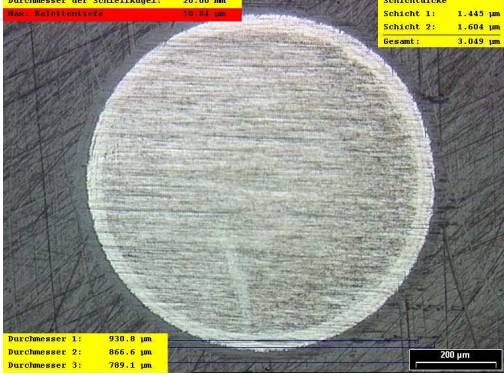
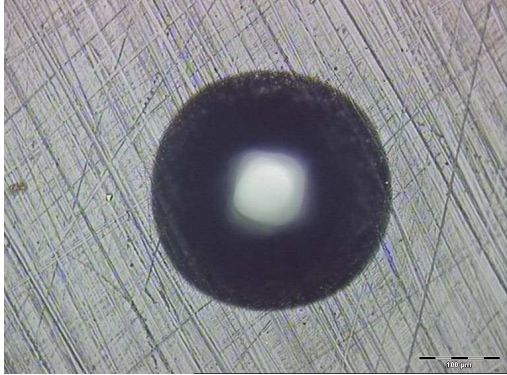

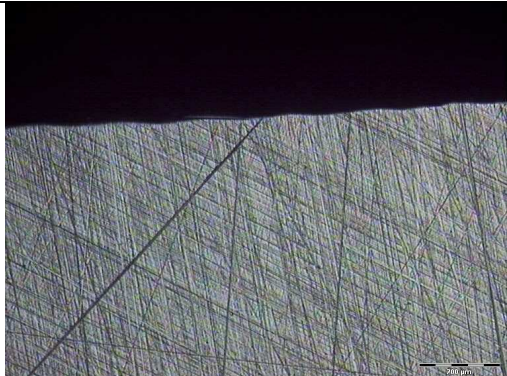


Bild 39: Reibwert in Abhängigkeit vom Laufweg

HydroGlide Abschlussbericht

Nach Auswertung der gefahrenen Testmatrix wurden Lageringe und Shims mit dem Prozess 27908 beschichtet und zu weiteren Tests an das IWT und an die Schäffler KG gesendet. Die Grundcharakterisierung ist im folgendem dargestellt.

	
Bild 40a: Kalottenschliff, Schichtdicke =3,0µm	Bild 40b: Rockwelltest, HR60 auf LR
	
Bild 40c: Oberfläche LR	Bild 40d: Kantenstabilität LR

5 Nutzen gemäß Verwertungsplan

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die mit der vakuumbasierten Beschichtungstechnologie herstellbaren kohlenstoffbasierten Schichtsysteme weisen ein extrem breites Einsatzspektrum auf. In vielen Tribosystemen können sie zu einer deutlichen Reduzierung von Verschleiß und eingesetzter Schmierstoffmenge führen. Durch gezielte Modifikationen der Kohlenstoffschichten lässt sich die Wechselwirkung der Oberfläche mit anderen Materialien stark reduzieren, wodurch Verklebungen und Aufschweißungen vermieden werden. Die geringe Reibung eröffnet zudem ein hohes Energieeinsparpotential z.B. bei Antriebselementen. Zusätzlich können die verbesserten Oberflächeneigenschaften zu einer vorteilhaften konstruktiven Bauteiländerung

genutzt werden. Das große Eigenschafts- und Anwendungsspektrum hat in den letzten Jahren zu einem verstärkten Interesse seitens der Industrie an den Kohlenstoffschichten geführt. Diese Schichten werden mittlerweile in einer Vielzahl von Anwendungen etabliert, bis hin zu Bauteilen im Automobilbau in Millionenstückzahlen pro Jahr. Weiterentwicklungen in der Anlagentechnik werden in den nächsten Jahren zu einer deutlich stärkeren industriellen Verbreitung dieser Schichten führen. Dabei ist schon jetzt absehbar, dass die Kohlenstoffschichten die klassischen Hartstoffschichten umsatzmäßig überrunden werden. Daher sind die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten als sehr gut einzustufen.

- Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten

Das Vorhaben war eine gute Möglichkeit, innovative Schichtsysteme mit neuen, bisher nicht bekannten bzw. industriell in großem Umfang eingesetzten Eigenschaften zu entwickeln, vom Labor- auf den industriellen Maßstab zu übertragen und ausführliche Tests bei einem Endanwender durchzuführen. Die Projektpartner verfügten über die hierzu notwendigen Grundlagenkenntnisse, Methodiken und Werkzeuge zur Optimierung der Schichten in Richtung hydrophiler Eigenschaften. Die Möglichkeit zur Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Anwendungen und anderer Branchen ist ebenso gegeben. Darüber hinaus stellt die Automobilindustrie mit ihren Zulieferbetrieben einen der bedeutendsten Wirtschaftszweige in der Bundesrepublik Deutschland dar. Es ist also ein Absatzmarkt mit einer deutlichen Nachfrage nach beschichteten Komponenten der Antriebstechnik mit erhöhter Leistungsdichte, erhöhter Lebensdauer und verbessertem Wirkungsgrad gegeben.

- Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlußfähigkeit

Gelingt es, die Verschleißfestigkeit und den Wirkungsgrad von beschichteten Motorkomponenten und Komponenten der Antriebstechnik durch das Zusammenspiel neuer Materialien und geeigneter wasserbasierter Fluide zu steigern, so entsteht ein unmittelbarer Wettbewerbsvorteil, der die Innovationskraft deutscher Unternehmen und Zulieferer stärkt und damit zur Sicherung von Deutschland als Industriestandort und von damit auch von Arbeitsplätzen beiträgt.

Der Transfer der gewonnenen Erkenntnisse in die industrielle Umgebung liefert neue Ansätze für werkstoffliche Fragestellungen und kann in neue Forschungsvorhaben und Entwicklungen einfließen. Niedertemperaturbeschichtungen (< 150°C) mit gepulsten MSIP-

HydroGlide Abschlussbericht

Prozessen sind z. Zt. noch nicht allgemeiner Stand der Technik. Zum Abschluß dieses Projektes werden neben einer weiter verbesserten Anlagentechnik auch leistungsfähige Beschichtungsprozesse zur Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten mit hydrophilen Eigenschaften auf Bauteilen zur Verfügung stehen, die durch Adaption auch für ähnliche Bauteile und Anwendungen Verwendung finden können. Hier wird ein beträchtliches Marktvolumen erwartet.

6 Veröffentlichungen

keine