

TRIBOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN VON MIKROSTRUKTURIERTEN TETRAEDRISCH GEBUNDENEN AMORPHEN KOHLENSTOFFSCHICHTEN (TA-C)

Katja Guenther, Steffen Weissmantel, Franka Marquardt, Manuel Pfeiffer

Tel.: +49 3727- 58 1072; Fax.: +49 3727 – 58 1496; E-Mail: katja.guenther.1@hs-mittweida.de University of Applied Sciences Mittweida, Technikumplatz 17, 09648 Mittweida

Abstract

Mittels Laserpulsabscheidung (PLD) wurden superharte tetraedrisch gebundene amorphe Kohlenstoffschichten (ta-C) auf polierten Stahlsubstraten abgeschieden. Mit einem Femtosekunden-Laser konnten so genannte Ripple- Strukturen mit Gitterperioden von ca. 0,7 μm in den ta-C Schichten erzeugt werden. Diese Arbeit fasst erste Ergebnisse zum Einfluss der Ripple-Strukturen auf die tribologischen Eigenschaften und das Verschleißverhalten der ta-C beschichteten Stahlsubstrate unter Trockenlaufbedingungen zusammen.

Keywords:

PLD (pulsed laser deposition); ta-C (tetraedrisch gebundene amorphe Kohlenstoffschichten); superharte Schichten; Reibung; Pin- on- Disc -Verfahren; Schichtspannungsreduzierung; Ripple; Verschleiß; Verschleißrate; Mikrostrukturen; DLC (Diamond like carbon)

1 Einleitung

Superharte, wasserstofffreie, amorphe Kohlenstoffschichten (ta- C) mit einem hohen Anteil an tetraedrischen sp^3 - Bindungen werden in die Gruppe der "Diamantartigen Kohlenstoffschichten" (DLC) eingeordnet. Sie besitzen Härten im Bereich von 40 – 90 GPa [i], E-Modul - Werte zwischen 200 - 820 GPa[i], sowie geringe Reibkoeffizientenwerte zwischen 0,1- 0,2 [i-ii]. Diese herausragenden Eigenschaften in Kombination mit ihrer geringen Oberflächenrauheit prädestinieren die ta- C- Schichten für den Einsatz als verschleiß- und reibungsmindernde Schichten, z.B. auf Maschinenbauteilen und Werkzeugen[ii].

Die nachfolgend dargestellten Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, den Reibkoeffizienten und den Verschleiß von Stahlproben durch Beschichtung mit ta-C und Mikrostrukturierung der ta-C- Schichten zu reduzieren. Als Mikrostrukturen werden in dieser Arbeit sich selbst organisierende Gitterstrukturen (so genannte Ripples) mittels Femtosekundenlaserstrahlung in den ta-C- Schichten erzeugt und die tribologischen Eigenschaften unter Trockenlaufbedingungen (d.h. ohne Einsatz von Schmiermitteln) untersucht.

2 Experimentelle Anordnungen

2.1 ta-C Schichtabscheidung auf Stahlsubstraten

Die in dieser Arbeit verwendeten ta-C Schichten wurden mit dem PLD-Verfahren in Kombination mit dem Laserpulsspannungsreduzierungs-Verfahren hergestellt. Dabei werden alternierend 100 nm dicke ta-C Schichten abgeschieden und anschließend mittels Laserstrahlung spannungsreduziert. So können annähernd spannungsfreie superharte ta-C Schichten mit mehreren μm - Schichtdicke hauffest abgeschieden werden. Dieser Prozess wurde schon in früheren Veröffentlichungen ausführlich beschrieben [iii]. Als Substrate werden N1 polierte Thyrodur- Stahlscheiben (40 mm Durchmesser, 5 mm Dicke, 4 nm mittlere Rauheit) und 100 Cr6 Stahlkugeln (6 mm Durchmesser) verwendet. Der Schicht bildende Teilchenstrom wird durch Ablation eines Graphit- Targets mit Hilfe eines KrF- Excimerlaser (248 nm Wellenlänge; 25 ns Pulsdauer, 1 J Pulsenergie, max. Pulswiederholrate 50 Hz) mit instabilem Resonator

Tabelle 1: Verwendete Abscheidebedingungen.

Reinigung: <ul style="list-style-type: none"> - 5 Minuten Ethanolultraschallbad; - Argon- Ionenbeschuss (1 min, 700 eV Energie, 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Stromdichte am Substrat).
Ablations Parameter: <ul style="list-style-type: none"> - Laserpulsfluenz $H = 10 - 16 \text{ J}/\text{cm}^2$. - Wellenlänge $\lambda = 248 \text{ nm}$. - Pulswiederholrate $f = 50 \text{ Hz}$.
Parameter für die Spannungsreduzierung: <ul style="list-style-type: none"> - Fluenz $H = 100 - 110 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. - Wellenlänge $\lambda = 248 \text{ nm}$. - Pulswiederholrate $f = 40 \text{ Hz}$. - 200 Pulse pro Flächenelement.

erzeugt. Ein weiterer KrF- Excimerlaser vom gleichen Typ mit stabilem Resonator wird zur Laserpulsspannungsreduzierung der 100 nm dicken Subschichten verwendet. Der Arbeitsdruck in der Beschichtungskammer beträgt während der Schichtabscheidung $1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$. Zur Verbesserung der Haftfestigkeit der ta-C Schichten wird das Substrat unmittelbar vor der Beschichtung mit Argonionen aus einer Kaufmannionenquelle vorbehandelt. Danach erfolgt ohne Unterbrechung des Vakuums die PLD-Abscheidung einer haftvermittelnden Zwischenschicht aus Wolframcarbid.

Die Härte sowie der E-Modulwert der unbeschichteten bzw. beschichteten Stahlsubstrate wurden mit einem Nanoindenter "UNAT M" der Firma ASMEC GmbH und die Haftfestigkeit mit einem konventionellen Scratchtester "Revetest" von der Firma CSM-Instruments gemessen. Die Bestimmung der Oberflächenrauheit sowie die ta-C Schichtdicke erfolgt mit einem Oberflächenprofilometer DEKTAK 3030 von Veeco Instruments.

Tabelle 2: Eigenschaften der verwendeten Materialien.

Material	ta-C- Schicht- dicke [μm]	Härte [GPa]	E- Modul [GPa]	Rauheit [nm]	kritische Last [N]
Stahl Thyrodur 2990 (Scheibe)	---	9	245	4 - 10	---
Stahl 100 Cr6 (Kugel)	---	9	240	4 - 10	---
ta-C Schicht auf der Stahlscheibe	2.0	53 - 65	500 - 900	10 - 50	20 - 27

Tribologische Eigenschaften von mikrostrukturierten tetraedrisch gebundenen amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C)

2.2 Erzeugung der Ripple- Strukturen unter Verwendung von Femto- sekundenlaserstrahlung.

Die Ripple- Erzeugung (siehe Fig. 1) erfolgte mit einem fs- Laser vom Typ Clark MXR CPA 2010 (mittlere Wellenlänge von 755 nm, Pulsdauer von 150 fs, Laserpulsenergien von 1 mJ, Pulswiederholffrequenz 1kHz). Die Ripples entstehen bei Laserstrahlfluenzen im Bereich von 0,69 bis 2,36 J/cm² und besitzen Gitterperioden von ca. 700 nm sowie Struktur- tiefen von 250- 300 nm und weisen annähernd eine sinus- förmige Oberflächentopografie auf.

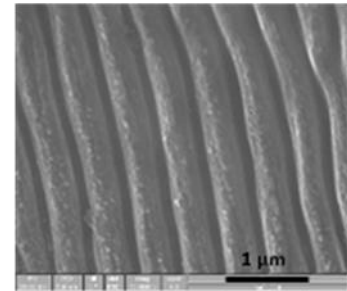


Fig. 1: SEM- Aufnahme von Ripples in ta-C.

2.3 Tribologische Tests

Für die Verschleiß- und Reibungsuntersuchungen wurde ein konventionelles Pin- on- Disc- Tribometer der Firma CSM- Instruments verwendet, in dem eine Kugel von 6 mm Durchmesser mit konstanter Last gegen eine rotierende Scheibe gepresst wird. Es wurden Lasten von 10N und Geschwindigkeiten von 10 cm/s verwendet. Der Reibkoeffizientenverlauf wurde über eine Strecke von 1000 m unter Trockenlaufbedingungen (also ohne Schmiermittel) aufgezeichnet. Die Tests erfolgten unter normaler Atmosphäre bei einer Luftfeuchtigkeit zwischen 30-60%. Als Reibpartner wurden sowohl unbeschichtete als auch mit ta-C beschichteten 100Cr6 Stahlkugel verwendet. Die Verschleißraten der mit ta-C beschichteten Proben (Scheiben) wurden durch Vermessung der Breite der Verschleißspur und des Profils der Verschleißspur mit dem Oberflächenprofilometer bestimmt. Die Verschleißrate des Reibpartners (Kugel) wurde optisch mit Hilfe des Digitalmikroskops ermittelt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Referenzmessung an unstrukturierten ta-C beschichteten Proben

Der Einsatz einer unbeschichteten 100Cr6 Stahlkugel zeigte, dass sich der Reibkoeffizient nach einer Einlaufphase von wenigen Metern einem Wert von 0,1 annähert; bei Verwendung einer mit ta-C beschichteten Kugel ergibt sich ein Wert von 0,15 (siehe Fig. 2). Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf das verschiedenartige Abtragsverhalten der Reibpartner zurückzuführen. Die Verwendung einer unbeschichteten Stahlkugel bewirkt einen deutlich höheren Kugelabrieb im Vergleich zur ta-C beschichteten Kugel. Die Verschleißrate der unbeschichteten Kugel ist ca. 2 Größenordnungen größer als die der beschichteten Kugel, obwohl der Reibkoeffizient größer ist (siehe Fig. 3a und 3c). Wird eine unbeschichtete Stahlkugel verwendet, erhöht sich die reale Kontaktfläche zwischen beiden Reibpartnern im Vergleich zu einer beschichteten Kugel um das 2,5 fache nach 1000 m Reibweg. Das bedeutet, dass die Last pro Fläche mit zunehmendem Reibweg bei einer unbeschichteten Kugel stärker sinkt und somit der Reibkoeffizient kleiner ist als bei Verwendung einer beschichteten Kugel. Das abgetragene Material (Debris) setzt sich hauptsächlich an den Rändern der Verschleißspur auf der Scheibe ab (Fig.3b und 3d). Die Verschleißraten der Scheiben (Fig. 3b und 3d) sind annähernd zweimal höher, wenn eine

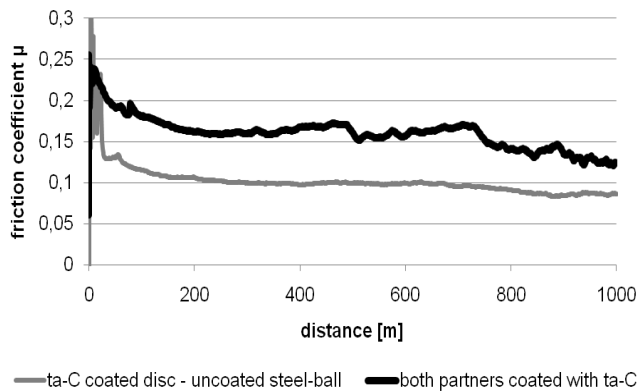
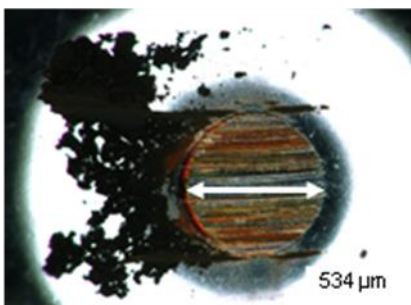


Fig. 2: Reibkoeffizientenverlauf von unstrukturierter Scheibe gegen unbeschichtete Kugel (Last 10 N, Geschwindigkeit 10 cm/s, ohne Schmiermittel).

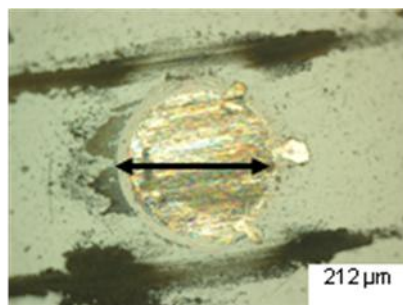
unbeschichtete Kugel als Reibpartner verwendet wurde. Der abrasive Verschleiß kann als Oberflächenerosion definiert werden. Wegen der tribologischen Beanspruchung kommt es zur Oberflächenzerrüttung und Rissbildung im nahen Oberflächenbereichen der Probe. Das abgetragene Material setzt sich sowohl an der Kugel als auch an den Rändern der Verschleißspur auf der Scheibe ab (Fig. 3b und 4d).

(a) unbeschichtete Kugel



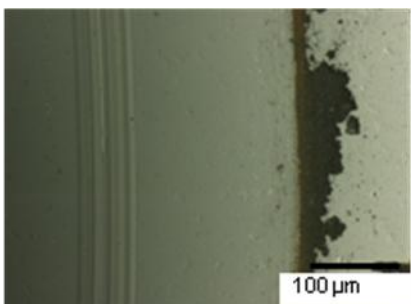
Verschleißrate $1.3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$

(c) ta-C beschichtete Kugel



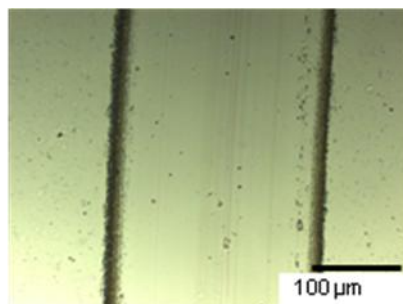
Verschleißrate $3.4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{Nm}$

(b) ta-C beschichtete Scheibe



Verschleißrate $3.1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/(\text{Nm})$

(d) ta-C beschichtete Scheibe



Verschleißrate $1.5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/(\text{Nm})$

Fig. 3 Beispielhafte Digitalmikroskopaufnahme der unbeschichteten Kugel (a), die gegen einen ta-C beschichtete und unstrukturierte Scheibe gelaufen ist (b) und eine ta-C beschichtete Kugel (c), die gegen eine ta-C beschichtete und unstrukturierte Scheibe gelaufen ist (d) (Last 10 N, Prüfstrecke 1000 m).

3.2 Einfluss der Ripple- Strukturen auf das tribologische Verhalten der ta-C beschichteten Proben

Bei der Untersuchung des tribologischen Verhaltens von mit Ripple- Strukturen versehenen ta-C beschichteten Scheiben wurde ebenfalls eine Einlaufphase im Reibkoeffizientenverlauf festgestellt (siehe Fig. 4). Die Verwendung einer unbeschichteten 100Cr6 Stahlkugel bewirkte einen deutlichen Anstieg des Reibkoeffizienten auf 0,16 im Vergleich zur unstrukturierten Referenzprobe.

Tribologische Eigenschaften von mikrostrukturierten tetraedrisch gebundenen amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C)

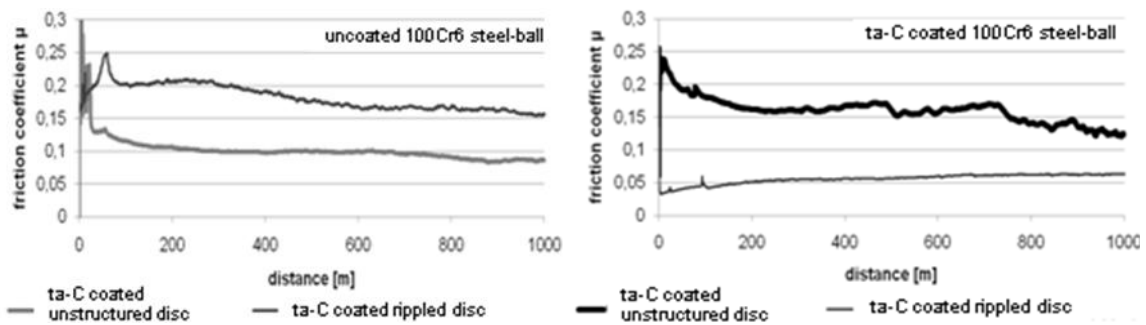


Fig. 4: Reibkoeffizientenverlauf in Abhängigkeit von der Prüfstrecke von unstrukturierten Scheiben im Vergleich zu gerippten Scheiben, wenn unbeschichtete und ta-C beschichteten Kugeln als Reibpartner zum Einsatz kommen (Last 10 N, Geschwindigkeit 10 cm/s, ohne Schmiermittel).

Wahrscheinlich lagert sich von der Kugel abgetragenes Material in den grabenähnlichen Vertiefungen der Ripple-Strukturen ab und die mit Stahl gefüllten Bereiche rufen dann einen höheren Reibkoeffizienten hervor. Weitere Untersuchungen zu diesem Phänomen werden gegenwärtig durchgeführt. Bei Einsatz von ta-C beschichtete Stahlkugeln verringert sich der Reibkoeffizient auf Werte bis 0,06. Dieses Verhalten kann auf die Verringerung der realen Kontaktfläche zwischen beiden Reibpartner durch die Oberflächentopographie der Ripple-Struktur zurückgeführt werden.

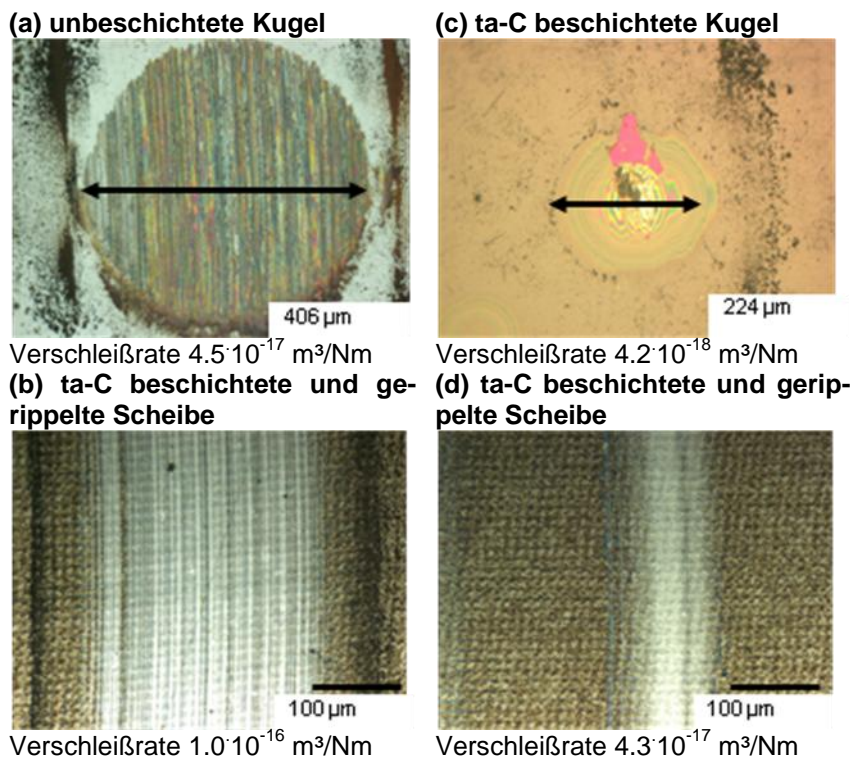


Fig. 5 Beispielhafte Digitalmikroskopaufnahme einer unbeschichteten Kugel (a), die gegen eine ta-C beschichtete und mit Ripple Strukturen versehene Scheibe (b) gelaufen ist sowie eine ta-C beschichtete Kugel (c), die gegen eine ta-C beschichtete und mit Ripple-Strukturen versehene Scheibe (d) gelaufen ist (Last 10 N, Prüfstrecke 1000 m).

Bei Verwendung von unbeschichteten Kugeln als Reibpartner erhöht sich die Verschleißrate der Scheibe (Fig.5b) scheinbar um annähernd eine Größenordnung im Vergleich zur Referenzprobe (Fig.3b). Die Berücksichtigung der Oberflächentopographie der Ripples bei der Berechnung der Verschleißrate ergibt unter der Annah-

Tribologische Eigenschaften von mikrostrukturierten tetraedrisch gebundenen amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C)

me, dass diese sinusförmig ist, eine reale Verschleißrate der Probe von annähernd $5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Der reale Wert ist damit nur annähernd halb so groß wie der ermittelte Wert und liegt damit wieder im gleichen Bereich wie die Referenzprobe. Die Verschleißrate der unbeschichteten Kugel (Fig. 5a) hat sich dabei um nahezu eine Größenordnung verringert im Vergleich zur Referenzkugel (Fig. 3a), was wieder auf eine geringere Kontaktfläche zwischen beiden Reibpartnern zurückzuführen ist.

Bei Verwendung von ta-C beschichteten Kugeln muss die Verschleißrate der Scheibe (Fig. 5d) aus dem gleichen Grund halbiert werden und man erhält für die Verschleißrate einen realen Wert von ca. $2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Die Verschleißrate der Scheibe besitzt damit annähernd den gleichen Wert wie die unstrukturierte Referenzprobe (Fig. 3d).

4 Zusammenfassung

Bei Verwendung von ta-C beschichteten Kugeln als Reibpartner ist die Verschleißrate der ta-C beschichteten Scheibe etwa halb so groß wie bei Einsatz von unbeschichteten Kugeln. Der Reibkoeffizient beträgt jedoch mit unbeschichteter Kugel $\mu = 0,1$ und mit beschichteter Kugel $\mu = 0,15$.

Die reale Verschleißrate der Scheibe bleibt durch das Rippeln der ta-C Schicht im Vergleich zur unstrukturierten Scheibe nahezu unverändert und liegt im Größenbereich $10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Der Reibungskoeffizient mit unbeschichteter Kugel ist in diesem Fall höher als mit beschichteter Kugel. Mit beschichteter Kugel konnte er bei einer Last von 10 N auf bis zu 0,06 reduziert werden.

Weiterführende Untersuchungen zur Belastbarkeit der ta-C Schichten auf HSS- Bohrer stellt Herr Stefan Scholze in der Veröffentlichung 75 dar. Außerdem konnten bereits Untersuchungen zur Biokompatibilität von ta-C Schichten durchgeführt werden. Nachzulesen sind die ersten Ergebnisse in der Veröffentlichung 39 von Frau Anne – Christin Teichmann.

5 Danksagung

Die Autoren danken der Hochschule Mittweida für die Bereitstellung der günstigen Rahmenbedingungen für die Untersuchungen sowie die finanzielle Unterstützung durch das Sächsische Ministerium für Wissenschaft und Kunst (Projekt Nummer: 080937862/ PRANO: 1236340295926)

6 Literatur

[i] VDI- Richtlinie: VDI 2840, p.18

[ii] M.C.Kang, H.S.Tak, Y.K.Jeong, H.W. Lee, J.S.Kim; Diamond & Related Materials 19 (2010) 866-869

[iii] S.Weißmantel, G.Reiße, D.Rost; Surface & coatings Technology 188-189 (2004) 268-273.