

Metalloxid-Metall Nanokompositschichten für Verschleiß- und Korrosionsschutz

von M. Birkholz, O. Bialas, T. Jung*)

Kurzzusammenfassung

Dünne Nanokompositschichten keramischer Oxide in Kombination mit einer zweiten metallischen Phase wurden mit der Methode des Gasfluss-Sputterns (GFS) hergestellt. Die GFS-Technologie erscheint besonders geeignet für diese Anwendungen, da sie mit der Bildung von nanogranularen Partikeln in der Gas-Plasma-Phase verbunden ist. Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass die Größe der Nanopartikel zwischen 3 und 30 nm beträgt. Es wurden Beschichtungsexperimente mit zwei GFS-Quellen durchgeführt, in denen die zwei Phasen in der Schicht ineinander dispergiert wurden. Als Substrat wurde der Wälzlagerstahl 100Cr6 eingesetzt. Für die ersten Untersuchungen an diesem neuartigen Materialsystem wurde TiO₂ als keramische Phase gewählt und durch reaktives Sputtern von einem Ti-Target erzeugt. Um die Wirkung verschiedener Metalle zu prüfen, wurden sowohl Cu- und W-haltige Kompositschichten im Bereich niedriger Metallgehalte erzeugt. Mit rasterelektronenmikroskopischen Techniken konnte gezeigt werden, dass im GFS-Prozess äußerst kompakte Beschichtungen herzustellen sind. Mittels Mikroindention wurde die Härte der Schichten bestimmt, die bei reinen und gering dotierten TiO₂-Schichten reproduzierbar 24 GPa (HU_{pl}) bzw. 2060 HV beträgt. Die tribologische Charakterisierung erfolgte durch Stift-auf-Scheibe-Tests gegen Aluminiumoxid-Kugeln. Dabei wurden Kugeldurchmesser (2 bis 10 mm) und Normalkraft (1 bis 5 N) variiert, um das Verhalten der Schichten in einem Bereich interessierender Flächenpressungen zu studieren. Für Flächenpressungen unter 650 N/mm² wurden Reibkoeffizienten von 0,14 festgestellt. Die Verschleißkoeffizienten lagen in der Größenordnung von einigen 10⁻⁷ mm³/Nm. Die Korrosionsbeständigkeit wurden mittels Salzsprühnebeltest geprüft. Die Schichten überstanden den Test 10 Tage unbeschadet und sind für Außenanwendungen geeignet. Damit steht ein neuartiges Schichtsystem zur Verfügung, das in vorteilhafter Weise Verschleiß- und Korrosionsschutz gleichermaßen gewährleistet.

Keywords: Hartstoffschichten, Korrosionsschutz, Oxide, Nanokomposite
hard coatings, corrosion protection, nanocomposites

*) Dr. Mario Birkholz, Olaf Bialas, Dr. Thomas Jung,
Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik, Bienroder Weg 54 E, 38108 Braunschweig, Germany

Eingereicht: 18. 8. 2003

Nach Begutachtung angenommen: 1. 2. 2004

Einleitung

Beschichtungen von mechanisch beanspruchten Bauteilen oder anderen vor Verschleiß zu schützenden Oberflächen werden heutzutage häufig mit Materialien realisiert, die sich von Nitriden oder Karbiden ableiten [1]. Unter verschiedenen Gesichtspunkten wäre es interessant, für diese Zwecke oxidische Beschichtungen einzusetzen. Oxide sind von Natur aus korrosionsbeständig und meist auch hochtemperaturstabil; darüber hinaus könnten sie aufgrund ihrer Transparenz neue Anwendungsfelder für verschleißmindernde Schichten erschließen bzw. der inzwischen häufig nachgefragten Mehrfachartigkeit der Belastung genügen. In Untersuchungen von Woydt und anderen wurde darauf hingewiesen, dass sich in zahlreichen Reibpaarungen bei tribologischer Beanspruchung Oxidverbindungen bilden, so dass die tribologische Optimierung der Materialien gleich mit Oxidschichten beginnen könnte [2, 3]. Probleme bereiten jedoch die hohe Sprödigkeit der keramischen Materialien, die solchen Anwendungen entgegensteht.

Ein technischer Ansatz zur Lösung des Problems besteht darin, die Hartstoffphase in eine zweite Phase – etwa ein Metall oder auch eine andere Oxidphase – zu dispergieren. Dieser Ansatz wird schon lange bei den Kerametallen bzw. Cermets verfolgt und hat im Zuge der Entwicklung der Nanotechnologie neue Dynamik erfahren. Mit der Dispergierung verschiedener chemischer Phasen auf einer Längenskala von Nanometern wird die Erzeugung von Werkstoffen mit neuartigen mechanischen Eigenschaften möglich [4-6].

Als eine vergleichsweise einfache Technik zur Herstellung von Nanopartikeln und Nanodispersionsschichten hat sich das Gasflusssputtern herausgestellt [7, 8]. Bei dieser Technik handelt es sich um einen plasmagestützten Beschichtungsprozess, der sich aufgrund der damit möglichen hohen Beschichtungsrate von bis zu 200 µm/h für den industriellen Einsatz qualifiziert hat [9]. Wir berichten in dieser Arbeit über die Herstellung von reinen und metalledierten TiO₂-Schichten, die mit der Methode des Gasflusssputterns hergestellt wurden. Die Schichten wurden in Hinblick auf tribologische Anwendungen optimiert, und es werden hier die ersten Ergebnisse von Stift-auf-Scheibe-Tests vorgestellt, die an diesen Schichten mit Aluminiumoxid-Kugeln durchgeführt wurden.

Schichtpräparation

Beim Gasflusssputtern (GFS) handelt es sich um eine Technik, die sich vom Hohl-

Abstract

Thin nanocomposite coatings of ceramic oxides in combination with a second metallic phase were prepared by virtue of the gas flow sputtering technique (GFS). This method appears well suited for such applications since it is associated with the formation of nanogranular particles in the gas plasma phase. In previously performed investigations the diameters of nanoparticles were found in the 3 .. 30 nm range. Deposition experiments were carried out with two GFS sources, yielding layers with the two phases dispersed into each other. 100Cr6 steel shims were used as substrates. TiO₂ was chosen as ceramic phase and prepared by reactive sputtering from a Ti target. In order to investigate for the effect of different metals both Cu- and W-containing composites were prepared in the range of low metal concentrations. The coatings could be shown by SEM techniques to exhibit a high degree of compactness. Their hardness was determined by microindention yielding HU_{pl} values of 24 GPa (2060 HV). The coatings were tribologically characterized by pin-on-disk tests versus alumina bowls the diameters of which were varied (2 .. 10 mm) as was the normal force (1 .. 5N) in order to study the effect of different loading pressures. For loading pressures of less than 650 N/mm² coefficients of frictions of 0.14 were obtained while the wear coefficients were on the order of magnitude of some 10⁻⁷ mm³/Nm. The corrosion resistance was determined by the salt spray test and the coatings were found to withstand the test without any damage or mass loss. Therefore, GFS-prepared TiO₂ nanocomposites offer a new coating system that advantageously combines both wear and corrosion protection.

katodeneffekt ableitet, und die in den letzten Jahren am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik entwickelt wurde [10, 11]. Im Gegensatz zu anderen plasmagestützten Beschichtungstechniken wird der Prozess nicht im Hoch-, sondern im Feinvakuum durchgeführt, zu dessen Erzeugung bereits ein kräftiger Wälzkolben-Pumpstand ausreicht. Es können alle sputterbaren Metalle und bei Zugabe der entsprechenden Reaktivgase auch deren Oxide, Nitride usw. abge-

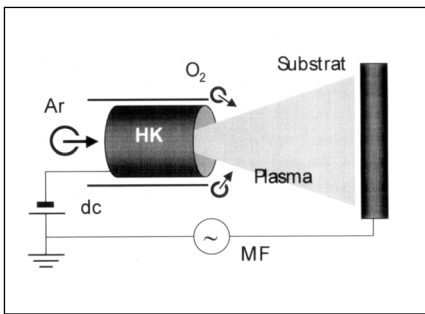


Bild 1: Schema des Beschichtungsprozesses

schieden werden. Durch den im Vergleich zu anderen Sputterverfahren hohen Druck im Bereich von 0,1 bis 1 mbar ergeben sich geringe mittlere freie Weglängen und hohe Stoßzahlen von Atomen und Ionen in der Gas-Plasma-Phase, so dass sich Cluster und Nanopartikel bilden [7, 8].

Bild 1 zeigt das Schema des Prozesses, bei dem eine zylindrisch ausgeführte Hohlkathode von einem Argonstrom durchspült wird. Die Kathode bestand bei den hier vorgestellten Versuchen aus Titan (Länge 60 mm, Durchmesser 40 mm, Fläche 78 cm²). Der Argondurchfluss wurde auf 850 sccm festgesetzt, wodurch sich ein Druck von 0,4 mbar in der Beschichtungskammer ergab. Die an der Kathode angelegte elektrische Leistung betrug 2,5 kW, bei der sich eine Spannung zwischen 650 und 700 V zwischen Kathode und der auf Erdpotenzial liegenden Kammerwand ergab. Bei Einstellung dieser Parameter zündete ein Plasma in der Kathode, so dass ein Sputterabtrag von Metallatomen von der Zylinderwand einsetzte. Mit dem Ar-Strom wurden die Metallatome und sich *in-situ* bildende Cluster und Partikel in Richtung zum Substrat transportiert, das in 10 cm Abstand vor der Öffnung der Kathode aufgestellt war. In den Raum zwischen Hohlkathode und Substrat wurde Sauerstoff eingeleitet, wobei der O₂-Fluss typischerweise 7 sccm betrug.

Der Beschichtungsprozess wurde mit einer elektrischen Vorspannung des Substrats unterstützt, bei der positive Ar-Ionen auf die Oberfläche der wachsenden Schicht beschleunigt wurden, um so die Bildung einer kompakten und dichten Schicht zu unterstützen. Da die keramischen Schichten im Allgemeinen elektrisch isolierend waren, wurde die Substratvorspannung mit Mittelfrequenz (MF) gepulst. Bei den meisten Versuchen lag die Pulsfrequenz bei 100 kHz und die Spannung bei -100 V; die Pulspause, in der ein kurzer positiver Spannungspuls auf das Substrat zur Neutralisation akkumulierter positiver Ladungen mit Elektronen aus dem Plasma gegeben wurde, betrug meist 5 μ s.

Als Substrate wurden Abstandsplatten aus dem gehärteten Wälzlagerstahl 100Cr6 (1.2067) mit 35 mm Durchmesser und einer Dicke von 3 mm verwendet (HRC 65). Es wurden sowohl reine, als auch mit Cu oder W

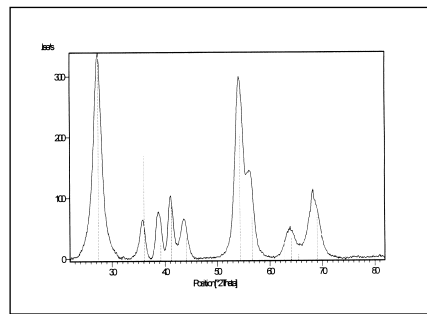


Bild 2: Röntgendiffraktogramm einer TiO₂-Schicht

dotierte Schichten erzeugt. Die Schichtdicke lag bei 2,5 μ m oder wenig darüber. Die Untersuchungen wurden auf Konzentrationsbereiche mit einem niedrigen Metallgehalt zwischen 0 und 6 at% beschränkt. Die Metalldotierung erfolgte bei einer Reihe von Schichten in einem Co-Depositionsprozess, bei dem zwei Hohlkathoden verwendet wurden. Die zwei Quellen wurden beide von Argon durchströmt und so in der Kammer positioniert, dass die Verlängerung ihrer Zylinderachsen in einem Punkt auf dem Substrat zusammen lief. In einer anderen Variante wurden metalldotierte Oxidschichten mit einer einzelnen Hohlkathode hergestellt. Dabei war die Kathode segmentiert ausgeführt, wobei die hinzugefügten Segmente aus dem zu dotierenden Metall bestanden. Weitere Einzelheiten finden sich in [8].

Schichteigenschaften

Vor der tribologischen Charakterisierung wurden die Schichten in Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung, Morphologie, Struktur und mechanische Härte untersucht, eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse findet sich in [8]. Die Elementzusammensetzung wurde mit der Methode der wellenlängendispersiven Röntgenemissionsspektroskopie bestimmt. Diese Untersuchungen dienen der Auffindung der geeigneten Depositionsparameter, um stöchiometrisches TiO₂ zu erzeugen. Es zeigte sich, dass die ideale Stöchiometrie mit einer Genauigkeit von ca. 1 at% eingestellt werden kann.

Die Struktur der Schichten wurde mittels Röntgenbeugung unter streifendem Einfall charakterisiert. Für diese Untersuchungen wurde ein Philips/Panalytical X'Pert PRO MRD Diffraktometer mit gradiertem Multilagenspiegel und Cu-Röhre eingesetzt, die mit 40 kV und 40 mA betrieben wurde. Bild 2 zeigt das untergrundbereinigte Diffraktogramm einer undotierten TiO₂-Schicht, die unter streifendem Einfall vermessen wurde. Diese Messgeometrie war notwendig, da aufgrund der hohen Eindringtiefe des Röntgenstrahls bei konventioneller Diffraktometrie in symmetrischer θ - 2θ Geometrie nur ein kleiner Teil der Beugungsinformationen aus der dünnen Schicht stammen würde. Bei Fixierung des Einfallswinkels auf $\omega = 1,8^\circ$ betrug die Eindringtiefe rund 0,6 μ m im untersuch-

ten Streuwinkelbereich $22^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$. Das Diffraktogramm in Bild 2 zeigt im Vergleich zu einem Pulver-Diffraktogramm der TiO₂-Modifikation Rutil (ICDD 21-1276) eine hohe Übereinstimmung zwischen Reflexpositionen und deren relativen Intensitäten. Die beobachteten Reflexe werden deshalb so interpretiert, dass sie das Vorliegen von Rutil-Körnern in der TiO₂-Schicht anzeigen. Die geringen Verschiebungen der Reflexpositionen werden durch in der Schicht auftretende Eigenspannungen verursacht. Sie waren wie bei Hartstoffschichten üblich durchwegs kompressiv, sollen hier aber nicht weiter besprochen werden. Die deutlichen Bragg-Reflexe zeigen also das Vorliegen von kristallinem TiO₂ in der Schicht an. Aus begleitenden Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie war zudem bekannt, dass neben dem kristallinen auch noch ein amorpher TiO₂-Anteil in den Schichten vorliegt.

Aus der Breite der gemessenen Reflexe wurde die Korngröße mit Hilfe der Scherrer-Formel abgeleitet. Danach ergeben sich für die in der Schicht vorliegenden Rutil-Körner – je nach Auswahl des ausgewerteten Bragg-Reflexes – Durchmesser von 5 bis 10 nm. Bei der Berechnung wurde die Annahme zugrunde gelegt, dass die Reflexverbreiterung allein auf Korngrößeneffekte zurückgeht und nicht von Mikrospannungen herrührt wie sie z. B. durch Versetzungen verursacht werden.

Die Härtemessungen erfolgten mit einem Fischerscope Mikroindenter FH 100 durch Auswertung der Kraft-Eindringtiefe-Kurve. Dabei wurde die Schicht mit einer Vickers-artig geformten Diamantspitze mit Eindrückkräften von 30, 40 und 50 mN belastet. Die Versuche erfolgten in Übereinstimmung mit dem technischen Regelwerk [12], d. h. die Indentationstiefe betrug (i) mindestens 200 nm, und war (ii) gleichzeitig größer als die 10fache R_a-Rauheit und (iii) kleiner als 10 % der Schichtdicke. In den Messungen wurde die plastische Universalhärte HU_{pl} bestimmt, da diese durch eine lineare Beziehung mit der Vickers-Härte HV in Verbindung steht, wie sie von makroskopischen Werkstoffen bekannt ist [13]. Außerdem konnte aus der Kraft-Eindring-Kurve ein elastisches Eindringmodul Y ermittelt werden, das über die Querkontraktionszahl ν und $E = (1-\nu^2)Y$ mit dem Elastizitätsmodul E verbunden ist.

Für die TiO₂-basierten Systeme wurden HU_{pl} -Werte bis 24.1 GPa gemessen (entsprechend 2060 HV). Das beim Indentationstest ermittelte Eindringmodul betrug 268 GPa, und der Anteil der elastischen Arbeit relativ zu der gesamten am System geleisteten Arbeit W_{el}/W_{tot} lag bei 59 %. Diese Werte sind typisch für Schichten mit solch hohen Härten. Es soll betont werden, dass diese neuartigen Hartstoffschichten auf der Basis von TiO₂ mit dem GFS-Prozess reproduzierbar hergestellt werden können. Dabei handelt es sich nach

unserem Kenntnisstand um die höchsten Härten, die bisher mit TiO₂-Schichten realisiert wurden.

Zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit wurde die Sprühnebelprüfung in Anlehnung an DIN 50021 durchgeführt. Zum Teil enthielten die Proben hinzu dispergierte metallische Matrixphasen. Als Prüflösung wurde Salzwasser verwendet (NaCl p. a. 50 g/l in aqua dest.). Die Gesamtdauer des Tests betrug zehn Tage, wobei die Proben alle 24 Stunden hinsichtlich auftretender Korrosionserscheinungen visuell beurteilt wurden. Für die auf Titandioxid basierenden Schichtsysteme war jedoch über die gesamte Testdauer keine Veränderung durch Korrosion zu beobachten und es war auch kein Massenverlust der Proben messbar. Das gilt auch für diejenigen Schichten, denen in der Größenordnung von einigen Atomprozent Kupfer beigemischt war. Die auf Titandioxid basierenden Nanokompositschichten erfüllen damit die für Außenanwendungen geltenden Anforderungen.

Es ist davon auszugehen, dass eine Reihe der vorteilhaften Eigenschaften der mittels Gasflussputtern hergestellten Schichten auf den hohen Grad an Kompaktheit zurückgeht, wie er mittels Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen worden war [8]. Auch im Fall der Korrosionsbeständigkeit ist die Kompaktheit und möglichst vollkommene Defektfreiheit der Schichten von ausschlaggebender Bedeutung. Als Ursache kommt nach unserer Einschätzung wiederum der vergleichsweise hohe Druck während des GFS-Prozesses in Betracht, der – in Kombination mit der Substratvorspannung – offensichtlich die Bildung von Löchern oder sonstigen Defekten in der Schichten vollständig unterdrückt.

Tribologische Untersuchungen

Die tribologischen Eigenschaften der Schichten wurden vor allem mit dem Stift-auf-

Kugel	TiO ₂ -basierte Schichten Y = 268 GPa				
	Aluminiumoxid Y = 380 GPa				100Cr6 (230 GPa)
D / mm	2	4	4	10	4
F _N / N	1	1	2	1	2
E* / GPa	157	157	157	157	124
a / μm	27	27	34	36	37
p _m / GPa	1337	647	815	363	695
h / nm	357	176	280	132	327

Tabelle 1: Parameter der Flächenpressung berechnet nach den Formeln der Hertz'schen Pressung für eine Reihe von Kugeldurchmessern D und Normalkräften F_N. Für die Eindringmodule Y der Schichten wurden typische Werte eingesetzt wie sie bei der Mikrohärtprüfung ermittelt wurden. Dabei bedeuten E* das reduzierte Elastizitätsmodul, α den Kontaktradius, p_m den Maximaldruck und h die Eindringtiefe.

Scheibe-Test untersucht. Daneben wurde von unserem Projektpartner an einer kleinen Zahl ausgewählter Proben auch Versuche mit dem Schwingverschleiß-Test und im Praxistest im Motorenprüfstand durchgeführt. Die folgende Darstellung bezieht sich aber vor allem auf die Stift-auf-Scheibe-Versuche. Bei ihnen lag die Reibgeschwindigkeit um 4 cm/s und die gesamte Reibstrecke hatte eine Länge zwischen 50 und 200 m. Als Gegenkörper wurden Aluminiumoxid-Kugeln mit Durchmessern von 2, 4 und 10 mm (Grade 10, Lieferant: Fa. Saphirwerk, Brügg, Schweiz) eingesetzt. Die aufliegende Normalkraft F_N konnte durch Verwendung von Gewichten von 100, 200 und 500 g variiert werden, so dass sich – je nach Härte der untersuchten Schicht und Durchmesser der verwendeten Kugel – Flächenpressungen p_{max} zwischen ca. 350 und 1300 N/mm² ergaben. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Parameter der Flächenpressungen, in der zu Vergleichszwecken auch Werte für die Reibpaarung mit 100Cr6-Kugeln angegeben sind.

Die meisten Versuche wurden mit 4-mm-Kugeln bei 1 N durchgeführt, wofür sich bei den harten TiO₂-basierten Schichten eine Flächenpressung von rund 650 N/mm² ergab. Bei der Messung wurde die Querkraft F_Q in festen Zeitabständen von einer Kraftmessdose aufgenommen, das Messsignal war also der zeitabhängige Reibkoeffizient μ(t) = F_Q(t)/F_N. Nach dem Versuch wurden Schleifspur und Kugelkalotte mikroskopisch untersucht und der Verschleißkoeffizient K wurde aus dem Profilogramm der Reibspur bestimmt. Der Verschleiß am Gegenkörper wurde aus dem Facettendurchmesser der abgeriebenen Kugelkalotte berechnet. Die Versuche wurden in einer trockenen und einer geschmierten Variante durchgeführt. Im geschmierten Versuch wurden einige Tropfen Motoröl (0W30) auf die Schicht aufgebracht, so dass sich ein geschlossener Schmierfilm zwischen Schicht und Gegenkörper ausbildete.

Bei ungeschmierten Versuchen war die Phänomenologie des Versuchsablaufs – bis auf einige wenige Ausnahmen – immer sehr ähnlich: der Reibwert startete auf dem niedrigsten Wert μ₀, der während der gesamten Testdauer auftrat, um im Laufe von einigen Minuten bis zu einem gewissen Sättigungswert μ_{end} anzusteigen, den das System dann bis zum Ende des Versuchs beibehielt. Dabei lag der Wert von μ₀ zwischen 0,1 und 0,2.

Bild 3 zeigt den Reibkoeffizienten als Funktion der Wegstrecke für eine 24 GPa harte, undotierte TiO₂-Schicht. Normalkraft und Kugeldurchmesser waren 2 N und 4 mm, womit sich eine Flächenpressung von 815 N/mm² ergab. Der Reibkoeffizient am Ende der Messung betrug μ_{end} = 0,44. Es wurde typischerweise bei den ungeschmierten Versuchen eine hohe Fluktuation der μ-Werte beobachtet, die gegen Ende der in Bild 3 dokumentierten Messung den Bereich von 0,40 bis 0,48 überstreichen. Diese Breite wird im Allgemeinen mit sogenannten stick-slip-Prozessen erklärt, bei der die Kugel kurzzei-

tig an der Probenfläche anhaftet, um sich dann anschließend mit höherer als der mittleren Geschwindigkeit über die Probe zu bewegen.

Der Verschleißkoeffizient hat mit K = 3 x 10⁻⁷ mm³/Nm deutlich die für die Praxisrelevanz wichtige Grenze von 10⁻⁶ mm³/Nm unterschritten. Die Messung des Verschleißkoeffizienten war in diesen Fällen nicht einfach, da solchen kleinen K-Werten eine nur sehr geringe Tiefe des Verschleißgrabens entspricht. In diesem Beispiel betrug die Spurtiefe rund 15 nm. Die Auswertung fand dann am Rande des Auflösungsvermögens des Verfahrens statt. Es erfolgte durchgängig eine eher pessimistische Abschätzung der Spurtiefe und des Verschleißkoeffizienten, d. h. die wahren K-Werte sind mit höherer Wahrscheinlichkeit noch kleiner als angegeben.

Die Abbildung zeigt auch den Verlauf von μ(t) für eine geschmierte Messung (graue Kurve), bei der die Schicht mit dem Motoröl 0W30 bedeckt war, ansonsten aber die oben genannten Bedingungen eingestellt wurden. Aufgrund der noch weiter verminderten Reibung konnte hier nur noch ein oberer Grenzwert für den Verschleißkoeffizienten abgeschätzt werden, der bei rund 1 x 10⁻⁷ mm³/Nm liegt. Der wahre Wert ist mit hoher Wahrscheinlichkeit kleiner.

Die Reibkoeffizienten bei den geschmierten Messungen lagen für die untersuchten Proben gegen Aluminiumoxid-Kugeln im Allgemeinen zwischen 0,10 und 0,11. Es trat also nur eine äußerst geringe Spreizung der Messdaten auf. An den unter geschmierten Bedingungen durchgeführten Messungen war zu beobachten, dass die μ-Wert-Fluktuationen deutlich geringer ausfiel als bei den trockenen Versuchen. Die Ursache dafür wird vermutlich sein, dass die kurzzeitigen Anhaftungen aufgrund des in der Reibzone befindlichen Schmiermittels nicht mehr auftreten. Ein weiterer Grund besteht vermutlich in einer tribochemischen Reaktion, die mit dem Vorhandensein von Wasser auf den Oberflächen von Schicht und Kugel zu tun hat.

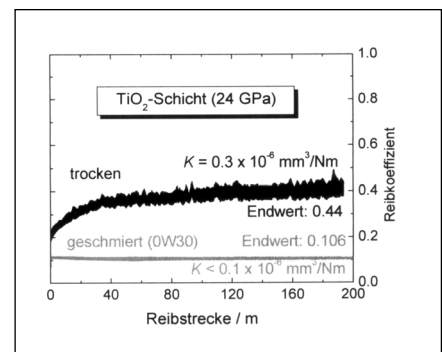


Bild. 3: μ-Verlauf bei Stift-auf-Scheibe-Test an undotierter TiO₂-Schicht. Testbedingungen: Aluminiumoxid-Kugel, D 4 mm, F_N = 2 N, Reibgeschwindigkeit 3.9 cm/s, Luftfeuchte 44 %

In einer Untersuchung zur Reibpaarung von TiN-Schichten mit Aluminiumoxid-Kugeln war außerdem festgestellt worden, dass die Fluktuation von μ mit der Luftfeuchtigkeit zunahm [14], was mit der tribochemischen Umwandlung des oxidischen Kugelverschleißes zu Aluminiumhydroxid erklärt wurde. Dass an den Reiboberflächen gebundenes Wasser für die in unseren Versuchen beobachteten Fluktuationen verantwortlich ist, wäre konsistent mit der Phänomenologie der geschmierten Versuche. Denn dort treten nur sehr kleine Fluktuationen der μ -Werte auf, was so interpretiert werden kann, dass durch die Aufbringung des hydrophoben Motoröls der sonst in der Reibzone vorhandene H_2O -Film verdrängt wird.

Zur Erklärung des initialen Anstiegs von μ und dem sich nachfolgend einstellenden konstanten Wert von μ gehen wir davon aus, dass in der Anfangsphase des Versuchs die Kontaktzone zwischen Kugel und Schicht noch vollkommen frei ist von jeglichem Abrieb. Mit ansteigender Versuchsdauer werden jedoch in zunehmendem Maße aus der Schicht und Kugel Bruchstücke und Partikel herausgerissen, die teilweise in der Reibspur verbleiben. Da es sich um keramisches Material von hoher Härte handelt, wirkt der Verschleiß als Abrasivmittel, der zur weiteren Zerstörung der Schicht führen kann. Insgesamt bewirkt der fortdauernde Prozess, dass Kugel und Schicht nicht mehr über glatte Flächen aneinander gedrückt werden, sondern über aufgeraute Oberflächen mit einander in Verbindung stehen. In der Folge bewirkt diese Aufrauung und das Einbringen von Abrasivmittel in die Schleifspur die Zunahme des Reibkoeffizienten.

Die Frage, die über die tribologische Eignung der Schicht entscheidet, ist also, ob sie den Abrasivverschleiß gegen das Material bewältigt, das aus ihr herausgebrochen wurde. Für viele auf keramischen Materialien aufbauende Schichten ist das nicht der Fall; hier ist der abrasive Angriff so massiv, dass die Schicht nach einiger Zeit vollständig versagt und durchgerieben wird. Bei den mittels GFS hergestellten TiO_2 -basierten Schichten hingegen besteht entweder (i) eine ausreichend hohe Widerstandskraft gegen das Herausbrechen von potentiell Abrasivmittel oder (ii) eine reduzierte Wirksamkeit beim abrasiven Angriff vom Verschleiß gegen die Schicht. Beide Effekte wirken möglicherweise auch gemeinsam bzw. können gar nicht isoliert betrachtet werden. Sie deuten darauf hin, dass in den TiO_2 -Schichten starke Kohäsionskräfte wirksam sind, die – auf einer mesoskopischen und nicht atomistischen Skala – das Herausbrechen von Schichtbestandteilen verhindern. Damit in Einklang steht die hohe Härte der Schichten.

Für die Untersuchungen an Cu- und W-dotierten Schichten ist festzustellen, dass im Bereich der niedrigen Dotierkonzentrationen bisher keine auffälligen Veränderungen gegenüber undotierten Schichten festgestellt wurden. Bei der mechanischen Härte wurde

bisher nur eine leichte Abnahme von HU_{pl} mit zunehmendem Metallgehalt beobachtet. Es trat keine Härteüberhöhung bei bestimmten Metallgehalten auf wie sie von den nitridischen Systemen bekannt sind [4-6]. Ebenso zeigten die Schichten im Rahmen der an reinen TiO_2 -Schichten beobachteten Variationsbreite keine signifikanten Abweichungen bei Reibung und Verschleiß. Zur Zeit gehen wir davon aus, dass die oben geschilderte tribochemische Reaktion und Veränderungen am reinen TiO_2 -Gefüge der Schichten für ihre tribologischen Eigenschaften entscheidend sind bzw. die mit den kleinen Metallgehalten einhergehenden Effekte noch überdecken.

Wie entscheidend das innere Gefüge der Schichten das tribologische Verhalten beeinflusst, wurde an einer TiO_2 -basierten Schicht deutlich, die unter den fast gleichen Bedingungen hergestellt wurde wie die in Bild 3 dokumentierte. Der einzige Unterschied bestand darin, dass die Parameter der Substratvorspannung leicht verändert waren, d.h. die sonst 5 μs dauernde Pulspause wurde auf 0,5 μs gesetzt. Aus Untersuchungen zum Einfluss der MF-Parameter auf Ionenströme und -energie ist bekannt, dass sich unter diesen Bedingungen kleinere Überschwinger im Spannungspuls ergeben, d. h. eine Abnahme von rund -300 V auf die nominell tatsächlich eingestellten -100 V eintritt [15]. Damit geht auch eine Abnahme des Ionenbeschusses der Schicht einher, so dass sich auch das Verhältnis von Ionen zu Neutralteilchen verändert.

Bild 4(a) zeigt die Ergebnisse der Stift-auf-Scheibe-Versuche gegen Aluminiumoxid-Kugeln der so hergestellten Schicht für Normalkräfte von 1 und 2 N. Die dabei auftretenden Flächenpressungen betragen 650 und 815 N/mm^2 . Beide Versuche zeigen wieder eine hohe μ -Fluktuation, die mit der hohen Luftfeuchte von 66 % zu verstehen ist. Für Normalkräfte von 2 und 1 N ergeben sich Reibendwerte von 0,50 und 0,14. Der zweite dieser beiden Werte ist der kleinste Wert der in unseren Versuchen erreicht wurde. Die korrespondierenden Verschleißkoeffizienten betragen $4,5 \times 10^{-6} mm^3/Nm$ für den 2-N-Versuch, im anderen Fall lag K unterhalb

der Nachweisgrenze, war also kleiner $10^{-7} mm^3/Nm$. μ und K sind im 1 N Versuch fast so klein wie in den oben dokumentierten geschmierten Tests. Deshalb sei nochmals betont, dass diese Versuche ungeschmiert durchgeführt wurden.

In Bild 4(b) ist das Röntgendiffraktogramm der Schicht dargestellt, das wieder in der Konfiguration mit streifendem Einfall, $\omega = 1,8^\circ$, aufgenommen wurde (Impulse/s vs. Streuwinkel 2θ). Im Vergleich zu Bild 2 ist zu erkennen, dass die Bragg-Reflexe schmaler geworden sind, also größere Körner in der Schicht vorliegen, wenngleich auch sie Abmessungen im Bereich von Nanometern aufweisen. Eine detaillierte Untersuchung der strukturellen Schichteigenschaften ist zur Zeit im Gange und wird an anderer Stelle veröffentlicht. Hier sei nur festgestellt, dass sich durch Variation der Beschichtungsparameter die Gefügestruktur der nanogranularen TiO_2 -basierten Schichten in einer Weise verändern lässt, die entscheidenden Einfluss auf deren tribologisches Verhalten hat. Durch diese Gefügevariationen können Schichten mit sehr kleinen Reib- und Verschleißwerten hergestellt werden.

Zusammenfassung

Wir haben in dieser Arbeit die Herstellung von undotierten und metalldotierten TiO_2 -Hartstoffschichten mittels Gasfluss-Sputterns (GFS) demonstriert. Die mechanische Härte der Schichten im Bereich niedriger Dotierkonzentrationen liegt reproduzierbar bei 24 GPa (2060 HV). Tribologische Tests mit dem Stift-auf-Scheibe-Versuch gegen Aluminiumoxidkugeln ergeben Verschleißkoeffizienten im Bereich von einigen $10^{-7} mm^3/Nm$. Reibkoeffizienten μ liegen am Anfang der Versuche durchgängig bei kurz unter 0,2. Aus dem Anstieg des Reibkoeffizienten im weiteren Verlauf des Tests auf Werte zwischen 0,4 und 0,5 wird geschlossen, dass Verschleiß von der Kugel als auch aus der Schicht als Abrasivmittel wirken. Die Fluktuation der μ -Werte ist hoch bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit. Danach kommt der Tribochemie bei dieser rein keramischen Reibpaarung eine

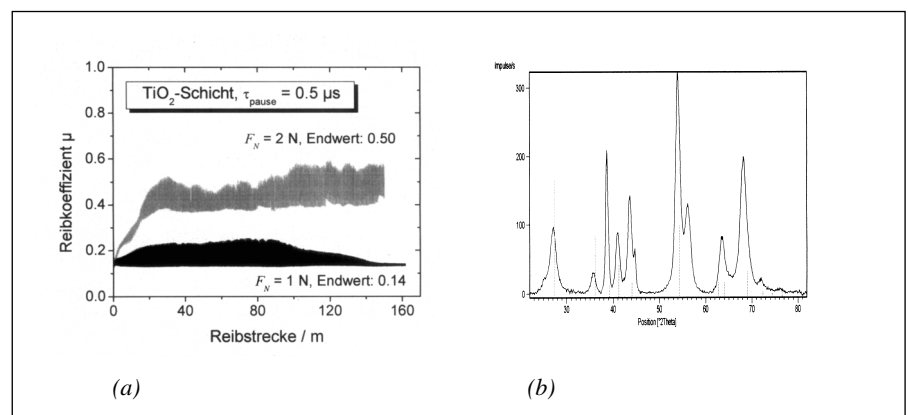


Bild 4: μ -Verlauf bei Stift-auf-Scheibe-Test an (a) undotierter TiO_2 -Schicht vs. Aluminiumoxid-Kugel, D 4 mm, Reibgeschwindigkeit 4.2 und 4.5 cm/s, relative Luftfeuchte 60 % (b) GIXRD, Linien: Positionen und Intensitäten von Rutilreflexen

wichtige Rolle zu. Wir vermuten, dass sich mit erhöhter Luftfeuchte Hydroxide in der Reibspur bilden, die die Abrasionsrate erhöhen.

Strukturuntersuchungen mit der Röntgenbeugung zeigen das Vorhandensein von amorphen und kristallinen TiO_2 in den Schichten an, wobei die kristallinen Anteile aus Rutilkörnern bestehen. Die Berechnung der Korn-durchmesser aus der Reflexbreite ergibt mit der Scherrer-Formel Werte zwischen 5 und 10 nm. Durch Variation der Substratvorspannung lassen sich Schichten mit vergrößerten Körnern herstellen, die – bei gleichbleibender Härte – veränderte tribologische Eigenschaften zeigen. Bei Flächenpressungen von unter 650 N/mm^2 ergeben sich mit ihnen kleine Reibkoeffizienten von 0,14 und darunter. Die Einflüsse von Variationen der Luftfeuchtigkeit und Substratvorspannung dominieren die tribologischen Eigenschaften der Schichten und übertreffen zur Zeit auch noch den Einfluss anderer Faktoren wie die Zulegierung von Fremdmetallen. Im Salzsprühnebeltest erweisen sich sowohl die dotierten als auch die undotierten Schichten als korrosionsbeständig und geeignet zum Korrosionsschutz von beschichtetem Stahl. Damit ist es möglich, Verschleiß- und Korrosionsschutz mit einer Beschichtung gleichermaßen zu gewährleisten

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung und unseren Projektpartnern Robert Bosch GmbH und Volkswagen AG für die Unterstützung dieser Arbeit (#03N3086B).

Literatur

- [1] M. Ohring: *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, 1992.
- [2] M. Woydt: Tribological characteristics of polycrystalline Magnéli-type titanium dioxide, *Tribol. Lett.*, 8, pp. 117 (2000).
- [3] O. Storz, H. Gasthuber, M. Woydt: Tribological properties of thermal-sprayed Magnéli-type coatings with different stoichiometries (TiO_{2n-1}), *Surf. Coat. Tech.*, 140, pp. 76 (2001).
- [4] S. Veprek: New development in superhard coatings: the superhard nanocrystalline-amorphous composites, *Thin Solid Films*, 317, pp. 449 (1998).
- [5] R. Hauert, J. Patscheider: From Alloying to Nanocomposites - Improved Performance of Hard Coatings, *Adv. Eng. Mat.*, 2, 5, pp. 247 (2000).
- [6] J. Musil, J. Vlcek: Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties, *Surf. Coat. Technol.*, 142-144, pp. 557 (2001).

- [7] K. Ishii, T. Ohba, T. Hara: A new process for producing a granular material, *Mater. Sci. Eng.*, A217-218, pp. 232 (1996).
- [8] M. Birkholz, U. Albers, T. Jung: Nanocomposite layers of ceramic oxides and metals prepared by reactive gas-flow sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 179, pp. 276 - 285 (2004).
- [9] K. Ortner, M. Birkholz, T. Jung: Neue Entwicklungen beim Hohlkatoden-Gasflusssputtern, *Vakuum in der Praxis*, 15, pp. 236 -239 (2003).
- [10] T. Jung: Herstellung keramischer Schichten mittels Gasflusssputtern, *JOT*, 11, pp. (1995).
- [11] M. Höfer, A. Jung, T. Jung, H.-U. Kricheldorf, F. Schmidt: Gasflusssputtern von dielektrischen und transparent leitfähigen Oxidschichten, *JOT*, 7, pp. XII (2000).
- [12] *Universalhärteprüfung - Teil 1: Prüfverfahren* (Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1997).
- [13] H.-H. Behnke: Bestimmung der Universalhärte und anderer Kennwerte an dünnen Schichten, insbesondere Hartstoffschichten, *Härt. Techn. Mitt.*, 48, pp. 3 (1993).
- [14] S.-Y. Yoon, M.-C. Kang, S.-C. Kwon, K.H. Kim: The influence of the counterface materials and humidity on the tribological behavior of arc ion plated TiN films, *Surf. Coat. Technol.*, 157, pp. 144 (2002).
- [15] P.J. Kelly, R. Hall, J. O'Brien, J.W. Bradley, P. Henderson, G. Roche, R.D. Arnell: Studies of mid-frequency pulsed dc bias, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19, 6, pp. 2856 (2001).