

Über das Einlaufverhalten amorpher Kohlenstoffschichten und dessen nanoskaligen Fingerabdruck

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

DISSERTATION

von

M. Sc. Joachim Faller

Tag der mündlichen Prüfung:

Hauptreferent:

Korreferent:

13.6.2023

Prof. Dr. habil. Matthias Scherge

Prof. Dr. habil. Volker Schulze

Danksagung

Auch wenn dieses Manuskript vom Autor allein verfasst wurde, haben im Hintergrund noch Andere zum Gelingen beigetragen. Der Autor schuldet folgenden Personen Dank:

Zuallererst Professor Matthias Scherge für die Betreuung der Arbeit. Insbesondere für die Anregungen, Kritik und das Abräumen der größten Brocken. Des Weiteren möchte ich Prof. Volker Schulze für die Übernahme des Korreferats danken.

Viele der Messungen wären ohne Unterstützung nicht möglich gewesen. Ich möchte an dieser Stelle den Kolleginnen und Kollegen am MikroTribologie Centrum μ TC danken. Dies sind im Detail: Philipp Daum und Eberhard Nold für die zahlreichen XPS-Messungen, Carina Morstein, Dr. Dominic Linsler und Marion Kugler für die Messungen am FIB-REM. Allen Studis und HiWis für die minutiöse Probenpräparation und unzählige WLI und AFM-Messungen; Dominic Linsler und Dr. Christian Saringer (Montanuniversität Leoben) für die Unterstützung am Nanoindenter. Dr. Lukas Gröner danke ich für die gemeinsame Arbeit am Ramanspektroskop. Für die Kritik und Anregungen von Prof. Michael Moseler und Prof. Martin Dienwiebel möchte ich ebenso danken.

Ohne die Kooperation mit dem KIT wäre dieses Manuskript wesentlich dünner. Deshalb gilt mein Dank Vanessa Trouillet vom IAM-ESS für XPS, XAES und REELS an Kohlenstoffproben; Reiner Mönig und Daniela Exner (IAM-MMI) für die HIM-Präparation; Erich Müller und Prof. Reinhard Schneider vom LEM für die TEM-Präparation und die EELS-Messungen mitsamt den damit verbundenen Diskussionen.

Des Weiteren war die Herstellung der DLC-Schichten, Analytik daran und zahlreiche Diskussionen dazu mit Dr. Frank Kaulfuß und Dr. Stefan Makowski vom Fraunhofer IWS die Grundlage für meine Arbeit. Ohne Dr. André Claußner und Juliane Posseckardt vom Fraunhofer IKTS gäbe es keine AFM Nanoindentation im REM.

An prominenter Stelle soll zwei Personen des μ TCs besonders gedankt werden. Dominic Linsler nicht nur für Hunderte gemeinsame Espressi (die genaue Zahl ist durchs Saldieren verloren gegangen), sondern für die damit verbundenen Diskussionen auch zu nachtschlafener Zeit. Ohne die Anregungen, Kritik und Ideen, wäre diese Arbeit nie in dieser Form entstanden. Auch Carina Morstein sei gedankt, nicht nur für Kekse, Minzbrueck und selbst gebackenen Kuchen, sondern auch für alles Andere.

Kurzfassung

Diese Arbeit befasst sich mit dem Einlaufverhalten amorpher Kohlenstoffschichten in einem geschmierten Tribosystem mit einem metallischen Gegenkörper. Es wurde untersucht, inwiefern sich Reibung und Verschleiß in Abhängigkeit von der Abfolge der Belastung und der Endbearbeitung der amorphen Schichten entwickeln. Dazu wurden Versuche in einem Stift-Scheibe-Tribometer mit Echtzeitverschleißmessung (RNT) im Mischreibungszustand durchgeführt. Die Messungen zeigen einen ausgeprägten Einlauf, vergleichbar zu einem Metall-Metall-Tribosystem, der von hoher, initialer Belastung profitiert. Für die Endbearbeitung gibt es einen schmalen Korridor, in dem sich kleinste Reibwerte und Verschleißraten einstellen. Mittels mehrerer Analyseverfahren konnte gezeigt werden, dass der Einlauf zu einer Anreicherung des sp^2 -Gehalts in der Randzone führt.

Abstract

This work deals with the running-in behavior of amorphous carbon coatings in a lubricated tribosystem with a metallic counterbody. The extent to which friction and wear develop as a function of the loading sequence and the final machining of the coatings was investigated. For this purpose, experiments were carried out in a pin-on-disc tribometer with online wear measurement (RNT) in the mixed lubrication regime. The measurements show a pronounced running-in, comparable to a metal-metal-tribosystem, which benefits from high, initial loading. For the final machining, there is a narrow corridor in which the smallest friction coefficients and wear rates occur. By means of several analysis methods, it could be shown that the running-in leads to an enrichment of the sp^2 content in the near surface zone.

Publikationen

Teile der vorliegenden Arbeit, die als solche durch eine Zitation kenntlich gemacht sind, wurden bereits in der folgenden Publikation veröffentlicht:

J. Faller und M. Scherge: „The Identification of an Adequate Stressing Level to Find the Proper Running-In Conditions of a Lubricated DLC-Metal-System“. In: Lubricants 8.9 (Aug. 2020), S. 88.

Betreute Abschlussarbeiten

Die folgende Liste beinhaltet die betreuten Bachelor- und Masterarbeiten.

S. Birnkammer: „Untersuchung des Einlaufverhaltens von amorphen Kohlenstoffschichten“. Masterarbeit. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für angewandte Materialien IAM, 2020.

P. Ens: „Schmierstoffwechselwirkungen amorpher Kohlenstoffschichten“. Bachelorarbeit. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für angewandte Materialien IAM, 2021.

V. Hülser: „Untersuchung des Reibverhaltens von texturierten Kolbenringen“. Bachelorarbeit. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für angewandte Materialien IAM, 2020.

C. Lier: „Tribologische Charakterisierung dotierter DLC-Schichten“. Masterarbeit. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für angewandte Materialien IAM, 2021.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation und Hintergrund	1
1.2	Zielsetzung und Abgrenzung	2
2	Literatur, Stand der Technik und theoretische Grundlagen	3
2.1	Einlaufverhalten	3
2.1.1	Randzonengefüge, dritter Körper und Tribofilm	3
2.1.2	Kleinste Verschleißraten	5
2.2	Amorphe Kohlenstoffschichten	6
2.2.1	Anwendung	6
2.2.2	Reib- und Verschleißverhalten und chemische Analytik	6
2.3	Theoretische Grundlagen	8
2.3.1	Grundlegende Zusammenhänge	8
2.3.2	Die Stribeckkurve	9
2.3.3	Beschreibung von Oberflächen	10
3	Methodik	13
3.1	Tribologische Versuchsführung	13
3.1.1	Stift-Scheibe-Tribometer	13
3.1.2	Radionuklidtechnik	15
3.2	Analytik	16
3.2.1	Topographie	16
3.2.2	Ionen- und Elektronenmikroskopie	17
3.2.3	Ramanspektroskopie	19
3.2.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	20
3.2.5	Mechanische Charakterisierung	21
3.2.6	Probenpräparation für die Analytik	22
4	Materialien	24
4.1	Eisenspritzschicht	24
4.1.1	Probengenerierung	24
4.1.2	Materialcharakterisierung	24
4.2	Amorphe Kohlenstoffschichten	26
4.2.1	Schichtzusammensetzung	26
4.2.2	Beschichtungsverfahren	27
4.2.3	Endbearbeitung	27
4.2.4	Materialeigenschaften	28

4.3	Schmierstoff	30
5	Der Einlauf – Entwicklung von Reibung und Verschleiß	31
5.1	Einfluss des Kennfelds	31
5.2	Einfluss der Endbearbeitung	34
5.3	Einfluss der Zusammensetzung der amorphen Kohlenstoffschichten	37
5.4	Tribosystem ohne Einlauf	40
5.5	Verschleißverhalten der DLC-Schichten	41
5.5.1	Verschleißmechanismen	41
5.5.2	Verschleißquantifizierung	43
6	Einlaufverhalten der Eisenspritzschicht	46
6.1	Topographischer Einlauf	46
6.1.1	Topographie und Endbearbeitung der DLCs	46
6.1.2	Topographie mit unterschiedlichen DLCs	47
6.2	Mikrostruktur der Randzone	48
6.3	Randzonenchemie	49
6.4	Oberflächenchemie der Spritzschicht	52
7	Einlaufverhalten der DLCs	56
7.1	Topographischer Einlauf	56
7.2	Veränderung der Randzone	58
7.3	Chemische Veränderung unter der Oberfläche	61
7.3.1	Einfluss der Kennfeldgestaltung	61
7.3.2	Einfluss der Endbearbeitung	62
7.3.3	Einfluss der Schichtzusammensetzung	62
7.4	Änderung der Kohlenstoffhybridisierung	65
7.5	Veränderung der Oberflächenchemie	67
7.5.1	Oberflächenchemie und Einlaufkennfeld	67
7.5.2	Wechselwirkung zwischen Endbearbeitung und Oberflächenchemie	68
7.5.3	Oberflächenchemie unterschiedlicher DLCs	69
7.5.4	Oberflächenchemie ta-C:B:N	71
7.5.5	Oberflächenchemie im REM	72
7.6	Dritter Körper über multiple Skalen	74
7.6.1	EELS	74
7.6.2	HRTEM	76
8	Kapitelübergreifende Diskussion	79
8.1	Einlaufverhalten	80
8.2	Wechselwirkungen der Tribopartner	81
8.2.1	Härte und Verschleißmechanismen	81
8.2.2	Vergleich der Verschleißraten	83
8.3	Tribochemische Veränderung der Randzone	85
8.3.1	Spritzschicht	85
8.3.2	Amorpher Kohlenstoff	86

8.4	Abgrenzung dritter Körper und Tribofilm	88
8.4.1	Gradientenbildung	88
8.4.2	Materialübertrag	90
8.4.3	Folgerung und Konsequenz	91
8.5	Vorkonditionierung	91
9	Zusammenfassung und Ausblick	94
9.1	Zusammenfassung	94
9.2	Ausblick	96
A	Anhang	VII
	Abkürzungsverzeichnis	IX
	Abbildungsverzeichnis	XII
	Literatur	XVI

1 Einleitung

1.1 Motivation und Hintergrund

Die Trends unserer Zeit kennen nur den einen Weg – den der Effizienzsteigerung. Die Tribologie leistet hierzu ihren Beitrag, indem sie Reibungsverluste minimiert und durch Verschleißminimierung die Produktlebensdauer steigert. Das „schwarze Gold“ der Tribologie – die amorphe Kohlenstoffschicht – wird überall dort eingesetzt, wo die Anforderungen an Verschleißschutz und Reibungsreduktion extrem sind. Aus den genannten Gründen wurde das Projekt PROMETHEUS zur umfänglichen Optimierung des Reib- und Verschleißverhaltens von Verbrennungsmotoren vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz im Feld der Energieforschung initiiert [1]. Dabei wurde nicht ausschließlich auf die Anwendung in Personenkraftwagen, sondern insbesondere auf Nutzfahrzeuge und stationäre Großmotoren abgezielt.

Die beste Beschichtung nützt in der Praxis wenig, wenn das Tribosystem nicht kontrolliert einläuft und beispielsweise ein Verschleißproblem nur verlagert wird, anstatt gelöst zu werden. Das Wissen, dass ein Tribosystem einläuft und insbesondere, dass es eingefahren werden kann, ist für den Praktiker wertvoll bei der Auslegung des tribologischen Kontakts. Ideal wäre natürlich ein Tribosystem, das auch ohne Einlauf mit ultrakleinen Reibwerten und Verschleißraten operiert.

Auch wenn amorphe Kohlenstoffschichten häufig bereits dem Stand der Technik entsprechen (beispielsweise DuroGlide von Federal Mogul), sind die Prozesse und Mechanismen im Einlauf zu großen Teilen noch unverstanden. Dies ist erstaunlich, da dieses Wissen einen großen Hebel zur Anwendung und Optimierung der Tribosysteme darstellt.

1.2 Zielsetzung und Abgrenzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein grundlegendes Verständnis für den Prozess des Einlaufs einer amorphen Kohlenstoffschicht, gepaart mit einem metallischen Gegenkörper zu generieren. Dazu sollen unterschiedliche Schichten eingefahren, systematisch auf ihre Sensitivität hin geprüft und die chemische Veränderung untersucht werden.

Tribologische Untersuchungen werden häufig mit hohen Lasten und Pressungen gefahren, um Verschleiß in kurzer Zeit zu generieren. Da die Übertragbarkeit der Ergebnisse in die Praxis fraglich ist, sollen im Rahmen dieser Arbeit realitätsnahe Randbedingungen verwendet werden, um energetisch ähnlich zum realen System zu sein. Des Weiteren sollen keine Modellsysteme, sondern Werk- und Schmierstoffe mit industrieller Anwendung zum Einsatz kommen. Dabei versteht sich diese Arbeit ausdrücklich nicht als Forschung für die Technologie des Verbrennungsmotors, sondern als einen grundlegenden Beitrag für den reibungs- und verschleißmindernden Einsatz amorpher Kohlenstoffschichten und damit einer generellen Effizienzsteigerung in der Industrie.

2 Literatur, Stand der Technik und theoretische Grundlagen

2.1 Einlaufverhalten

Obgleich der Einlauf zu Beginn eines jeden tribologischen Kontakts auftritt, gibt es keine feste Methodik, wie dieser herbeizuführen ist [2]. Stattdessen wird das Einlaufverhalten eines Tribosystems gerne vernachlässigt, oder als notwendiges Übel betrachtet. Eine Klassifizierung des Begriffs durch Blau umfasst unter Einlauf alle Prozesse in einem Tribosystem bis zum Erreichen eines stationären Zustands [3]. Eine detaillierte Betrachtung ist in der Literatur selten zu finden, obwohl es beispielsweise von Blau eine umfassende Übersicht zu den unterschiedlichsten Arten eines Einlaufs gibt [4]. Die Nutzung des Einlaufs als Hebel zur Reibungs- und Verschleißminimierung wird von Shakhvorostov, Pöhlmann und Scherge über einen energetischen Ansatz angeregt [5]. Aus dem Autor unbekannten Gründen findet dieses Konzept kaum Anwendung in der Welt der Tribologie. Eine erweiterte Definition des Begriffes liefert Scherge. Dabei wird ein Einlauf nur als erfolgt angesehen, wenn der stationäre Zustand zu kleinen Reibwerten, kleinsten Verschleißraten und zu einem wenig sensitiven, sowie stabilen Tribosystem führt [6].

2.1.1 Randzonengefüge, dritter Körper und Tribofilm

Das Randzonengefüge im tribologischen Kontakt wird wesentlich durch die auftretende Scherung und dem daraus resultierenden Wechselspiel aus Kaltverfestigung und dynamischer Erholung gebildet [7]. Nach Fischer *et al.* bildet sich unter einer Adsorbatschicht eine amorphe, oder nanokristalline Zone aus. Diese wird wiederum von einem durch zyklische, plastische Verformung beeinflussten Material getragen [8]. Die Entstehung dieses Aufbaus der Mikrostruktur

wurde unter anderem von Dienwiebel und Pöhlmann für eine Chrom-Grauguss-Paarung experimentell gezeigt [9]. Aus dem selben Umfeld liegen Studien zum Zusammenhang von kleinsten Verschleißraten und Randzonengefügen vor [10, 11].

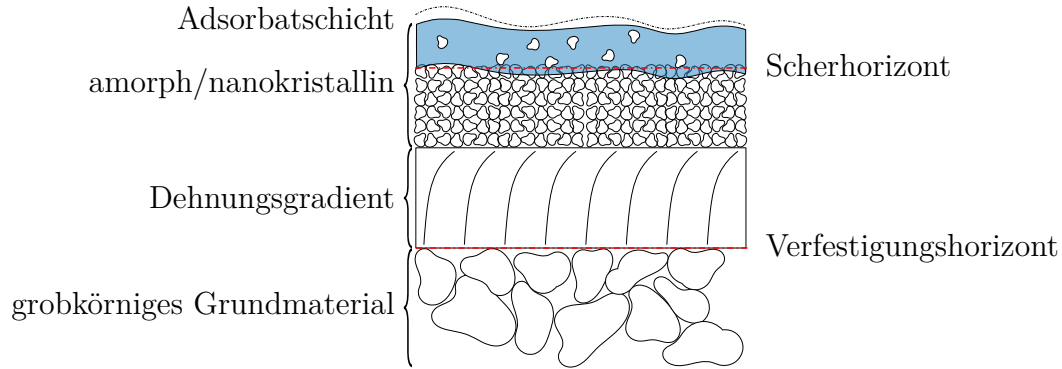


Abbildung 2.1: Skizze des tribologisch induzierten Randzonengefüges in Anlehnung an [8] mit den Horizonten von [12].

Die experimentellen Beobachtungen zum Wechselspiel aus Randzonengefüge, Einlaufverhalten, resultierender Reibung und Verschleißraten fügen sich in die Modellvorstellung des dritten Körpers ein [12]. Diese wurde in ihren Grundzügen von Godet in mehreren Arbeiten entworfen [13–15].

Berthier begreift den dritten Körper als Flüssigkeit, die im tribologischen Kontakt zirkuliert. Dieser Materialkreislauf ist in Abbildung 2.2 skizziert. Es wird unterschieden zwischen dem externen Materialzufluss Q_S^e , der als künstlicher dritter Körper bezeichnet wird und dem internen Materialzufluss Q_S^i , welcher wiederum einen natürlichen dritten Körper bildet. Q_I beschreibt den dritten Körper, der im Kontakt zirkuliert. Das Gegenstück ist Q_E , also der Materialfluss, der den Kontakt verlässt. Dieser teilt sich in einen Rückstrom Q_R und den Materialverlust Q_W auf. [16]

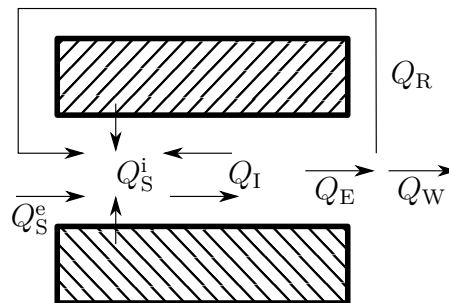


Abbildung 2.2: Skizze des tribologischen Kontakts und der auftretenden Flüsse des dritten Körpers; in Anlehnung an [16].

Den Einfluss der Partikelemission auf das Wachstum des dritten Körpers wird von Fillot, Ior-

danoff und Berthier experimentell und simulativ aufgezeigt [17, 18]. Denape konnte nachweisen, dass dritte Körper auch in trockenen Frettingkontakten entstehen [19].

Das Modell des dritten Körpers lässt sich für die Betrachtung von Reibung und Verschleiß auf zwei simple Aussagen herunterbrechen:

- Reibung resultiert aus der Rheologie des dritten Körpers.
- Verschleiß wird durch die die Materialflüsse Q_E und Q_I generiert.

In der Literatur taucht mit dem Tribofilm noch ein weiterer Begriff auf, der teilweise synonym zum dritten Körper verwendet wird [12]. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Tribofilm allerdings klar abgegrenzt verwendet werden. Stellt der dritte Körper ein neues Material aus den beiden ersten Körpern und dem Schmierstoff dar, so soll ein Tribofilm hier als eine Deckschicht, die nicht eindeutig dem dritten Körper zugeordnet werden kann, begriffen werden. Anschaulich bedeutet dies, dass keine Gradienten in den ersten Körper vorhanden sind und der Tribofilm auch nicht notwendigerweise aus der mechanischen Vermischung der ersten Körper entsteht.

2.1.2 Kleinste Verschleißraten

In der vorliegenden Arbeit soll die zuvor eingeführte Modellvorstellung eines dritten Körpers nur im Kontext kleinster Verschleißraten verwendet werden. Als Abgrenzung soll hier zum Einen der Quotient von Volumenverlust über Gleitweg und Normalkraft (Archardscher Verschleißkoeffizient)

$$k = \frac{w_v}{F_N s} \quad (2.1)$$

kleiner als $10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m N})$ [8], respektive Verschleißraten unter 15 nm/h , wie sie für Kolbenringe in verbrennungsmotorischen Anwendungen typisch sind [20], dienen. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die auftretenden Verschleißteilchen Größen im Submikro- und Nanometerbereich aufweisen [21].

Die Relevanz dieser Einschränkung folgt unmittelbar aus der Definition des dritten Körpers. Dadurch, dass die Größenordnung der auftretenden Verschleißraten direkt mit der Gestalt des dritten Körpers zusammenhängt, ist eine Übertragbarkeit von Aussagen zum Einlaufverhalten zwischen Tribosystemen in unterschiedlichen Verschleißratenregimen nicht zielführend.

2.2 Amorphe Kohlenstoffschichten

2.2.1 Anwendung

Die Geschichte amorpher Kohlenstoffschichten reicht zurück bis in die 1950er-Jahre. Damals gelang Schmellenmeier die erste Herstellung einer harten (a-C:H) Kohlenstoffschicht. Es dauerte allerdings noch knapp 20 Jahre, bis DLC durch die Arbeit von Eisenberg und Chabot breitere Aufmerksamkeit erhielt. [22]

Die erste Anwendung durch King in den 1980er-Jahren bestand in der verschleißmindernden Beschichtung von Festplatten [23]. Seitdem finden amorphe Kohlenstoffschichten Verwendung von in nahezu allen tribologischen Bereichen vom Verbrennungsmotor, über Prothetik bis hin zu Rasierklingen [22]. Dabei werden die Schichten für die jeweilige Anwendung maßgeschneidert und in Richtung wenig Reibung [24], Verschleißschutz [25], oder Supraschmierung [26, 27] hin optimiert.

2.2.2 Reib- und Verschleißverhalten und chemische Analytik

Liu, Erdemir und Meletis stellen nach tribologischer Belastung eine „Graphitisierung“ der DLC-Schichten fest [28, 29]. Treffender wäre allerdings dies als Zunahme des sp^2 -Gehalts zu bezeichnen, da keine Information zur Bildung von Graphenlagen vorliegen. Singer *et al.* weisen die Bildung von Transferfilmen bei a-C:H:Si:O Beschichtungen mittels *in situ* Ramanspektroskopie nach [30]. Durch die Verwendung energiegefilterter Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) konnten Joly-Pottuz *et al.* einen sp^2 reichen Tribofilm, der aus der initialen, dünnen sp^2 -Decklage gewachsen ist, auf ihren Schichten nachweisen [31]. Eine Erklärung für ein solches Verhalten liefern Narulkar *et al.* und Pastewka *et al.* mit Simulationen zur mechanochemischen Amorphisierung von Diamanten für die Bearbeitung von Eisenwerkstoffen, respektive in Eigenpaarung [32, 33]. Eine ähnliche Studie mit vergleichbaren Ergebnissen wurde von Kunze *et al.* zum tribologischen Verhalten von ta-C und insbesondere zu dessen Umhybridisierung publiziert [34].

Der Einfluss des Reibungsmodifizierers Molybdändithiocarbamat (MoDTC) auf das Reibungs- und insbesondere das Verschleißverhalten von DLC-Schichten wurde von Vengudusamy *et al.* untersucht. Dabei neigen besonders die a-C:H Schichten zu extremem tribochemischem Verschleiß [35]. Reibungszustände nahe an der Supraschmierung wurden von Makowski *et al.* bei harten ta-C Schichten und Biodiesel nachgewiesen [36]. Die Bildung eines dritten Körpers in nanokristallinem Diamant wurde von Barros Bouchet *et al.* mittels EFTEM nachgewiesen

[37]. Für a-C:H gibt es Simulationen zur Bildung eines dritten Körpers durch die Scherung der Asperitäten im Reibkontakt [38]. Wiederum experimentell erfolgte durch Barros Bouchet *et al.* der Nachweis für die Bildung von Graphenoxid auf ta-C unter Fettsäureschmierung und kleinsten Reibwerten [39]. Makowski *et al.* geben einen Überblick für die Sensitivität harter ta-C Schichten hinsichtlich des zu verwendenden Schmierstoffs. Das Spektrum reicht von tribochemisch induziertem Hochverschleiß bis hin zur Supraschmierung [40]. Die bei Supraschmierung auf trocken geriebenem a-C:H und a-C:H:Si auftretenden Nanostrukturen wurden durch Chen *et al.* mittels TEM und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) untersucht. Dabei konnte sowohl eine Zunahme des sp^2 -Gehalts, als auch die Bildung von Graphenlagen in der Randzone nachgewiesen werden [41]. Für eine Stahl gegen ta-C Paarung unter Glycerolschmierung konnten Long *et al.* Supraschmierung messen. Als Haupteinflussfaktor wurde der Aufbau eines Tribofilms aus FeOOH auf beiden Körpern mittels AFM und XPS ausgemacht [42]. Ueda, Kadiric und Spikes liefern mittels AFM-Messungen einen Beitrag zum Verständnis der Bildung eines Tribofilms mit dem Verschleißschutzadditiv Zinkdialkyldithiophosphat (ZnDTP) auf nichtmetallischen Oberflächen und insbesondere auf einer a-C:H Schicht [43]. Ebenso mit der Wechselwirkung von ZnDTP und DLC beschäftigten sich Salinas Ruiz *et al.* Dabei traten abhängig vom sp^3 -Gehalt der Schichten und der Topographie deutliche Unterschiede im Verschleiß zu Tage, was mittels MD-Simulationen einem Schwefeleintrag und damit einer Schwächung der Randzone zugeordnet werden konnte [44]. Eine Studie von Mangolini *et al.* zeigt mittels NEXAFS den Einfluss der Atmosphäre auf die Tribochemie von a-C:H:Si:O Schichten [45].

Es ist hervorzuheben, dass die amorphen Kohlenstoffschichten nicht isoliert betrachtet werden können, sondern das gesamte Tribosystem mitsamt Gegenkörper und Schmierstoff untrennbar mit dem Reib- und Verschleißverhalten verbunden ist.

Eine grundlegende Übersicht über die Eigenschaften von DLC-Schichten und deren Untersuchung hat Robertson veröffentlicht [46]. Im Folgenden soll jedoch weniger auf die generelle Untersuchung des gesamten Materialvolumens, denn auf die Oberflächenanalytik tribologisch beanspruchter DLCs, oder darauf übertragbarer Methoden, eingegangen werden.

Die prinzipielle Machbarkeit der Echtzeitverschleißmessung von DLC-Schichten mit der Radionuklidtechnik (RNT) wurde von Berlet *et al.* gezeigt. Dafür wurde mittels ^3He Ionenbeschuss das Messnuklid ^7Be direkt in den Schichten erzeugt. Eine Implantation aktiver Ionen, verbunden mit Schichtschädigung, kann somit vermieden werden [47]. Die generelle Machbarkeit der Analytik von a-C Schichten mittels REELS wurde von Prieto *et al.* gezeigt [48]. Kovach *et al.* untersuchten mittels REELS den Einfluss des Ar^+ -Sputterätzens auf die Kohlenstoffhybridisierung an Diamant und Graphit [49]. Stobinski *et al.* ziehen einen Vergleich zwischen

XPS und REELS zur Untersuchung von Graphenoxid [50]. Einen weiteren Abgleich zwischen AES und REELS liefern Tanaka *et al.* an den Referenzmaterialien HOPG und Diamant [51]. Zemek *et al.* messen mit XPS und XAES unterschiedliche sp^2 -Gehalte auf identischen Proben vor und nach Ar^+ -Beschuss. Sie führen dies auf Unterschiede in der Informationstiefe zurück und können eine sp^2 reiche Randzone direkt nach der Beschichtung nachweisen [52]. Mehr auf die Eigenschaften des Grundmaterials und insbesondere den Einfluss der Beschichtungsparameter im PVD-Prozess zielen die Methoden von Schultrich ab. Insbesondere der Einfluss der Schichtzusammensetzung auf den E-Modul wird herausgestellt [53]. Mit der oben erwähnten Untersuchung von ZnDTP zeigen Salinas Ruiz *et al.* auch eine Möglichkeit zur Untersuchung von sich bildenden Tribofilmen mittels XPS und TEM/EDX auf [44].

Der Überblick über die, dem Autor bekannte, Literatur in den letzten Abschnitten offenbart, dass es eine große Menge an Studien zur Tribologie von amorphen Kohlenstoffschichten gibt. Allerdings klafft eine Lücke bei der Untersuchung des Einlaufverhaltens, insbesondere unter realitätsnahen Randbedingungen.

2.3 Theoretische Grundlagen

2.3.1 Grundlegende Zusammenhänge

Möchte man Verschleiß quantifizieren, so besteht einerseits die Möglichkeit, dies über den Gesamtverschleiß nach Versuchsende zu tun, oder andererseits, in Echtzeit während des Versuchs den Verschleiß zu messen. Bei Ersterem wird eine Verschleißrate unter Annahme einer linearen Zunahme über die ganze Versuchsdauer bestimmt. Dies bildet die Realität kleinster Verschleißraten selten korrekt ab, da Verschleiß in realen System in der Regel nichtlinear, respektive degressiv auftritt [6]. Hier wurde die linearisierte Steigung der Verschleißkurve als Verschleißrate

$$\dot{w} \text{ (in nm/h)} = \frac{dw}{dt} \approx \frac{\Delta w}{\Delta t} \quad (2.2)$$

interpretiert. Die Definition der Verschleißrate mit der Einheit nm/h ist explizit als handhabbare Größe für den Praktiker gedacht. Die in der Literatur übliche Definition von Archard beschreibt die Verschleißrate, respektive den Verschleißkoeffizienten k in Gleichung 2.1. Einschränkung ist anzumerken, dass dieser Koeffizient in der Regel auf den Gesamtverschleiß bezogen wird und folglich eine lineare Zunahme angenommen wird. Eine Anwendung bei der Echtzeitverschleißmessung in Experimenten mit variabler Normalkraft ist möglich, aber weitaus weniger plastisch als die Definition aus Gleichung 2.2. Eine Verschleißrate \dot{w} von 5 nm/h

entspricht im verwendeten Versuchsaufbau und Kennfeld einem Verschleißkoeffizienten k von $10^{-11} \text{ mm}^3/(\text{m N})$.

2.3.2 Die Stribeckkurve

Eigentlich von Martens erdacht, später dann Richard Stribeck zugeschrieben, basiert die Stribeckkurve auf der Abhängigkeit des Reibwerts von der Drehzahl im hydrodynamischen Gleitlager [55]. Dies ist übertragbar auf den Einfluss der äußeren Größen des Tribosystems im Gleitkontakt. Nämlich der Gleitgeschwindigkeit v , der Flächenpressung p und der kinematischen Viskosität des Schmierstoffs η . Dies wird im Hersey-Gümbel-Parameter als

$$\mu = f(H) = f\left(\frac{\eta v}{p}\right) \quad (2.3)$$

zusammengefasst. Analog ist eine Beschreibung über innere Systemgrößen möglich. Dann ist der Reibwert abhängig von der minimalen Schmierfilmdicke h_{\min} und der Rauheit \bar{S} .

$$\mu = g(\lambda) = g\left(\frac{h_{\min}}{\bar{S}}\right) \quad (2.4)$$

Das Verhältnis beider Größen wird in der dimensionslosen Schmierfilmdicke λ angegeben und ermöglicht eine Trennung der Reibregime, wie in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Berechnung von λ ist allerdings nicht trivial und benötigt bis zu 45 Eingangsparameter [56].

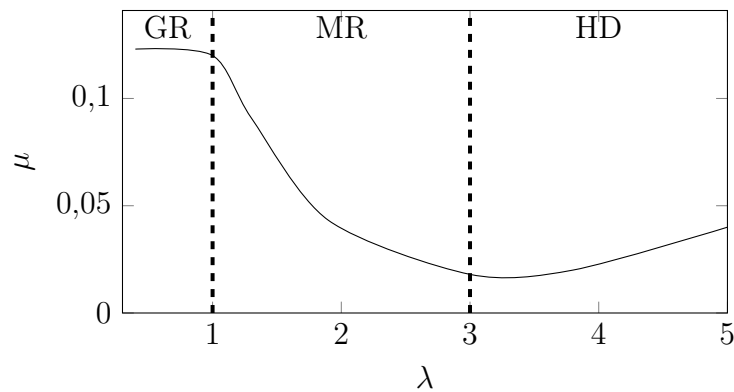


Abbildung 2.3: Prinzipielle Darstellung des Reibwerts μ in Abhängigkeit von der dimensionslosen Schmierfilmdicke λ und den drei Reibregimen: Grenzreibung (GR), Mischreibung (MR) und Hydrodynamik (HD).

In Anlehnung an die dimensionslose Schmierfilmdicke λ wird ein Vergleichsparameter λ^* eingeführt. Dieser basiert auf dem Hersey-Gümbel-Parameter in Gleichung 2.3, der proportional

zur Schmierfilmdicke ist und der kombinierten Flächenrauheit \bar{S} , die sich aus den quadratischen Mittenrauheiten S_q folgendermaßen berechnet

$$\bar{S} = \sqrt{S_{q1}^2 + S_{q2}^2}. \quad (2.5)$$

Die Verwendung der quadratischen Mittenrauheiten fußt im Endeffekt auf dem Kontaktmodell von Greenwood und Williamson, welches eine Normalverteilung der Höhen über den R_q Wert parametrisiert [57].

Mit

$$\lambda^* = \frac{H}{\bar{S}} \propto \lambda \quad (2.6)$$

ist somit eine dimensionslose Vergleichsgröße definiert, die unterschiedliche Rauheiten beider Prüfkörper berücksichtigt und einen quantitativen Vergleich von Reibwerten im identischen Reibregime ermöglicht.

2.3.3 Beschreibung von Oberflächen

Bereits im vorigen Kapitel taucht in der Gleichung 2.4 zur Bestimmung der dimensionslosen Schmierfilmdicke eine Rauheitskenngröße an entscheidender Stelle auf. Auch darüber hinaus haben die Oberflächen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss und beeinflussen gemäß Bowden und Tabor die auftretenden Reibkräfte direkt über die reale Kontaktfläche, zusammen mit der materialabhängigen Scherfestigkeit [58–60]. Mittels der im Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Methoden lassen sich große Oberflächen hochauflösend und dreidimensional erfassen. Im Folgenden werden unterschiedliche Möglichkeiten zur skalaren Beschreibung dieser Punktwolken beschrieben. Ein Hauptaspekt liegt dabei auf der Balance zwischen Informationsverlust und Komplexität der Größen.

Mittelwerte

Basierend auf der taktilen Messung von Linienprofilen sind die R-Parameter in ISO 4287 definiert. Die Auswertung des Höhsignals und die Ermittlung der Rauheitskenngrößen erfolgt zeilenweise nach der Subtraktion von Form und Welligkeit. Einfachste Kenngrößen sind der arithmetische Mittelwert R_a und der quadratische Mittelwert R_q . Zusätzlich wird häufig R_z als Mittelwert des Abstands der fünf höchsten Spitzen und Täler verwendet [61]. Die so ermittelten Linienrauheitswerte sind von der Anisotropie der Oberflächen und deren Ausrichtung zur Taststrecke abhängig. Zusätzliche Schwierigkeiten entstehen bei 3D-Aufnahmen, da dort die

Einzelwerte der Linienrauheiten immer arithmetisch gemittelt werden, was ein mittleres R_q *ad absurdum* führt. Verwendung fanden die R-Parameter im Rahmen dieser Arbeit nur als Sollgrößen für die mechanische Endbearbeitung der Proben.

Abhilfe schaffen die flächenbezogenen S-Parameter nach ISO 25178. Dafür wird die gesamte Messfläche hinsichtlich Form, über die Methode kleinster Quadrate, und Welligkeit durch Subtrahieren einer Gauß-gefilterten Fläche korrigiert [62]. Die Rauheit wird schließlich unabhängig von der Anisotropie und Ausrichtung der Fläche ermittelt. Als Unsicherheiten verbleiben allerdings auch hier die Signifikanz der gewählten Messfläche (insbesondere deren Abmessungen) und die Robustheit der Rauheitsparameter gegenüber Artefakten der Messmethode. Des Weiteren lassen Standardparameter wie S_a und S_q keine Rückschlüsse auf die Morphologie der Oberfläche zu.

Abbott-Firestone-Kurve

Einen tribologischen Blick auf eine Oberfläche bietet die Materialtraganteilskurve von Abbott und Firestone. Diese beschreibt den höhenabhängigen Anteil der Oberfläche, der mit einer horizontalen Ebene in Kontakt kommt. Elastische und plastische Verformungen werden hierbei explizit nicht miteinbezogen, sondern ausschließlich die vertikale Verteilung der Oberfläche.

Abgesehen vom qualitativen Vergleich unterschiedlicher Oberflächen ist die Abbott-Firestone-Kurve auch Ausgangspunkt zur Berechnung skalarer Parameter. Dies sind die linearisierten Größen der reduzierten Senkentiefe S_{vk} , der Kernhöhe S_k und der reduzierten Spitzenhöhe S_{pk} analog zur ISO 13565. Zusätzlich werden in jüngerer Vergangenheit auch nichtlineare Volumengrößen verwendet. Dabei handelt es sich um das Riefenvolumen V_{vv} , das materialfreie Kernvolumen V_{vc} , das Materialkernvolumen V_{mc} und das Spitzenvolumen V_{mp} [62].

Insbesondere die letztgenannten Größen sind robust gegenüber Einzelartefakten und benötigen ausschließlich einen geeigneten Messbereich und -auflösung. Des Weiteren sind sie aus tribologischer Hinsicht intuitiv zugänglich. So ist beispielsweise das Spitzenvolumen für die Einglättung im topographischen Einlauf und das materialfreie Kernvolumen als Schmierstoffreservoir interpretierbar. Eine Wechselwirkung zweier Oberflächen ist damit jedoch nicht vorhersagbar, respektive beschreibbar.

Fraktale Größen

Da im Kontext der Tribologie die Wechselwirkung zweier erster Körper betrachtet wird, soll an dieser Stelle auch auf die Wechselwirkung zweier Oberflächen eingegangen werden. Die

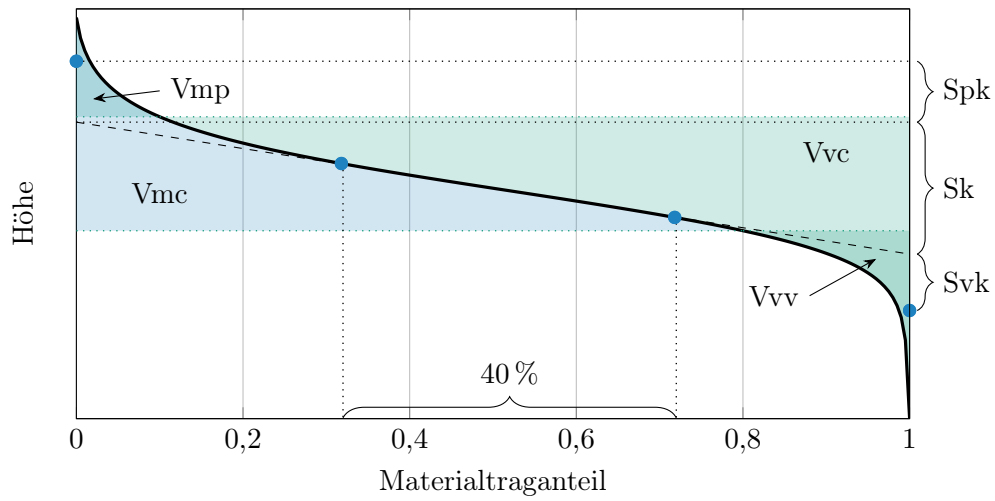


Abbildung 2.4: Beispielhafte Darstellung der Abbott-Firestone-Kurve mit der 40%-Ausgleichsgeraden und den Oberflächenkenngrößen.

Kontaktmechanik bietet verschiedenste Modelle wie Greenwood und Williamson, Greenwood und Tripp, Johnson, Kendall und Roberts (JKR) sowie Derjaguin, Muller und Toporov (DMT) für adhäsive Kontakte [57, 63–65].

Näher betrachtet werden soll hier ausschließlich das Modell von Persson, beziehungsweise dessen Berücksichtigung der Topographie. Das Modell basiert auf der Annahme, dass die Oberfläche fraktal ist und damit hängt schlussendlich die reale Kontaktfläche in guter Näherung hauptsächlich von der (Kontakt-)Elastizität und dem Effektivwert der Oberflächensteigung h'_{RMS} ab [66, 67].

Die robuste Bestimmung von h'_{RMS} ist jedoch nicht trivial, sondern hängt stark von der Auflösung der gewählten Messmethode und der Auswertung, respektive dem Umgang mit Messartefakten, ab [68–70].

Feder und wird, wie die Reibkraft F_R , über einen Mehrachskraftsensor von ME Meßsysteme via Dehnmessstreifen gemessen. Der Kontakt wird über eine Umwälzschmierung laufend mit, auf die Temperatur ϑ erwärmtem, Öl versorgt. Der Ölkreislauf ist für die Nutzung der Radionuklidtechnik (siehe Unterabschnitt 3.1.2) ausgelegt.

Aus dem Aufbau des Geräts ergeben sich eine Reihe impliziter Einflussfaktoren:

- das Übersprechen des Sensors
- die Lagerung des Stifts
- der Planlauf der Scheibe
- das Geschwindigkeitsprofil am Stift

Das Übersprechen eines Mehrachssensors beschreibt die unerwünschte gegenseitige Beeinflussung der Messsignale. Dies resultiert aus einer exzentrischen Krafteinleitung und den dabei entstehenden Momenten. Im gegebenen Aufbau lässt sich das nicht vermeiden, aber zumindest mechanisch reduzieren und rechnerisch korrigieren. Eine Reduktion des Übersprechens wurde durch eine Versteifung des Aufbaus gegen Biegemomente um die x -Achse erreicht. Um das restliche Übersprechen der Achsen aufeinander zu quantifizieren, wird eine Last bis zum Nennwert der Normalkraft über eine Linearführung aufgebracht. Dabei werden beide Signale simultan aufgezeichnet und die Korrekturfunktion aus der Kurve in Abbildung 3.2 interpoliert. Theoretisch müssten beide gemessenen Kräfte mit einem Korrekturterm versehen werden. Da die Reibkraft im Verhältnis zur Normalkraft sehr klein ist, kann der Einfluss rechnerisch vernachlässigt werden.

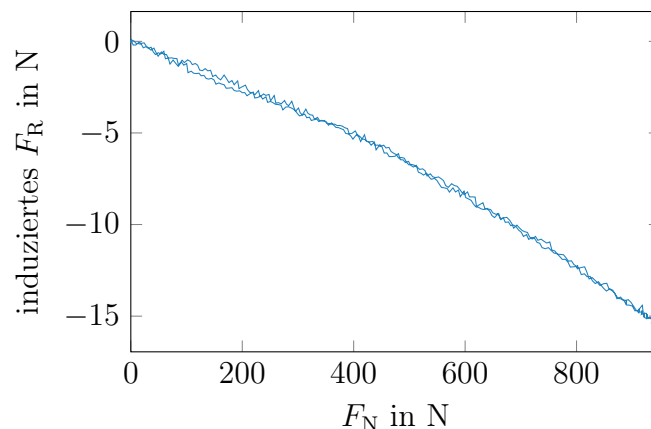


Abbildung 3.2: Korrekturkurve für das Übersprechen der Normalkraft auf die Reibkraft des im SST verwendeten Kraftsensors.

Der Stift ist, wie in Abbildung 3.3 skizziert, in einem Kugelgelenk gelagert damit er sich planparallel zur Scheibe ausrichten kann. Dadurch, dass die Reibkraft allerdings nicht im Drehpunkt des Gelenks angreift, entsteht ein Kippmoment, das zu einer ungleichmäßigen Pressungsverteilung führt. Dies kann durch einen geringeren Abstand der Stiftfläche zum Drehpunkt minimiert, aber nicht gänzlich eliminiert werden.

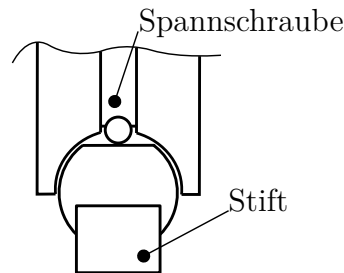


Abbildung 3.3: Schnitt durch den Stifthalter des SSTs. In Anlehnung an [71].

Die Scheibe unterliegt nicht nur ihren Fertigungstoleranzen hinsichtlich Planheit und Welligkeit, sondern ist im Allgemeinen durch die Stapelung von Toleranzen nicht plan zur Drehachse des Tribometers montierbar. Der Einfluss auf die Normalkraft hängt direkt mit der Federkonstanten der verbauten Feder zusammen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Planlauffehler bis $\pm 5 \mu\text{m}$ toleriert.

Durch die räumliche Ausdehnung des Stifts ist dieser nicht an einem Radius in Kontakt, sondern wird mit einem Geschwindigkeitsprofil beaufschlagt. So ist die Geschwindigkeit an der Stiftkante, die näher am Scheibenzentrum ist, kleiner als an der Außenseite. Dies führt zwangsläufig zu Unterschieden in der lokalen Reibkraftverteilung und zu einem Drehmoment um die Längsachse des Stifts.

3.1.2 Radionuklidtechnik

Während die Messung von Reibung in Echtzeit eine vergleichsweise einfache Messaufgabe darstellt, ist der Verschleiß insbesondere im Regime der kleinen und kleinsten Verschleißraten nicht direkt zugänglich. Die Radionuklidtechnik stellt eine technische Methode zur Echtzeitmessung des Verschleißes in geschmierten Systemen dar [20].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Konzentrationsmessverfahren verwendet, welches im Folgenden kurz beschrieben wird. Mit dem RTM-Messsystem der Zyklotron AG (ZAG, Karlsruhe, Deutschland) wird die Konzentration der radioaktiven Verschleißteilchen im Öl gemessen. Das System besteht aus der namensgebende Konzentrationsmessanlage (KMA) und der Referenzmessanlage (RMA). Letztere nimmt eine präzise gewogene Kalibrierprobe ($\pm 0,5 \mu\text{g}$) auf und

dient der Korrektur der Halbwertszeit. Diese Kalibrierprobe ermöglicht auch eine Zuordnung der gemessenen Aktivität zur Masse der Verschleißteilchen im Detektor und für Proben mit konstanter Querschnittfläche auch die Bestimmung der Verschleißtiefe.

Zum Erreichen einer hohen Auflösung, wurde die Ölmenge im Kreislauf minimal gehalten und lag bei allen Versuchen bei 1,8 l. Um eine mögliche Sedimentation der Verschleißteilchen zu detektieren, wurde die RNT-Messung auch nach Versuchsende mit aktivem Ölkreislauf für mindestens zwei Stunden fortgesetzt und die zuvor gemessenen Verschleißwerte entsprechend korrigiert. Die Aktivierung der Probekörper erfolgte im Zyklotron der ZAG, da dieses durch die Dünnschichtaktivierung eine hohe spezifische und gleichmäßig verteilte Aktivität erzeugte [72]. Für die Messungen am Stift aus $^{13}\text{Mn6}$ wurde das Messnuklid ^{56}Co mit einer spezifischen Aktivität von mindestens 60 kBq/mg verwendet.

3.2 Analytik

Das Kapitel Analytik gibt einen Überblick über die Methoden, die zur Charakterisierung der Probekörper verwendet wurden. Diese sind im Folgenden die geometrische Gestalt der Oberflächen, die Mikrostruktur, sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Randzone.

3.2.1 Topographie

Weißlichtinterferometrie

Die Topographie der verwendeten Proben wurde im konfokalen Weißlichtinterferometer (WLI) Bruker ContourGT-K (Bruker Corp., Billerica, USA) aufgenommen. Es wurden zwei Vergrößerungen (10-fach und 50-fach) zur Vermessung der Oberfläche benutzt. Erstere zur Ermittlung von Formabweichungen, Welligkeiten und linienbasierter Rauheitsparameter auf einer Fläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ und Letztere zur Bestimmung der flächenbezogenen Rauheit auf einer Fläche von $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^2$.

Rasterkraftmikroskopie

Proben, die mit einer höheren Auflösung topographisch vermessen werden mussten, wurden im Rasterkraftmikroskop (AFM) vermessen. Hierzu wurden zwei unterschiedliche Geräte verwendet. Für größere Aufnahmen, (50–100) μm , und *in situ* kam ein EasyScan2 (Nanosurf AG, Liestal, Schweiz) im Kontaktmodus zum Einsatz. Bei allen anderen Aufnahmen wurde ein Dimension AFM (Bruker Corp., Billerica, USA) im intermittierenden Modus verwendet.

Das Messprinzip des AFMs beruht im Kontaktmodus auf einer Verformung des Cantilevers, was durch Rastern der Probe eine Abbildung der Fläche ermöglicht. Im intermittierenden Modus wird der Cantilever dynamisch angeregt und durch den Kontakt zur Oberfläche verändern sich Amplitude und Phasenverschiebung der Schwingung.

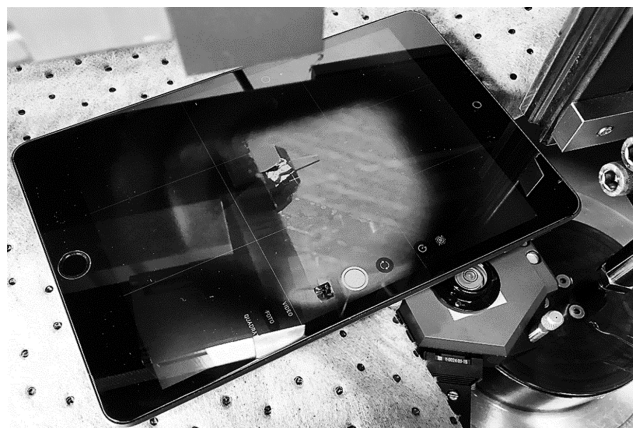


Abbildung 3.4: Verwendung des AFMs zur *in situ* Topographiemessung im SST.

3.2.2 Ionen- und Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wird die zu untersuchende Probe mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Durch den Strahl werden Sekundär- (SE) und Rückstreuелеktronen emittiert. Letztere können wiederum auch weitere SE anregen. Zur Analyse stehen verschiedene Detektoren zur Verfügung. Im verwendeten Gerät Helios NanoLab 650 von FEI (Thermo-Fisher Scientific, Waltham, USA) waren dies der „Through-Lens-Detector“ (TLD) und der „In-Chamber-Electron-Detector“ (ICE). Der TLD detektiert primäre, niederenergetische SE und bildet somit mehr chemische Informationen ab, wohingegen ICE sensitiver für die Topographie ist [73, 74].

Mikrofertigung mittels Galliumionenstrahl

Das Helios NanoLab 650 beinhaltet eine zweite Säule, um mittels fokussierten Ionenstrahlen (FIB) Mikrostrukturen anzufertigen. Dieses verwendet Galliumionen (Ga^+), um beispielsweise Querschnitte, mit denen man im REM die Mikrostruktur der Randzone betrachten kann, durchzuführen. Eine erweiterte Methode stellt die Präparation von TEM-Lamellen dar.

Heliumionenmikroskopie (HIM)

Eine Alternative zur Elektronenmikroskopie ist die Ionenmikroskopie. Dabei werden mehr SE bei kleineren Strömen generiert – bei gleichzeitig reduzierter Probenschädigung. Das verwendete Orion NanoFab (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) bietet eine Helium- und eine Neonsäule statt der Elektronensäule und einen Everhardt-Thornley-Detektor zur Analyse der SE [75]. Die Ionensäulen können, analog zum FIB, zur Mikrofertigung benutzt werden, und insbesondere Lamellen fürs TEM nachbearbeiten [76, 77].

Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und hochaufgelöstes TEM (HRTEM) sind mächtige Werkzeuge zur Untersuchung von Veränderungen in der Randzone durch die tribologische Belastung [8]. In dieser Arbeit werden beide zur Betrachtung der DLC-Randzone herangezogen, da eine höhere Auflösung und ein wesentlich höherer Kontrast als in einem FIB-Querschnitt im REM möglich sind. Die Präparation der Lamellen erfolgt mit Ga^+ -FIB und testweise auch im HIM, da die Materialschädigung durch Ga^+ in der Literatur gut dokumentiert ist [78, 79]. Eine Fast-Fourier-Transformation (FFT) der HRTEM Bilder ermöglicht eine Analyse der Nah- und Fernordnung, respektive um diese zu trennen und dadurch Kristallorientierungen kenntlich zu machen [41, 80].

Elektronenenergieverlustspektroskopie

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) macht sich die inelastische Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit den Elektronen in einer hinreichend dünnen Probe [81] zu Nutze. Inelastische Streuung kann mehrere Ursachen haben und tritt dementsprechend mit unterschiedlichen Energieverlusten im Spektrum auf. Im Niederverlustbereich sind dies beispielsweise Plasmonen, während bei höheren Verlustenergien die Elektronen der inneren Schalen angeregt werden und zu einer deutlich detektierbaren Ionisationskante führen. [82]

EELS gehört zu den ältesten Methoden der DLC-Analytik und basiert auf der Auswertung der Kohlenstoff-K-Kante [83]. Hierbei wird der sp^2 -Gehalt über das Intensitätsverhältnis der π^* und σ^* -Zustände bestimmt [80]. Durch eine Betrachtung der Plasmonenverluste können relative Veränderungen in der Probendicke korrigiert werden [84, 85]. Bedingt durch die TEM-Präparation kann mittels EELS kein exakter sp^2 -Gehalt von DLC-Schichten bestimmt werden, da dieser systematisch überschätzt wird [80, 85]. Nichtsdestoweniger ist eine semiquantitative Aussage und durch die hohe laterale Auflösung eine präzise Ermittlung von sp^2 -Gradienten in kohlenstoffbasierten Materialien möglich.

Für die EELS-Messungen wurde ein TEM vom Typ FEI Titan (ThermoFisher Scientific, Waltham, USA), ausgestattet mit einem Gatan-Imaging-Energy-Filter Tridiem Modell 865 HR, verwendet. Das Titan-Mikroskop wurde bei 300 kV im STEM-Modus betrieben, um Strahlenschäden zu minimieren.

3.2.3 Ramanspektroskopie

Ramanspektroskopie ist eine zerstörungsfreie Methode zur chemischen und physikalischen Untersuchung von Materialien. Sie kommt verbreitet bei der Charakterisierung von (amorphen) Kohlenstoffschichten zu Anwendung. Die Messmethode basiert auf dem namensgebenden Raman-Effekt, bei dem Licht an Molekülen inelastisch gestreut wird. Dieser Energieübertrag lässt sich anhand der Wellenlängenverschiebung des gestreuten Lichts quantifizieren.

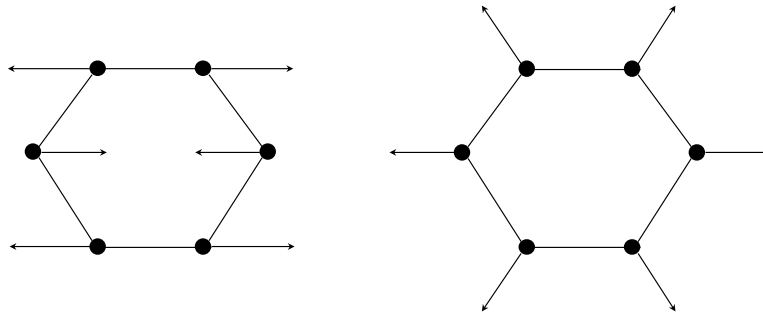


Abbildung 3.5: Prinzipdarstellung der Raman G und D-Moden. In Anlehnung an [86].

Beim Kohlenstoff werden hierbei das D-Maximum bei 1350 cm^{-1} und das G-Maximum bei $(1580\text{--}1600)\text{ cm}^{-1}$ herangezogen. Diese beiden Moden werden hauptsächlich von der Ordnung der sp^2 hybridisierten Bereiche beeinflusst. Eine Ableitung des sp^3 -Gehalts des amorphen Kohlenstoffs ist nur indirekt möglich [86]. Hierzu wird deren Intensitätsverhältnis:

$$\Gamma = \frac{I(D)}{I(G)} \quad (3.1)$$

und die Position des G-Maximums herangezogen. Das Intensitätsverhältnis wurde in diesem Fall aus dem Verhältnis der Höhen der Einzelmaxima berechnet. Hierzu wurde das gemessene Ramanspektrum im relevanten Bereich mit der Summe einer Cauchy-Lorentz-Verteilung für das D-Maximum und einer Breit-Wigner-Fano-Linie für das G-Maximum mittels der Methode der kleinsten Quadrate approximiert [87]. Der aus der Fluoreszenz der Probe resultierende Untergrund wurde über eine Polynomregression entfernt.

Verwendet wurde ein inVia Mikroskop (Renishaw, Wotton-under-Edge, Großbritannien) mit einer Laserwellenlänge von 532 nm, sowie einer 20, 50 und 100-fachen, optischen Vergrößerung. Daraus resultierte eine minimale laterale Auflösung von 1 µm. Da Ramanspektroskopie nicht oberflächensensitiv ist, wurde diese nur zur Charakterisierung des Kohlenstoffs auf dem metallischen Gegenkörper verwendet. Hierbei wurde die Oberfläche mittels eines Rasters kartiert und hinsichtlich des Auftretens der charakteristischen Kohlenstoffmaxima klassifiziert.

3.2.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Das Messprinzip der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Hierbei wird durch die Anregung mittels Röntgenstrahlung ein Photoelektron, das die Probe verlassen hat, analysiert. Über die kinetische Energie der Photoelektronen kann die Bindungsenergie des zugehörigen Elektrons ermittelt und daraus wiederum auf das Element und dessen Bindungszustand zurückgeschlossen werden. XPS zählt zu den oberflächensensitiven Verfahren, da die detektierbaren Photoelektronen, in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie, aus Tiefen von (5–10) nm stammen [88].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an zwei unterschiedlichen Geräten durchgeführt, welche im Folgenden separat beschrieben werden.

XPS

Im Allgemeinen wurden alle XPS-Messungen, die nicht auf die Hybridisierung des amorphen Kohlenstoffs abzielen, an einem PHI 5000 Versaprobe II (ULVAC-PHI, Japan) durchgeführt. In Kombination mit einem Argon-Ionenstrahl ist es möglich, die Elementkonzentrationen über die Tiefe aufgelöst zu messen, indem schrittweise die Oberfläche abgetragen und dann das Spektrum aufgenommen wird. Die Abtragsrate wurde an einer Si-SiO₂-Referenzprobe auf 2 nm/min kalibriert. Für das Sputtern der DLC Proben wurde analog mit einer Kohlenstoffschicht auf Siliziumsubstrat vorgegangen. Der Abtrag der 56 nm dicken Schicht, welche vorab mittels Röntgenreflektometrie (XRR) vermessen wurde, erfolgte bis zur SiC-Grenzfläche in 112 min.

Dies entspricht einer Abtragsrate von 0,5 nm/min. Der Messbereich der XPS beschränkt sich auf einen Kreis mit einem Durchmesser von 200 μm . Die Photonenenergie der Al-K α Röntgenquelle lag bei 1486,7 eV und die Energieauflösung bei 0,2 eV.

XPS und XAES

Da die Erstellung eines Tiefenprofils der amorphen Kohlenstoffschicht mittels schädigungsfreiem Sputterätzen mit monoatomarem Argon nicht möglich ist, wurden zusätzliche Untersuchungen an einem K-ALPHA XPS (ThermoFisher Scientific, Waltham, USA) mit einer zusätzlichen Clusterionenquelle durchgeführt, ähnlich wie in [52, 89]. Diese ermöglicht ein Sputterätzen mit Beschleunigungsenergien zwischen (2–8) keV und einer Clustergröße von 75 bis 1000 Argonatomen (kurz: Ar $_{75}^+$ und Ar $_{1000}^+$).

Zusätzlich zu den Photoelektronen können auch Augerelektronen mittels Röntgenstrahlen herausgelöst werden. Diese Röntgen-angeregte-Augerelektronenspektroskopie (XAES) ist Dank der geringeren kinetischen Energie der Augerelektronen deutlich oberflächensensitiver als XPS. Für Kohlenstoff liegt die Informationstiefe im Bereich der obersten Atomlagen. Die Analyse des Augerbereichs des XP-Spektrums erfolgt analog zur XPS. Da durch die geringe Informationstiefe die Abtragsrate eine größere Rolle beim Fehler der Tiefe im Tiefenprofil darstellt, wurde diese an identischem Material kalibriert. Hierzu fand eine 14,5 nm dicke amorphe Kohlenstoffschicht, deren Dicke ebenfalls mittels XRR vermessen wurde, auf einem Siliziumwafer Verwendung. Mit dem Ar $_{75}^+$ -Cluster ergibt sich aus der Sputterdauer von 4,5 h eine Abtragsrate von 0,05 nm/min. Die Auswertung des C-KLL Spektralbereichs erfolgte über den D-Parameter, wie in der Literatur ausführlich beschrieben [90–96]. Die Zweipunktkalibrierung des D-Parameters wurde mit einer HOPG Probe für 0 und an einer Diamantprobe für 100 at. % sp 3 gebundenem Kohlenstoff durchgeführt. Im XP-Spektrum wurde der sp 2 -Gehalt über C1s Peakfits, wie in [95, 97, 98] ermittelt. Bei Letzterem ist insbesondere die Berücksichtigung der asymmetrischen Form des sp 2 -Anteils mit dem $\pi \rightarrow \pi^*$ Energieverlustbereich wichtig [99].

3.2.5 Mechanische Charakterisierung

Nanoindentation

Zur elastoplastischen Materialcharakterisierung kam ein Hysitron Triboindenter TI 950 (Bruker Corp., Billerica, USA) zum Einsatz. Als Spitze wurde eine Würfecke gewählt, da diese den kleinsten Öffnungswinkel und Spitzenradius bei gleichzeitig selbstähnlicher Spitzenform bietet

[100]. Der Indenter und dessen Spitze wurden als AFM genutzt, um die Oberflächen der Probe abzubilden und die Spitze zu positionieren.

Die Belastungsfunktion für die quasistatischen Indents ging bis 1 mN mit konstanter Dehnrates und anschließender Haltezeit zur Korrektur des Kriechens. Die tiefenaufgelöste Messung erfolgte mit dynamischer Belastung (nanoDMA) an diskreten Punkten der ursprünglichen Belastungsfunktion.

Die Flächenfunktion der Spitze ist notwendig zur Umrechnung der gemessenen Kräfte und Verschiebungen in Spannungen und Dehnungen und darüber in E-Modul und Härte. Dazu wird die Eindruckfläche in Abhängigkeit von der Eindringtiefe benötigt. Das Standardverfahren hierzu ist die Oliver-Pharr-Methode an einem Probekörper mit bekannten und konstanten Eigenschaften (meist Quarzglas) [101]. Eine feinere Bestimmung der Flächenfunktion ist mittels der Selbstabbildung der Spitze, wie von Saringer *et al.* gezeigt, möglich. Dazu wird ein TGT1-AFM-Referenzgitters, das aus scharfen Nadeln besteht und damit eine *in situ* Abbildung der Spitze ermöglicht, abgerastert. Aus der tatsächlichen Form wird in Folge dann die Querschnittsfläche abhängig von der Eindringtiefe berechnet [102].

Nanoindentation mittels AFM

Für die sogenannte *in situ* Indentation im REM wurde ein LiteScope AFM (NenoVision, Brno, Tschechien) genutzt. Damit können sowohl REM und AFM-Aufnahmen korreliert werden, als auch spezielle AFM-Spitzen direkt mittels REM, wie in Abbildung 3.6 zu sehen, positioniert werden. Bei der Verwendung von selbst messenden AFM-Cantilevern, in diesem Fall mit im Balken integrierten Piezoelementen, können die Spitzen zur Nanoindentation genutzt werden. Die Messung von Kraft-Abstands-Kurven erfolgte mit Eindringkräften bis 1,2 nN. Dies dient der Ermittlung von Kontaktsteifigkeiten und Adhäsionskräften der Oberfläche.

3.2.6 Probenpräparation für die Analytik

Da sämtliche Probekörper nach dem Ausbau aus dem Tribometer stark verölt sind, müssen sie für die folgende Analytik möglichst schonend gereinigt werden. Die DLC Proben wurden dafür nacheinander mit Cyclohexan und Isopropanol bei 40 °C gewaschen und an warmer Luft getrocknet, um eine Kondensation von Wasser aus der Raumluft zu vermeiden. Die poröse Spritzschicht benötigt eine deutlich aufwändigere Prozedur, um in der XPS nicht verfälschte Ergebnisse zu erhalten, respektive die REM-Kammer zu kontaminieren. Hierzu wurden die Stifte in Xylol bei 120 °C für 5 h und in Cyclohexan bei 80 °C für 3 h ausgekocht. Im Anschluss

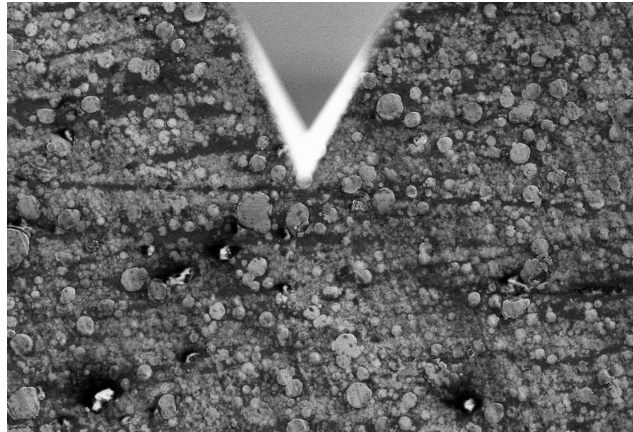


Abbildung 3.6: REM Aufnahme der Spitze des *in situ* AFMs oberhalb des DLC-Probekörpers.

wurden letzte Ölreste mit Isopropanol bei 40 °C im Ultraschallbad entfernt und die Stifte unter warmer Luft getrocknet.

4 Materialien

4.1 Eisenspritzschicht

Bei der Eisenspritzschicht handelt es sich um einen Standardwerkstoff für Zylinderlaufbahnen. Diese Beschichtung wird im Serienprozess mittels Lichtbogendrahtspritzen (LDS) zweier 13Mn6-Drähte in Kurbelgehäusen aus Aluminium aufgebracht [103].

4.1.1 Probengenerierung

Das Material für die Tribometerversuche wurde direkt aus einer ungehonten Zylinderbuchse entnommen. Die ausgetrennten Streifen wurden planparallel geschliffen und die 5 mm Stifte daraus mittels Wasserstrahlschneiden ausgeschnitten. Die Endbearbeitung erfolgte in einer Topfschleifmaschine in einem zum Honen vergleichbaren Prozess. Das bedeutet, dass sowohl die Schichtdicke, als auch die Rauheit sich an der gehonten Zylinderlaufbahn orientieren.

An allen Stiften wurden aufgrund möglicher Schnittgrate manuell die Kante abgerundet, weshalb der tatsächliche Durchmesser bei 4,95 mm lag. Anschließend wurden sämtliche Stifte im WLI vermessen und Proben mit Aufwürfen generell, sowie mit Welligkeiten und Formabweichungen größer 1 µm aussortiert, um einen reproduzierbaren, flächigen Kontakt im Tribometer zu ermöglichen.

4.1.2 Materialcharakterisierung

Bedingt durch den Herstellungsprozess handelt es sich um ein poröses Material mit durch die Endbearbeitung verschmierten „Pfannkuchen“, wie im mikroskopischen Schliffbild in Abbildung 4.1a zu sehen. Das Gefüge besteht aus ferritischem und martensitischem Eisen sowie aus Karbiden [103–105]. Der FIB-Schnitt in Abbildung 4.1b zeigt das Randzonengefüge

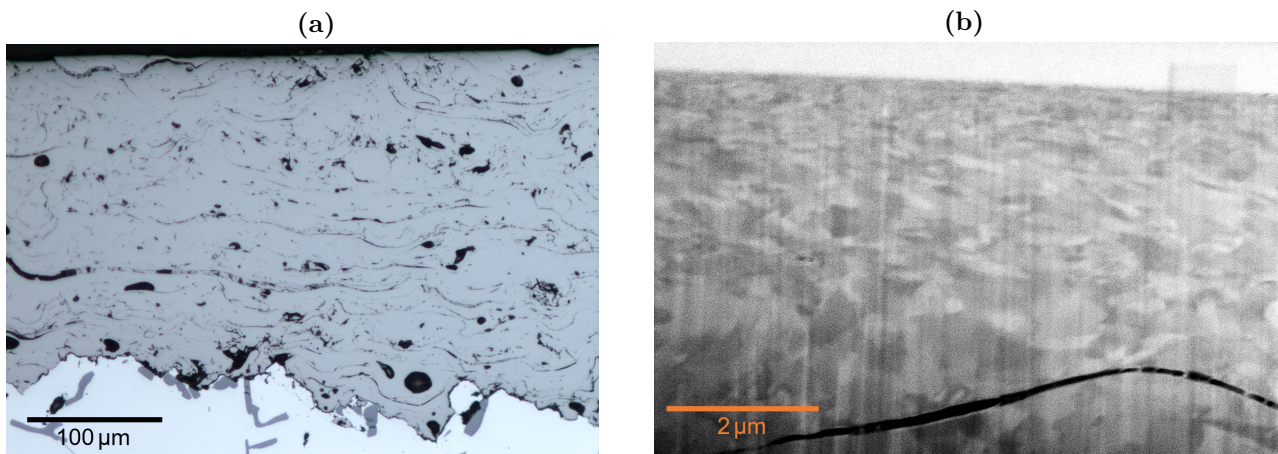


Abbildung 4.1: Mikroskopischer Schliff einer gehonten 13Mn6-Spritzschicht (a) und dazu ein FIB-Schnitt durch das Randzonengefüge (b).

der gehonten Serienspritzschicht mit einem Korngrößengradienten von mikrokristallin zu nanokristallin zur Oberfläche hin.

Nach der Endbearbeitung der 13Mn6-Stifte ist im FIB-Schnitt in Abbildung 4.2a ein Gradient mit abnehmender Korngröße zur Oberfläche hin nachweisbar. In einer Tiefe größer 2 µm liegt das Gefüge, durch Scherung unbeeinflusst, in mikrokristalliner Form vor. Die Topographie der 13Mn6-Stifte ist in Form der Abbot-Parameter in Abbildung 4.2b dargestellt. Die abgebildeten Fehlerbalken sind über die 2σ -Standardabweichung des Mittelwerts aller Stifte bestimmt. Es ist anzumerken, dass die Streuung zwischen den acht Stiftchargen nicht größer ausfällt, als die Streuung in einer einzelnen Charge.

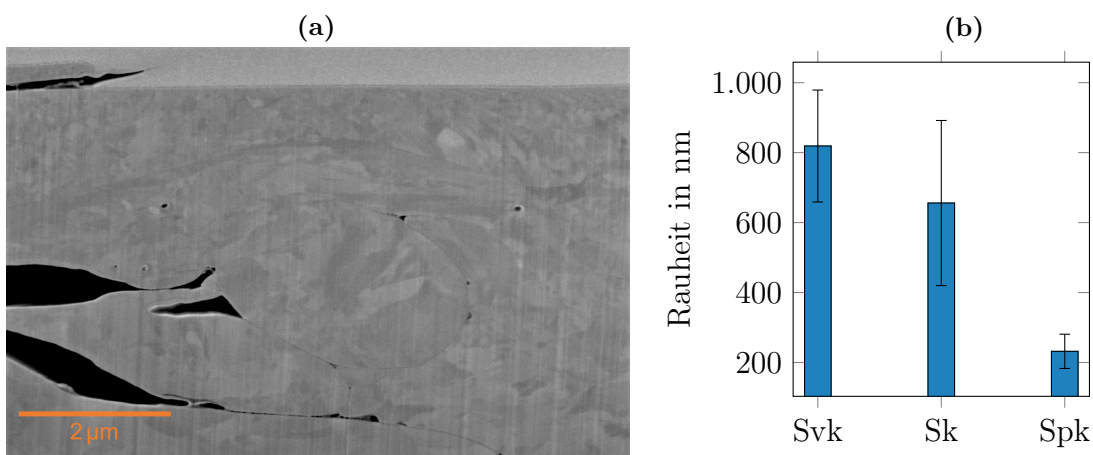


Abbildung 4.2: FIB-Schnitt einer geschliffenen 13Mn6-Spritzschicht (a) mit ausgeprägter Kornfeinung zur Oberfläche hin und Topographie der 13Mn6-Stifte in (b), in Anlehnung an [71].

Mittels quaistatischer Nanoindentation bis zu einer Eindringtiefe von 220 nm ist die mittlere Härte der endbearbeiteten Spritzschicht zu (16 ± 3) GPa und der gemittelte E-Modul zu (230 ± 20) GPa bestimmt worden. Die chemische Zusammensetzung des Spritzdrahtes ist in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzung des 13Mn6 Spritzdrahts.

Elemente	C	Mn	Cr	Si	Cu	Ni	Fe
Gehalt in %	0,08–0,14	1,35–1,65	0,12	0,3–0,45	0,17	0,12	Rest

4.2 Amorphe Kohlenstoffschichten

Da die amorphen Kohlenstoffschichten ein weites Feld unterschiedlichster Materialien unter einem Begriff vereinen, soll hier eine Einordnung der verwendeten Materialien in diesen Kontext erfolgen.

4.2.1 Schichtzusammensetzung

Im Gegensatz zu anderen kohlenstoffbasierten Werkstoffen weisen die DLC-Schichten keine ausgeprägte Kristallstruktur auf. Es gibt Schichten mit unterschiedlichsten sp^3 -Gehalten. Somit ist die Bezeichnung diamantartiger Kohlenstoff in doppelter Hinsicht irreführend. Die amorphen Kohlenstoffschichten werden nach VDI 2840 nach dem Herstellungsverfahren – wasserstofffrei und wasserstoffhaltig (a-C:H) – und weiter hinsichtlich des sp^3 -Gehalts in a-C und ta-C eingeteilt [106]. Das ternäre Phasendiagramm in Abbildung 4.3 veranschaulicht die möglichen Materialzustände.

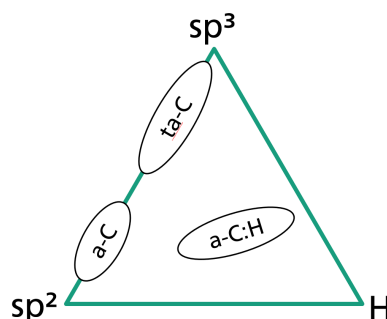


Abbildung 4.3: Ternäres Phasendiagramm amorpher Kohlenstoffschichten. In Anlehnung an [106].

Im PVD-Prozess wird der sp^2 -Anteil über die Prozessführung, insbesondere die Temperatur, eingestellt. Des Weiteren bestimmen die Eigenspannungen die Bildung der sp^3 -Phase, was wiederum dazu führt, dass dieser Anteil in der Randzone durch das Fehlen derselbigen abnimmt [107, 108]. Letzteres wurde auch experimentell von Zemek *et al.* nachgewiesen [52]. Der verwendete Beschichtungsprozess beruht auf dem Mechanismus der Subplantation von Ionen [109].

Es besteht weiterhin die Möglichkeit, die Schichten mit Fremdatomen zu modifizieren. Dies wird in der Literatur stellenweise als Dotierung bezeichnet, wobei die Gehalte eher den Begriff Legierung nahelegen würden. In diesem Fall wird ta-C:X:Y als Nomenklatur verwendet.

4.2.2 Beschichtungsverfahren

Wie weiter oben bereits erwähnt, wurden sämtliche Schichten mittels eines PVD Vakuumprozesses am Fraunhofer IWS hergestellt. Es kam dabei das sogenannte LaserArc Verfahren, bei dem ein Laser die Graphitkathode abrästert und den Kohlenstoff verdampft, zum Einsatz. Um den Partikeleintrag und damit die Defektdichte zu verringern, wurde das Plasma gefiltert. [53, 110]

Die dotierten Schichten wurden in derselben Anlage, allerdings ohne Plasmafilterung, mit entsprechend modifizierten Kathoden hergestellt [111].

4.2.3 Endbearbeitung

Die Beschichtungen weisen trotz Plasmafilterung, insbesondere bei Dicken über fünf μm , eine große Anzahl von Wachstumsdefekten auf. Diese führen wiederum zur Bildung einer rauen Oberfläche, die von Spikes (fest verankert) und Droplets (schwach gebunden) dominiert wird. Eine solche Oberfläche mit den darunter liegenden Defekten ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Diese Oberflächen sind für eine tribologische Verwendung nicht geeignet, weshalb eine Glättung erfolgen muss [112].

Dazu wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet. Zum einen ein Kurzhubhonen mittels Diamantband und zum anderen eine Bürstglättung. Ersteres Verfahren wird auch als „Superfinish“ bezeichnet und nutzt eine hochfrequente Oszillation senkrecht zur Vorschubrichtung des Bands und zur Rotation des Probekörpers.

Die Bürstglättung ist ein manuelles Verfahren des Fraunhofer IWS, bei dem eine Edelstahl-drahtbürste relativ zum Probekörper bewegt wird und dabei nahezu ausschließlich die Spitzen

abträgt. Das Ergebnis der unterschiedlichen Glättverfahren ist in Abbildung 4.4 im Vergleich zu einer unbearbeiteten ta-C V1 Oberfläche zu sehen.

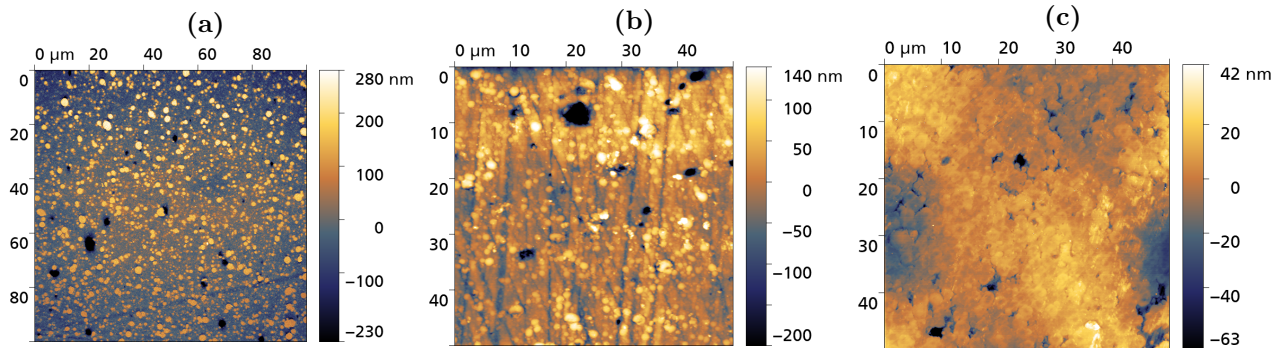


Abbildung 4.4: AFM Aufnahmen einer ta-C V1 Schicht im unbearbeiteten Zustand in (a), kurz-hubgehont (b) und drahtbürstpoliert (c). Zu beachten ist die unterschiedliche Höhenskala.

Auf die Quantifizierung und die Auswirkungen der Endbearbeitung wird im Kapitel 5.2 vertieft eingegangen.

4.2.4 Materialeigenschaften

Die untersuchten Kohlenstoffschichten unterscheiden sich durch eine Variation des Herstellungsprozesses hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und damit auch ihrer physikalischen Eigenschaften. In Tabelle 4.2 sind die Schichten und ihre nominellen Eigenschaften aufgeführt. Die angegebenen Größen beziehen sich explizit nicht auf die mechanischen Eigenschaften der Randzone. E-Modul und Härte wurde mittels Nanoindentation (mit Ausnahme der Gradientenschicht V5) am Fraunhofer IWS bestimmt.

Tabelle 4.2: Übersicht der amorphen Kohlenstoffschichten und deren nominellen Eigenschaften.

Schicht	E-Modul in GPa	Härte in GPa	sp ³ -Anteil in %
a-C V2	278	30	30
ta-C V1	523	50	66
(t)a-C V5	200-700	—	16-88
a-C:Fe	183	13	13
a-C:Mo	360	27	42
ta-C:B:N	565	52	72
ta-C:B	667	63	85

Aus dem gemessenen E-Modul der Schichten lässt sich über die empirische Formel

$$X = (E/478,5 \text{ GPa})^{\frac{2}{3}} - 0,4 \quad (4.1)$$

von Ferrari der sp^3 -Gehalt X ermitteln [24]. Dies beruht auf dem Zusammenhang zwischen Dichte und E-Modul in DLC-Schichten [113]. Dafür wurden experimentell mittels XRR und EELS für extrem dünne und damit elektronentransparente Schichten, bei denen das Siliziumsubstrat nasschemisch entfernt wurde, die Dichte und der sp^3 -Gehalt ermittelt. Die Dichte ρ wird über

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1,92 + 1,37X \quad (4.2)$$

aus dem sp^3 -Gehalt bestimmt, wobei die Gleichung mittels linearer Regression empirisch ermittelt wurde [114].

Zusätzlich zur Variation des sp^3 -Gehalts wurden auch Schichten mit unterschiedlichen Fremdatomen hergestellt. Ein Teil davon wird hier vorgestellt und untersucht. Die Auswahl der Dotierstoffe erfolgte nach den zu erwartenden Schichteigenschaften:

- Eisen, um einen Materialübertrag aus Gegenkörper vorwegzunehmen und um eine erhöhte Reaktivität mit dem Schmierstoff zu generieren.
- Molybdän, um in der Randzone MoS_2 zu bilden und damit den Reibwert in der Grenzreibung zu senken.
- Bor, um die Eigenspannungen zu reduzieren und gleichzeitig den E-Modul der Schicht konstant zu halten.[111]

Die Dotierung mit Bor teilt sich nochmals in zwei Varianten auf, da das Kathodenmaterial einmal als Graphit nur mit Borcarbid und in zweiten Fall noch zusätzlich mit Bornitrid ausgeführt war.

Die Morphologie der dotierten Schichten ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Die REM-Aufnahmen der Cryobrüche zeigen für die a-C:Mo und die ta-C:B deutlich homogenere Schichten als für die Referenz ta-C V1. Dies äußert sich auch in der geringeren Anzahl an Oberflächendefekten. Die a-C:Fe Beschichtung liegt in der Hinsicht näher an der Referenz.

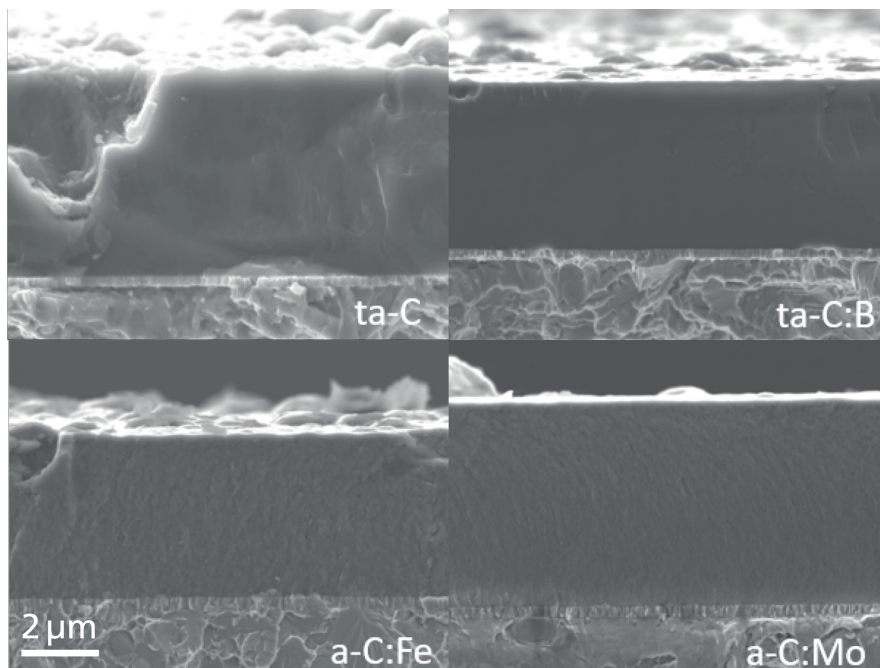


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen der dotierten DLC-Schichten nach dem Cryobruch und zum Vergleich die ta-C V1 rechts oben. Entnommen aus [115].

4.3 Schmierstoff

Alle Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem gleichen Schmierstoff bei identischer Temperatur (80 °C) durchgeführt. Es handelte sich dabei um ein volladditiviertes Motoröl der SAE-Viskositätsklasse 0W20 von Fuchs Petrolub. Dieses Öl enthält zum einen Zinkdialkyldithiophosphat (ZnDTP), was ein verbreitetes Additiv für den Verschleißschutz ist [116, 117]. Zum anderen wird Molybdändithiocarbamat (MoDTC) als typischer Reibmodifizierer eingesetzt [35]. Die elementweise Zusammensetzung des Öls wurde mittels ICP-OES analysiert. Durchschnittliche Werte davon sind in Tabelle A.1 angegeben.

5 Der Einlauf – Entwicklung von Reibung und Verschleiß

Im Folgenden werden die Größen und Parameter betrachtet, die einen Einfluss auf das Einlaufverhalten und insbesondere auf die zeitliche Entwicklung von Reibung und Verschleiß haben. Verwendung fanden nur Ergebnisse, die sich in mindestens einem Versuch reproduzieren ließen. Generell lag die Quote an Fehlversuchen bei ca. 40 %.

5.1 Einfluss des Kennfelds

Zu Beginn der Untersuchung des Parametersatzes steht ein Verfahren, dass sich am Grundgedanken Richard Stribecks orientiert. Das heißt, dass der Reibwert als eine Funktion des Hersey-Gümbel-Parameters H , siehe Gleichung 2.3, aufgefasst wird. Dies bedeutet für das Kennfeld, dass bei makroskopisch konstanter Viskosität, Geschwindigkeit und Pressung variiert werden. Hierzu wurden durch Variation der Normalkraft von 500 bis 980 N Pressungen von 26 bis 52 MPa eingestellt. In jeder Laststufe wurden fünf Geschwindigkeiten in absteigender Höhe angefahren und für vier Stunden konstant gehalten. Das Ergebnis dieses initialen Ansatzes ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Der Reibungskoeffizient startete bei etwa 0,06, was im Vergleich zu geschmierten Metall-Metall-Kontakten als niedrig einzuordnen ist [119]. Bei jeder Erhöhung der Last alle zwanzig Stunden wurde das Verhältnis v/p konstant gehalten, um eine Verschiebung in Richtung Grenzreibung zu verhindern. Bei jeder der fünf Geschwindigkeitsstufen nahm der Reibwert zu, was Dank der Stribeckkurve zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu verringerte sich die Reibung bei jeder Stufe mit konstanter Gleitgeschwindigkeit. Die höchste Verschleißrate trat bei der initialen Laststufe auf, was als topographischer Einlauf, der durch die Einglättung der Rauheitsspitzen verursacht wird, verstanden werden kann. Zusätzlich traten hohe Verschleißraten während der letzten Laststufe auf. Die Strategie zur Ermittlung des optimierten Parameterfeldes basierte auf der Auswertung der tribologischen Größen: Reibung, Verschleiß, Stabilität und Empfindlichkeit.

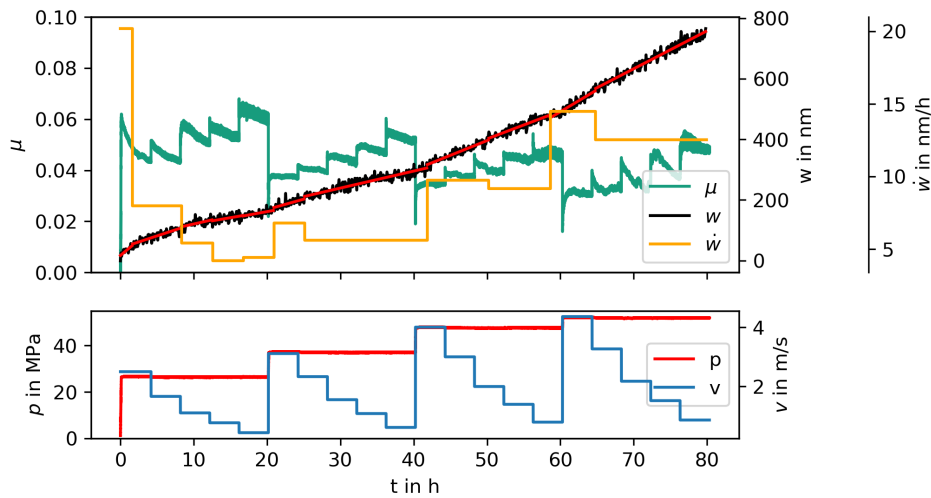


Abbildung 5.1: Initiales Parameterkennfeld mit Reibwert in Grün, Verschleiß in Schwarz und der linearisierten Verschleißrate in Gelb. Im unteren Diagramm werden Pressungen in Rot und Gleitgeschwindigkeiten in Blau dargestellt. Entnommen aus [118].

In Bezug auf die Definition eines erfolgreichen Einlaufs ist das in Abbildung 5.1 dargestellte System nicht stabil, da sich die Verschleißrate bei und innerhalb jeder Laststufe ändert. Darüber hinaus ist das System sehr empfindlich, da sich die Verschleißrate und insbesondere die Reibung bei jeder Änderung der Belastungsbedingungen ändern. Unter Berücksichtigung der gegebenen Definitionen wurden die sogenannten Schlüsselbetriebspunkte, nach Volz [20, 120], im Bereich der letzten Belastungsstufe auf Bedingungen konzentriert, die eine Bildung des dritten Körpers unterstützen. Hier traten die höchsten Verschleißraten auf, da die initiale Verschleißrate beim topographischen Einfahren nicht berücksichtigt wurde. Darüber hinaus zeigte der Reibwert starke Fluktuation, ergo hohe Empfindlichkeit, und die größte Abnahme im gesamten Parameterfeld. Die Stabilität war gering, was sich in der fehlenden Degression der Verschleißrate zeigte.

Das aus den Schlüsselbetriebspunkten abgeleitete Kennfeld ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Hierbei wurde die Gesamtanzahl an Parametervariationen halbiert und die gesamte Versuchszeit auf 50 h verkürzt. Offensichtlich wurde das gesetzte Ziel nicht erreicht, da Reibwert, Gesamtverschleiß und Verschleißrate auf dem Niveau des ersten Ansatzes lagen.

Auf der Grundlage der obigen Ergebnisse wurden die ermittelten Schlüsselbetriebspunkte beibehalten, aber ihre Reihenfolge wurde, wie in Abbildung 5.3 zu sehen, umgekehrt, um mit einem hohen Beanspruchungsniveau zu starten. Diese Art von Ansatz basiert auf dem energetischen Konzept von Shakhvorostov, Pöhlmann und Scherge in [5]. Es ist bekannt, dass die Erzeugung von dritten Körpern eine Aktivierungsenergie erfordert, um plastisches Fließen

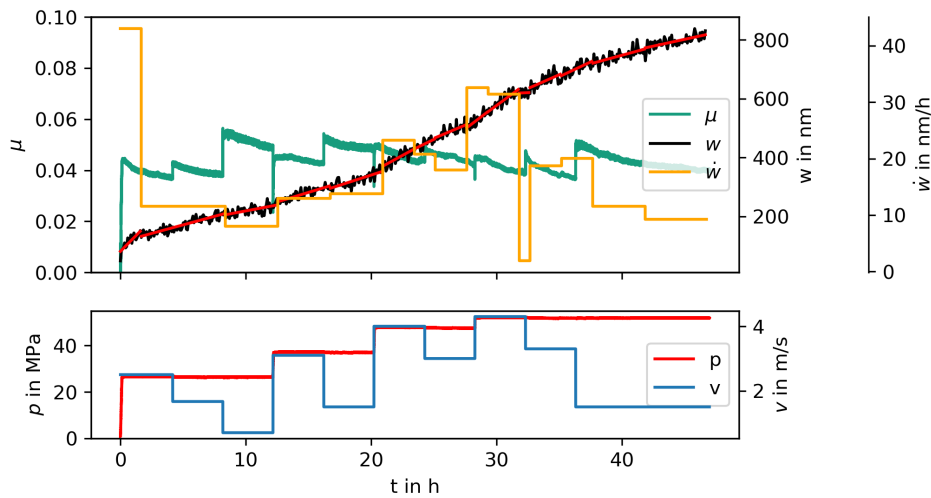


Abbildung 5.2: Abgeleitetes Kennfeld in identischer, aufsteigender Lastfolge. Entnommen aus [118].

und mechanische Durchmischung in Gang zu setzen. Beide Prozesse sind notwendig, um in Metallen einen Scher- und Verfestigungshorizont zu erhalten und um, wie in [12] gezeigt, eine niedrige Reibung und Verschleißraten zu erreichen.

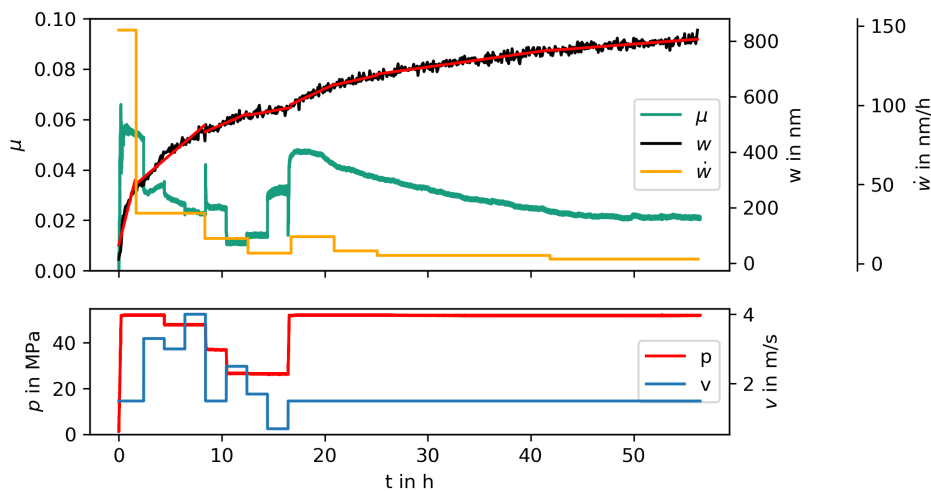


Abbildung 5.3: Schlüsselbetriebspunktkennfeld in optimierter Anordnung. Entnommen aus [118].

Wie zuvor ergab der erste Belastungsschritt, der den topografischen Einlauf beinhaltetete, die höchste Verschleißrate von ca. 140 nm/h im Vergleich zum ersten (20 nm/h) und zweiten Parameterfeld (70 nm/h). Nach der vierten Belastungsstufe sank die Verschleißrate auf Werte von etwa 10 nm/h und später auf 5 nm/h. Änderungen der Gleitgeschwindigkeit hatten keinen Einfluss auf den Verlauf der Verschleißkurve. Auch die drastische Erhöhung des Pressung nach 15 h (Rückkehr zum ersten Parametersatz) führte nicht zur Destabilisierung des Systems. Der Anstieg der Verschleißrate war sehr gering, was auf eine geringe Empfindlichkeit und

eine hohe Systemstabilität hindeutet. Im Vergleich zu den anderen Parameterfeldern zeigte die Reibung deutlich weniger Schwankungen. Nach 15 h wurden Last und Geschwindigkeit konstant gehalten, um die Entwicklung des Systems zu beobachten. Während dieser Zeit nahm der Reibwert bis zu einer Laufzeit von etwa 50 h immer weiter ab. Da in der gleichen Zeit keine Änderungen in der Verschleißrate zu beobachten waren, ist davon auszugehen, dass es sich dabei entweder um den tribochemischen Teil des Einlaufs, oder um einen andauernden topographischen Einlauf der ta-C Schicht handelt.

Eine ausführliche Darstellung dieses Kapitels findet sich in [118].

5.2 Einfluss der Endbearbeitung

Da mit dem zuvorstehend vorgestellten Verfahren keine weitere Verkürzung und Verbesserung des Einlaufs möglich war, wurde versucht, einen Teil des Einlaufs durch eine optimierte Endbearbeitung der amorphen Kohlenstoffschichten vorwegzunehmen. Hierfür wurden auf identisch abgeschiedenen ta-C V1 Schichten unterschiedliche Bearbeitungszeiten mit zwei Glättverfahren (Drahtbürstpolieren und Kurzhubhonen) angewandt. Die eingestellten Rauheiten sind in Form der Abbotparameter in Abbildung 5.4 aufgeführt. Da die Topographie der DLC-Schichten maßgeblich durch die Defekttypen Droplets und Spikes bestimmt wird, wurde der Glättungsgrad durch die Spitzenrauheit Spk quantifiziert.

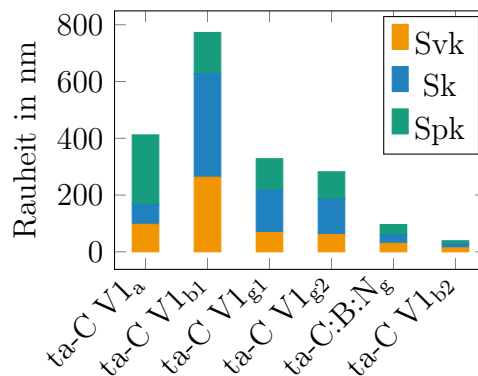


Abbildung 5.4: Übersicht über die mittels Endbearbeitung eingestellten Rauheiten der ta-C V1 Schichten und einer ta-C:B:N zum Vergleich. Der Index a steht für Schichten im Ausgangszustand, g für kurzhubgehonte und b für gebürstete Schichten.

Das Ergebnis eines Einlaufkennfelds mit einer optimierten Endbearbeitung, namentlich der ta-C V1_{g2}, ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Hierbei wurden identische Versuchsparameter wie in Abbildung 5.3 verwendet. Durch die geringere Ausgangsrauheit des DLCs konnten sowohl

die Einlaufdauer von 50 auf 18 h, als auch der resultierende Reibwert von 0,02 auf 0,004 reduziert werden. Der Reibwert liegt allerdings mit einer Messunsicherheit von $\pm 0,0004$ an der Auflösungsgrenze des Tribometers und zusätzlich nahe an der Supraschmierung. Dem gegenüber stehen wesentlich höhere Verschleißraten (bis zu $1,5 \mu\text{m}/\text{h}$) in den Schlüsselbetriebspunkten und daraus resultierend ein höhere Gesamtverschleiß. Da die Verschleißrate nach dem initialen Betriebspunkten jedoch ebenfalls im Bereich einstelliger nm/h liegt und die Hochverschleißzustände nur kurzzeitig beim Betriebspunktwechsel auftreten, ist der Einlauf dennoch als Erfolg zu werten.

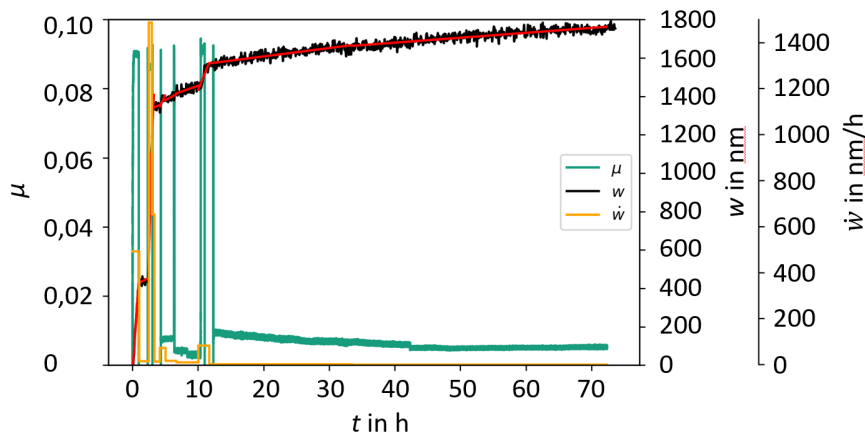


Abbildung 5.5: Schlüsselbetriebspunktkennfeld mit optimierter Endbearbeitung der ta-C V1 Schicht.

Der Vergleich unterschiedlicher Endbearbeitungen und infolgedessen auch unterschiedlicher Rauheiten nach dem Einlauf erschwert die Vergleichbarkeit der Stribeckkurven. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle, die in Gleichung 2.6 beschriebene, dimensionslose Pseudoschmierfilmdicke λ^* zur Auftragung genutzt. Die Stribeckkurven nach dem Einlauf der unterschiedlichen ta-C V1 Varianten sind in Abbildung 5.6a gegenüber einem Referenztribosystem (100Cr6 nitriert gegen 13Mn6) aufgetragen. Während die DLCs bei kleinen λ^* Werten, ergo im Übergang zur Grenzreibung, nahe zusammen liegen, fächern sich die Kurven im Bereich der Mischreibung auf. Mit Ausnahme der glattesten Variante, bei der es reproduzierbar zur teilweisen Verkokung des Schmierstoffs kam, nähern sich alle Stribeckkurven für $\lambda^* > 0,01$ wieder an, was für hydrodynamische Schmierung ohne Einfluss der Oberflächen spricht.

Analog zum Einlaufkorridor, der sich aus resultierenden Reibwerten und Verschleißraten in Abhängigkeit von der initialen Reibleistungsdichte bei AlSi und GJL konstituiert [6, 121], gibt es bei den DLCs einen Rauheitskorridor. Dies wird aus dem Zusammenhang der resultierenden Reibwerte in der Mischreibung und der initialen Spitzenrauheit in Abbildung 5.6b deutlich. Es ist möglich, für die untersuchten Schichten und Endbearbeitungen einen schmalen Bereich,

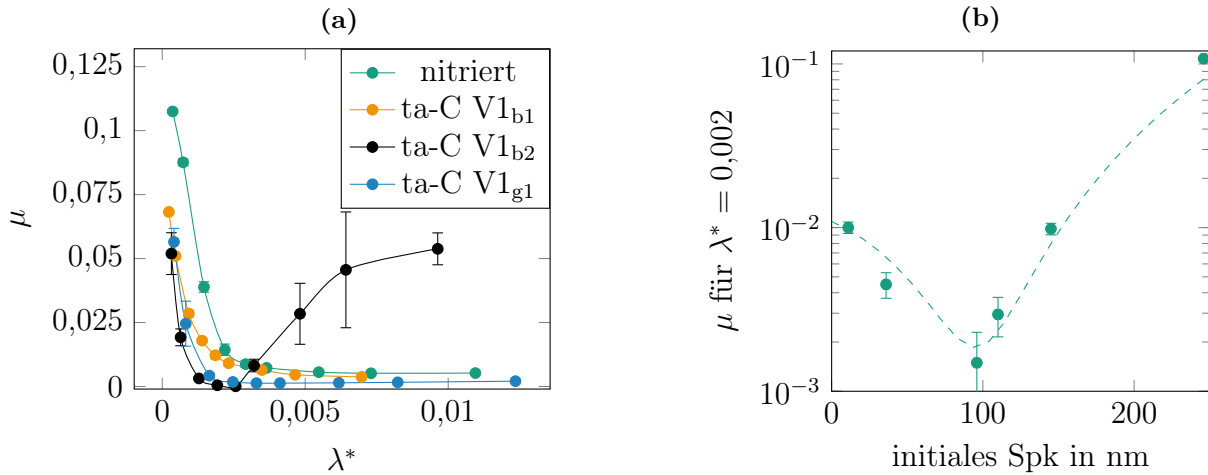


Abbildung 5.6: Stribeckkurven nach Einlauf der ta-C V1 Schichten mit unterschiedlichen Rauheiten nach Endbearbeitung (a) und Auftragung der resultierenden Reibwerte im Bereich des Minimus der Stribeckkurven über die initiale Spitzenrauheit Spk (b).

in dem sich Reibwerte nahe der Supraschmierung einstellen, zu identifizieren. Außerhalb des Korridors findet kein Einlauf statt ($\mu \approx 0,1$), oder die Reibwerte liegen auf dem Niveau einer eingelaufenen Metall-Metall-Paarung ($\mu \approx 0,01$). Dies zeigt sich auch im Vergleich zur Referenzpaarung, die in Abbildung 5.6a in Grün dargestellt ist. Dabei wurde anstatt der ta-C beschichteten Probe eine nitrierte 100Cr6 Scheibe mit dem identischen SBP-Kennfeld eingefahren. Das Reibwertminimum liegt bei 0,01, was auch den Literaturwerten entspricht [119].

5.3 Einfluss der Zusammensetzung der amorphen Kohlenstoffschichten

Die Zusammensetzung der Schichten wurde ausgehend von der ta-C V1 durch die Einbringung von Fremdatomen und veränderter thermischer Prozessführung modifiziert. In diesem Abschnitt werden alle Schichten mit Ausnahme der ta-C:B:N behandelt. Die Reihenfolge geht vom niedrigsten zum höchsten, mittleren sp^3 -Gehalt.

Beginnend mit der Schicht mit dem geringsten sp^3 -Gehalt, ist für die a-C:Fe in Abbildung 5.7 das Stribeckkennfeld aufgetragen. Dieses zeigt über das ganze Kennfeld kein ausgeprägtes Einlaufverhalten. Die Reibwerte liegen zwischen 0,07 und 0,1 und nehmen zwar in jeder Laststufe ab, allerdings in sehr einem geringen Umfang und deutlich über den Werten, die mit der ta-C V1 erreicht wurden.

Somit kann hier nicht von einem Einlauf gesprochen, geschweige denn ein Schlüsselbetriebspunktkennfeld abgeleitet werden. Aus diesen Gründen wurde die Schicht nicht weiter tribologisch untersucht.

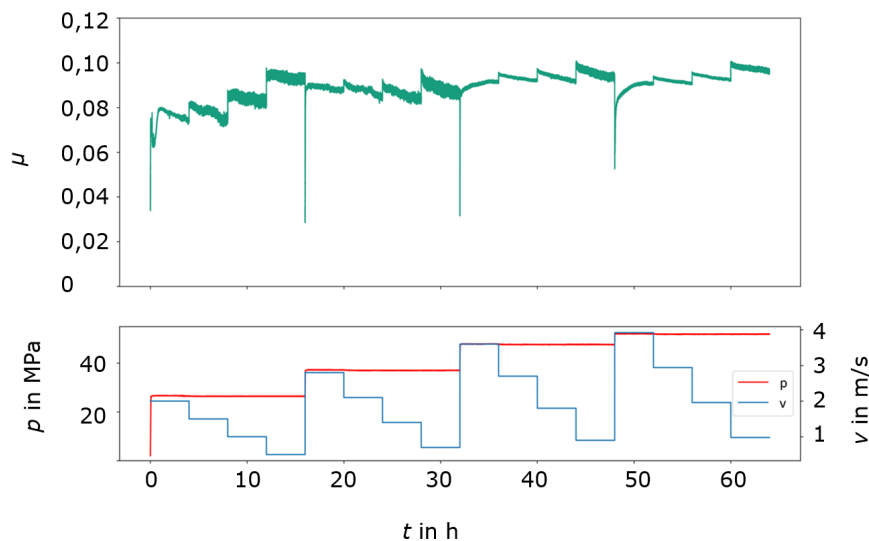


Abbildung 5.7: Repräsentatives Stribeckkennfeld der a-C:Fe Schicht.

Die a-C V2 zeigt in Abbildung 5.8a ein besonderes Einlaufverhalten in der Form, dass bei der niedrigsten Laststufe keinerlei Reibwertabnahme sichtbar ist und diese erst bei der zweiten Laststufe in Form eines Sprungs erfolgt. Im weiteren Verlauf des Kennfelds springt der Reibwert für die niedrigste Geschwindigkeit auf 0,1 zurück. Erst in der höchsten Laststufe nimmt der Reibwert bei diesem v/p ab. Fügt man, wie in Abbildung 5.8b, eine weitere, langsamere Geschwindigkeitsstufe hinzu, so zeigt sich ein ähnliches Bild. Es fällt zudem auf, dass es bei

den Verschleißraten keine ausgeprägte Degression gibt und diese auch empfindlich auf den Lastwechsel auf 40 MPa reagiert. Die resultierende Verschleißrate liegt mit 10 nm/h auch über den Werten der Kennfelder mit der V1-Schicht.

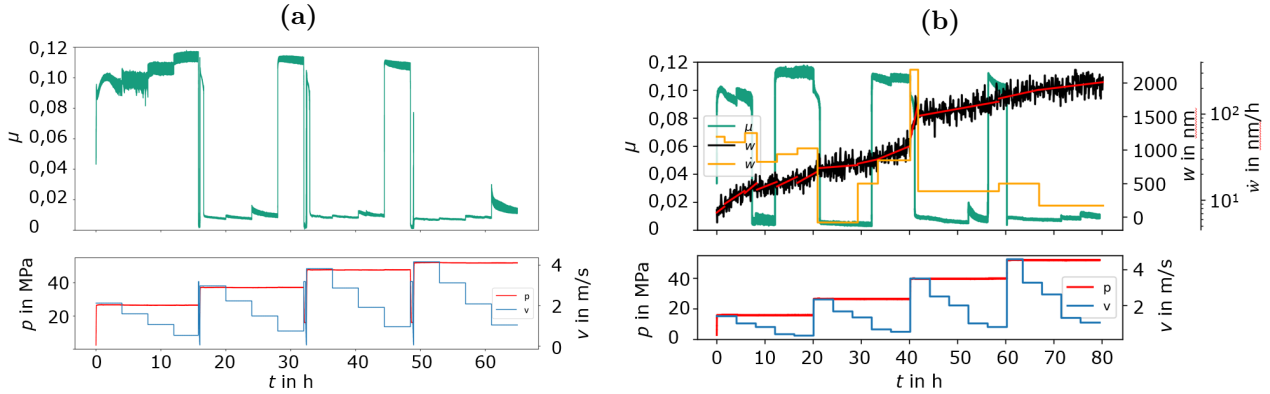


Abbildung 5.8: Stribeckkennfelder der a-C V2 Schicht in (a) und das zugehörige RNT-Kennfeld mit einer zusätzlichen Geschwindigkeitsstufe in (b).

Die Schicht mit dem nächsthöheren sp^3 -Gehalt, die a-C:Mo, zeigt in Abbildung 5.9 ein vielversprechendes Einlaufverhalten. So beginnt der Versuch bereits bei Reibwerten knapp unter 0,01 und zeigt zudem in der jeweils niedrigsten Geschwindigkeitsstufe eine signifikante Abnahme bis auf selbiges Niveau.

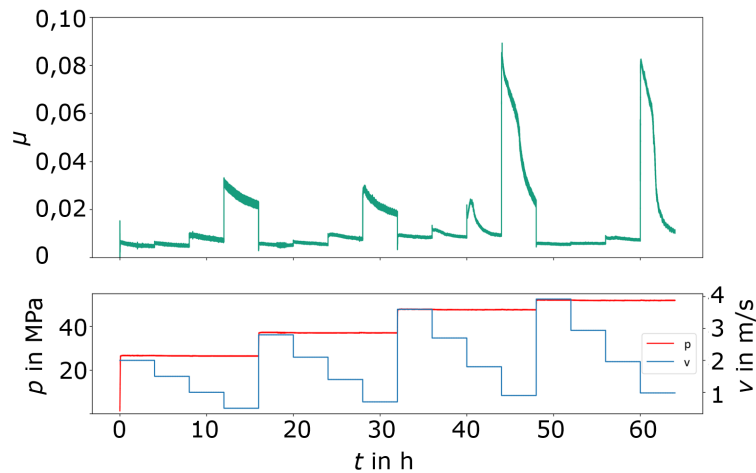


Abbildung 5.9: Stribeckkennfeld der a-C:Mo.

Eine Übertragung auf das Schlüsselbetriebspunktkennfeld aus Kapitel 5.1 war jedoch, wie in Abbildung 5.10 zu sehen, nicht erfolgreich. Das Tribosystem ist nicht stabil, da der Reibwert immer wieder zu 0,1 springt und es zu einem erneuten Einlauf kommt. Dies zeigt sich auch in der instabilen Verschleißrate, die zwischen 20 und 5 nm/h alterniert. Folglich ist eines der vier

Kriterien für einen erfolgreichen Einlauf verletzt, auch wenn die Reibwerte und Verschleißraten klein sind.

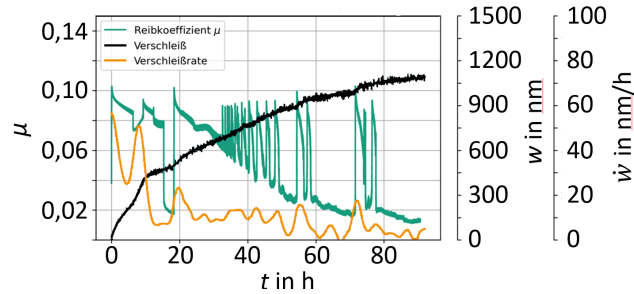


Abbildung 5.10: SBP-Kennfeld der a-C:Mo Schicht.

Eine Sonderrolle nimmt die (t)a-C V5 in Abbildung 5.11a ein. Bei dieser wurde eine sp^2 -reiche Deckschicht auf einem sp^3 -reichen Substrat abgeschieden, um einen sp^2 -Gradienten zu erzeugen und damit *ab initio* einen dritten Körper einzustellen. Die Hintergründe dazu finden sich im Kapitel 7. Im Vergleich mit den Tribosystemen mit ta-C V1 und a-C V2 in Abbildung 5.11b wird deutlich, dass das Gradientenmaterial in keinem Bereich der Stribeckkurve signifikante Vorteile bietet. Im Gegensatz zu den Erwartungen sind insbesondere in der Mischreibung die Reibwerte um bis zu Faktor vier höher und liegen auch im Bereich der Grenzreibung über 0,1.

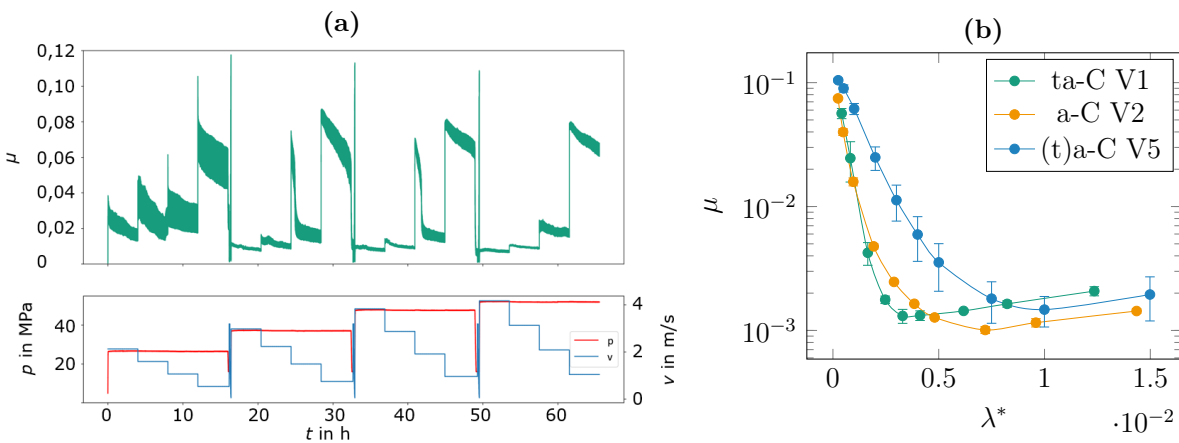


Abbildung 5.11: Stribeckkennfeld der Gradientenschicht (t)a-C V5 in (a) und Stribeckkurven mit Vergleich zu ta-C V1 und a-C V2 in (b).

Die ta-C:B stellt die härteste Beschichtung dar, die tribologisch untersucht wurde. Da sich kein identisches Verhalten einstellen ließ, sind in diesem Fall zwei repräsentative Kennfelder in Abbildung 5.12 aufgeführt. Bei Verwendung des identischen Kennfelds, wie für die ta-C V1 in Abbildung 5.5, zeigt sich ein gänzlich anderes Verhalten. Das Tribosystem endet entweder in einem Zustand kleiner Reibwerte (um 0,01), oder landet wieder beim initialen Reibwert von

0,09. Beide Pfade führen allerdings zu hohen Gesamtverschleiß, respektive Verschleißraten an Stift ($\dot{w} \approx 1 \mu\text{m}/\text{h}$) und insbesondere an der Scheibe (siehe auch Abbildung 5.14b), womit auch das Kennfeld in Abbildung 5.12a die Definition eines erfolgreichen Einlaufs verletzt.

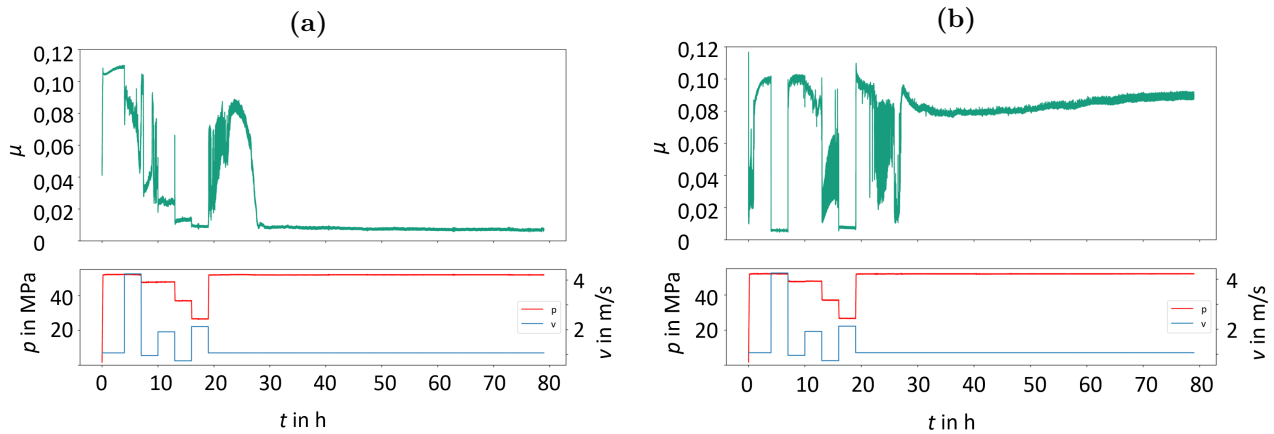


Abbildung 5.12: Schlüsselbetriebpunktkennfelder der ta-C:B mit (a) und ohne Einlauf (b).

5.4 Tribosystem ohne Einlauf

Wurde in den letzten Abschnitten dargestellt, wie die verschiedensten Tribosysteme einlaufen, so gilt es auch, Tribosysteme ohne ausgeprägten Einlauf darzustellen. Dieses Verhalten konnte bei der ta-C:B:N Beschichtung beobachtet werden.

Diese zeigt beim sanften Einfahren in Abbildung 5.13a bereits ab dem ersten Betriebspunkt Reibwerte um 0,02 und einen wenig ausgeprägten Stribeckeffekt, also eine kaum ausgeprägte Abhängigkeit des Reibwerts vom Verhältnis Relativgeschwindigkeit zu Pressung. Eine geringe Abnahme des Reibwerts findet nur bei kleinen Gleitgeschwindigkeiten im Regime der Grenzreibung statt. Des Weiteren sind der Reibwert und die Verschleißraten kaum abhängig von der Flächenpressung. Der einzige (topographische) Einlaufeffekt stellt die Abnahme der Verschleißraten in der ersten Stunde von ca. 100 auf 3 nm/h dar. Ausschließlich bei der dritten Laststufe und der niedrigsten Geschwindigkeit findet eine Reaktion der Verschleißrate auf die äußeren Bedingungen statt. Zum Ende des Kennfelds liegen die Verschleißraten deutlich unter 1 nm/h. Da die Verschleißraten zwar sehr klein, aber durchgehend größer Null sind, ist ein ausschließlich hydrodynamischer Schmierzustand auszuschließen.

Beim scharfen Einfahren dreht sich allerdings das Bild. Wie in Abbildung 5.13b zu sehen, startet das Tribosystem im ersten SBP mit Reibwerten um 0,09 und läuft dann auf Werte unter 0,01 ein. Eine Betrachtung der Verschleißraten, sowohl initial, als auch resultierend,

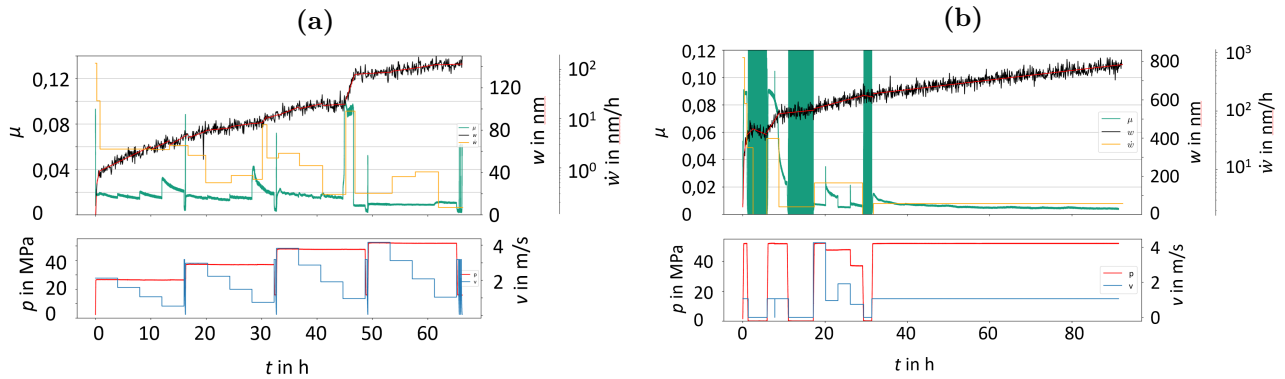


Abbildung 5.13: Sanftes (a) und scharfes (b) Kennfeld mit ta-C:B:N. Die grünen Balken sind die Phasen der *in situ* AFM-Messungen.

zeigt allerdings ein weniger vorteilhaftes Bild. So liegen diese im topographischen Einlauf mit $\dot{w}_{\text{ini}} \approx 1 \mu\text{m}/\text{h}$ eine Größenordnung über den Werten des sanften Einfahrens. Die resultierende Verschleißrate liegt mit $3 \text{ nm}/\text{h}$ auch signifikant über denen in Abbildung 5.13a.

Folglich ist das ta-C:B:N System das einzige Tribosystem, das nicht von einem optimierten Einlaufprogramm mit hoher, initialer Belastung profitiert und trotzdem mit kleinsten Reibwerten und Verschleißraten läuft. Im Umkehrschluss hat das Tribosystem Potential für den Praktiker, da kein spezielles Einlaufkennfeld für einen Betrieb mit kleinsten Verschleißraten und Reibwerten notwendig ist.

5.5 Verschleißverhalten der DLC-Schichten

5.5.1 Verschleißmechanismen

So vielzählig die untersuchten Kohlenstoffschichten sind, so breit gestreut zeigt sich auch deren Verschleißverhalten. In allen Varianten war der Gesamtverschleiß so gering, dass er nicht gravimetrisch ermittelt werden konnte. Auf topographischer Ebene lassen sich jedoch Unterschiede, die im Folgenden näher beleuchtet werden, ausmachen.

Der Verschleiß auf der größten Größenskala findet bei zwei sehr unterschiedlichen Schichten statt. Die DLC-Schicht mit dem niedrigsten sp^3 -Gehalt, die a-C:Fe mit 13 at. %, zeigt in Abbildung 5.14a Furchen im $10 \mu\text{m}$ Bereich. Am anderen Ende des Spektrums steht die ta-C:B mit 85 at. % sp^3 wiederum mit Furchung im $100 \mu\text{m}$ Bereich und einem deutlich ausgeprägten Materialabtrag in Abbildung 5.14b. Der Unterschied besteht darin, dass der Verschleiß an der a-C:Fe mehr durch Mikropflügen verursacht wird. Dies zeigt sich an den deutlichen Aufwürfen

neben den Riefen. Bei der ta-C:B liegt eine Mischung aus Mikrospanen und tribochemischen Verschleiß vor, was sich in den Riefen ohne ausgeprägte Aufwürfe an den Rändern, sowie an den sehr glatten Oberflächen in den Tälern äußert.

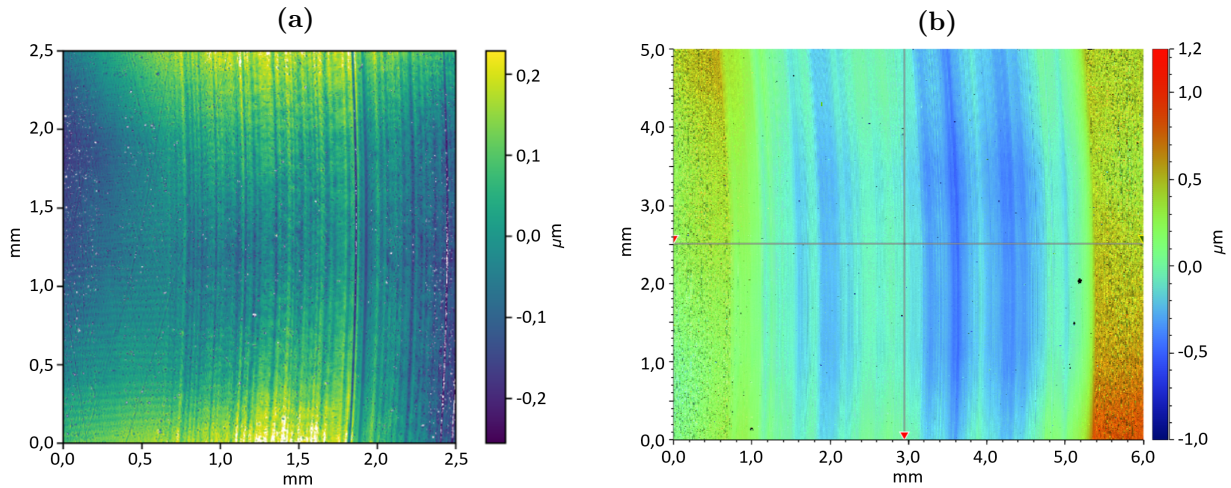


Abbildung 5.14: WLI-Aufnahmen der a-C:Fe Reibspur (a) mit deutlich sichtbaren Riefen und der ta-C:B mit glatten Gräben in (b).

Die undotierte a-C Schicht zeigt unter allen Bedingungen wenig Verschleiß, der erst im AFM sichtbar wird. Die Abrasion findet auf der Mikroskala statt, was anhand der feinen, gerichteten Riefen in Abbildung 5.15 deutlich wird. Des Weiteren ist festzustellen, dass auch nach der vollen Versuchsdauer von 72 h noch Spitzen vorhanden sind und die Spitzenrauheit dementsprechend nur um 55 % abnimmt. Eine Unterscheidung zwischen Mikropflügen und Mikrospanen ist aus den vorliegenden Aufnahmen nicht vorzunehmen.

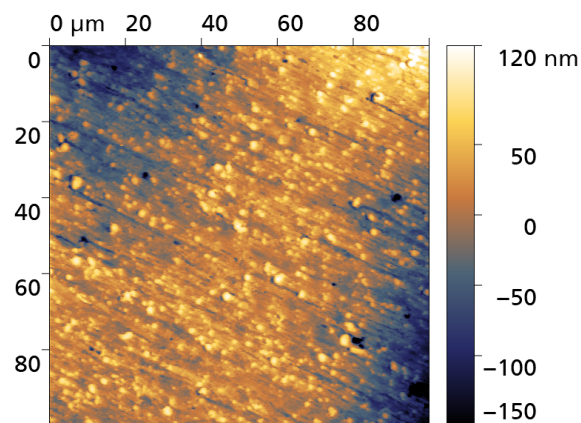


Abbildung 5.15: AFM-Aufnahme der a-C V2 Reibspur mit deutlich sichtbaren Riefen.

Eine DLC-Schicht mit höherem sp^3 -Anteil, wie die ta-C V1, zeigt deutlich weniger ausgeprägten Verschleiß. Hierbei konnten auch im AFM keine gerichteten Riefen detektiert werden. Die in

Abbildung 5.16a sichtbaren Riefen haben keine eindeutige Vorzugsrichtung und entstammen der Endbearbeitung des Stahlsubstrats, da sie in gleicher Art und Weise auch im tribologisch unbelasteten Bereich vorhanden sind. Einzig die Abnahme der Spitzenrauheit Sp_k (siehe auch Abschnitt 7.1) ist quantifizierbar. Eine Betrachtung der ta-C V1 Reibspur im REM in Abbildung 5.16b offenbart jedoch, dass Abrasion auf der Submikroskala stattfindet. So wurden nicht nur die Spitzen abgetragen, was sich in den Plateaus zeigt, sondern auch Material in Reibrichtung transportiert und aus feinsten Riefen abgetragen. Folglich liegt bei der ta-C V1 Schicht eine Mischung aus Mikropflügen und tribochemischem Abtrag als Verschleißmechanismus vor.

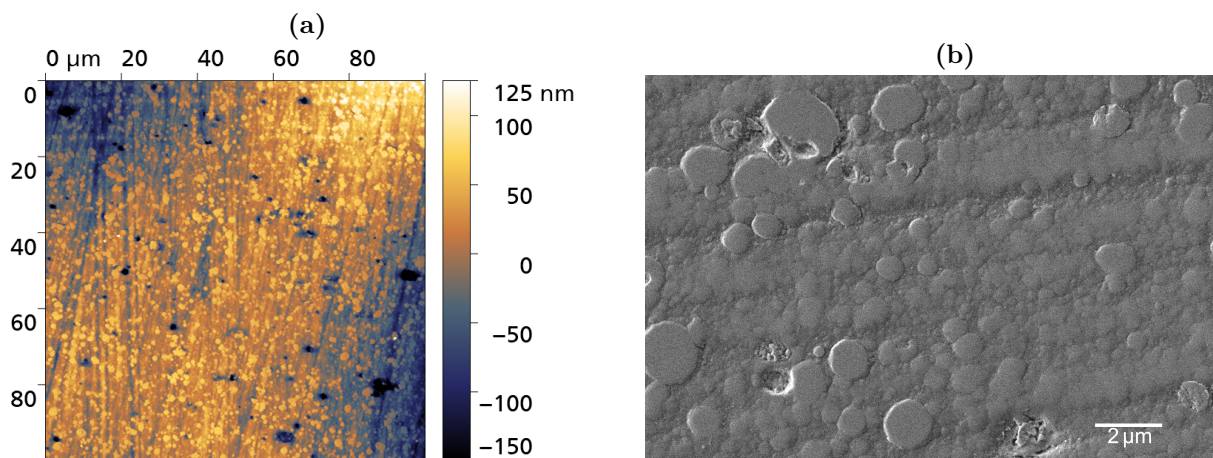


Abbildung 5.16: AFM-Aufnahme der ta-C V1 Reibspur ohne ausgeprägte, gerichtete Riefen in (a). Riefen erst im REM sichtbar (b).

Eine Sonderrolle nimmt die ta-C:B:N Schicht ein. Diese zeigt nach dem Einlauf im AFM in Abbildung 5.17a keinerlei Spikes oder Droplets, sondern eine extrem glatte Oberfläche, die von ungerichteten Riefen aus der Endbearbeitung dominiert wird. Auch in der REM-Aufnahme in Abbildung 5.17b herrscht dieses Bild vor. Es ist somit davon auszugehen, dass das Verschleißverhalten der ta-C:B:N nach dem Abtragen der Spitzen, also dem topographischen Einlauf, von tribochemischem Verschleiß bestimmt wird. Ob es sich dabei um Tribooxidation handelt, kann ohne weitere Analytik nicht festgestellt werden.

5.5.2 Verschleißquantifizierung

Die Messung des Verschleißes an den DLC Schichten steht vor dem Problem, dass dieser gravimetrisch und profilometrisch nicht vollständig erfasst werden konnte. Somit wird an dieser

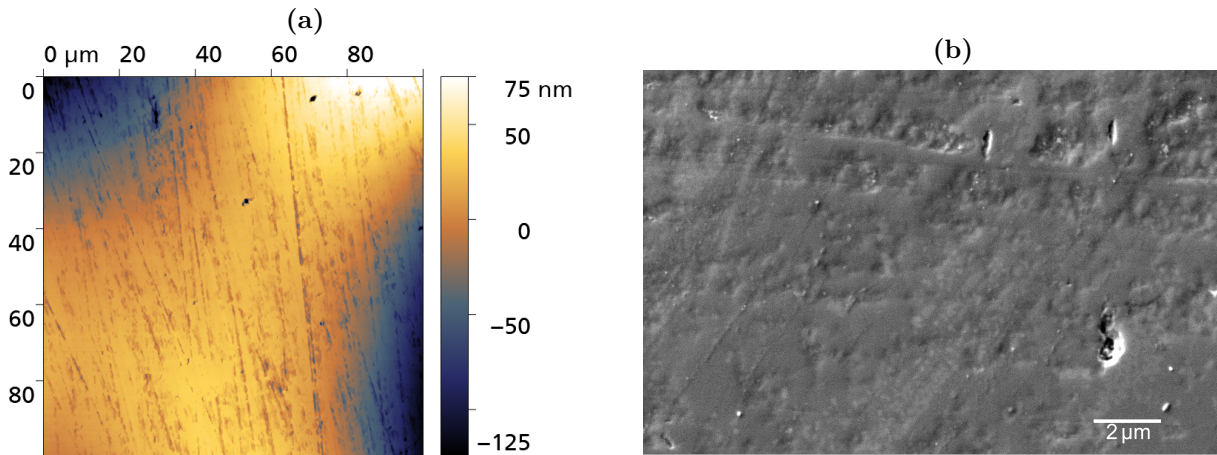


Abbildung 5.17: AFM-Aufnahme der ta-C-B-N Reibspur ohne ausgeprägte, gerichtete Riefen in (a) und auch im REM ohne Riefen (b).

Stelle der Versuch unternommen, Verschleiß über die Veränderung der Topographie zu quantifizieren. Bei auftretender Furchung wird der Verschleiß über die Änderung des Leervolumens der Abbotkurve gemessen. Dies ist die Summe aus der Veränderung des flächenbezogenen Lochvolumens V_{vv} und des Kernleervolumens V_{vc} .

$$w_{\text{Furch}} \left(\text{in nm}^3/\text{nm}^2 \right) = \Delta (V_{vv} + V_{vc}) \quad (5.1)$$

Für DLCs ohne eine ausgeprägte Furchung und ausschließlichem Abtragen der Asperitäten wird der Verschleiß hingegen aus der Abnahme des flächenbezogenen Spitzenvolumens V_{mp} ermittelt.

$$w_{\text{Asp}} \left(\text{in nm}^3/\text{nm}^2 \right) = \Delta (V_{mp}) \quad (5.2)$$

Kommt es hingegen zu „Hochverschleiß“, wird der Verschleiß, wie mittels Profilometrie üblich, über die mittlere Spurtiefe w_{Spur} quantifiziert.

Der Gesamtverschleiß w ergibt sich folglich aus der Summe der anteiligen, mechanismenabhängigen Verschleißwerte zu

$$w = w_{\text{Spur}} + w_{\text{Furch}} + w_{\text{Asp}}. \quad (5.3)$$

Da die Versuche, je nach Material und Kennfeld, unterschiedliche Laufzeiten aufweisen, wird zur besseren Vergleichbarkeit die lineare Verschleißrate aus Gleichung 2.2 betrachtet. Des Weiteren ist hierdurch ein Abgleich mit den mittels RNT ermittelten Verschleißraten der Stifte möglich. Die linearen Raten sind in Abbildung 5.18 über den nominellen sp^3 -Anteil der jeweiligen DLC-Schicht aufgetragen. Hierbei fällt auf, dass für a-C und weiche ta-C Schichten ein linearer Zusammenhang zwischen sp^3 -Gehalt und linearer Verschleißrate gegeben ist. Dieser

Trend setzt sich jedoch nicht fort, sondern verkehrt sich mit der ta-C:B und 85 at. % sp^3 ins Gegenteil.

Generell ist festzustellen, dass das Minimum der gemessenen Verschleißraten auf einem extrem niedrigen Niveau in der Größenordnung 10 pm/h liegt. Die unterschiedlichen Verschleißmechanismen aus dem vorherigen Kapitel wirken sich direkt auf die Verschleißraten aus und sind dazu stark von den Materialeigenschaften der amorphen Kohlenstoffschichten abhängig. Die kleinsten Verschleißraten treten für sp^3 -Gehalte zwischen (60–70) at. % auf und äußern sich in einem Verschleißbild, bei dem nur die Spitzen abgetragen werden und Abrasion ausschließlich auf einer Nanoskala stattfindet.

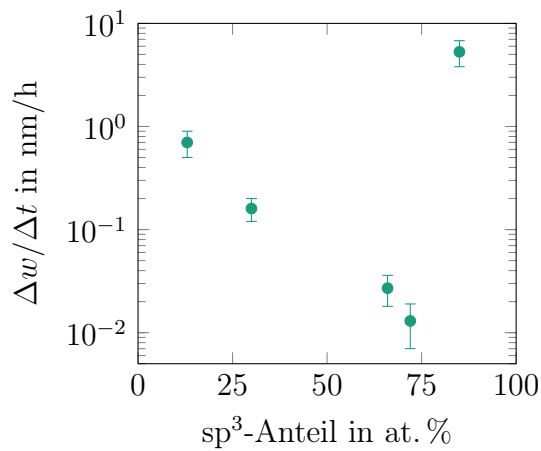


Abbildung 5.18: Abhängigkeit der linearisierten Verschleißraten von DLCs mit nominellen, unterschiedlichen sp^3 -Gehalten.

6 Einlaufverhalten der Eisenspritzschicht

6.1 Topographischer Einlauf

Sämtliche Stifte wurden vor und nach dem Versuch topographisch vermessen. Dabei ist zu beachten, dass die Vorzugsrichtung der Riefen immer vertikal im Bild ausgerichtet wurde, auch wenn die Schleifriefen beim Einbau ins Tribometer senkrecht zur Gleitrichtung ausgerichtet wurden. Zusätzliche Informationen können aus dem RNT-Signal gewonnen werden, da dieses einen Abgleich von Verschleißtiefe zur mittleren Riefentiefe nach der Endbearbeitung ermöglicht.

6.1.1 Topographie und Endbearbeitung der DLCs

Wurde in Kapitel 5.1 noch salopp vom topographischen Einlauf bei den hohen, initialen Verschleißraten gesprochen und dies mit dem Abtrag der obersten Rauheitsspitzen assoziiert, so soll diese Modellvorstellung nun durch Daten ergänzt werden. Die Variation der Endbearbeitung der ta-C V1 ermöglicht eine Aussage zur Entwicklung der Rauheit am Stift in Abhängigkeit von der Rauheit des DLCs. Da die Ausgangsrauheit der Stifte selbst schon streut, werden im Folgenden nur die gemittelten Veränderungen der Kernrauheit S_k und der Spitzenrauheit S_{pk} betrachtet. In Abbildung 6.1 ist diese Veränderung für die Kennfelder aus Kapitel 5.2 aufgetragen. Dabei fällt zuerst auf, dass bei allen drei Varianten die Spitzenrauheit im Versuch nicht ab-, sondern zunimmt. Es werden folglich nicht nur Spitzen abgetragen. Offensichtlich werden auch neue Spitzen erzeugt. Mit abnehmender, initialer ta-C Rauheit nimmt auch die Zunahme der Spitzenrauheit ab. Bei der Kernrauheit zeigt sich ein differenzierteres Bild. Bei der b1-Glättung (rechts im Rauheitskorridor) nimmt auch diese im Versuch zu. Auf der anderen Seite des Korridors kann bei der b2 keine signifikante Veränderung festgestellt werden. Die ta-C V1 Glättung mittels Diamantband führt am Gegenkörper zu einer deutlichen Abnahme der Kernrauheit und damit zu einer Oberfläche mit deutlich stärker ausgeprägten Plateaus. Zusammen mit der Zunahme der Spitzenrauheit deutet dies auf einen Materialübertrag hin.

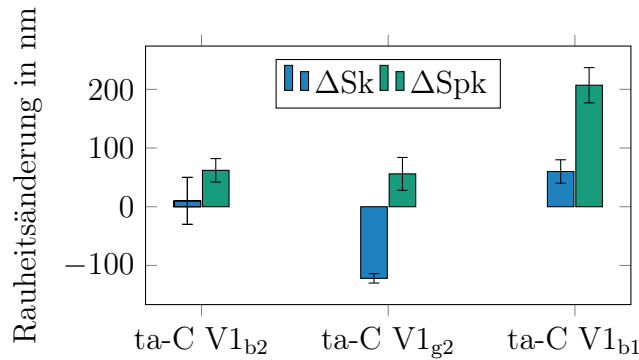


Abbildung 6.1: Veränderung der Rauheiten an den 13Mn6 Stiften nach Einlauf gegen unterschiedlich endbearbeitete ta-C V1 Proben.

6.1.2 Topographie mit unterschiedlichen DLCs

Auch für die Variation der Schichtzusammensetzung liegen Daten für die topographische Veränderung der Spritzschicht vor. Die Rauheitsänderung für die a-C Paarungen ist in Abbildung 6.2a zusammengestellt. Global zeigt sich ein vollständig umgekehrtes Bild, als bei der ta-C V1. Alle a-Cs führen zu einer Rauheitsabnahme der 13Mn6 und entsprechen somit der gängigen Modellvorstellung des topographischen Einlaufs.

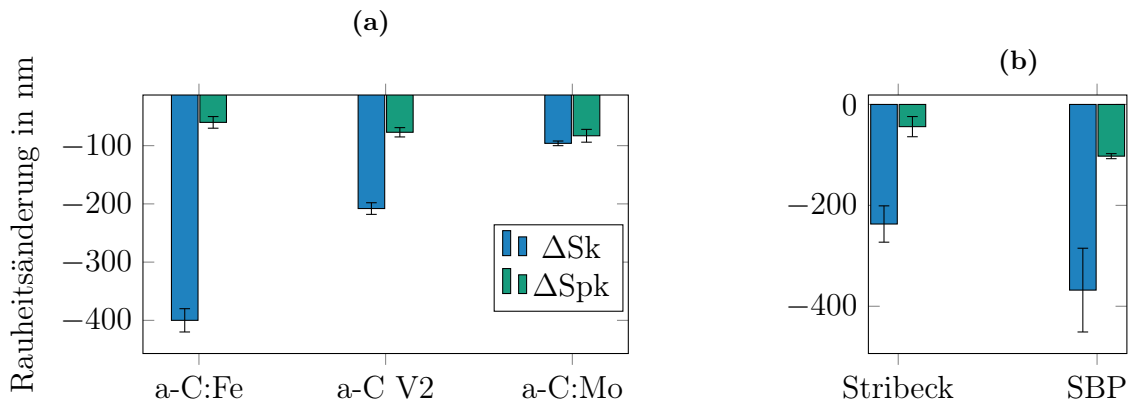


Abbildung 6.2: Veränderung der Rauheiten an den 13Mn6 Stiften nach Einlauf gegen a-Cs in (a) und für die unterschiedlichen Kennfelder der ta-C:B:N in (b).

Die ta-C:B:N fällt aus der Reihe heraus da sie, obwohl sie hinsichtlich sp^3 -Gehalt und Rauheit der ta-C V1_{g2} ähnelt, sich die Gegenkörpertopographie aber wie bei den a-Cs entwickelt. Dies ist in Abbildung 6.2b zu sehen, wobei dort auch nach den unterschiedlichen Einlaufkennfeldern getrennt wird. Der sanfte Einlauf mit dem Stribeckkennfeld führt zu einer um 35, respektive 57 % geringeren Abnahme der Kern- und Spitzenrauheit.

6.2 Mikrostruktur der Randzone

Die Mikrostruktur der 13Mn6 Stifte im endbearbeiteten Zustand aus Abschnitt 4.1.2 stellt den Ausgangspunkt für sämtliche Versuche dar. Ausgehend von dem in Abbildung 4.1 abgebildeten Randzonengefüge, werden im Folgenden die Veränderung des Selbigen durch die Versuche aus dem Kapitel 5 analysiert.

Beginnen soll die Analyse mit einem Negativbeispiel in Abbildung 6.3a. Dort ist das Randzonengefüge nach einem Versuch gegen ta-C V1 mit zu großer, initialer Spitzenrauheit abgebildet. Diese Endbearbeitung führte im Versuch zu Verschleißraten $\mathcal{O}(\dot{w}_{\text{ini}}) = 10 \mu\text{m}/\text{h}$. Dies spiegelt sich darin wieder, dass das ursprünglich nanokristalline Randzonengefüge vollständig abgetragen wurde und sich auch kein neuer Gradient in der Korngröße gebildet hat. Letzteres ist wiederum der Grund für den auftretenden Hochverschleiß.

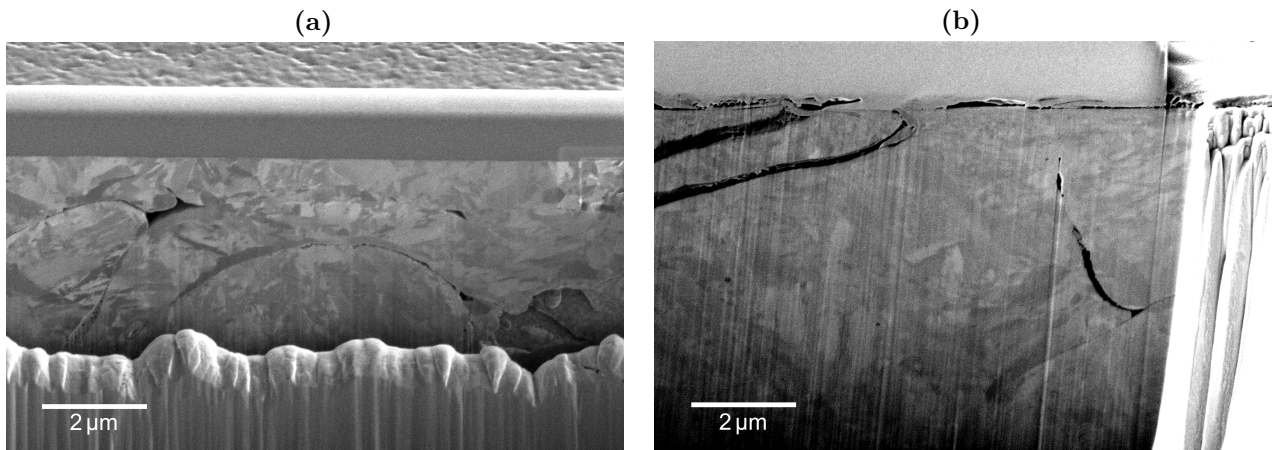


Abbildung 6.3: Randzonengefüge der 13Mn6 Spritzschicht mit Hochverschleiß (a) und nach Einlauf mit kleinsten Verschleißraten (b).

Wird hingegen eine hinreichende Glättung (ta-C V1_{b1}) verwendet, so stellt sich bereits mit einem Stribeckkennfeld eine Mikrostruktur wie in Abbildung 6.3b ein. Dies geht einher mit Verschleißraten zwischen fünf und sieben nm/h. Dabei liegt der Scherhorizont in den ersten 100 nm, wo das Gefüge nanokristallin ist. Gleichzeitig liegt der Verfestigungshorizont, also das Ende des Korngrößengradientens, ungefähr 1 µm unterhalb der Oberfläche. Beides ist nahe an den Werten des durch die Endbearbeitung eingestellten Randzonengefüges.

Ein vergleichbares Bild zeigt sich auch bei Versuchen mit optimaler Endbearbeitung des ta-C V1 Gegenkörpers und dem Schlüsselbetriebspunktkennfeld in Abbildung 6.4a. Hier liegt das Gefüge von der Oberfläche bis in eine Tiefe von ca. 50 nm nanokristallin vor und ein Verfestigungshorizont ist im Bereich (0,6–0,9) µm identifizierbar. Eine eindeutige Angabe

kann an dieser Stelle nicht gemacht werden. Es soll jedoch deutlich werden, dass dieser Verfestigungshorizont in einer geringeren Tiefe als in Abbildung 6.3b liegt.

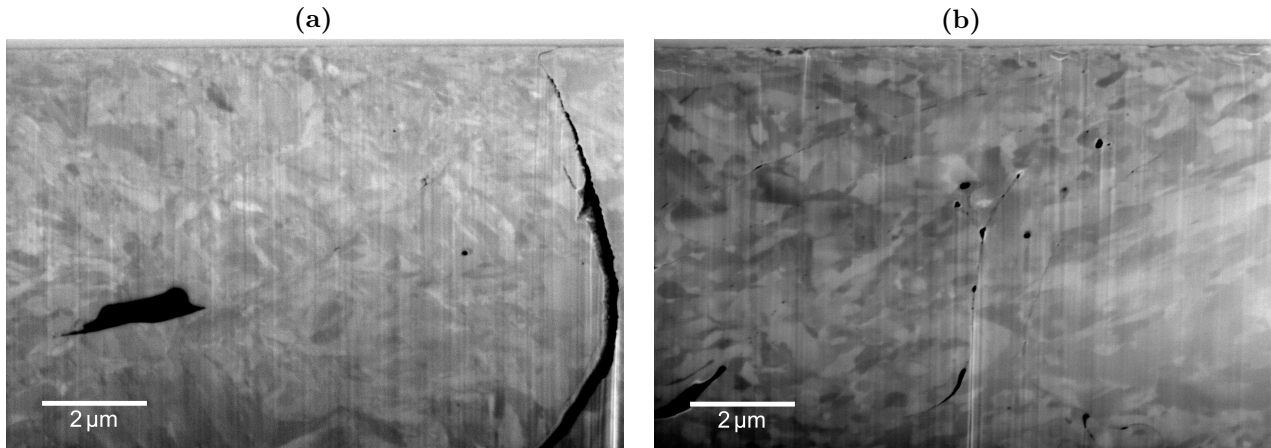


Abbildung 6.4: Randzonengefüge der 13Mn6 Spritzschicht mit optimiert endbearbeiteter ta-C V1 (a) und nach Einlauf gegen a-C V2 (b).

Im Gegensatz dazu, stellt sich bei einem Gegenkörper mit weniger sp^3 -Gehalt – wie beispielsweise der a-C V2 Schicht – ein deutlich unterschiedliches Randzonengefüge ein. Auch hier gibt es eine nanokristalline Randzone, die jedoch wesentlich dünner ausfällt. Ein Verfestigungshorizont kann nicht eindeutig nachgewiesen werden, da die Korngrößenverteilung sehr inhomogen ist und bis knapp unter die Oberfläche mikrokristallines Gefüge vorliegt.

6.3 Randzonenchemie

Für die 13Mn6 Probe, die gegen die gebürstete ta-C V1 mit dem Schlüsselbetriebspunktkennfeld erfolgreich eingefahren wurde, liegt die Randzonenchemie aus Abbildung 6.5 vor. Es ist ein flacher Gradient beim Kohlenstoff, ausgehend von nahezu 100 at. % in der 20 nm dicken Adsorbatschicht, bis knapp zehn Prozent in über einem Mikrometer Tiefe vorhanden. Auch beim Sauerstoff gibt es einen ausgeprägten Gradienten von 35 at. % unter dem Adsorbat, hin zu 2 at. % 200 nm tiefer. Bestandteile des Schmierstoffs und insbesondere aus der Additivierung können ebenfalls nachgewiesen werden. Zuvorderst ist hier Schwefel mit 2,5 at. % unterhalb des Adsorbats zu nennen. Es folgen Molybdän, Kalzium und Zink, die bei (1,5–0,5) at. % liegen. Diesen ist gemein, dass ihr Gehalt in Tiefen größer 500 nm an der Nachweisgrenze liegt. Molybdän entstammt der tribochemischen Reaktion mit dem Reibungsmodifizierer und deutet auf eine MoS_2 -Bildung hin. Kalzium ist ein typischer Bestandteil von Reinigern und der basischen Reserve und im Hinblick auf die Belegung der Oberfläche tribologisch nachteilig .

Der geringe Anteil an Zink resultiert aus der Zersetzung des Verschleißschutzadditivs ZnDTP, sollte aber an für sich nicht ohne Phosphat vorliegen.

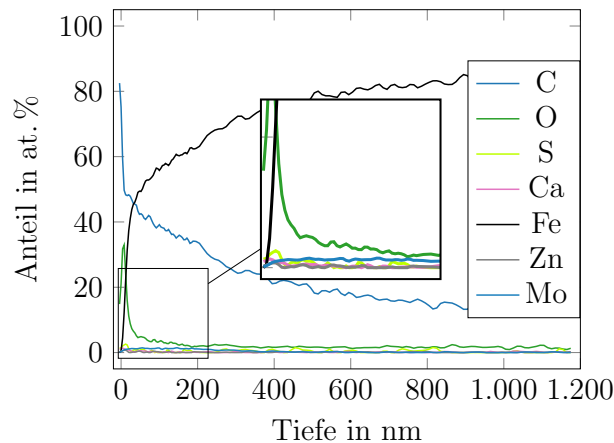


Abbildung 6.5: XPS-Tiefenprofil an einem 13Mn6 Stift nach erfolgreichem Einlauf mit ta-C V1_{b1}.

Nach dem Einlauf im SBP-Kennfeld mit der optimal endbearbeiteten ta-C V1 liegt, wie in Abbildung 6.6 zu sehen, eine stark veränderte Randzonenchemie vor. Die ersten fünf Nanometer bestehen hauptsächlich aus CH_x -Kontamination. In einer Tiefe von zehn Nanometer ist der Eisenoxidanteil maximal mit über 20 at. %. Dieser fällt auf den nächsten 30 nm unter die Nachweisgrenze. Phosphor und Zink liegen nur auf den ersten zehn Nanometern in signifikanter Menge, ein und zwei Atomprozent, vor. Schwefel und Molybdän haben ihr Maximum in einer Tiefe von ca. 20 nm mit 5, respektive 3 at. %. Auch Natrium, Silizium und Kalzium liegen auf den ersten 30 nm in nachweisbarer Menge vor.

Somit liegen die Reaktionsprodukte der Tribochemie aus dem Verschleißschutzadditiv (Zink, Schwefel und Phosphor), sowie aus dem Reibmodifizierer (Molybdän und Schwefel) graduell abnehmend unter der Oberfläche vor.

Nach dem Einlauf mit den Schlüsselbetriebspunkten gegen eine ta-C:B:N Scheibe aus Abschnitt 5.4 wurde das Tiefenprofil in Abbildung 6.7 aufgenommen. Die Additivbestandteile Molybdän, Zink, Kalzium, Phosphor und Stickstoff können bis in eine Tiefe von 40 nm nachgewiesen werden und weisen ihr Maximum jeweils in einer Tiefe von 5 nm auf. Darüber befindet sich wiederum eine Adsorbatschicht, die am hohen CH_x -Anteil erkennbar ist, auf der Probe. Unter diesem Adsorbat liegt ein starker Abfall für den Sauerstoffanteil bis auf ein konstantes Niveau 50 nm unter der Oberfläche vor. Zusätzlich kann Eisenoxid bis in eine Tiefe von ca. 40 nm detektiert werden. Der Schwefelanteil von fünf Prozent läuft dazu parallel

Ein ähnliches Bild zeigt sich im Tiefenprofil nach dem Versuch gegen die a-C V2 in Abbildung 6.8. Die ersten vier Nanometer werden von CH_x dominiert, wobei deren Anteil mit 53 at. % geringer

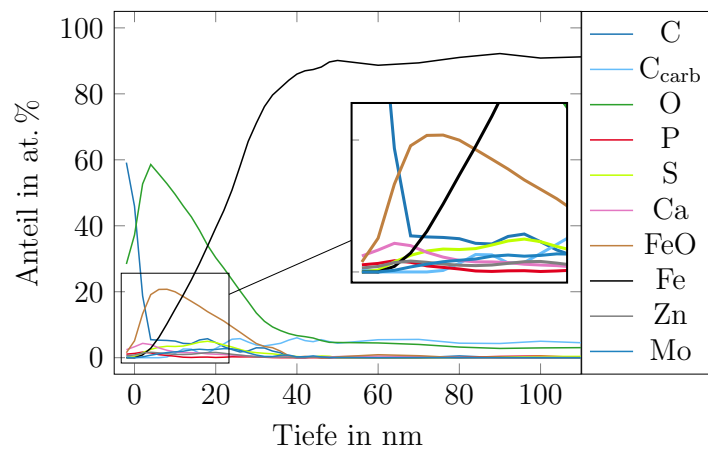


Abbildung 6.6: XPS-Tiefenprofil an 13Mn6 nach erfolgreichem Einlauf mit der ta-C V1g2.

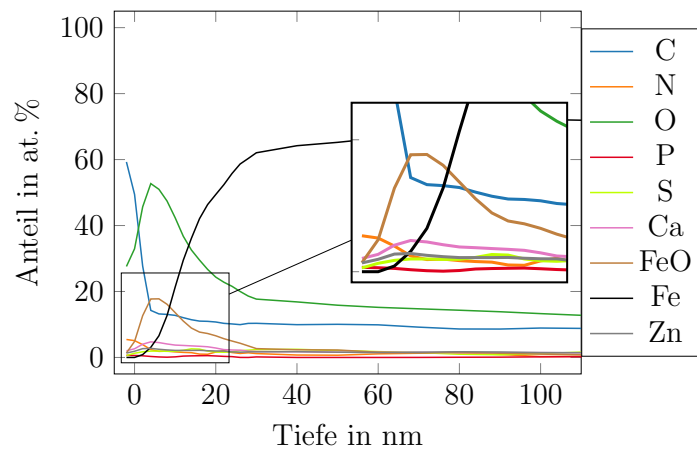


Abbildung 6.7: XPS-Tiefenprofil an einem 13Mn6 Stift nach erfolgreichem Einlauf mit ta-C:B:N.

ausfällt. Unter dem Adsorbat befindet sich das Maximum des Sauerstoffs (55 at. %) und des oxidischen Eisens (10 at. %). Ersterer Anteil nimmt über 100 nm ab, wohingegen das Eisenoxid schon bei 40 nm unter die Nachweisgrenze fällt. Auffällig ist der geringe Kohlenstoffanteil von weniger als fünf Prozent in der Randzone. Aus den Additiven finden sich Schwefel, Phosphor, Zink, Molybdän und Kalzium in Tiefen bis 60 nm.

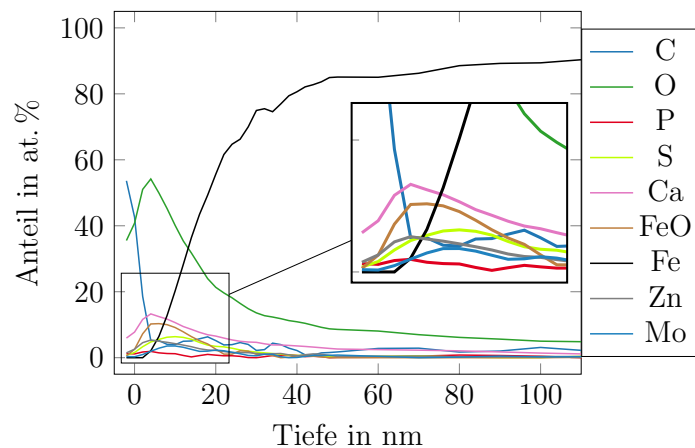


Abbildung 6.8: XPS-Tiefenprofil an einem 13Mn6 Stift nach erfolgreichem Einlauf mit a-C V2.

6.4 Oberflächenchemie der Spritzschicht

Ausgehend von der Erkenntnis aus den XPS-Tiefenprofilen, dass die Oberflächen der 13Mn6 Proben nach der tribologischen Belastung mit (50–60) % Kohlenstoff belegt sind, ist eine tiefer gehende Betrachtung der Oberflächen sinnvoll. Die XPS kann allerdings weder eine Aussage über die laterale Verteilung, noch über die Hybridisierung des Kohlenstoffs unterhalb der CH_x -Kontamination liefern. Ein möglicher Übertrag an amorphen Kohlenstoff ist somit nicht von Schmierstoffresten zu trennen.

Die Spritzschicht in Abbildung 6.9 weist nach tribologischer Belastung gegen ta-C:B:N einen inselartigen Tribofilm in der rechten Bildhälfte auf. Die Inseln haben eine laterale Ausdehnung in der Größenordnung $1\text{ }\mu\text{m}$. Mittels AFM konnte die durchschnittliche Höhe der Inseln zu 20 nm bestimmt werden. Zu beachten ist, dass es in diesem Fall kein flächiger Film ist, sondern nur regional auftritt. Ähnliche Strukturen konnten mittels REM auch auf anderen Proben nachgewiesen werden.

Die Verteilung und Ausdehnung der Inseln benötigen eine aufwändige chemische Analyse. XPS scheidet, wie oben erwähnt, aufgrund der Größe des Messflecks aus. AES bietet eine ausreichend feine laterale Auflösung, benötigt aber durch die geringe Tiefenauflösung die Erstellung eines Tiefenprofils. Dies ist zum einen extrem zeitaufwändig, wenn gleichzeitig auch ein laterales Rastern erfolgt. Zum anderen ist der Abtrag mittels Argonionen destruktiv und eine Messung der Kohlenstoffhybridisierung somit unmöglich.

Ramanspektroskopie ist zwar *per se* nicht oberflächensensitiv, aber dafür lateral fein aufgelöst und somit für den Nachweis dünner Kohlenstofffilme auf 13Mn6 und unter der Kontamination geeignet.

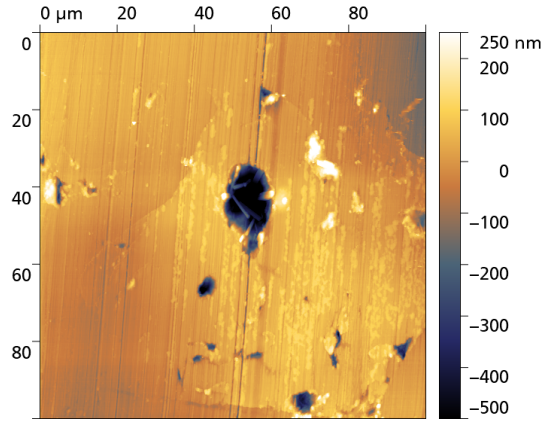


Abbildung 6.9: AFM Aufnahme eines inselartigen Tribofilms auf 13Mn6.

Die Spritzschicht zeigt nach Versuch gegen ta-C V1 in Abbildung 6.10 einen flächigen Kohlenstoffübertrag mit dem Intensitätsverhältnis Γ (siehe Gleichung 3.1) von $0,97 \pm 0,05$ und einer mittleren Position des G-Maximums von $(1572 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$. Somit liegt der Kohlenstoff am Übergang zwischen nanokristallinem Graphit und a-C mit einem Anteil von ca. 90 at. % sp^2 gemäß Ferrari und Robertson vor.

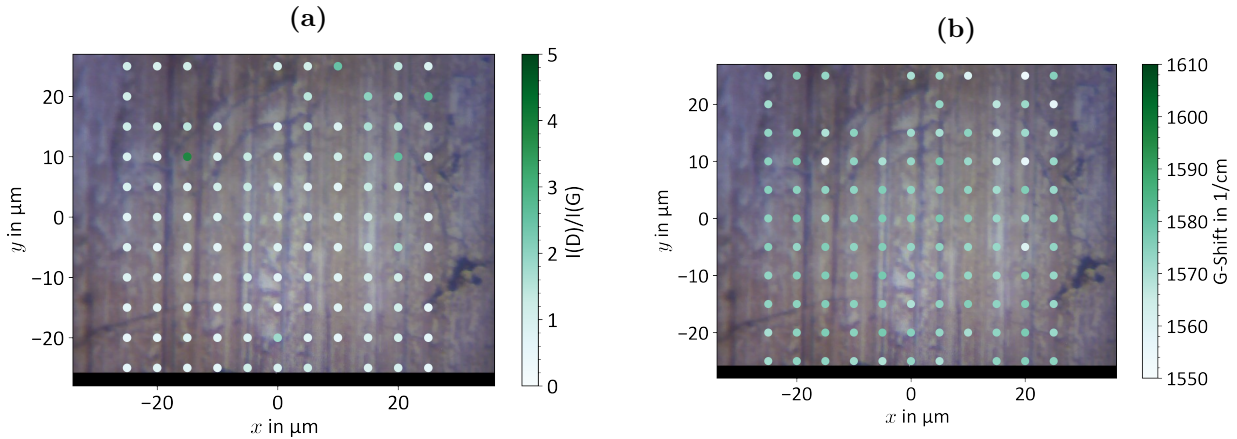


Abbildung 6.10: Ramankartierung eines gegen ta-C V1 gelaufenen 13Mn6 Stifts. Mit dem $I(D)/I(G)$ -Verhältnis Γ (a) und der G-Position (b). Werte außerhalb der angegebenen Grenzen wurden ausgeblendet.

Ein deutlich anderes Bild zeigt sich bei einer Paarung mit der a-C V2 Schicht in Abbildung 6.11. Ein signifikantes Ramansignal ist nur in einer tiefen Riefe und in einzelnen Flecken detektierbar. Dabei wurde ein Intensitätsverhältnis Γ von $1,3 \pm 0,3$ und eine mittlere Position des G-Maximums von $(1579 \pm 6) \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Dies bedeutet, dass der Kohlenstoff an der Oberfläche zu weniger als 5 at. % mit einer sp^3 Hybridisierung vorliegt. Die dargestellte Kartierung ist repräsentativ für die Probenoberfläche, da sich in Wiederholungsmessungen ein vergleichbares Bild ergab.

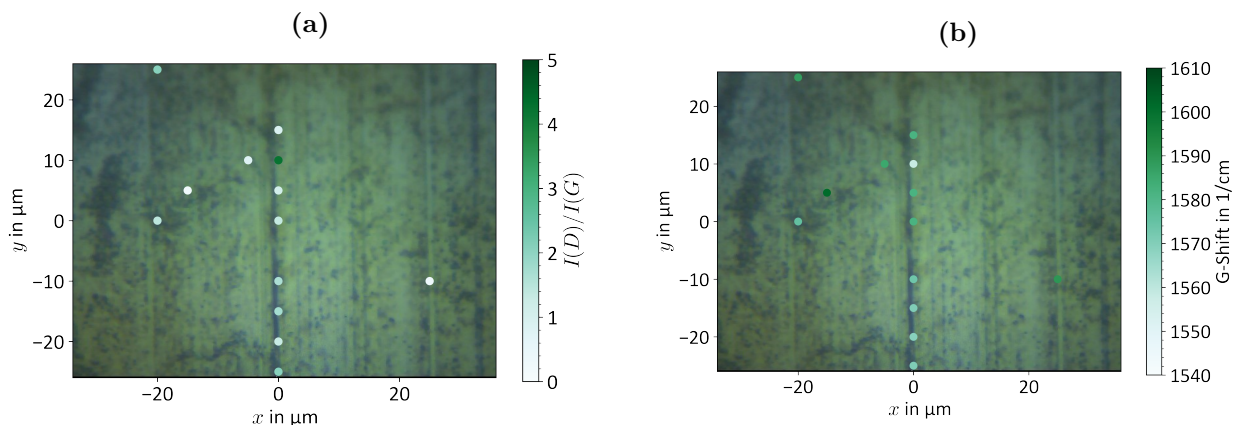


Abbildung 6.11: Ramankartierung eines gegen a-C V2 gelaufenen 13Mn6 Stifts. Mit dem Intensitätsverhältnis Γ (a) und der G-Position (b). Werte außerhalb der angegebenen Grenzen wurden ausgeblendet.

Da die Versuche unter Ölschmierung durchgeführt wurden und die XPS hauptsächlich sp^3 hybridisierten Kohlenstoff anzeigt, ist ein Tribofilm, respektive Kohlenstoffeintrag, durch den Schmierstoff nicht außer Acht zu lassen. Um dies zu widerlegen, wurde eine Vergleichsmessung an einer Probe, die gegen 100Cr6 nitriert unter gleichen Bedingungen (Schmierstoff, Kennfeld und Versuchsdauer) gelaufen ist, durchgeführt. Es ergibt sich wiederum eine deutlich unterschiedliche Verteilung des Ramansignals. Signifikante Werte mit einem G-Maximum, das größer als das Untergrundrauschen ist, finden sich nur im Bereich der braunen Flecken auf der Probe. Unter Vernachlässigung der Messpunkte außerhalb der in Abbildung 6.12 dargestellten Grenzen ergibt sich ein Intensitätsverhältnis Γ von $1,2 \pm 0,4$ und eine mittlere Position des G-Maximums von $(1577 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$.

An Proben, die gegen ta-C:B:N gefahren wurden, konnte in keinem Bereich ein D-, oder G-Maximum im Ramanspektrum aufgenommen werden. Folglich liegt auf diesen Oberflächen kein sp^2 hybridisierter Kohlenstoff vor.

Da sowohl die Verteilung, als auch die sp^3 Werte von den gegen DLC gelaufenen Proben verschieden sind, kann festgehalten werden, dass der Kohlenstoffübertrag auf selbigen Proben nicht ausschließlich durch den Schmierstoff verursacht wird.

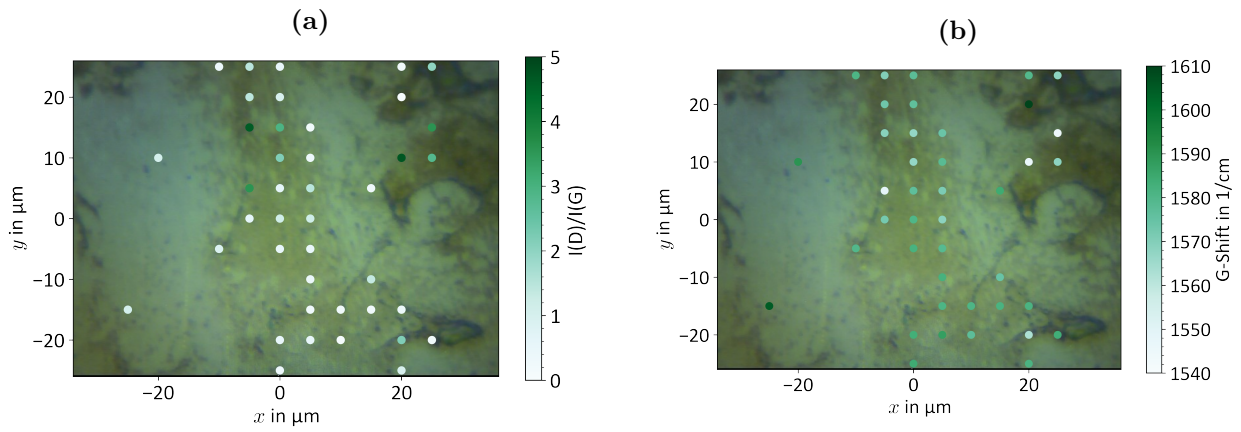


Abbildung 6.12: Ramankartierung eines gegen 100Cr6 nitriert gelaufenen 13Mn6 Stifts. Mit dem Intensitätsverhältnis Γ (a) und der G-Position (b). Werte außerhalb der angegebenen Grenzen wurden ausgeblendet.

7 Einlaufverhalten der DLCs

7.1 Topographischer Einlauf

Im Abschnitt 5.2 wurde bereits gezeigt, dass die initiale Spitzenrauheit einen wesentlichen Einfluss auf den Reibwert nach dem Einlauf hat. Da sich die Topographie im Einlauf verändert und sich dadurch die Kontaktbedingungen in der Mischreibung verschieben, ist es sinnvoll, auch die sich einstellende Betriebsrauheit zu untersuchen. Als Kenngröße wurde hierzu die quadratische Mittenrauheit S_q gewählt, da diese direkt in die Berechnung der dimensionslosen Schmierfilmdicke λ eingeht.

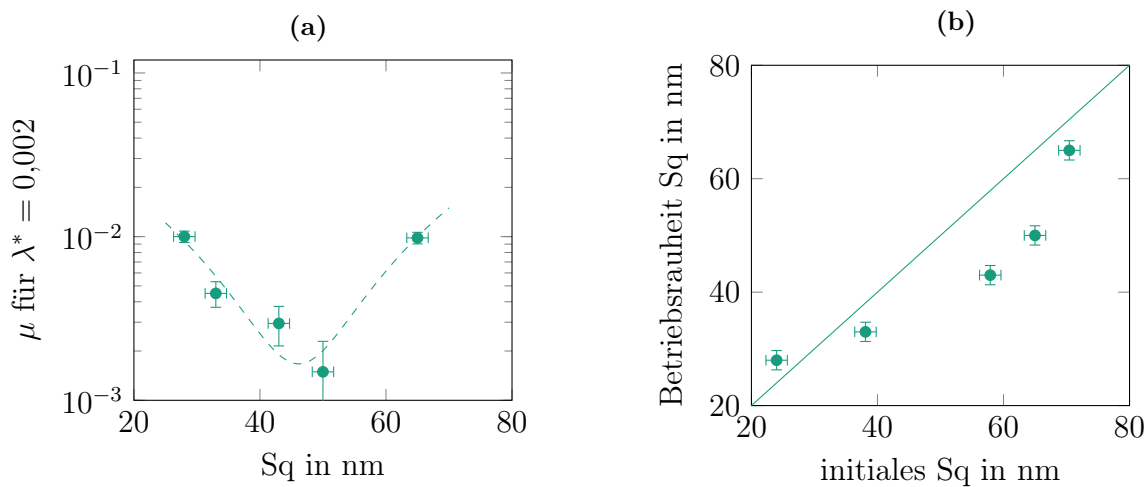


Abbildung 7.1: Auftragung der resultierenden Reibwerte im Bereich des Minimums der Stribeckkurven über die Betriebsrauheit S_q . (a) und Korrelationsdiagramm der Betriebsrauheit gegen die initiale Rauheit S_q (b).

Betrachtet man die Betriebsrauheiten der DLC-Schichten mit einem sp^3 -Gehalt in der Größenordnung 60 at. % und insbesondere die ta-C V1 Schichten, die bei der Variation der Endbearbeitung in Abschnitt 5.2 untersucht wurden, so resultieren aus diesen verschiedenen Glättungszuständen verschiedene Betriebsrauheiten. Eine Auftragung der resultierenden Reibwerte über die Betriebsrauheiten in Abbildung 7.1a zeigt einen Korridor analog zu den Betrachtungen

der Ausgangsrauheit in Abbildung 5.6. Im Korrelationsdiagramm in Abbildung 7.1b gibt es einen Trend bei den Betriebsrauheiten in Richtung 30 nm, aber keine Rauheit, die sich für alle Ausgangszustände einstellt. Eine Rauheitszunahme konnte nur bei Ausgangsrauheiten kleiner diesem Wert festgestellt werden. Wie Abbildung 7.2 zeigt, ist eine Betrachtung der Reibwerte aus der Sicht der Kontaktmechanik weniger zielführend. Die Auftragung der Reibwerte aus Abbildung 7.1a über h'_{RMS} zeigt keinerlei Zusammenhang zwischen den Größen. Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass die Berechnung der mittleren Steigung sensitiv für Artefakte des AFMs ist und auch die Nachbearbeitung der Aufnahmen das Ergebnis beeinflusst. Da der poröse Gegenkörper mit dem AFM nicht sinnvoll abgebildet werden kann, wird auf eine Betrachtung einer kombinierten Steigung, wie für \bar{S} in Gleichung 2.5, verzichtet.

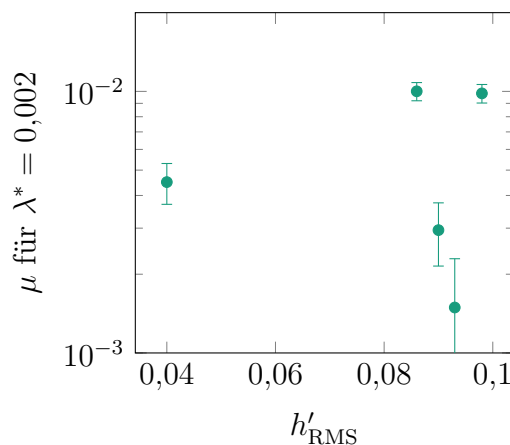


Abbildung 7.2: Resultierende Reibwerte in der Mischreibung aufgetragen über den quadratischen Mittelwert der Oberflächensteigung als Maß für die reale Kontaktfläche.

Da eine *post-mortem*-Betrachtung der Rauheiten keine Informationen über die Dauer und den Ablauf des topographischen Einlaufs liefern kann, wurde diese *in situ* untersucht. Verwendung fand hierfür der Aufbau aus Abbildung 3.4 mit einem AFM im Tribometer. Zu ausgewählten Zeitpunkten (1, 3, 6 und 18 h) wurde das Tribometer angehalten, der Kontakt aber nicht gelöst und die Topographie in der Reibspur aufgenommen. Das Kennfeld eines solchen Versuchs ist in Abbildung 5.13b dargestellt und zeigt die AFM-Messungen als grüne Balken im Reibwert.

Es zeigt sich eine Einglättung der ta-C:B:N Schicht auf eine Spitzenrauheit Spk von $(15,0 \pm 1,7)$ nm in Abbildung 7.3a und eine Betriebsrauheit Sq von (33 ± 2) nm. Die Verschleißraten in Abbildung 7.3b liegen dabei auf niedrigstem bis ultraniedrigem Niveau. In der ersten Stunde sind dies 0,5 nm/h. Darauf folgt ein rascher Abfall auf ein Niveau unter 0,01 nm/h nach sechs Stunden. Diese Verschleißraten liegen in Größenordnungen, die selbst mittels RNT nicht sinnvoll zu messen sind.

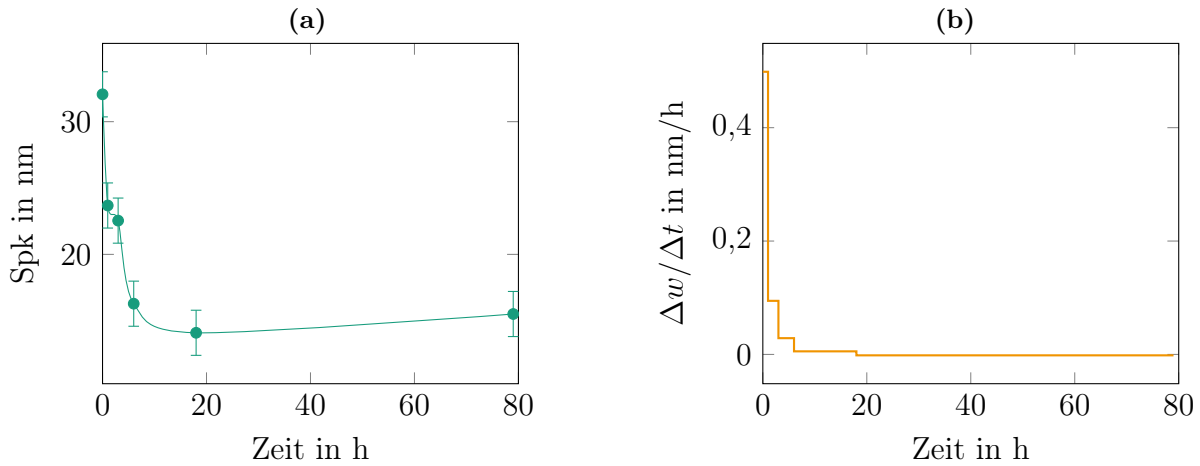


Abbildung 7.3: Topographischer Einlauf der ta-C:B:N Schicht mittels *in situ* AFM gemessen. Dargestellt sind die Entwicklung der Spitzenrauheit Spk (a) und die aus dem flächenbezogenen Spitzenvolumen berechnete Verschleißrate (b).

7.2 Veränderung der Randzone

Da die chemische Zusammensetzung der DLC-Schichten direkt die elastoplastischen Materialeigenschaften beeinflusst, liegt es nahe, die tribologisch induzierte Veränderung derselbigen zu messen. Hierzu wurden quasistatische Nanoindents mit einer Last von 1 mN sowohl in der Reibspur, als auch im ungelaufenen Bereich einer ta-C V1 Probe durchgeführt. Die Indents selbst wurden aufgrund der Probenrauheit und der daraus resultierenden Berg- und Talflanken im SPM-Modus des Nanoindenters positioniert.

Die mittlere Eindringtiefe bei der gegebenen Prüflast lag bei (30–50) nm. Die aus den Indents ermittelten Werte für E-Modul und Härte sind in Falschfarbendarstellung in Abbildung 7.4 über die Oberflächentopographie kartiert.

Diese Darstellung lässt jedoch keinen direkten Rückschluss auf den Einfluss der Topographie zu, weshalb dieselben Größen in Abbildung 7.5 über die mittels SPM bestimmte Höhe gegen die Vergleichswerte aus dem ungelaufenen Bereich aufgetragen sind.

Der gemittelte E-Modul in der Reibspur liegt bei (347 ± 17) GPa und im ungelaufenen Bereich bei (340 ± 14) GPa. Bei der Härte zeigt sich ein ähnliches Bild mit (46 ± 3) GPa, respektive (48 ± 4) GPa. Somit sind die gemessenen Unterschiede nicht signifikant.

Die große Streuung in den beiden Messreihen überdeckt auch die mittels linearer Regression bestimmten Trends. In der Reibspur findet sich eine Abnahme des E-Moduls mit zunehmender Höhe auf der Probe, in geringerem Umfang auch bei der Härte. Im ungelaufenen Bereich verlaufen beide Trendlinien nahezu horizontal.

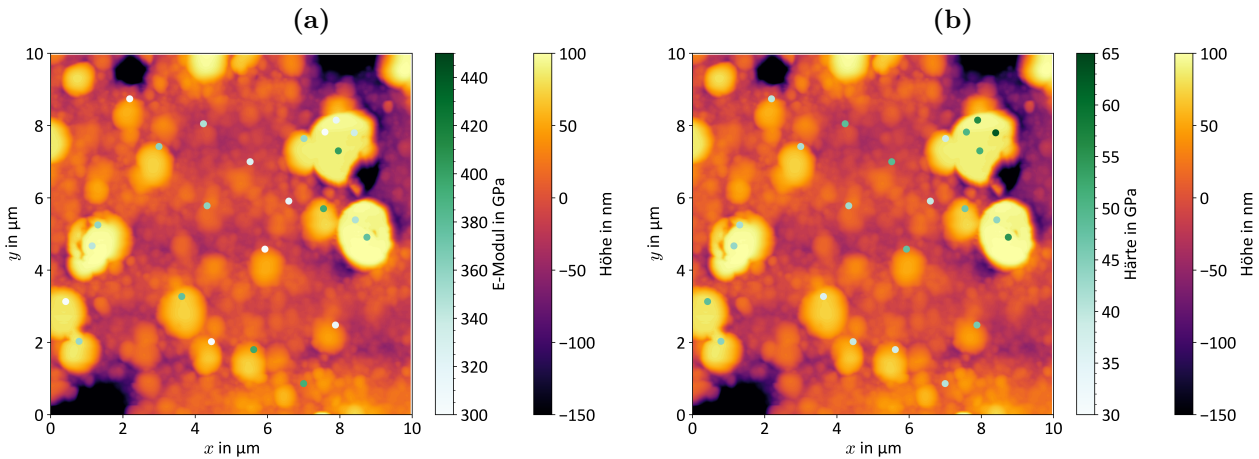


Abbildung 7.4: Nanoindentkartierung einer ta-C V1 Reibspur mit den quasistatisch gemessenen E-Moduln (a) und den Härten (b) bei einer maximalen Belastung mit 1 mN – resultierend in einer Indenttiefe von (30–50) nm.

Insgesamt ist festzuhalten, dass über quasistatische Nanoindentation kein tribochemischer Einfluss auf die elastoplastischen Eigenschaften bei Eindringtiefen bis 50 nm festgestellt werden kann. Die Vermutung liegt nahe, dass Veränderungen bei geringeren Eindringtiefen messbar werden. Eine Variation der maximalen Last würde eine tiefen aufgelöste Messung ergeben. Das unmittelbare Problem liegt in der großen Streuung zwischen den Indents, die bereits bei identischer Last auftritt. Somit wäre eine sehr große Anzahl an Messungen pro Laststufe nötig, um tiefen aufgelöste Werte zu bekommen. Dem im Weg steht der Verschleiß der Spitze und somit eine nicht korrigierbare Veränderung der Spitzenflächenfunktion während der Messungen. Ein Lösungsansatz besteht darin statt quasistatisch im dynamischen Modus (nanoDMA) zu messen.

Auch in dieser Messreihe lag die maximale Last bei 1 mN und dazu die Schwingungsamplitude bei ± 3 nm. Die Indents wurden ebenfalls im SPM-Modus positioniert und durch Abrastern der Probe nach der Messung diskriminiert. Der gemittelte Verlauf des E-Moduls über die Tiefe ist in Abbildung 7.6 aufgetragen. Der mittlere E-Modul in der Reibspur liegt ab einer Eindringtiefe von acht Nanometern systematisch unter dem des ungelaufenen Bereichs. Es ist jedoch anzumerken, dass es nahezu durchgehend eine geringe Überlappung des 2σ -Standardfehlerbandes gibt. Insbesondere im Bereich (10–20) nm sind die Unterschiede im E-Modul nicht signifikant. Es ist jedoch anzumerken, dass beide Kurven im selbigen Bereich deutlich über dem nominellen E-Modul des Grundmaterials von (523 ± 25) GPa liegen und sich in größerer Eindringtiefe ein Plateau auf dem Niveau der quasistatischen Indents aus dem vorherigen Abschnitt einstellt.

Die Analyse der elastoplastischen Eigenschaften mittels Nanoindentation konnte keine signifi-

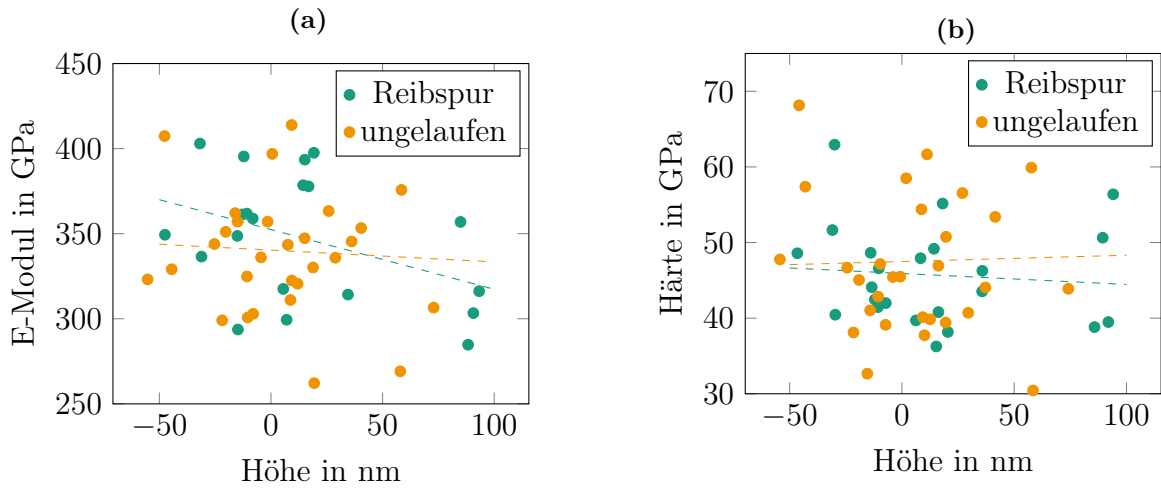


Abbildung 7.5: Auftragung der quasistatisch gemessenen E-Moduln (a) und Härten (b) über die Topographie für eine Reibspur und den endbearbeiteten Bereich auf derselben ta-C V1 Probe.

kante tribochemische Veränderung der ta-C V1 Schicht offenlegen. Da die Aussagekraft der Messungen für Tiefen kleiner zehn Nanometer nicht gegeben ist und zudem immer ein Einfluss des tieferliegenden Materials vorhanden ist, sollen im folgenden Kapitel die ersten Nanometer der Beschichtungen genauer ausgeleuchtet werden.

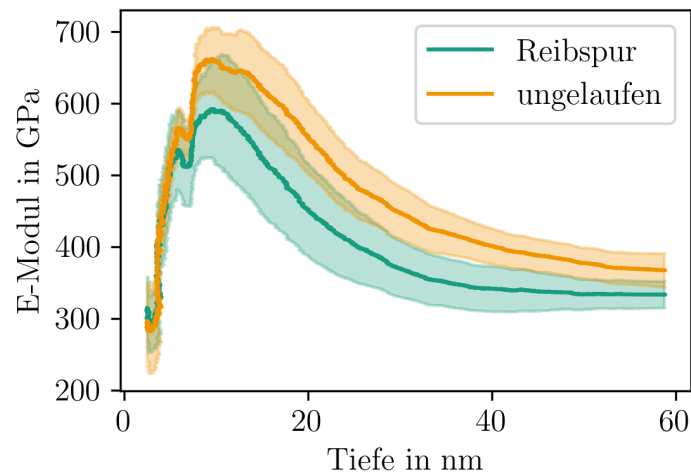


Abbildung 7.6: Vergleich der mittels nanoDMA gemessenen E-Moduln zwischen endbearbeitetem ta-C V1 (orange) und der Reibspur (grün).

7.3 Chemische Veränderung unter der Oberfläche

7.3.1 Einfluss der Kennfeldgestaltung

Für die V1 wurde in Kapitel 5.1 der Einfluss des Kennfelds auf die Tribologie der Schichten untersucht. Die Tribochemie dieser Versuche wird im Folgenden analysiert. Das XPS-Tiefenprofil in Abbildung 7.7a zeigt die Randzonenchemie der ta-C V1 nach dem Stribeckkennfeld. Auf den ersten vier Nanometern finden sich neben Kohlenstoff auch Sauerstoff, Silizium und Zink. Letzteres ist aber bereits am obersten Nanometer an der Nachweisgrenze.

Wird die gleiche Schicht mit den SBP in sanfter Reihung beaufschlagt, so ergibt sich die Randzonenchemie in Abbildung 7.7b. Dort sind allerdings ungefähr zwölf Nanometer tribochemisch beeinflusst. Im Gegensatz zum letzten Tiefenprofil kann hier kein Zink, aber dafür Kalzium nachgewiesen werden.

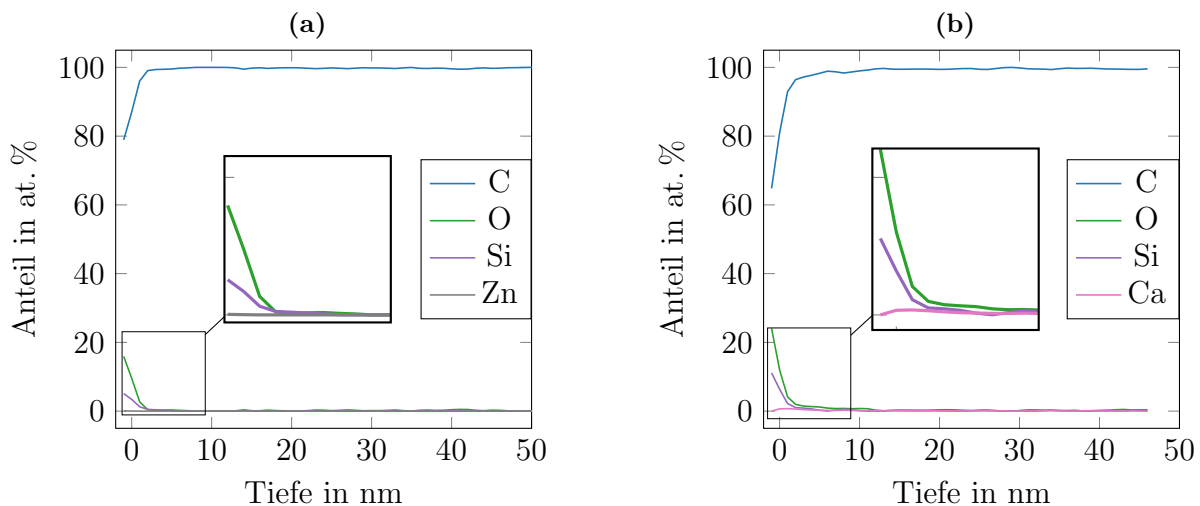


Abbildung 7.7: XPS Tiefenprofil aufgenommen in der Reibspur einer ta-C V1_{b1} Scheibe nach dem Stribeckkennfeld (a) und nach der SBP Belastung in der sanften Reihung in (b).

Nach dem scharfen Einfahren stellt sich die Randzonenchemie aus Abbildung 7.8 ein. Eine tribochemische Veränderung kann nur auf den ersten drei Nanometern nachgewiesen werden. Dort liegen Sauerstoff, Stickstoff, Kalzium, Natrium und Zink vor. Da diese Schicht nur sehr dünn ist und es keine konvexen Kurven gibt, ist nicht auszuschließen, dass es sich hier ausschließlich um ein Adsorbat handelt.

Da alle drei Tiefenprofile sehr ähnlich sind und es insbesondere bei den Additivelementen nur geringfügige Unterschiede – Zink fehlt auf der mit sanfter Reihung eingefahrenen Probe

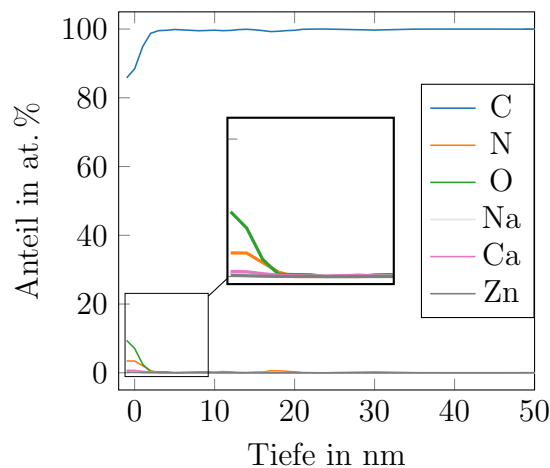


Abbildung 7.8: XPS Tiefenprofil aufgenommen in der Reibspur einer ta-C V1_{b1} Scheibe nach der scharfen SBP-Belastung.

– gibt, ist die Wechselwirkung des Kennfelds mit der Randzonenchemie des DLCs als gering einzustufen. Ein quantitativer Vergleich der Oberflächenchemie folgt im Abschnitt 7.5.1.

7.3.2 Einfluss der Endbearbeitung

Der Glättungszustand rechts im Rauheitskorridor wurde im letzten Abschnitt behandelt. Für die ta-C V1_{g2}, die mittig im Korridor liegt, können, wie in Abbildung 7.9a zu sehen, in der Reibspur die Additivelemente Zink und Schwefel bis in eine Tiefe von ca. 20 nm nachgewiesen werden. Das Maximum liegt unterhalb der Oberflächenkontamination. Der Eintrag des Schwefels stellt eine gute Orientierung für die tribochemische Veränderung dar, da dies typisch für die Zersetzung des sehr reaktiven ZnDTPs ist [44].

Mit stärkerer Glättung – ganz links im Rauheitskorridor – entsteht eine deutlich unterschiedliche Randzonenchemie. Das Tiefenprofil in Abbildung 7.9b weist anteilig 5,8 Stickstoff, 3,4 Kalzium, 1,5 Schwefel, 0,8 Zink und 0,8 at. % Phosphor auf. Letzterer konnte bis hierhin noch auf keiner DLC-Probe nachgewiesen werden. Des Weiteren ist auffällig, dass die Wechselwirkungstiefe mit knapp vier Nanometern deutlich geringer ausfällt

7.3.3 Einfluss der Schichtzusammensetzung

Bei der Schicht mit der Eisendotierung findet sich in Abbildung 7.10a ein vergleichsweise flacher Gradient des Eisens. Erst ab einer Tiefe von ca. 18 nm liegt der Anteil bei konstanten 10 at. %. Es finden sich wenig Phosphor (1,6), viel Kalzium (5) und Spuren von Zink mit 0,2 at. % auf

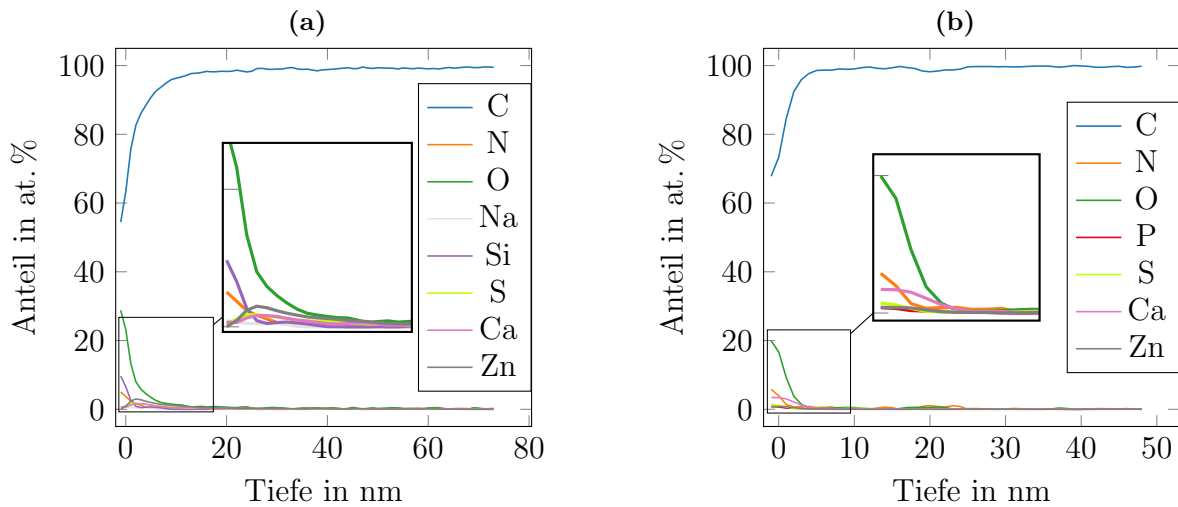


Abbildung 7.9: XPS Tiefenprofile aufgenommen in der Reibspur einer ta-C V1_{g2} in (a) und ta-C V1_{b2} in (b).

den ersten 2 nm. Schwefel ist in keiner Tiefe nachweisbar. Der Sauerstoffanteil nimmt auf 12 nm von 35 at. % bis zur Nachweisgrenze hin ab.

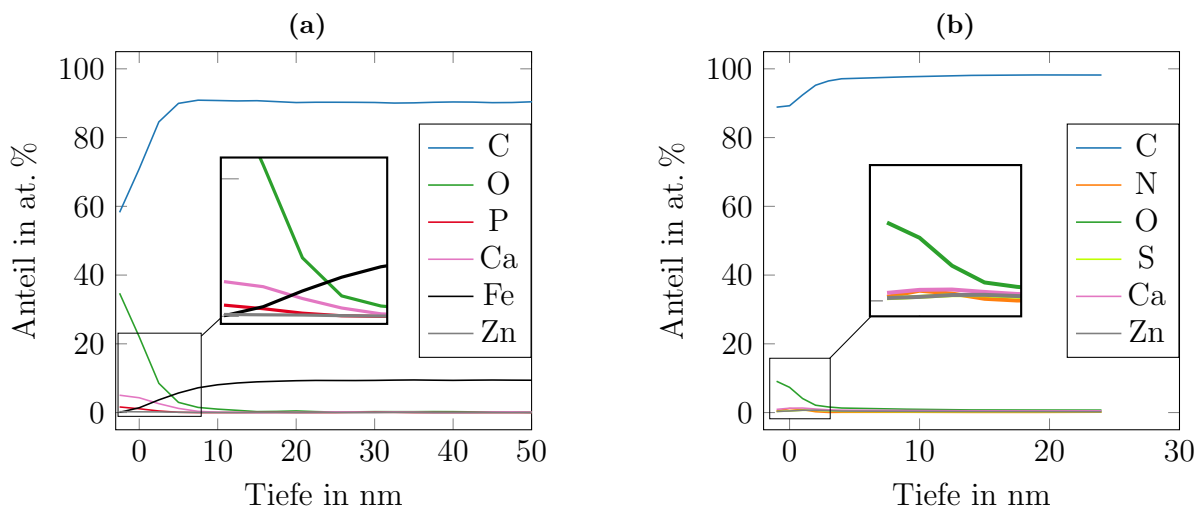


Abbildung 7.10: XPS Tiefenprofil aufgenommen in der Reibspur einer a-C:Fe Scheibe (a) und a-C V2 in (b).

Bei der a-C V2 zeigt das Tiefenprofil in Abbildung 7.10b keine deutlich ausgeprägte Gradienten. Das Meiste passiert auf den ersten (6–8) nm, auf denen der Sauerstoffanteil von 11 auf unter 0,1 at. % abfällt. In der gleichen Tiefe sind Stickstoff (2,5), Kalzium (1,5), Zink (0,8) und Schwefel mit 0,9 at. % nachweisbar. Die Gradienten der beiden letzteren Elemente verlaufen parallel. In fünf Nanometern Tiefe sind die Spektralanteile der Additivbestandteile bereits an der Nachweisgrenze.

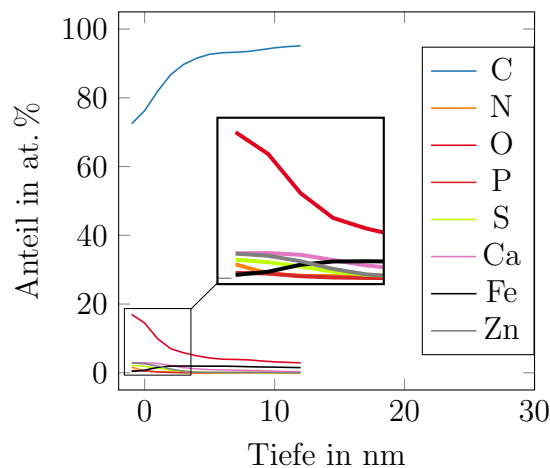


Abbildung 7.11: XPS Tiefenprofil aufgenommen in der Reibspur einer (t)a-C V5 Scheibe.

Die (t)a-C V5 Schicht wiederum zeigt deutliche Unterschiede in der Randzonenchemie in Abbildung 7.11. Es ist ein Eiseneintrag bis in eine Tiefe von acht Nanometern messbar. Dieser konnte auch bei einer Messung im nicht tribologisch beanspruchten Bereich nachgewiesen werden und entstammt somit der Endbearbeitung mittels Drahtbürstpolieren. Auch Sauerstoff kann mit bis zu 18 at. % an der Oberfläche detektiert werden und klingt bis in eine Tiefe von 8 nm nicht unter die Nachweisgrenze ab. Aus den Additivpaket des Schmierstoffs finden sich nur Zink, Schwefel und Stickstoff auf den ersten (1–3) nm, dafür ab mit Anteilen bis zu 4 at. %.

Bei der ta-C:B:N soll wieder zwischen den beiden Kennfeldvarianten unterschieden werden. Das XPS-Tiefenprofil für das sanfte Einfahren in Abbildung 7.12a zeigt, dass in der ta-C Schicht ca. 4,5 at. % Bor und 3 at. % Stickstoff enthalten sind. Beide weisen keinen Gradienten auf, sondern liegen bereits nach einem Nanometern Sputterätzen konstant vor. Es ist auffällig, dass generell wenig Fremdelemente vorhanden sind. Der Sauerstoffanteil liegt bei 6 at. %, aber fällt auf den ersten 3 nm bereits unter 0,5 at. %. Die Bestandteile aus dem Schmierstoff sind ähnlich dünn gesät, da nur Kalzium und Schwefel mit 0,8, respektive 1,2 at. % vorhanden sind und wie das Sauerstoffsignal abklingen.

Nach dem scharfen Einfahren zeigt sich ein leicht verändertes Bild in Abbildung 7.12b. Bor und Stickstoff liegen wieder in geringer Tiefe konstant vor, dieses Mal aber ab zwei Nanometer Sputterätzen. Keine Unterschiede gibt es beim Kalzium und Schwefel. Dafür enthält die Randzone zusätzlich bis zu 0,3 at. % Phosphor. Dies beschränkt sich allerdings auf den ersten Nanometer.

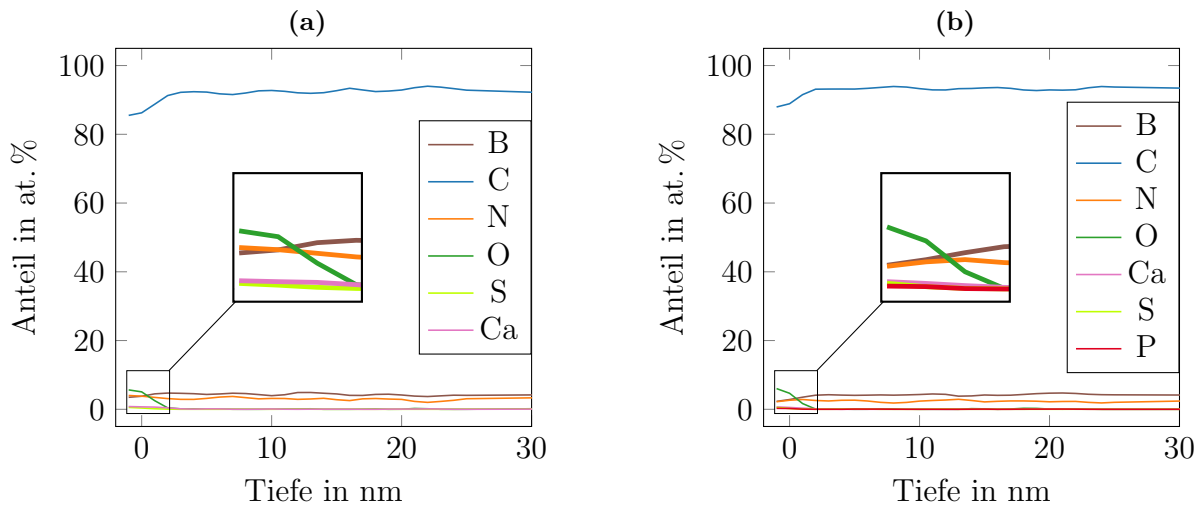


Abbildung 7.12: XPS Tiefenprofil aufgenommen in der Reibspur einer ta-C:B:N Scheibe nach Stribeckennfeld (a) und nach SBP in (b).

7.4 Änderung der Kohlenstoffhybridisierung

Die Auswertung des C1s Spektralbereichs im XPS-Tiefenprofil ist in einem normalen Aufbau nicht zielführend, da sich das Kohlenstoffmaterial durch den Argonionenbeschuss verändert. Insbesondere für Diamant [122] und für DLC [52, 89, 123] ist in der Literatur eine Umhybridisierung von sp^3 zu sp^2 dokumentiert. Folglich würde die Präparation für das Tiefenprofil eine tribochemische Veränderung maskieren, respektive diese suggerieren.

Aus diesem Grund wurde die in Abschnitt 3.2.4 beschriebene Methodik mit Ar_{75}^+ -Clustern exemplarisch an einer ta-C V1 Probe angewandt. Hierbei wurde durch Sputterätzen bis in eine Tiefe von 2,5 nm Material abgetragen und in zunehmend größeren Zeitschritten das C1s-Signal ausgewertet. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Informationstiefe der C1s Photoelektronen bis ca. 9 nm unter der (neuen) Oberfläche liegt. Dies ist eine Abschätzung beruhend auf einem Beitrag von 99 % der Photoelektronen und der inelastischen, mittleren, freien Weglänge aus [124] mit der Formel aus [125]. Im Folgenden wird ausschließlich der sp^2 -Gehalt betrachtet, da der sp^3 -Anteil durch unterschiedliche Oberflächenkontamination mit Kohlenwasserstoffen keine zuverlässigen Ergebnisse liefert.

Im C1s-Tiefenprofil in Abbildung 7.13 ist für die Messpositionen innerhalb und außerhalb der Reibspur eine Zunahme des sp^2 -Gehalts von der Oberfläche bis in eine Sputtertiefe von ungefähr 2 nm zu sehen. Beide Kurven starten bei sp^2 -Anteilen unter zehn Prozent, da die Oberfläche durch die Kontamination und somit sp^3 , sowie durch C-O und C=O dominiert wird. Es stellen sich für die Reibspur und den ungelautenen Bereich unterschiedliche Plateaus ein,

wobei der sp^2 -Gehalt in der Reibspur um ca. 15 Prozentpunkte höher liegt. Der ungelaufene Bereich liegt außerhalb des Streubands des Grundmaterials, was insofern plausibel ist, als dass Letzterer für ein größeres Volumen gemittelt und letztlich mit einer anderen Methode bestimmt wurde. Des Weiteren ist auch der ungelaufene Bereich, als Folge der Endbearbeitung, einer tribologischen Belastung ausgesetzt gewesen. Durch die geringe Abtragsrate der Ar_{75}^+ und die Dauer der parallel durchgeführten XAES-Messungen konnte keine Konvergenz beider Kurven zu einem gemeinsamen Wert erreicht werden.

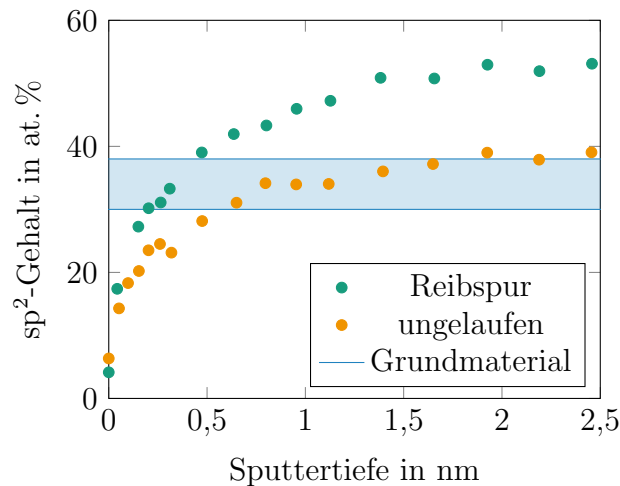


Abbildung 7.13: Vergleich des sp^2 -Gehalts (aus C1s) einer ta-C V1 Probe zwischen Grundmaterial (blau, mittels Nanoindentation bestimmt), ungelaufenem Bereich (orange) und in der Reibspur (grün).

Die Auswertung der XAES Spektren erfolgte anhand des D-Parameters, wie in [93] beschrieben. Der C-KLL Bereich des Spektrums wurde in jedem Schritt des Tiefenprofils aus Abbildung 7.13 mit gemessen. Der D-Parameter wurde dabei, aufgrund der geringen Signalgüte, aus jeweils 100 differenzierten Spektren bestimmt und gemittelt. Der daraus berechnete sp^2 -Gehalt ist in Abbildung 7.14 aufgetragen. Beiden Datenreihen ist gemein, dass sich in geringer Tiefe und somit nach kurzer Sputterzeit ein Plateau bei ungefähr 80 at. % einstellt. Die Kurven folgen nicht dem Verlauf der mittels C1s ermittelten Werte in Abbildung 7.13. Die Informationstiefe für 99 % der Augerelektronen beträgt nur 2,8 nm, was zusammen mit dem hohen sp^2 -Gehalt auf eine Schädigung der obersten Atomlagen durch das mit dem Ar_{75}^+ -Cluster hindeutet. Da sich allerdings trotzdem ein unterschiedliches Plateau zwischen der Reibspur und dem ungelaufenen Bereich einstellt, kann davon ausgegangen werden, dass in Letzterer mehr sp^2 hybridisierter Kohlenstoff unter der Oberfläche vorliegt.

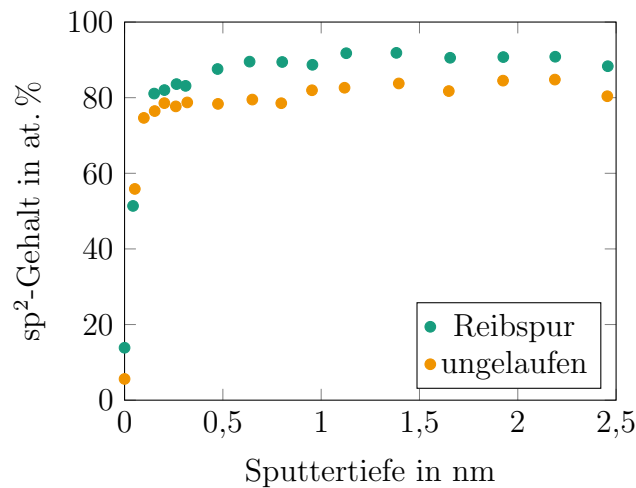


Abbildung 7.14: XAES Tiefenprofile des sp^2 -Gehalts einer ta-C V1 Probe im ungelaufenem Bereich (orange) und in der Reibspur (grün).

7.5 Veränderung der Oberflächenchemie

Zusätzlich zu den Tiefenprofilen und der chemischen Wechselwirkungen unter der Oberfläche aus dem letzten Kapitel soll im Folgenden die Chemie der Oberflächen betrachtet werden. Dies erfolgt anhand der hochaufgelösten XP-Spektren und den daraus ermittelten Elementen und deren Bindungszuständen.

7.5.1 Oberflächenchemie und Einlaufkennfeld

Die identische ta-C V1 Probe zeigte zusammen mit dem 13Mn6-Stift eine starke Abhängigkeit im tribologischen Verhalten von den externen Parametern. Sollten Reibung und Verschleiß maßgeblich von der Oberflächenchemie des DLCs bestimmt werden, so würden sich dort Unterschiede zeigen. Der Vergleich der ungelaufenen, aber beölten Probe mit den Reibspuren in Abbildung 7.15 zeigt jedoch ein anderes Bild. Es gibt deutliche Unterschiede im Silizium- und Stickstoffgehalt. Beides sind jedoch keine relevanten Bestandteile des Additivpakets. In den Reibspuren, die mit den Schlüsselbetriebspunkten belastet wurden, ist zwar im Gegensatz zur Stribeckversion Zink enthalten, aber in identisch geringer Menge (0,1 at. %), wie im ungelaufenen Bereich. Kalzium als Bestandteil der Reinigungsadditive tritt nur in den Reibspuren auf und ist somit das einzige Element, dessen Chemisorption tribologisch induziert wurde.

Folglich ist festzustellen, dass der Einfluss des Kennfeldes auf Reibung und Verschleißraten nicht durch eine Veränderung der Oberflächenchemie der amorphen Kohlenstoffschichten erklärt

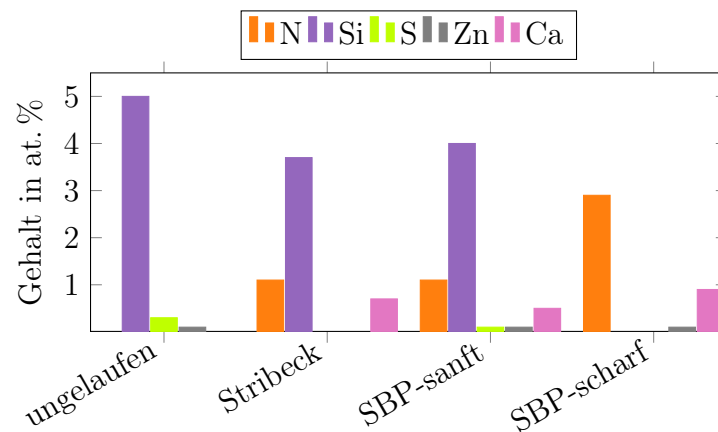


Abbildung 7.15: Vergleich der Oberflächenchemie zwischen gelaufenen ta-C V1 Schichten mit unterschiedlichen Kennfeldern. Die Elemente C und O wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

werden kann.

7.5.2 Wechselwirkung zwischen Endbearbeitung und Oberflächenchemie

Auch für die im Abschnitt 5.2 untersuchten Varianten der Endbearbeitung soll die Oberflächenchemie verglichen werden. Vor dem Vergleich der tribologisch belasteten Oberflächen steht allerdings die Frage im Raum, ob sich diese bereits nach der Endbearbeitung chemisch unterscheiden. In Abbildung 7.16 sind hierfür die relevanten Elemente aufgeführt. Zu beachten ist, dass die XPS-Messungen auf denselben Proben stattgefunden haben, die auch im Tribometerversuch genutzt wurden. Daher waren alle Probekörper beölt und die Oberflächenspektren geben nicht vollständig den Zustand nach der Endbearbeitung wieder.

Primär ist festzuhalten, dass die, mittels Drahtbürste polierten, Oberflächen kein Eisen aufweisen. Folglich findet im Polierprozess kein Übertrag von der Bürste statt. Des Weiteren zeigt sich bei Schwefel und Zink kein Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Glättverfahren, da diese nur bei einer Bürstglättung und bei der kurzhubgehonten ta-C:B:N auftreten. Deren Auftreten ist jedoch ein Zeichen für eine Reaktivität mit dem Schmierstoff. Beim Stickstoff zeigt sich eine Zunahme mit abnehmender Schichtrauheit, sowie das inverse Verhalten für Silizium. Eine Kausalität ist allerdings nicht gegeben.

Deutliche Unterschiede zeigen sich beim Vergleich der gelaufenen Varianten in Abbildung 7.17. Bei allen Varianten kann nur aminischer Stickstoff nachgewiesen werden. Bei der b1-Glättung liegt dieser mit 2,9 at. % unter dem der g2-Glättung mit 3,4 at. %. Beiden ist gemein, dass es eine Zunahme vom ungelaufenen Zustand aus gibt. Bei der b2-Variante ist das Verhalten allerdings

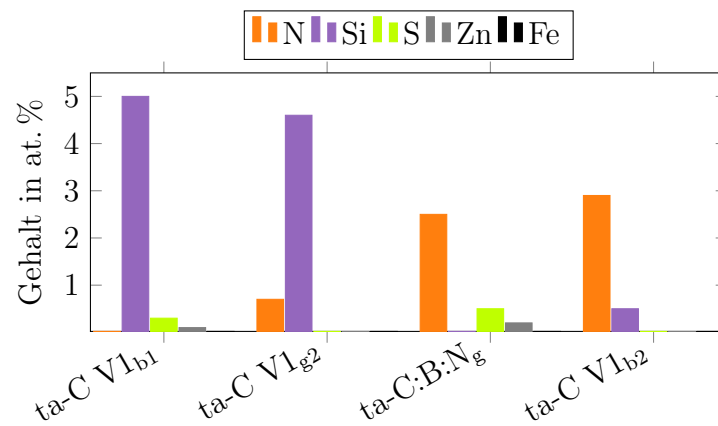


Abbildung 7.16: Vergleich der Oberflächenchemie zwischen ungelaufenen ta-C Schichten mit unterschiedlicher Endbearbeitung. Die Elemente C und O wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

invers, da hier mit 2,2 at. % weniger Stickstoff vorliegt als im ungelaufenen Bereich. Für die beiden Letzteren gibt es beim Siliziumanteil keine signifikante Änderung, wohingegen dieser bei der b1-Version unter die Nachweisgrenze fällt. Beim Zink gibt es eine Zunahme des Anteils mit abnehmender initialer Rauheit. Dies gilt ebenso für den Schwefelgehalt. Natrium kann nur an den Oberflächen der gebürsteten DLCs detektiert werden. Auffällig ist der hohe Kalziumanteil (4,6 at. %), sowie das Vorhandensein von Phosphor (1,7 at. %) bei der b2-Glättung.

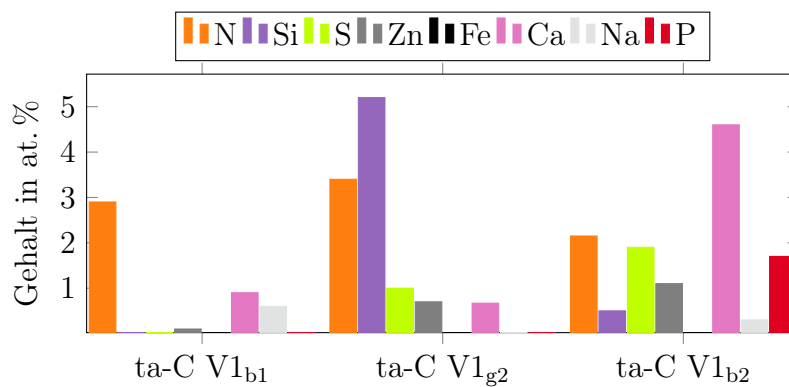


Abbildung 7.17: Vergleich der Oberflächenchemie zwischen gelaufenen ta-C Schichten mit unterschiedlicher Endbearbeitung.

7.5.3 Oberflächenchemie unterschiedlicher DLCs

Auch ohne das Absputtern der Oberflächenkontamination lassen sich Rückschlüsse über die DLC-Oberflächen ziehen. In Abbildung 7.18 ist die Veränderung der Kohlenstoffhybridisierung,

mittels C1s Fit ausgewertet und der Bindungszustand des Schwefels aufgetragen. Der Vergleich erfolgt für die ta-C V1, die a-C V2 und die (t)a-C V5 zwischen Reibspur und unbeanspruchtem Bereich, jeweils auf der identischen Probe und ohne zwischenzeitiges Ausschleusen aus der XPS.

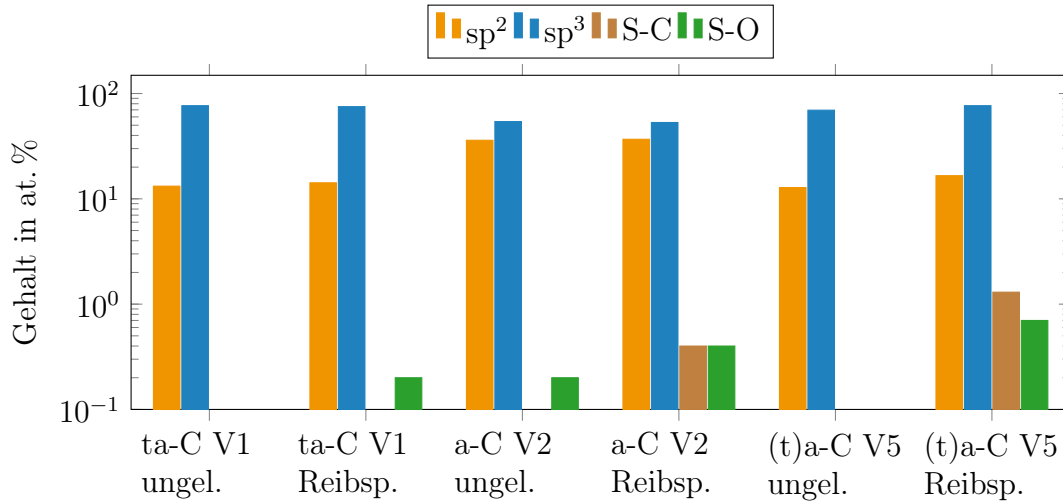


Abbildung 7.18: Veränderung der Oberflächenchemie (C1s und S2p) durch tribologische Belastung. Aufgetragen für die ta-C V1, a-C V2 und die Gradientenschicht.

Allen Oberflächen gemein, ist eine minimale, aber signifikante Zunahme des sp^2 -Gehalts um ca. ein Prozentpunkt in den Reibspuren. Hierbei ist zu beachten, dass die wahren sp^3 -Anteile wesentlich niedriger liegen und durch die Belegung der Oberfläche mit CH_x verfälscht werden. Daraus lässt sich wiederum schließen, dass die V5 mit deutlich mehr Kontamination belegt sein muss, als die V1.

Beim Blick auf den Schwefel zeigt sich ein deutlich breiter gestreutes Bild. Auf der ta-C V1 ist Schwefel nur in der Reibspur und dort als Sulfat (S-O) nachweisbar. Bei der a-C V2 ist S-O in beiden Fällen vorhanden, aber mit höherem Anteil in der Reibspur und dort zusätzlich noch die gleiche Menge Sulfid (S-C). Die V5 ist nur in der Reibspur schwefelhaltig. Dafür liegen dort mit 1,3 at. % S-C und 0,7 at. % S-O auch insgesamt die höchsten Konzentrationen vor. Folglich ist das Vorhandensein von Schwefel nicht unbedingt tribochemisch bedingt, zumindest was Sulfat und die a-C V2 angeht. Für sulfidischen Schwefel kann jedoch eindeutig festgehalten werden, dass dieser durch die Tribochemie eingebracht wird, und zwar nur bei a-C Schichten.

Die Oberflächenchemie der dotierten DLC-Schichten ist in Abbildung 7.19 dargestellt. Die a-C:Fe zeigt eine starke Reaktivität mit dem Schmierstoff, da sich in der Reibspur Stickstoff, Schwefel, Zink und Phosphor zu 1,3, 1,8, 0,5 und 1,4 at. % nachweisen lassen. Ein weiteres Indiz dafür ist der Kalziumanteil von 4,1 at. %. Des Weiteren kann keinerlei Eisen detektiert werden, was für eine Absättigung der Oberfläche und eine dicke Adsorbatschicht spricht.

Die a-C:Mo weist geringste Mengen von Zink und Phosphor (je 0,1 at. %) auf. Dazu ist die Oberfläche mit 2,4 at. % reich an Molybdän. Hierbei kann sowohl das $\text{Mo3d}_{3/2}$ und $\text{Mo3d}_{5/2}$ Doppelmaximum, als auch das $\text{Mo3p}_{3/2}$ Maximum detektiert werden. Ersteres ist typisch für metallisches und karbidisches Molybdän. Das Vorhandensein des $\text{Mo3p}_{3/2}$ Maximums hingegen ist ein Anzeichen für die Bildung von MoS_2 . Dies harmonisiert insofern mit dem Schwefelgehalt von 0,9 at. %, als dass dieser als Sulfat und als Sulfid gebunden ist. Zink und Phosphor sind mit 0,1 und 0,3 at. % nur in geringen Maßen an der Oberfläche vorhanden.

Deutlich verschieden präsentiert sich die Reibspur der ta-C:B. Dort sind bereits an der Oberfläche 3,4 at. % des Dotierstoffs vorhanden, was auf eine dünne Adsorbat schließen lässt. Dies zeigt sich auch im geringen Schwefelanteil von 0,4 at. %. Auch Reste des Verschleißschutzadditivs können in Form von Zink und Phosphat mit 0,5 und 0,4 at. % im Spektrum identifiziert werden. Des Weiteren ist Kalzium aus den Reinigungsgadditiven mit 2,6 at. % ein signifikanter Bestandteil der Oberflächenchemie.

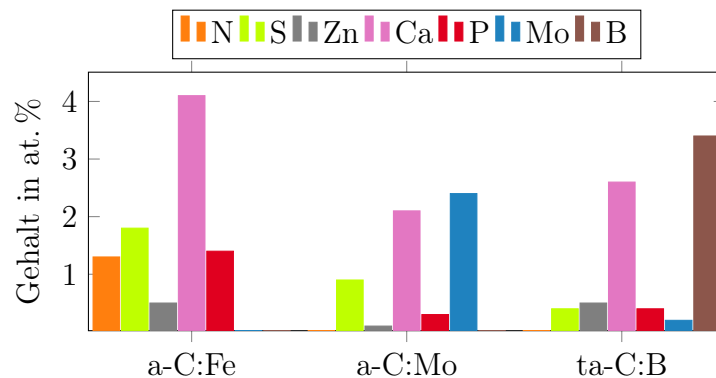


Abbildung 7.19: Oberflächenchemie der tribologisch beanspruchten, dotierten DLC Schichten.

7.5.4 Oberflächenchemie ta-C:B:N

Da sich die ta-C:B:N Beschichtung in ihrem Einlaufverhalten so signifikant von den anderen Schichten unterschieden hat, wird die Oberflächenchemie in Abhängigkeit des Kennfelds in Abbildung 7.20 dargestellt. Es zeigen sich bei den Dotierelementen deutliche Unterschiede, so liegen nach dem Stribeckkennfeld 57 % mehr Bor und 16 % mehr Stickstoff an der Oberfläche. Dies spricht für eine dickere Adsorbatschicht nach dem SBP-Kennfeld, da das Grundmaterial chemisch identisch ist. Auch bei den Schmierstoffbestandteilen treten wesentliche Unterschiede zutage. In der SBP Reibspur liegt mit 0,4 at. % mehr als doppelt so viel Schwefel, wie in der Vergleichsprobe vor. Am Auffälligsten ist, dass nur auf der SBP-Probe Zink und Phosphor aus dem Verschleißschutzadditiv nachgewiesen werden können.

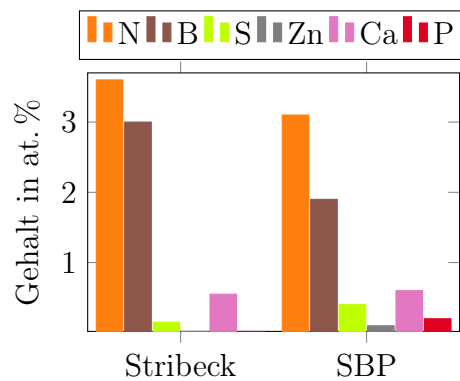


Abbildung 7.20: Oberflächenchemie der ta-C:B:N nach Einlauf mit einem Stribeck- und SBP-Kennfeld. Die Elemente C und O wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

7.5.5 Oberflächenchemie im REM

Die XPS-Messungen ergeben aufgrund des großen Messflecks nur ein integrales Bild der Oberfläche. Die laterale Verteilung und insbesondere der Einfluss der Topographie auf die Oberflächenchemie kann dabei nicht aufgeklärt werden. Dass es dabei Unterschiede gibt, zeigt der Vergleich von TLD und ICE-Aufnahme einer ta-C V1 Reibspur in Abbildung 7.21.

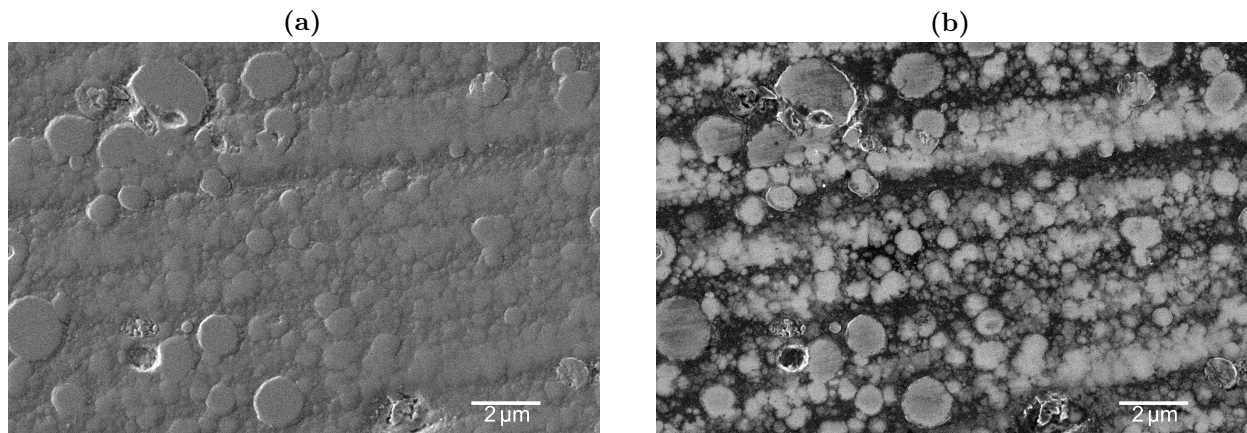


Abbildung 7.21: REM-Aufnahmen einer ta-C V1 Reibspur mit dem eher topographischen ICE (a) und dem chemischen TLD Bild (b).

Aus dem topographischen Bild Abbildung 7.21a ist ersichtlich, dass es höherliegende Plateaus aus großen, abgescherten Spikes und in Reibrichtung liegende Plateaus aus vielen kleineren, ebenfalls gescherten Spikes gibt. Relevant ist nun, dass diese Plateaus im TLD-Bild in Abbildung 7.21b einen deutlichen Kontrast aufweisen, obwohl diese auf einer Höhe liegen. Folglich muss es in der Oberflächenchemie lokale Unterschiede, deren Einfluss aufzuklären ist, geben. Bedingt durch die hohen Anforderungen an die Positionsauflösung und Oberflächensensitivität wurden für die

weiteren Untersuchungen echte Nanoindents, also mit einer Eindringkraft in der Größenordnung 1 nN, mit einem AFM im REM durchgeführt. Dabei können am selben Ort die Topographie mit dem AFM und die Chemie mit dem TLD-Sensor aufgenommen werden. Die korrelierten Aufnahmen sind in Abbildung 7.22 zu sehen.

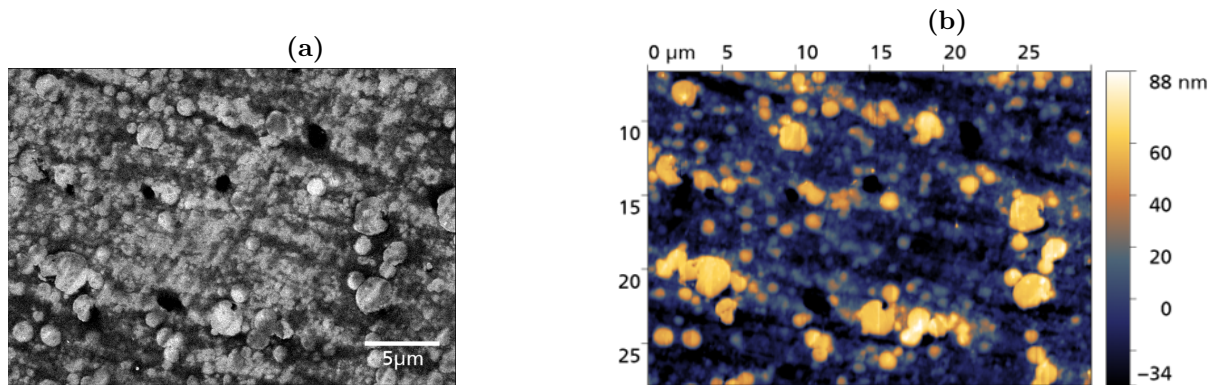


Abbildung 7.22: TLD-Aufnahme einer ta-C V1 Reibspur (a) und die korrelierte AFM-Topographie (b), die zur Positionierung der AFM-Indents genutzt wurde.

Diese konnten dann zur Positionierung der AFM-Spitze für die Indents genutzt werden. Die Ergebnisse der gemessenen Steifigkeiten sind in Abbildung 7.23 aufgetragen. Beide Auftragungen zeigen eine Streuung, die größer als die eingezeichneten Trendlinien ist. Die Kontaktsteifigkeit nimmt zwar mit zunehmender Höhe und Helligkeit im TLD-Bild zu, eine signifikante Aussage und eine Trennung der beiden Effekte sind an dieser Stelle jedoch nicht möglich. Folglich ist davon auszugehen, dass die lateralen Steifigkeitsunterschiede hauptsächlich Rauschen sind und somit eine integrale Betrachtung mittels XPS zulässig ist.

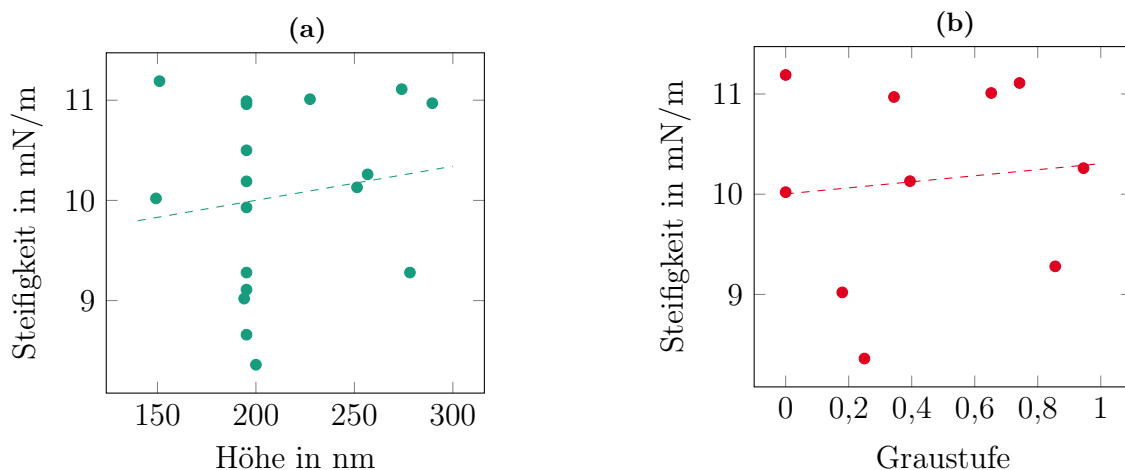


Abbildung 7.23: Mittels AFM bestimmte Kontaktsteifigkeiten über die Höhe (a) und die Graustufe des TLD-Bildes (b).

7.6 Dritter Körper über multiple Skalen

Alle bisherigen Ergebnisse liefern nur jeweils ein Puzzlestück und ermöglichen nur die Analyse sehr kleiner Volumina, bzw. der Oberfläche, oder sehr großer Volumina. Eine explizite Auflösung eines dritten Körpers, analog zur 13Mn6-Spritzschicht ist damit nicht möglich. Ein Ausweg aus dem Dilemma zwischen Oberflächensensitivität und lokaler Auflösung (vertikal und lateral) bieten nur EELS und HRTEM. Es wurden aus einer ta-C V1 Probe mit ultrakleinen Verschleißbraten und kleinsten Reibwerten zwei TEM-Lamellen für die Analyse präpariert.

7.6.1 EELS

Die erste Lamelle aus einem ungelaufenen Bereich dient als Referenz und der Untersuchung des Präparationseinflusses. Hierfür wurde die Lamelle mittels Ga^+ -FIB in mehrere Fenster aufgeteilt und diese mit unterschiedlichen Ionen bis zur Elektronentransparenz, respektive einer Zieldicke von 50 nm, fertig präpariert. Die Draufsicht in Abbildung 7.24 zeigt die mit Ne^+ , Ne^+ und He^+ , Ga^+ , sowie mit Ga^+ und He^+ hergestellten Teilfenster.

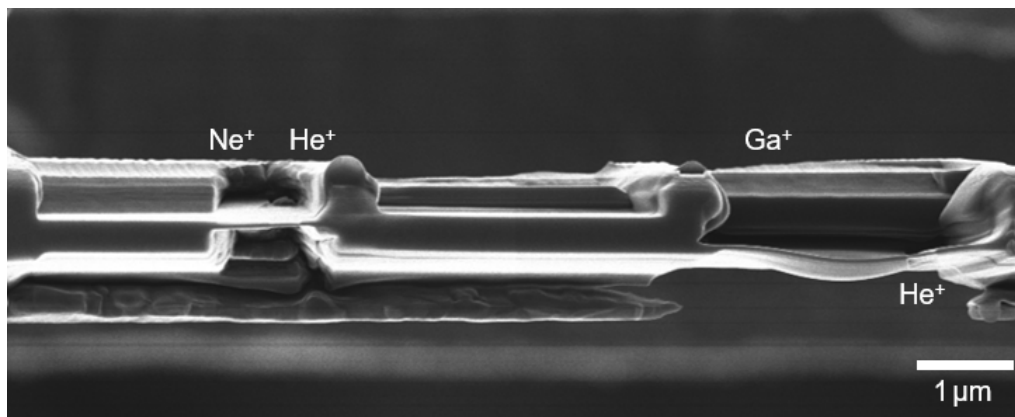


Abbildung 7.24: HIM-Aufnahme der ta-C V1 Lamelle mit den vier, für EELS präparierten Bereichen.

In jedem Teilfenster wurden vier vertikal angeordnete Bereiche mittels EELS untersucht. Die gemittelten Kohlenstoff-K-Kanten sind in Abbildung 7.25 aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass alle Verlustspektren auf das σ^* -Maximum normiert und die Ne^+ -Präparationen der Übersichtlichkeit halber vertikal verschoben wurden. Die Unterschiede zeigen sich ausschließlich im höheren π^* Verlust bei den mit He^+ nachgedünnten Bereichen.

Die detaillierte Auswertung der Verlustspektren erfolgte mit der von Mangolini *et al.* beschriebenen Zwei-Fenster-Methode [85]. Die dadurch berechneten sp^2 -Gehalte sind in Abbildung 7.26 dargestellt. Alle Präparationsmethoden überschätzen den sp^2 -Gehalt der Schicht deutlich,

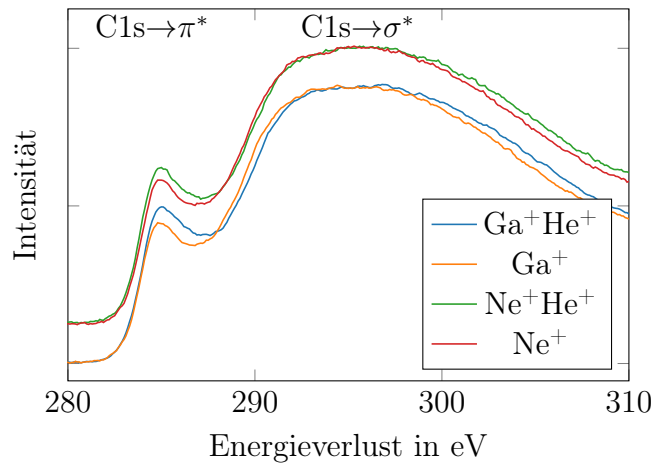


Abbildung 7.25: Auftragung der Verlustspektren an der Kohlenstoff-K-Kante für die unterschiedlichen Präparationsmethoden.

wobei die Ne^+ und Ga^+ auf einem vergleichbaren Niveau liegen. Im Gegensatz dazu führt die Nachdünnung mit He^+ nicht zu einer Entfernung geschädigten Randschicht, sondern zu einer Zunahme des sp^2 -Gehalts, was durch die höheren π^* -Anteile bereits zu vermuten war. Insofern ist es plausibel, dass der gemessene sp^2 -Gehalt weniger von den zur Präparation genutzten Ionen, als von der resultierenden Lamellendicke abhängt. Des Weiteren ist festzuhalten, dass die Unterschiede innerhalb eines Teilfensters eine Größenordnung unter der Messunsicherheit von $\pm 3 \text{ at. \%}$ liegen. Folglich ist davon auszugehen, dass die durch die Präparation induzierte Umhybridisierung homogen über die Lamellenhöhe erfolgt und relative Vergleiche zwischen identisch präparierten Lamellen und deren Teilbereichen zulässig sind.

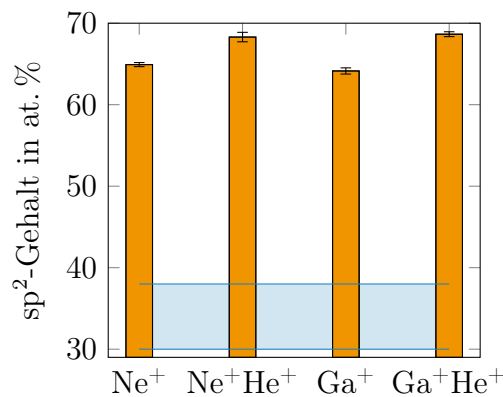


Abbildung 7.26: Einfluss verschiedener Ionenstrahlpräparationen auf den mittels EELS bestimmten sp^2 -Gehalt einer ta-C V1 Schicht im Vergleich zum Grundmaterial in blau.

Für die Untersuchung der Reibspur wurde vor der Ga^+ -Präparation Gold auf der Oberfläche abgeschieden, um eine Platinkontamination der Randzone zu vermeiden und um die Oberfläche

im Querschnitt klar identifizieren zu können. Die Lamelle wurde parallel zur Reibrichtung entnommen. Für die EELS Messungen wurden zwei mal drei vertikal angeordnete Messbereiche unter der Oberfläche, wie in Abbildung 7.27 zu sehen, angeordnet.

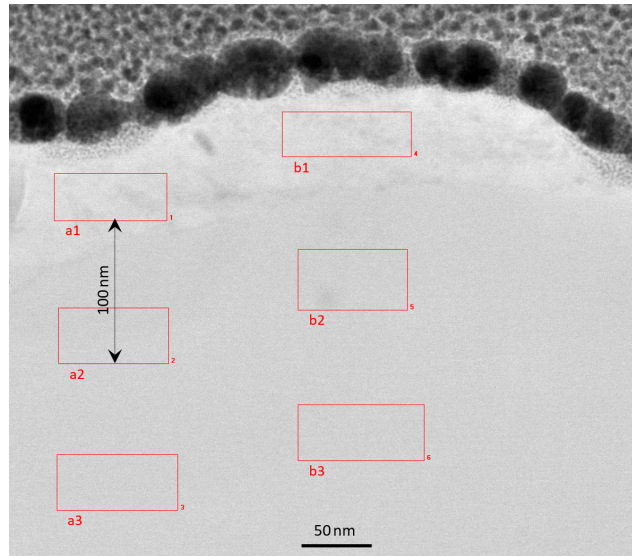


Abbildung 7.27: Hellfeld STEM Aufnahme der der ta-C V1 Reibspur mit den gewählten EELS Messfenstern.

Die Auswertung der Verlustspektren erfolgte analog zum Vorgehen an der anderen Lamelle. Die tiefenabhängigen sp^2 -Gehalte sind in Abbildung 7.28 aufgetragen. Die horizontalen Fehlerbalken geben dabei den vertikalen Bereich an, über den gemittelt wurde. Dabei zeigt sich ein klarer Trend von der Oberfläche hin zum tribologisch unbeanspruchten Material. Mit (67 ± 3) at. % sp^2 unter der Oberfläche ergibt sich ein signifikanter Unterschied zu den (60 ± 3) at. % in Tiefen größer 150 nm. Einschränkend ist anzumerken, dass alle gemessenen Werte im Streubereich der Messung an der Lamelle ohne tribologische Beanspruchung liegen. Dies zeigt, dass Vergleiche zwischen unterschiedlich präparierten Proben wenig Aussagekraft haben, auch wenn die verwendete Methodik, Messgeräte und Bediener identisch sind.

7.6.2 HRTEM

Bereits in der Hellfeldaufnahme in Abbildung 7.27 ist unter der Oberfläche der Reibspur ein hellerer Bereich zu sehen. Dies kann durch Unterschiede in der Lamellendicke, oder in deren Dichte verursacht werden. Letztere wird maßgeblich durch den sp^3 -Gehalt beeinflusst (siehe Gleichung 4.2). Ein eingehender Vergleich der Randzonen der Reibspur und eines ungelaufenen Bereichs in Abbildung 7.29 zeigt deutlich, dass diese hellen Bereiche nur im tribologisch belasteten Material auftauchen, was wiederum ein starkes Indiz für die Abhängigkeit von der

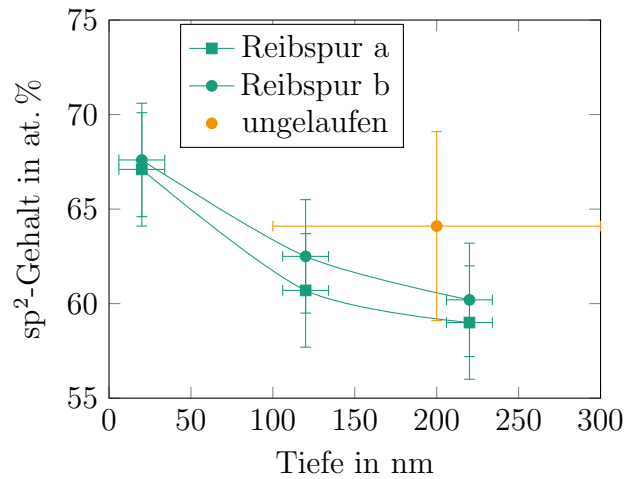


Abbildung 7.28: Mittels EELS gemessene sp^2 -Gehalte (a und b im Hellfeld) unter der Reibspur einer ta-C V1 Schicht. Der im ungelaufenen Bereich gemessene Wert ist mit einer Unsicherheit von $\pm 5\%$ in Orange aufgetragen.

Dichte ist. Des Weiteren treten diese helleren Bereiche über die gesamte Lamelle auf, was gegen einen lokalen Dickenunterschied spricht.

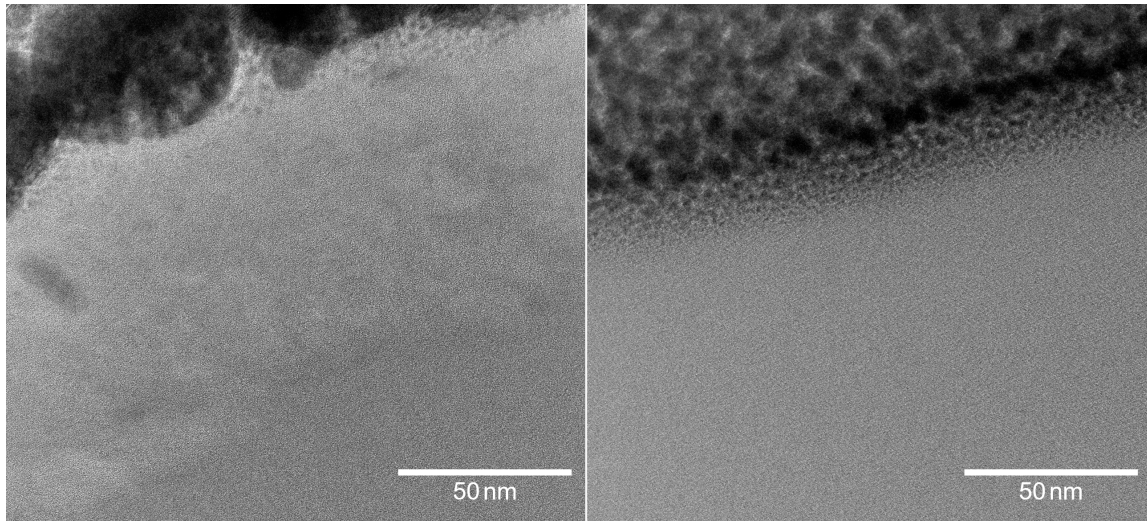


Abbildung 7.29: HRTEM-Aufnahmen der ta-C V1 Lamelle unter der Oberfläche der Reibspur links und rechts im ungelaufenen Bereich.

Die aus der Reibspur präparierte Lamelle zeigt ein inhomogenes Material. Abgesehen von der Platinkontamination treten unter der Oberfläche Bereiche mit einer Fernordnung auf. Die FFT eines solchen Bereichs ist in Abbildung 7.30 links unten dargestellt. Es treten dem Winkel der Struktur entsprechende Satelliten zwischen der imaginären und der realen Achse auf, diese sind aber nicht wie bei Graphenlagen in Graphit typisch angeordnet [41, 80]. Der Basalebenenabstand wurde zu $3,0 \text{ \AA}$ bestimmt, was auch vom Literaturwert von $3,35 \text{ \AA}$ für

Graphit abweicht [126]. Es handelt sich hierbei um einen metallischen Einschluss, der im EELS-Spektrum als Kalzium-L-Kante bei 345 eV auftaucht. Die amorphen Bereiche zeigen entsprechend ihres Charakters nur einen diffusen Ring um die nullte Ordnung (Abbildung 7.30 rechts). Da im Material keine Graphenlagen auftauchen und der Kohlenstoff in der Randzone auch nach der tribologischen Belastung amorph vorliegt, kann nicht von einer Graphitisierung des Materials gesprochen werden.

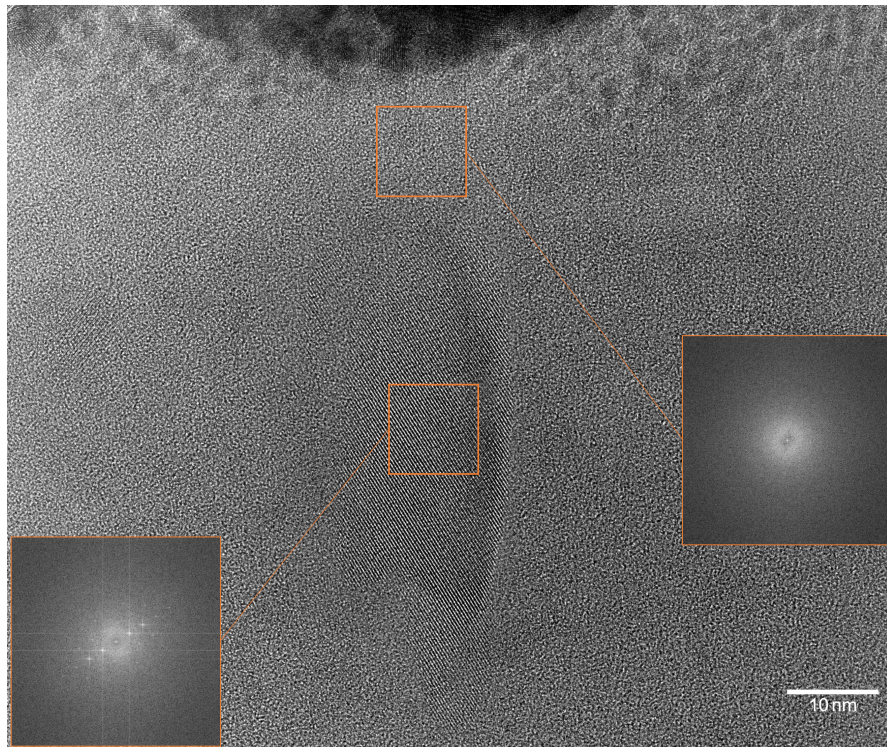


Abbildung 7.30: HRTEM-Aufnahme der ta-C V1 Lamelle unmittelbar unter der Oberfläche mit der FFT im amorphen Bereich rechts und mit einem Bereich mit Fernordnung links unten.

8 Kapitelübergreifende Diskussion

Die grundlegende Hypothese dieser Arbeit, die mit der Versuchsdurchführung in Kapitel 5 widerlegt werden sollte, ist: Tribosysteme mit amorphen Kohlenstoffschichten können durch einen Einlauf in das Regime kleinster Verschleißraten und ultraniedriger Reibwerte überführt werden. Es kann somit erwartet werden, dass sich Parallelen zum Einlaufverhalten von Metall-Metall-Tribosystemen finden lassen und Erkenntnisse aus diesem Bereich der Tribologie auf amorphe Kohlenstoffschichten übertragen werden können. Die Ausgangshypothese soll anhand der folgenden Arbeitshypothesen diskutiert werden.

1. Das Einlaufverhalten kann durch das Belastungskollektiv gesteuert werden.
2. Die einzelnen Körper beeinflussen sich in ihrem Einlaufverhalten gegenseitig.
3. Einlaufverhalten und tribochemische Wechselwirkung sind nicht voneinander trennbar.
4. Amorphe Kohlenstoffschichten bilden mit Eisenspritzschichten im Einlauf einen dritten Körper aus.
5. Der Einlauf lässt sich durch Vorkonditionierung vorwegnehmen.

Des Weiteren sollen der grundlegenden Hypothese zwei weitere Wege zu kleinsten Verschleißraten und ultraniedrigen Reibwerten gegenübergestellt werden. Es handelt sich dabei um die „einseitige Aufopferung“, bei der einer der Reibpartner den Löwenanteil des Verschleißes trägt. Ein reales Beispiel hierfür ist der Kontakt Stahl gegen Eis an einer Bobkufe [127].

Grundlegend anders gelagert ist der zweite Weg zum gesetzten Ziel. Dieser beruht auf einer Inkommensurabilität der Oberflächen im Kontakt und kann beispielsweise durch eine Absättigung zweier ta-C Oberflächen unter Grenzreibungsbedingungen und mit Glycerol als Schmierstoff erreicht werden [128].

8.1 Einlaufverhalten

Grundlage für die Diskussion des Einlaufverhaltens und dessen Abhängigkeit vom Belastungskollektiv ist das Metall-Metall-Tribosystem mit dem bekannten Einlaufkorridor. Hier soll als Referenz die Paarung 13Mn6 gegen 100Cr6 gasnitriert dienen. Der Einlauf mit einem Stribeckkennfeld in Abbildung A.2 führt zu Verschleißraten $\dot{w} \approx 50 \text{ nm/h}$ und Reibwerten $\mu \approx 0,01$. Im Gegensatz dazu generiert der Einlauf mit einem Schlüsselbetriebspunktkennfeld in Abbildung A.3 Verschleißraten kleiner 5 nm/h . Die Effekte im Einlauf, also die Reaktionen auf die Belastung, sind zurückzuführen auf die Bildung eines dritten Körpers im Einlauf. Dieser besteht aus Additivbestandteilen und nanokristallinem Gefüge aus beiden ersten Körpern und wird wiederum von einem Gradienten zum (mikro-)kristallinem Grundmaterial getragen. Die Bildung benötigt eine „passende“, initiale Reibleistungsdichte, weshalb die Reihenfolge und Höhe der Belastung eminent wichtig sind. Bei zu niedriger Belastung findet kein Einlauf statt. Bei zu hoher Belastung kommt es zu Hochverschleiß bis zum Fresser [6, 121].

Im DLC-Metall-Tribosystem zeigt sich in Kapitel 5.1 ein vergleichbares Verhalten. Das Einlaufverhalten der Tribosysteme hängt von der Wahl der Belastung und deren Reihenfolge ab. Eine hohe, initiale, Last mit hoher Pressung und Geschwindigkeiten unter Mischreibungsbedingungen führt zu kleineren Verschleißraten der Spritzschicht. Das DLC zeigt allerdings keine Unterschiede in der Oberflächenchemie. Dies steht im Widerspruch zum Modell des dritten Körpers, das eben Unterschiede im Reib- und Verschleißverhalten mit der Mikrostruktur, Chemie der Randzonen und Oberflächen der ersten Körper verbindet.

Eine weitere Stellschraube für die initiale, tribologische Belastung stellt die Oberflächenrauheit dar. Diese geht über die sich einstellende, reale Kontaktfläche in die reale Pressung und damit in die Reibleistungsdichte ein. Die Variation der Glättung der DLC-Schichten stützt diese Modellvorstellung, da die resultierenden Reibwerte massiv von der initialen Spitzenrauheit abhängen. Ist diese zu groß, und damit die reale Kontaktfläche klein, findet kein Einlauf statt, respektive kommt es zu katastrophalem Hochverschleiß der 13Mn6-Schicht. Ist die initiale Rauheit wiederum kleiner als das Optimum, liegt eine größere, reale Kontaktfläche und damit effektiv eine zu kleine Pressung für den Einlauf vor.

Ausgehebelt wird die Wirkung der initialen Belastung auf das Einlaufverhalten durch die ta-C:B:N Beschichtung. Diese liegt mit ihrer Spitzenrauheit im Minimum des Korridors und sollte somit mit dem SBP-Kennfeld die kleinsten Verschleißraten und Reibwerte erreichen. Dies tritt auch insofern ein, wenn man sie mit anderen Beschichtungen vergleicht. Führt man die ta-C:B:N jedoch sanft ein, also mit niedriger Pressung und Geschwindigkeiten, die mehr an der Hydrodynamik, denn der Grenzreibung liegen, so liegen Reibwerte und Verschleißraten unter

denen des Schlüsselbetriebspunktkennfelds. Dies steht im Widerspruch zur Modellvorstellung des Einlaufkorridors und der initialen Mindestbelastung. Folglich kann auch nicht mit der minimalen Aktivierungsenergie für die Bildung des dritten Körpers argumentiert werden. Dieses Tribosystem kann in seinem Verhalten in Teilen dem zweiten Weg, bei dem sich die Körper in ihrem Verhalten weitestgehend ignorieren, zugeordnet werden.

Es ist offensichtlich, dass dieser Widerspruch nicht ohne Diskussion der Wechselwirkungen im Tribosystem aufgeklärt werden kann.

8.2 Wechselwirkungen der Tribopartner

Sollte zwischen den ersten Körpern des Tribosystems keine Wechselwirkung im Einlauf bestehen, so würde es entweder einen erfolgreichen Einlauf des Tribosystems geben, ohne dass es nach dem topographischen Einlauf zu einer Ausbildung des dritten Körpers aus den beiden ersten Körpern kommt, oder es würde zu einer einseitigen Aufopferung kommen.

Um diese Arbeitshypothese zu widerlegen, wird die Tatsache ausgenutzt, dass das Material und die Endbearbeitung des Stifts immer identisch war und nur der Zustand der amorphen Kohlenstoffschichten auf der Scheibe variiert wurde. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Aspekte der übergeordneten Fragestellung näher untersucht.

8.2.1 Härte und Verschleißmechanismen

Im Kapitel 5.5 wurde gezeigt, dass die am DLC auftretenden Verschleißmechanismen und -mengen stark von der nominellen Schichthärte abhängen. Nun beschreibt Härte eigentlich eine Eigenschaft auf der Milli- bis Mikroskala und bestimmt, zumindest in grober Näherung, die Scherfestigkeit nach Bowden und Tabor. Inwiefern sich dieses Konzept auf die Nanoskala und die Wechselwirkung mit der weniger harten 13Mn6 Spritzschicht übertragen lässt, soll anhand von Reibung, Verschleiß und der Veränderung der Randzone diskutiert werden.

Die Auftragung der Reibwerte nach Einlauf in der Mischreibung (bei $\lambda^* = 0.003$) über die gemessene Härte der DLC-Schichten in Abbildung 8.1 zeigt keinen eindeutigen Trend. Die beiden weichen Schichten, deren Härte in der Größenordnung der 13Mn6 gemessen wurde, liegen bei den Reibwerten eine Größenordnung auseinander. Darüber hinaus befinden sich die Schichten von der a-C V2 mit 30 GPa bis zur ta-C:B:N mit 52 GPa im gleichen Bereich kleinster Reibwerte. Die harte ta-C:B wiederum zeigt vergleichbare Reibwerte, wie die a-C:Fe,

obwohl Faktor fünf zwischen ihren Härten liegt. Folglich ist festzuhalten, dass die, mittels Nanoindentation bestimmte, Härte der amorphen Kohlenstoffschichten zu einer korridorartigen Verteilung der Reibwerte führt. Dieser weist ein Minimum zwischen (30–50) GPa auf, was für eine praktische Anwendung ein hinreichend breiter Korridor ist.

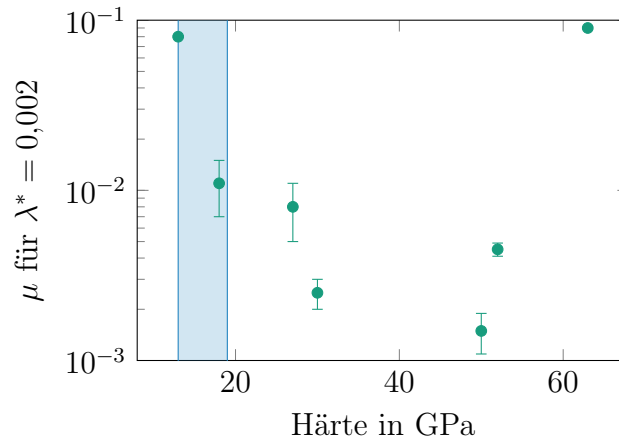


Abbildung 8.1: Auftragung der resultierenden Reibwerte in der Mischreibung über die Härte der jeweiligen DLC-Schicht. Der blaue Bereich kennzeichnet die Härte der 13Mn6-Spritzschicht.

Im groben Überblick zeigt sich bei Verschleiß und Verschleißraten in Abbildung 8.2 das gleiche, korridorartige Bild. Es gibt keinen linearen, oder proportionalen Zusammenhang zwischen DLC-Härte und Verschleißverhalten der 13Mn6-Schicht. Eine wichtige Erkenntnis ist aber, dass Reibung und Verschleiß zusammenhängen. So gehen hohe, resultierende Reibwerte auch mit hohem Verschleiß an der Spritzschicht einher. Im Detail finden sich jedoch Unterschiede, welche in den Kapiteln 8.2.2 und 8.3 vertieft diskutiert werden.

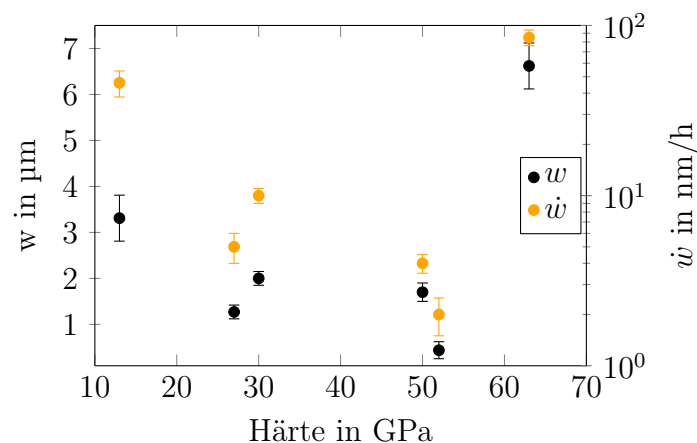


Abbildung 8.2: Verschleiß und Verschleißraten der 13Mn6-Spritzschicht in Abhängigkeit von der Härte der jeweiligen DLC-Schicht.

Abschließend ist festzuhalten, dass für eine DLC-Härte zwischen 27 und 52 GPa die Unterschiede im Verschleiß und Verschleißrate klein sind. Ergo führen harte Kohlenstoffschichten nicht automatisch zu hohem Verschleiß am metallischen Gegenkörper und weiche Schichten wirken nicht verschleißmindernd. Vielmehr muss festgestellt werden, dass die Härte einen relevanten Korridor in der Wechselwirkung zwischen DLC und Metall im Tribosystem darstellt.

8.2.2 Vergleich der Verschleißraten

Bislang wurde das Verschleißverhalten der Spritzschicht und das der amorphen Kohlenstoffschichten isoliert betrachtet. Für die 13Mn6-Spritzschicht konnte mittels RNT gezeigt werden, dass die Entwicklung der Verschleißraten von der Wahl des Kennfelds, der chemischen Zusammensetzung des Gegenkörpers und von dessen Endbearbeitung abhängt.

Abbildung 8.3 zeigt die Abhängigkeit beider Verschleißraten voneinander. Auch wenn die Raten zwei Größenordnungen auseinander liegen, zeigt sich trotzdem ein Trend. Mit Ausnahme der a-C:Mo bei 42 at. % sp^3 verlaufen die Verschleißraten parallel. Kommt es an der 13Mn6 zu hohen Verschleißraten, so verschleißt auch der entsprechende Gegenkörper schneller. Dies ist als Zeichen der Wechselwirkung der beiden Werkstoffe im Tribosystem zu werten, da es weder eine einseitige Aufopferung, noch eine Unabhängigkeit beim Verschleiß gibt. Ersteres würde implizieren, dass beispielsweise der weichere Werkstoff wesentlich stärker verschleißt. Wäre dies der Fall, müssten die Verschleißraten der 13Mn6 mit zunehmendem sp^3 -Gehalt der Schichten zunehmen und für die weichste DLC-Schicht am niedrigsten sein. Offensichtlich ist das Gegenteil der Fall. Wären beide Werkstoff voneinander unabhängig, indem sie sich gegenseitig ignorieren, so gäbe es keinen parallelen Verlauf der Datenpunkte in Abbildung 8.3. Auch hier zeigt sich wieder das korridorartige Bild aus dem vorigen Abschnitt. Eine scharfe Begrenzung gibt es jedoch nur bei sp^3 -Anteilen, die größer als das Optimum um (60–75) at. % sind.

Bei den DLCs liegen die Verschleißwerte in der Regel nur *post mortem* vor. Somit ist eine Betrachtung der Entwicklung der Verschleißraten nicht möglich. Eine Ausnahme stellt die ta-C:B:N Schicht dar, da für diese die Veränderung der Topographie *in situ* mittels AFM aufgenommen wurde. Im Abschnitt 5.5.1 wurde gezeigt, dass für diese und vergleichbar harte Schichten Verschleiß ausschließlich in Form von Einglättung der Asperitäten stattfindet.

Offensichtlich wird aus Abbildung 8.4, dass zwischen den Verschleißraten Größenordnungen liegen. So läuft die Topographie der Spritzschicht mit $\dot{w} \approx 1 \mu\text{m}/\text{h}$ ein, während das DLC initial mit $\dot{w} \approx 0,5 \text{ nm}/\text{h}$ verschleißt. Da sich die Topographie des DLCs nach 18 h nicht mehr verändert, kann keine Aussage über die Verschleißrate getroffen, respektive muss diese zu

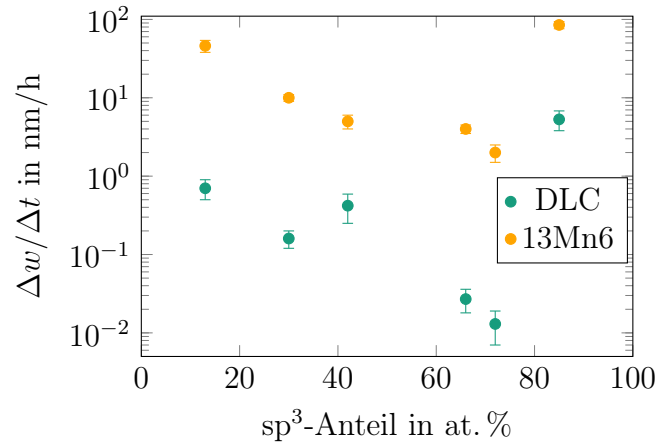


Abbildung 8.3: Verschleißraten für die amorphen Kohlenstoffschichten und 13Mn6 in Abhängigkeit vom sp^3 -Gehalt.

Null gesetzt werden. Lässt man den kurzzeitigen Anstieg der Verschleißrate der 13Mn6 zum selben Zeitpunkt außen vor, so ist diese konstant in der Größenordnung $\dot{w} \approx 2 \text{ nm/h}$ bis zum Versuchsende. Es ist an dieser Stelle nicht auszuschließen, dass das Anhalten des Tribometers für die AFM-Messung und das erneute Anfahren zu einer Veränderung der Verschleißraten führt. In den Vorversuchen ohne RNT (zu sehen in Abbildung A.1) gibt es an diesem Zeitpunkt eine Zunahme gefolgt von einer Abnahme des Reibwerts, was auf einen wiederholten Einlauf rückschließen lässt.

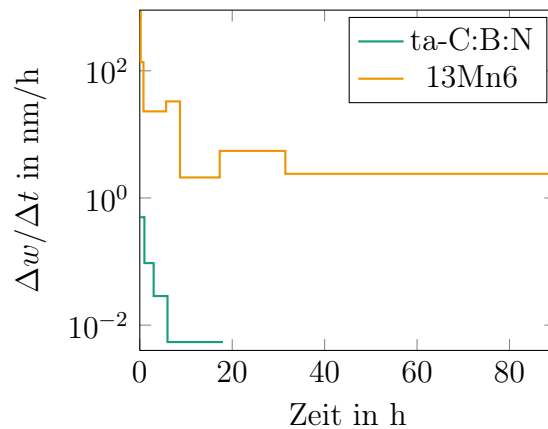


Abbildung 8.4: Vergleich der Verschleißraten und deren Verläufe für die Triobpaarung 13Mn6 gegen ta-C:B:N.

Unabhängig von dieser Fehlerquelle, soll das Hauptaugenmerk auf dem generellen Verlauf der Verschleißraten liegen. Diese entwickeln sich zwar auf unterschiedlichen Größenskalen, verlaufen aber zeitlich betrachtet nahezu parallel, was den Rückschluss zulässt, dass beide Körper mit vergleichbaren Geschwindigkeiten einlaufen. Bei genauerer Betrachtung muss allerdings

eingeschränkt werden, dass der Übergang zum Minimum bei der Spritzschicht bereits nach 8 h stattgefunden hat und die weitere Entwicklung durch die Messmethodik beeinflusst sein kann. Des Weiteren ist die zeitliche Auflösung der Verschleißraten des DLCs mit mehreren Stunden zwischen den Einzelmessungen wesentlich gröber als das 5 min Raster der RNT-Messung.

Ein schnellerer Einlauf der Spritzschicht bei der Betrachtung über die Zeit ist aus Sicht der Kinematik plausibel. Der Stift ist ständig im Kontakt, während die Oberfläche der Scheibe nur ein pro Mal Umdrehung überstrichen wird und dort somit wesentlich weniger Energie pro Zeit und Fläche dissipiert wird. Die genannten Einschränkungen, insbesondere die der Methodik, lassen sich allerdings ausmerzen. Das Mittel der Wahl stellt hierbei eine simultane RNT-Messung beider Körper dar. Hierzu müssten verschiedene Messnuklide im Stift und in der Scheibe verwendet werden.

8.3 Tribochemische Veränderung der Randzone

Die im vorigen Abschnitt diskutierten Phänomene sollen im Folgenden aus der Sicht der Tribochemie betrachtet und diskutiert werden. Der Fokus liegt dabei auf der Wechselwirkung zwischen Schichthärte, Kennfeld und Rauheit mit der mechanochemischen Veränderung der Randzone.

8.3.1 Spritzschicht

Um die Diskussion zur Wechselwirkung abzurunden, soll nun die Veränderung der Mikrostruktur der Spritzschicht im Fokus stehen. Im Abschnitt 6.2 wurde gezeigt, dass mit unterschiedlichen Parameterkennfeldern und Gegenkörpern Veränderungen im Randzonengefüge auftreten. Dies betrifft hauptsächlich die Ausbildung der Scher- und Verfestigungshorizonte.

Eine erste Wechselwirkung ist bei der Endbearbeitung der ta-C V1 zu beobachten. Für den Fall der Bürstglättung 1 mit der Lage rechts des Optimums des Rauheitskorridors, lag der Reibwert bei 0,02 und die Verschleißrate bei 5 nm/h. Mit dem Einlauf im Optimum des Rauheitskorridors stellten sich Reibwerte von 0,0015 und Verschleißraten von 4 nm/h ein. Läge keine Wechselwirkung zwischen ta-C Endbearbeitung und damit initialer, realer Kontaktfläche und der Spritzschicht vor, so würde das Randzonengefüge unverändert vorliegen, respektive identisch sein. Nun lag der Scherhorizont bei Variante eins in einer Tiefe von 100 nm und bei Variante zwei bei ca. der Hälfte davon. Somit ist eine Wechselwirkung zwischen Reibung und Mikrostruktur gegeben. Beim Verschleiß zeigt sich dies in geringerem Umfang, da die

Bürstglättung zwar einen tiefer liegenden Verfestigungshorizont (1 μm vs. 600 nm) induziert, aber gleichzeitig den geringeren Gesamtverschleiß trotz höherer Verschleißraten aufweist.

Für die Wechselwirkung zwischen Härte des amorphen Kohlenstoffs und Verschleiß der Spritzschicht, soll das Randzonengefüge nach tribologischer Belastung gegen a-C V2 herangezogen werden. Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Verschleißraten der 13Mn6 mit zunehmendem sp^3 -Gehalt des DLCs, bis zu einem Minimum, abnehmen. Die, im letzten Abschnitt diskutierte, Wechselwirkung zwischen Endbearbeitung und Mikrostruktur der 13Mn6 trat in eben jenem Minimum auf. Die a-C V2 führte zu signifikant höheren Verschleißraten (10 nm/h), aber zu vergleichbar kleinen Reibwerten von 0,002. Läge nun keine Wechselwirkung vor, so könnten die Erkenntnisse von der ta-C V1 nicht auf das Randzonengefüge der 13Mn6 mit a-C V2 übertragen werden. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Der Scherhorizont ist in seiner Ausprägung nahezu identisch, während der Verfestigungshorizont nicht ausgeprägt ist, da mikrokristallines Gefüge bis zum Scherhorizont vorliegt. Dies ist insofern konsistent mit einem Metall-Metall-Tribosystem, als dass dort nach Scherge, Pöhlmann und Gervé von den Verschleißraten und der Verschleißpartikelgröße, sowie gemäß zum Gahr und Fischer *et al.* von dem Verschleißmechanismus und der -Rate auf die Gestalt dritter Körper geschlossen werden kann [8, 20, 129].

Nicht nur die Mikrostruktur der Randzone, sondern auch deren Chemie bestimmt die tribologischen Eigenschaften. Im Kapitel 6.3 wurden die unterschiedlichen XPS-Tiefenprofile für die gefahrenen Einlaufkennfelder gesammelt. Es ist auffällig, dass alle Messungen sehr ähnlich sind und sich auch in der Tiefe der tribochemischen Wechselwirkung nicht wesentlich unterscheiden. So reichen die Gradienten des Sauerstoffanteils bei allen Messungen bis ungefähr (30–40) nm unter die Oberfläche und parallel dazu verläuft die Linie des Eisenoxids. Auf allen Oberflächen liegen unter dem Adsorbat die gleichen Additivbestandteile vor. Insofern scheint die Randzonenchemie der 13Mn6 von den unterschiedlichen Materialien, Endbearbeitungen der Gegenkörper und Belastungskollektiven unbeeindruckt zu bleiben. Dieses Verhalten ist mit der Modellvorstellung des Einlaufs durch Bildung eines dritten Körpers nicht konsistent, da hierdurch eine starke Abhängigkeit der Randzone von den tribologischen Randbedingungen zu erwarten sind [119].

8.3.2 Amorpher Kohlenstoff

Am Gegenkörper steht die volle Auswahl an Schichten, Endbearbeitungen und Kennfeldvarianten zur Diskussion. Hier soll insbesondere beleuchtet werden, ob diese Variation zu unterschiedlichen Veränderungen der Randzonenchemie führt.

Die globale Betrachtung der Oberflächenchemie in Abbildung 8.5 zeigt eindeutig, dass nichts eindeutig ist. So suggeriert die Darstellung in Abbildung 8.5a, dass der Anteil der Additivelemente mit zunehmendem sp^3 -Gehalt der Schichten abnimmt. Im Detail betrachtet, streut beispielsweise der Schwefelgehalt bei allen Schichten außer der a-C:Fe zwischen 0,4 und 1 at. %. Ein Trend zu stärkerem Schwefeleintrag mit härteren Schichten, wie ihn Salinas Ruiz *et al.* in ihrer Arbeit mit signifikant höheren Pressungen in [44] zeigen konnten, kann hier nicht festgestellt werden. Beim Zink fällt nur die (t)a-C V5 aus dem Bereich um 0,5 at. % heraus, was wiederum bedeutet, dass die Schichthärte keinen direkten Einfluss auf die mechanochemische Zerlegung des ZnDTPs hat. Nur beim Phosphor gibt es einen Trend in Form einer parabolischen Verteilung mit dem Minimum, respektive dem vollständigen Fehlen bei 66 at. % sp^3 . Da Molybdän nur auf der a-C:Mo und der ta-C:B nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass der Reibungsmodifizierer für das tribologische Verhalten des DLCs keine Rolle spielt.

Die Auftragung in Abbildung 8.5b zeigt, dass ein Rückschluss von der Oberflächenchemie auf den Reibwert und umgekehrt nicht möglich ist. Dies schließt wiederum den Kreis zur anfangs getätigten Aussage, dass eine globale Betrachtung nicht zielführend ist.

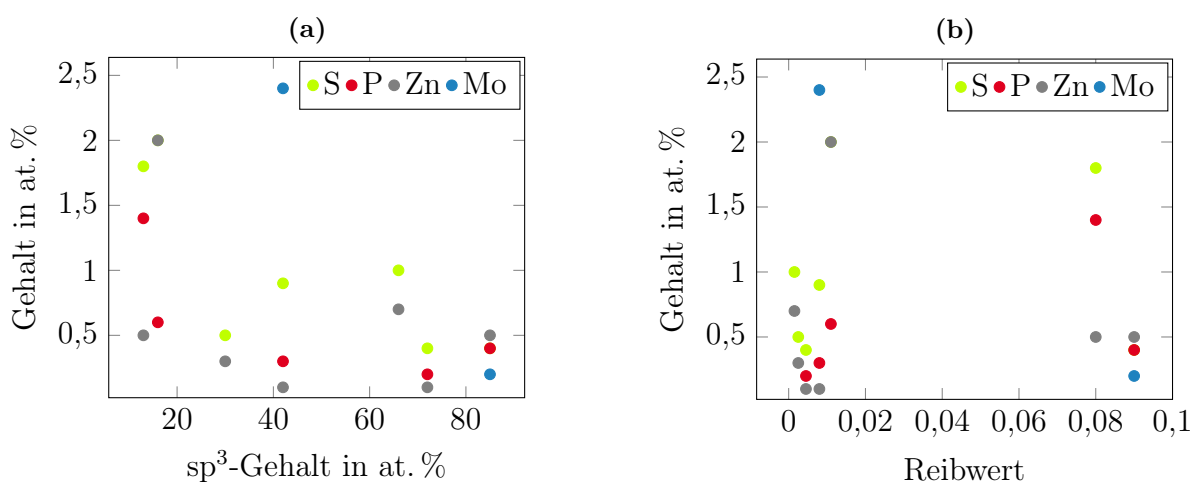


Abbildung 8.5: Zusammenhang von sp^3 -Gehalt, Reibwert in der Mischreibung und der Oberflächenchemie.

Richtet man den Blick jedoch auf einzelne Materialvarianten, so lichtet sich der Nebel und Unterschiede werden sichtbar. Insbesondere zwischen den undotierten a-Cs und ta-Cs kann schon durch die Oberflächenchemie eine Veränderung der Kohlenstoffhybridisierung und der Bindungszustand des Schwefels in Abbildung 7.18 festgestellt werden. So führt die tribologische Belastung bei ta-C zu einer Anlagerung von Sulfat und einer sp^2 -Zunahme. Bei a-Cs lagert sich Sulfat auch ohne tribologische Belastung an, diese führt hingegen zusätzlich zur Sulfidbildung.

Letztere führt gleichzeitig nach Salinas Ruiz *et al.* zu einer Schwächung der Kohlenstoffmatrix, was sich mit dem erhöhten Verschleiß der a-Cs in Abbildung 5.18 deckt.

Für die ta-C:B:N konnte eine Abhängigkeit der Oberflächenchemie vom Kennfeld in Abbildung 7.20 gezeigt werden. Das scharf eingefahrene Tribosystem mit höheren Verschleißraten, höherem initialem Reibwert und langsamerem Einlauf zeigt eine dickere Adsorbatschicht mit mehr Schwefel als die sanft eingefahrene Schicht. Des Weiteren führt nur das scharfe Einfahren zur Anreicherung von Zink und Phosphat an der Oberfläche. Beides zeugt davon, dass zur mechanochemischen Zersetzung des ZnDTPs eine Aktivierungsenergie erforderlich ist. Diese Barriere kann nur durch eine hohe, initiale Reibleistungsdichte überwunden werden. Entgegen der Annahme, dass dies dem Verschleißschutz dienen soll, ist in diesem Tribosystem das Nichtaktivieren dieses Additivs vorteilhaft. Es kann daraus gefolgert werden, dass ZnDTP kein geeignetes Verschleißschutzadditiv für diese Materialpaarung darstellt.

Für die ta-C V1 stehen genug Daten zur Verfügung um die tribochemische Veränderung der Randzone durch die tribologische Belastung zu diskutieren. Dies soll im Detail im nächsten Kapitel erfolgen.

8.4 Abgrenzung dritter Körper und Tribofilm

Die tribochemische Veränderung der DLC-Schichten steht nicht zur Diskussion, sehr wohl aber deren Natur. Ausgehend von den Mechanismen der Bildung dritter Körper in Metall-Metall-Tribosystemen soll erörtert werden, ob DLCs einer vergleichbaren Veränderung im Einlauf unterworfen sind, oder ob sich die tribochemische Veränderung auf einen Filmaufbau beschränkt. Auch das Verhalten des Gegenkörpers soll in der Diskussion berücksichtigt werden, da beim Trennen des Kontakts ein Teil des Films, oder des dritten Körpers auch auf diesem verbleibt.

8.4.1 Gradientenbildung

Für die 13Mn6 Spritzschicht wurde die Bildung eines Gradientens in der Mikrostruktur der Randzone und dessen Zusammenhang mit den Verschleißraten bereits im Abschnitt 8.3.1 diskutiert. Die Ausprägung der Randzone liegt wie in der Literatur vor. So bildet sich ein Gradient bei der Korngröße vom mikrokristallinen Gefüge hin zur nanokristallinen Randzone. Die ist in guter Übereinstimmung mit Spritzschichten, die gegen einen metallischen Gegenkörper gefahren wurden [119]. Dieses Randzonengefüge entsteht nicht immer auf die gleiche Weise,

sondern wird, wie in Abbildung 6.4a und 6.4b zu sehen, durch die Härte des DLCs und durch dessen Endbearbeitung (Abbildung 6.3b) hinsichtlich Korngrößen und Ausdehnung des Gradientens beeinflusst.

Die XP-Spektren und Tiefenprofile konnten Additivbestandteilen aus dem Verschleißschutz (Zink und Phosphor) und dem Reibmodifizierer (Molybdän und Schwefel), die unter der Oberfläche in abnehmender Konzentration vorliegen, nachweisen. Diese Form der Gradienten spricht für die Bildung eines dritten Körpers aus natürlichem und künstlichem Materialfluss und weniger für adsorbierte Filme.

Die Suche nach Gradienten in den amorphen Kohlenstoffschichten gestaltet sich schwieriger, da die tribochemisch veränderte Randzone maximal 100 nm groß ist. Für die ta-C V1 gibt die XPS in Abbildung 7.9a eine tribochemische Wechselwirkung sogar nur bis zu einer Tiefe von 20 nm an. Die Gradienten in den XPS-Tiefenprofilen sind aus zwei Gründen nur bedingt aussagekräftig. Zum einen werden diese durch die sp^3 reiche CH_x Kontamination der Oberfläche überlagert. Zum anderen beträgt die Informationstiefe des C1s Photoelektrons knapp zehn Nanometer. Allerdings nicht in einer Form der Gleichverteilung, sondern mit einer logarithmischen Abnahme der Austrittswahrscheinlichkeit mit zunehmender Tiefe [125]. Die zehn Nanometer stellen mit der 99 % Informationsmenge eine Grenze, entsprechend 3σ einer Normalverteilung, dar. Ergo kann mit der XPS und der C1s Auswertung ein dünner Film (20 nm) überhaupt nicht von einem Gradienten getrennt werden.

Auch die Ergebnisse der Nanoindentation mittels nanoDMA aus Abbildung 7.6 sind kritisch zu sehen, da die Spitze des Nanoindenters selbst bei kleinsten Eindringtiefen die elastische Wechselwirkung mit dem Material darunter und um die Eindringfläche herum mit misst. Somit sind die dort gemessenen Verläufe des E-Moduls, der linear mit dem sp^3 -Gehalt zusammenhängt, nicht für die Bestimmung der Gestalt der tribochemisch veränderten Randzone geeignet.

Die Untersuchung mittels EELS in Abschnitt 7.28 kann zwar signifikante Unterschiede im sp^2 -Gehalt der ta-C V1 Schicht in guter Übereinstimmung mit der XPS zeigen, aber eine Aussage zu Gradienten ist dort aufgrund der Fensterung beim Rastern der Lamelle nicht möglich. Einzig die Betrachtung der Randzone mittels HRTEM und im Hellfeld-TEM (Abbildung 7.29 und 7.27) liefert Informationen über deren Gestalt. Die helleren Bereiche unter der Oberfläche sind in der Art eines Films scharfkantig. In einer ersten Betrachtung scheint dies ein Argument für den Aufbau eines Tribofilms zu sein. Im Detail finden sich jedoch Unstimmigkeiten mit dieser Modellvorstellung. Mit der Oberfläche, die in der REM-Aufnahme in Abbildung 7.21 Spuren plastischen Fließens zeigt und dem Vorhandensein einer metallischen Kalziumphase unterhalb der Oberfläche in der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 7.30 ist davon auszugehen, dass die Randzone durch die mechanische Vermischung im Reibkontakt und damit analog zur Bildung eines dritten Körpers entsteht. Zu einem ähnlichen Schluss kommen Salinas Ruiz *et al.* Dort

wurde mittels HRTEM und EDX die Entstehung eines dritten Körpers durch Einarbeitung von Verschleißpartikeln der ta-C Schicht und von Schmierstoffbestandteilen, insbesondere Schwefel und Zink, nachgewiesen [44]. Ein Tribofilm würde sich auf der Oberfläche in Form eines Adsorbats ausbilden und würde keine Einarbeitung von Material unter die Oberfläche ermöglichen. Die Bildung eines Tribofilms in Form von Graphenoxid, wie von Barros Bouchet *et al.* in [39] konnte nicht nachgewiesen werden, da die ta-C Schicht bis zur Oberfläche hin amorph vorliegt.

8.4.2 Materialübertrag

Zu einem dritten Körper gehört der Materialfluss aus den beiden ersten Körpern. Da beim Lösen des Kontakts der dritte Körper auf beiden ersten Körpern verbleibt, müsste an deren Oberfläche ein Materialübertrag des jeweils anderen ersten Körpers vorliegen.

Auf der 13Mn6 Spritzschicht ist der Nachweis eines Kohlenstoffübertrags nicht trivial, da dieser von den Schmierstoffresten in Form der CH_x -Kontamination getrennt werden muss. Die XPS zeigt in allen Tiefenprofilen ungefähr 5 nm, die von sp^3 hybridisierten Kohlenstoff dominiert wird. Darunter liegt in der Regel ein Gradient des Kohlenstoffgehalts vor. Erst die Untersuchung mit der Ramanspektroskopie zeigt, dass der Kohlenstoff amorph ist. Bei ta-C als Gegenkörper ist dieser a-C über die ganze Oberfläche verteilt, weshalb von einem Film gesprochen werden kann. Ist der Gegenkörper ein a-C, so enthält der Materialübertrag mehr sp^2 hybridisierten Kohlenstoff, aber ist nicht mehr flächig, sondern in Form von Inseln verteilt. Da ein Referenzversuch mit einer Stahl-Stahl-Paarung mit identischer Schmierung einen anders hybridisierten und verteilten Kohlenstofffilm bildet, ist diese Bildung eines a-Cs auf der 13Mn6 kein reiner Effekt der Schmierstoffersetzung, sondern ein Anzeichen für die Bildung eines dritten Körpers.

Dass es auch anders geht, zeigt die Spritzschicht, die gegen ta-C:B:N gefahren wurde. Dort kommt es zu geringsten Verschleißraten und Reibwerten, auch ohne ausgeprägten Einlauf. Dies äußert sich auch im Materialübertrag. Dieser ist in Form von (20–30) nm hohen Inseln im AFM nachweisbar. Die XPS-Tiefenprofile zeigen 5 nm Adsorbat, dann 30 nm vermischtes Material und im Anschluss flacher Gradienten zur Chemie des Grundmaterials. Eine a-C Bildung konnte jedoch mittels Ramanspektroskopie nicht nachgewiesen werden. Dies spricht dafür, dass dieser Übertrag eine entsprechende Energiedissipation für die Ausbildung benötigt.

Auf der Gegenseite ist ein Nachweis für einen Übertrag von der 13Mn6-Spritzschicht messtechnisch wesentlich einfacher. Da diese Schicht zu großen Teilen aus Eisen besteht, müsste sich auf, respektive in den DLCs Eisen nachweisen lassen; sei es in der Form von Oxiden, Karbiden, oder

metallischem Eisen. Wie sämtliche XPS-Messungen im Kapitel 7.5 zeigen, konnte nicht einmal ein Übertrag von Eisen jedweder Form detektiert werden. Somit liegt hier ein Widerspruch zur Modellvorstellung des dritten Körpers vor, da dieser als natürlicher dritter Körper aus beiden internen Materialzuflüssen Q_S^i bestehen müsste.

8.4.3 Folgerung und Konsequenz

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die tribochemische Veränderung der Randzone nicht einfach dem Phänomen der Bildung eines dritten Körpers, oder dem Aufbau eines Tribofilm zugeschlagen werden kann. Für die Metallseite ist der Nachweis im Material erbracht, dass sich in der Mikrostruktur und in der Chemie Gradienten entstehen, wie sie für dritte Körper in metallischen Tribosystemen typisch sind. Des Weiteren zeigen XPS, REM und Raman dass sich zusätzlich ein kohlenstoffhaltiger, inselförmiger Tribofilm aufbaut.

Die amorphen Kohlenstoffschichten scheinen sich nur bedingt an der Bildung eines dritten Körpers zu beteiligen. Ein Übertrag vom metallischen Gegenkörper findet nicht statt. Jedoch gibt es Inkorporation von Fremdmaterial, plastisches Fließen und eine Umhybridisierung des Kohlenstoffs.

Somit kann das tribologische Verhalten der DLC-Metall-Systeme weder eindeutig dem Weg des Einlaufs über die Bildung eines dritten Körpers, noch der wechselseitigen Ignoranz und auch nicht der einseitigen Aufopferung zugeordnet werden.

Eine weitergehende Untersuchung der Randzone im DLC benötigt tiefgreifende Messungen. Eine Auflösung eines möglichen sp^2 - sp^3 -Gradientens benötigt eine kleinere Fensterung bei der EELS Messung, die jedoch dann mit größerer Messunsicherheit einhergehen wird. Des Weiteren wäre eine Qualifizierung der Verteilung der tribochemischen Modifikation mittels EDX an derselben TEM-Lamelle. Da die Ramanspektroskopie eine a-C Bildung auf der 13Mn6 Spritzschicht anzeigt, wäre auch an dieser Stelle eine Untersuchung mittels EELS an TEM-Lamellen sinnvoll. Eine solche amorphe Kohlenstoffphase wurde von Mogonye *et al.* für Nickel-Titan-Kohlenstoff-Nanokomposite in [130] nachgewiesen.

8.5 Vorkonditionierung

Ausgehend von den Erkenntnissen der vorangegangenen Kapitel soll im Folgenden diskutiert werden, wie ein DLC-Metall-Tribosystem für Praktiker aussehen muss.

Dass die DLC-Metall-Paarung wie ein reines Metall-Metall-System eingefahren werden kann, ist primär eine wichtige Erkenntnis für den Einsatz in der Praxis, da dadurch bestehendes Wissen zu Einlaufprozeduren aus [120] weiterverwendet werden kann. Allerdings steigt dadurch der Aufwand und es sinkt die Fehlertoleranz der Tribosysteme. Ideal wäre ein Tribosystem, das unabhängig von der Höhe und Abfolge der Belastung zu kleinsten Reibwerten und Verschleißraten führt. Durch diese Anforderungen fallen alle DLC-Schichten, mit einer Ausnahme, durch. Einzig mit der ta-C:B:N Beschichtung konnte sowohl durch das sanfte Einfahren mit dem Stribeckkennfeld, als auch durch das scharfe Einfahren im Schlüsselbetriebspunktkennfeld Verschleißraten in der Größenordnung nm/h und Reibwerte kleiner 0,01 erreicht werden.

Eine weitere Einschränkung in der Anwendung von DLC-Metall als Tribopaarung liegt in den schmalen Einlaufkorridoren. Hier zeigt sich eine Parallele zum Werkstoff der Zylinderlaufbahn. Wird an dieser Stelle Grauguss anstatt einer AlSi-Legierung verwendet, liegt ein wesentlich breiterer Einlaufkorridor vor [121]. Bei den ta-C Schichten ist dies im Hinblick auf den Rauheitskorridor der Endbearbeitung in Abbildung 5.6b und den der Betriebsrauheit in Abbildung 7.1a besonders kritisch, da diese sehr schmal sind. Hier gibt es keinen einfachen Ausweg außer einer engen Tolerierung der Oberflächenrauheit bei gleichzeitiger Verwendung geeigneter Kriterien – flächenbasierte Spitzenrauheit, anstatt linienbasierter Mittenrauheiten – und geeigneter Messtechnik. Hierbei hat sich im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass bei den erforderlichen Rauheiten eine Messung mittels AFM wesentlich robuster ist, als beispielsweise die optische Vermessung.

Idealerweise müsste die wenig tolerante Endbearbeitung der DLC-Schichten ganz entfallen. Dies wäre auch im Hinblick auf die mit zunehmender Schichtdicke anwachsende Rauheit sinnvoll [115]. Der Praktiker würde an dieser Stelle massiv von der Reduktion der Glättzeiten profitieren. Die Zugabe von Dotierstoffen stellt hierzu ein probates Mittel dar, da durch Molybdän und Bor die Defektdichte und damit die Rauheit stark reduziert werden kann [111]. Im Rahmen dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass nur der Weg der Bor-Stickstoff-Dotierung gangbar ist, da diese zu keiner Anhebung des sp^3 -Gehalts und damit Hochverschleiß, wie mit der reinen Bordotierung, führt. Die Zugabe von Molybdän bewirkt das Gegenteil und erzeugt instabile Tribosysteme, die digital zwischen Grenzreibung und Hydrodynamik springen und somit nicht dauerhaft im Bereich der wechselseitigen Ignoranz betrieben und auch nicht eingefahren werden können.

Die Erkenntnis, dass sich ta-C Schichten durch die tribologische Belastung in der Randzone chemisch verändern, stellt einen weiteren Hebel zur Optimierung dar. Es konnte klar gezeigt werden, dass auf den obersten Nanometern der Schichten zu einer Anreicherung von sp^2 hybridisiertem Kohlenstoff kommt. Auch wenn nicht endgültig geklärt werden konnte, ob dies einen dritten Körper oder einem Tribofilm geschuldet ist, so lässt sich daraus trotzdem eine

Regel zur Schichtentwicklung ableiten.

Vom Grundmaterial zur Oberfläche hin ist auf den obersten 50 nm eine Zunahme an sp^2 hybridisiertem Kohlenstoff einzustellen.

Hierzu stehen prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

1. Veränderung der Prozessführung über die Schichtdicke.
2. Nutzung der Endbearbeitung zur tribochemischen Modifikation.

Beiden Ansätzen ist gemein, dass eine *in situ* Charakterisierung der Schichten nicht ohne erheblichen Aufwand möglich ist. Aus Sicht der Messtechnik sollte die Bestimmung des tiefenabhängigen sp^2 -Gehalts *ex situ* mittels EELS an dafür präparierten TEM-Lamellen erfolgen. Der dafür notwendige Aufwand schließt großangelegte Studien zur Gestaltung des Gradientens faktisch aus. Alternativ ist eine Messung des Gradientens mittels XPS und Argon-Cluster-Ionen-Sputterätzen ohne ein Ausschleusen der Proben aus dem Vakuum möglich. Die *in situ* Messung würde dabei das Problem der CH_x Kontamination und damit das Verfälschen des sp^3 -Anteils der Schichten umgehen. Über das Clusterionensputtern wäre eine Charakterisierung der Schicht unterhalb der Oberflächen mit erheblichem Zeitaufwand möglich.

9 Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

Diese Arbeit wurde mit dem Anspruch verfasst, das Einlaufverhalten der amorphen Kohlenstoffschichten zu beleuchten, die Mechanismen zu verstehen und für die Praxis zu optimieren. Dies zielt auf die praktische Anwendung in einem Metall-DLC-System aus einer Eisenspritzschicht und vollformulierten Motoröl ab. Die Grundlage dafür bilden die drei hypothetischen Wege zu kleinen Reibwerten. Dies sind der Einlauf auf Basis der Bildung eines dritten Körpers, die einseitige Aufopferung eines Körpers sowie die Inkommensurabilität der beiden Körper.

Zur Falsifizierung dieser Hypothesen wurden Messungen in einem Stift-Scheibe-Tribometer mit Echtzeitverschleißmessung an identischen Stiften aus 13Mn6 und unterschiedlichen DLC-Schichten auf 100Cr6 Scheiben durchgeführt. Die Analytik dazu erfolgte an ausgewählten Proben mittels Weißlichtinterferometrie, Rasterkraftmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Nanoindentation, Ramanspektroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie.

Das Einlaufverhalten wurde durch ein ausgewähltes Prüfprogramm studiert und durch geschickte Reihung der Belastung in Richtung kleinerer Reibwerte und Verschleißraten optimiert. Des Weiteren konnte durch Variation der Endbearbeitung der ta-C Schichten ein schmaler Rauheitskorridor, in dem kleinste Reibwerte in Abhängigkeit der initialen Spitzenrauheit auftreten, entdeckt werden. Dies ging einher mit der Erkenntnis, dass die Reibung maßgeblich durch die Betriebsrauheit bestimmt wird.

Das Tribosystem unterliegt einem topographischen Einlauf, der an der Spritzschicht mittels RNT und am DLC mittels *in situ* Topographiemessung quantifiziert wurde. Die Verschleißraten beider Körper verlaufen parallel, wenn auch in unterschiedlichen Größenordnungen. Zu einer einseitigen Aufopferung der Spritzschicht kommt es hingegen nur außerhalb des Rauheitskorridors.

Zusätzlich zur Veränderung der Topographie konnte an der Spritzschicht eine Veränderung in der Mikrostruktur und der Chemie der Randzone in Abhängigkeit der Einlaufverhaltens und des Gegenkörpers beobachtet werden. Auch die amorphen Kohlenstoffschichten unterliegen einem mechanochemischen Einlauf, bei dem sich Schmierstoffbestandteile in die Schichten einlagern und die obersten Nanometer mit sp^2 hybridisiertem Kohlenstoff angereichert werden. Somit kann für diese untersuchten Tribosysteme bestätigt werden, dass das Einlaufverhalten maßgeblich durch die Bildung eines dritten Körpers bestimmt wird. Die chemische Zusammensetzung der ta-C Schichten beeinflusst die Tribologie maßgeblich über den sp^3 -Gehalt. Dieser bildet wieder einen Korridor, der jedoch nur im Bereich hoher sp^3 -Anteile scharf begrenzt ist. Das Optimum liegt zwischen 60 und 75 at. % sp^3 .

Die Variation der Schichtzusammensetzung durch das Fraunhofer IWS brachte mit der ta-C:B:N eine Schicht hervor, die nur einer minimalen Endbearbeitung bedarf und außer einem topographischen Einlauf relativ inert gegenüber der Tribochemie war. Dies führte zu einem Tribosystem, dass durch sanftes Einfahren kleinere Verschleißraten als mit dem Schlüsselbetriebsspunktkennfeld und instantan Reibwerte in der Größenordnung 0,02 aufwies. Die chemische Analytik zeigt keine starke Reaktion der Oberfläche mit dem Schmierstoff, was folglich vorteilhaft für das tribologische Verhalten des Gesamtsystems ist. Dieses Systemverhalten gleicht dem der Absättigung zweier ta-C Oberflächen, was wiederum die Bedingung für Supraschmierung darstellt [26, 128].

Allen untersuchten Tribosystem ist gemein, dass – insbesondere durch den schmalen Rauheitskorridor – die Empfindlichkeit hoch ist und es dadurch nicht in allen Fällen zu einem Einlauf mit kleinsten Reibwerten und Verschleißraten kommt. Dies macht eine praktische Anwendung, bei der ein bestimmter Reibwert erzielt werden muss, zu einer Herausforderung. Sollte dem Praktiker jedoch ein Reibwert unter 0,1 genügen, so stellt ein DLC-Metall-System aus Sicht des Verschleiß eine günstige Wahl dar. Für Anwendungen, die stabiler, kleinster Reibwerte bedürfen, sollte auf reine ta-C Paarungen zurückgegriffen werden.

9.2 Ausblick

Ausgehend von den erarbeiteten Ergebnissen drängen sich weitere Untersuchungen in mehreren Bereichen auf. Dies umfasst zum einen das Vertiefen des Verständnisses des tribochemischen Einlaufs der amorphen Kohlenstoffschichten. Hierfür sind weitere EELS Messungen am identischen Material mit kleinerer Fensterung und an Schichten mit anderen sp^3 -Gehalten nötig. Des Weiteren muss auch der Transferfilm auf dem Gegenkörper vertieft untersucht werden. Die Analytik der Kohlenstoffhybridisierung mittels EELS und die Zusammensetzung der Inseln mittels EDX an TEM-Lamellen bieten sich hierfür an. Zum anderen ist die Nutzung der gewonnen Erkenntnisse für die Herstellung neuer Schichten, die den tribochemischen Einlauf durch Vorkonditionierung obsolet machen, anzustreben.

Ein neues Feld eröffnet sich mit den ta-C:B:N Schichten, da das Phänomen des einlauffreien Tribosystems noch nicht hinreichend verstanden ist. Insbesondere ist hier zu untersuchen, welche Rolle der organisch gebundene Stickstoff in diesen Schichten spielt. Es gibt aus dem BMWK geförderten Projekt SUPRASLIDE Indizien, dass aromatische Stickstoffverbindungen in Siliziumnitridkeramiken mit Glycerol zur Supraschmierung führen können.

A Anhang

Tabelle A.1: Gehalt typischer Additivelemente und deren Messunsicherheiten nach DIN 51399-1 im verwendeten Schmierstoff.

Element	Gehalt in ppm
Kalzium	2194 ± 445
Silizium	12 ± 4
Magnesium	8 ± 12
Bor	195 ± 17
Zink	831 ± 85
Phosphor	724 ± 128
Molybdän	499 ± 42
Schwefel	2896 ± 518

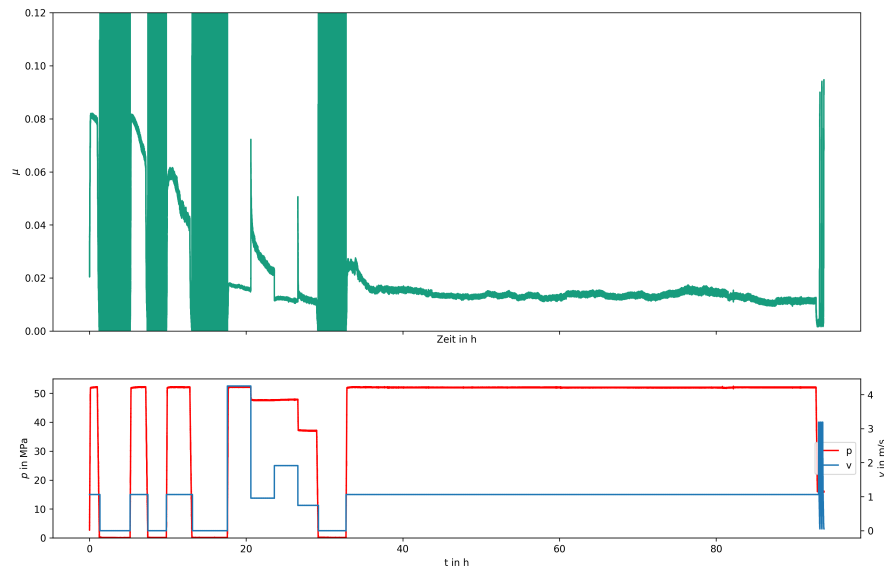


Abbildung A.1: Kennfeld ohne RNT mit *in situ* AFM-Messungen an der ta-C:B:N.

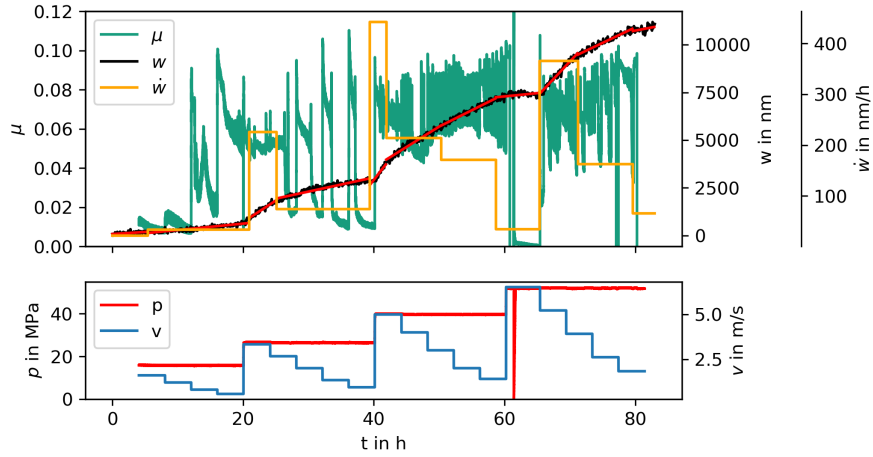


Abbildung A.2: Einlaufkennfeld des Referenztribosystems aus 13Mn6 gegen 100Cr6 gasnitriert.

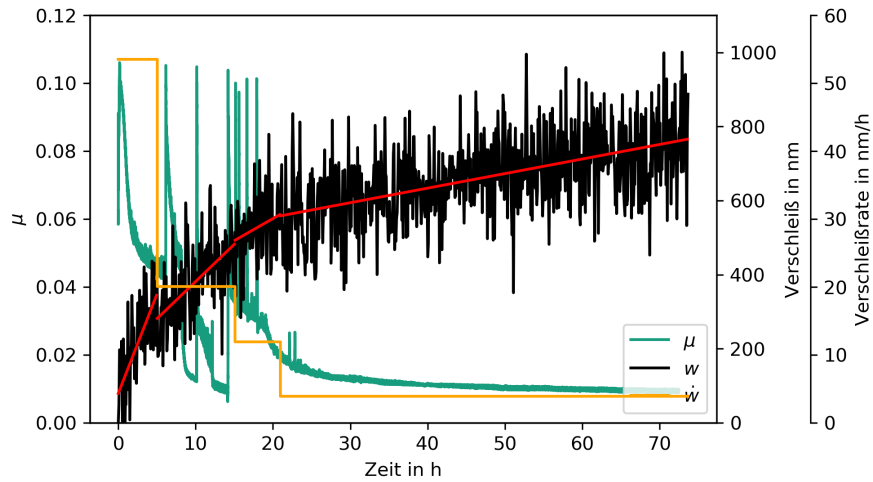


Abbildung A.3: Schlüsselbetriebspunktkennfeld des Referenztribosystems aus 13Mn6 gegen 100Cr6 gasnitriert.

Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Beschreibung
E	GPa	E-Modul
η	Pa s	kinematische Viskosität
F	N	Kraft
Γ	1	Intensitätsverhältnis
H	m	Hersey-Gümbel-Parameter
h	m	Höhe
h'_{RMS}	1	quadrat. Mittelwert der Oberflächensteigung
I	1	Intensität
k	mm ³ /(m N)	Archardscher Verschleißkoeffizient
λ	1	dimensionslose Schmierpalhöhe
μ	1	Reibkoeffizient
p	MPa	Flächenpressung/Druck
ρ	g/cm ³	Dichte
S	nm	flächenbezogene Rauheit
s	m	Weg
σ	nm	kombinierte Flächenrauheit
t	h	Zeit
ϑ	°C	Temperatur
v	m/s	Geschwindigkeit
w	nm	Verschleiß
\dot{w}	nm/h	Verschleißrate
X	at. %	sp ³ -Gehalt
x, y, z	m	kartesische Koordinaten
ω	rad/s	Winkelgeschwindigkeit

Akzente und Indizes

$\dot{()}$	Zeitableitung
$()'$	Ortsableitung
$\bar{()}$	Mittelwert
$()^*$	Pseudogröße/Antizustand
$()^+$	Ion
1,2,3,...	Zählindex
a	Ausgangszustand
b	drahtbürstpoliert
g	gehont
N	Normalenrichtung
R	Reibrichtung
RMS, q	quadratischer Mittelwert

Abkürzungen

a-C	amorpher Kohlenstoff
AES	Augerelektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskop
DLC	Diamond-like-Carbon
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
EFTEM	energiegefilterte TEM
ETD	Everhardt-Thornley-Detektor
FFT	Fast-Fourier-Transformation
FIB	fokussierter Ionenstrahl
HIM	Heliumionenmikroskop
HOPG	highly oriented pyrolytic Carbon
ICE	In-Chamber-Electron-Detector
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie
MoDTC	Molybdändithiocarbamat
NEXAFS	Near-Edge-X-Ray-Absorption-Fine-Structure
REELS	Reflektions-EELS

REM	Rasterelektronenmikroskopie
RNT	Radionuklidtechnik
SE	Sekundärelektronen
SST	Stift-Scheibe-Tribometer
SBP	Schlüsselbetriebspunkt
ta-C	tetraedisch amorpher Kohlenstoff
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TLD	Through-Lens-Detector
WLI	Weißlichtinterferometer
XAES	Röntgen-angeregte-AES
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRR	Röntgenreflektrometrie
ZnDTP	Zinkdialkyldithiophosphat

Abbildungsverzeichnis

2.1	Tribologische induziertes Randzonengefüge	4
2.2	Tribologischer Kreislauf	4
2.3	Idealisierte Stribeckkurve	9
2.4	Abbott-Firestone-Kurve prinzipiell	12
3.1	Technisches Prinzip des verwendeten Stift-Scheibe-Tribometers.	13
3.2	Korrekturkurve SST	14
3.3	Stifthalter SST	15
3.4	Verwendung des AFMs zur <i>in situ</i> Topographiemessung im SST.	17
3.5	Prinzipdarstellung der Raman G und D-Moden. In Anlehnung an [86].	19
3.6	REM Aufnahme der Spitze des <i>in situ</i> AFMs oberhalb des DLC-Probekörpers.	23
4.1	Gefüge der Serienspritzschicht	25
4.2	FIB an LDS	25
4.3	Ternäres Phasendiagramm amorpher Kohlenstoffschichten. In Anlehnung an [106].	26
4.4	Endbearbeitung DLC	28
4.5	REM-Aufnahmen der dotierten DLC-Schichten nach dem Cryobrush und zum Vergleich die ta-C V1 rechts oben. Entnommen aus [115].	30
5.1	Stribeckkennfeld für ta-C V1	32
5.2	Abgeleitetes Kennfeld in identischer, aufsteigender Lastfolge. Entnommen aus [118].	33
5.3	Schlüsselbetriebspunktkennfeld in optimierter Anordnung. Entnommen aus [118].	33
5.4	Übersicht ta-C V1 Rauheiten	34
5.5	Schlüsselbetriebspunktkennfeld mit optimierter Endbearbeitung der ta-C V1 Schicht.	35
5.6	Rauheitskorridor	36
5.7	Repräsentatives Stribeckkennfeld der a-C:Fe Schicht.	37
5.8	Kennfelder a-C V2	38
5.9	Stribeckkennfeld der a-C:Mo.	38

5.10	SBP-Kennfeld der a-C:Mo Schicht.	39
5.11	Kennfeld Gradientenschicht	39
5.12	Kennfelder ta-C:B	40
5.13	DLC ohne Einlauf	41
5.14	Topographie von DLCs mit hohen Verschleißraten	42
5.15	AFM-Aufnahme der a-C V2 Reibspur mit deutlich sichtbaren Riefen.	42
5.16	AFM-Aufnahme der ta-C V1 Reibspur ohne ausgeprägte, gerichtete Riefen in (a). Riefen erst im REM sichtbar (b).	43
5.17	AFM-Aufnahme der ta-C-B-N Reibspur ohne ausgeprägte, gerichtete Riefen in (a) und auch im REM ohne Riefen (b).	44
5.18	Abhängigkeit der linearisierten Verschleißraten von DLCs mit nominellen, un- terschiedlichen sp^3 -Gehalten.	45
6.1	Veränderung der Rauheiten an den 13Mn6 Stiften nach Einlauf gegen unter- schiedlich endbearbeitete ta-C V1 Proben.	47
6.2	Veränderung der Rauheiten an den 13Mn6 Stiften nach Einlauf gegen a-Cs in (a) und für die unterschiedlichen Kennfelder der ta-C:B:N in (b).	47
6.3	13Mn6 Randzonengefüge	48
6.4	13Mn6 Randzonengefüge Variation	49
6.5	XPS-Tiefenprofil an einem 13Mn6 Stift nach erfolgreichem Einlauf mit ta-C V1 _{b1}	50
6.6	XPS-Tiefenprofil an 13Mn6 nach erfolgreichem Einlauf mit der ta-C V1 _{g2}	51
6.7	XPS-Tiefenprofil an einem 13Mn6 Stift nach erfolgreichem Einlauf mit ta-C:B:N.	51
6.8	XPS-Tiefenprofil an einem 13Mn6 Stift nach erfolgreichem Einlauf mit a-C V2.	52
6.9	AFM Aufnahme eines inselartigen Tribofilms auf 13Mn6.	53
6.10	Raman Kartierung LDS gg ta-C	53
6.11	Raman Kartierung LDS gg a-C	54
6.12	Raman Kartierung LDS gg 100Cr6	55
7.1	Topographischer Einlauf DLC	56
7.3	Topographischer Einlauf ta-C:B:N	58
7.4	Nanoindent Kartierung ta-C V1 Reibspur	59
7.5	Vergleich E-Modul und Härte vor/nach tribologischer Belastung	60
7.6	nanoDMA Indents ta-C V1	60
7.7	XPS Tiefenprofil aufgenommen in der Reibspur einer ta-C V1 _{b1} Scheibe nach dem Stribeckkennfeld (a) und nach der SBP Belastung in der sanften Reihung in (b).	61

7.8	XPS Tiefenprofil aufgenommen in der Reibspur einer ta-C V1 _{b1} Scheibe nach der scharfen SBP-Belastung.	62
7.9	XPS Tiefenprofile aufgenommen in der Reibspur einer ta-C V1 _{g2} in (a) und ta-C V1 _{b2} in (b).	63
7.10	XPS Tiefenprofil aufgenommen in der Reibspur einer a-C:Fe Scheibe (a) und a-C V2 in (b).	63
7.11	XPS Tiefenprofil aufgenommen in der Reibspur einer (t)a-C V5 Scheibe. . . .	64
7.12	XPS Tiefenprofil aufgenommen in der Reibspur einer ta-C:B:N Scheibe nach Stribeckkennfeld (a) und nach SBP in (b).	65
7.13	Ar-Cluster-Tiefenprofil C1s ta-C V1	66
7.14	XAES Tiefenprofile des sp ² -Gehalts einer ta-C V1 Probe im ungelaufenem Bereich (orange) und in der Reibspur (grün).	67
7.15	Oberflächenchemie und Kennfeld	68
7.16	Oberflächenchemie nach Endbearbeitung	69
7.17	Oberflächenchemie und Endbearbeitung	69
7.18	Oberflächenchemie und Schichthärte	70
7.19	Oberflächenchemie der tribologisch beanspruchten, dotierten DLC Schichten. .	71
7.20	Oberflächenchemie ta-C:B:N	72
7.21	ICE-TLD ta-C V1 Reibspur	72
7.22	echter Nanoindnet ta-C V1 Reibspur	73
7.23	AFM-Nanoindent ta-C V1	73
7.24	HIM-Präparation	74
7.25	K-Kanten EELS-Präparation	75
7.26	Einfluss EELS-Präparation	75
7.27	Messbereich EELS Reibspur	76
7.28	EELS Tiefenprofil ta-C V1	77
7.29	HRTEM ta-C V1 Randzone	77
7.30	HRTEM ta-C V1 Reibspur	78
8.1	Reibwerte über DLC-Härte	82
8.2	LDS Verschleiß und -rate über DLC-Härte	82
8.3	Verschleißraten für die amorphen Kohlenstoffschichten und 13Mn6 in Abhängigkeit vom sp ³ -Gehalt.	84
8.4	Verschleißraten im ta-C:B:N System	84
8.5	Zusammenhang von sp ³ -Gehalt, Reibwert in der Mischreibung und der Oberflächenchemie.	87

A.1	DLC ohne Einlauf	VII
A.2	Kennfeld 13Mn6 gegen 100Cr6	VIII
A.3	SBP-Kennfeld 13Mn6 gegen 100Cr6	VIII

Literatur

- [1] 7. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung – Innovationen für die Energiewende. Techn. Ber. Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK), 19. Sep. 2018.
- [2] D. Dowson *et al.*, Hrsg.: *The running in process in tribology : proceedings of the 8th Leeds-Lyon Symposium on Tribology held in the Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France 8-11 September 1981*. Guildford: Butterworths for the Institute of Tribology, Leeds University und the Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1982.
- [3] P. J. Blau: „Running-in: Art or engineering?“ In: *Journal of Materials Engineering* 13.1 (1991), S. 47–53.
- [4] P. J. Blau: „On the nature of running-in“. In: *Tribology International* 38.11-12 (2005), S. 1007–1012.
- [5] D. Shakhvorostov, K. Pöhlmann und M. Scherge: „An energetic approach to friction, wear and temperature“. en. In: *Wear* 257.1 (Juli 2004), S. 124–130.
- [6] M. Scherge: „The Running-in of Lubricated Metal-Metal Contacts—A Review on Ultra-Low Wear Systems“. In: *Lubricants* 6.2 (2018), S. 54.
- [7] D. Rigney und J. Hirth: „Plastic deformation and sliding friction of metals“. In: *Wear* 53.2 (Apr. 1979), S. 345–370.
- [8] A. Fischer *et al.*: „Analyzing Mild- and Ultra-Mild Sliding Wear of Metallic Materials by Transmission Electron Microscopy“. In: *Microtechnology and MEMS*. Springer International Publishing, 2018, S. 29–59.
- [9] M. Dienwiebel und K. Pöhlmann: „Nanoscale Evolution of Sliding Metal Surfaces During Running-in“. In: *Tribology Letters* 27.3 (Juni 2007), S. 255–260.
- [10] M. Scherge, D. Shakhvorostov und K. Pöhlmann: „Fundamental wear mechanism of metals“. en. In: *Wear*. 14th International Conference on Wear of Materials 255.1 (Aug. 2003), S. 395–400.

- [11] D. Shakhvorostov *et al.*: „Microstructure of tribologically induced nanolayers produced at ultra-low wear rates“. en. In: *Wear*. 16th International Conference on Wear of Materials 263.7 (Sep. 2007), S. 1259–1265.
- [12] M. Scherge, A. Brink und D. Linsler: „Tribofilms Forming in Oil-Lubricated Contacts“. In: *Lubricants* 4.3 (Juli 2016), S. 27.
- [13] M. Godet: „Extrapolation in tribology“. In: *Wear* 77.1 (März 1982), S. 29–44.
- [14] M. Godet: „The third-body approach: A mechanical view of wear“. In: *Wear* 100.1-3 (Dez. 1984), S. 437–452.
- [15] M. Godet: „Third-bodies in tribology“. In: *Wear* 136.1 (1990), S. 29–45.
- [16] Y. Berthier: „Third-Body Reality - Consequences and Use of the Third-Body Concept to Solve Friction and Wear Problems“. In: *Wear - Materials, Mechanisms and Practice*. John Wiley & Sons Ltd, Sep. 2014, S. 291–316.
- [17] N. Fillot, I. Iordanoff und Y. Berthier: „Modelling third body flows with a discrete element method—a tool for understanding wear with adhesive particles“. In: *Tribology International* 40.6 (2007), S. 973–981.
- [18] N. Fillot, I. Iordanoff und Y. Berthier: „Wear modeling and the third body concept“. In: *Wear* 262.7-8 (2007), S. 949–957.
- [19] J. Denape: „Third body concept and wear particle behavior in dryfriction sliding conditions“. In: *Tribological Aspects in Modern Aircraft Industry*. Hrsg. von M. Karama, K. Delbé und J. Denape. Bd. v.640. Key Engineering Materials. Zurich: Trans Tech Publishers, 2015.
- [20] M. Scherge, K. Pöhlmann und A. Gervé: „Wear measurement using radionuclide-technique (RNT)“. In: *Wear* 254.9 (2003), S. 801–817.
- [21] M. Scherge, J. Martin und K. Pöhlmann: „Characterization of wear debris of systems operated under low wear-rate conditions“. In: *Wear* 260.4-5 (Feb. 2006), S. 458–461.
- [22] C. Donnet und A. Erdemir: *Tribology of Diamond-like Carbon Films. Fundamentals and applications*. New York: Springer-Verlag GmbH, 1. Jan. 2008.
- [23] F. King: „Datapoint thin film media“. In: *IEEE Transactions on Magnetism* 17.4 (Juli 1981), S. 1376–1379.
- [24] A. C. Ferrari: „Diamond-like carbon for magnetic storage disks“. In: *Surface and Coatings Technology* 180-181 (März 2004), S. 190–206.
- [25] A. Erdemir und J. M. Martin: „Superior wear resistance of diamond and DLC coatings“. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 22.6 (Dez. 2018), S. 243–254.

- [26] A. Erdemir und O. Eryilmaz: „Achieving superlubricity in DLC films by controlling bulk, surface, and tribochemistry“. In: *Friction* 2.2 (2014), S. 140–155.
- [27] J. M. Martin und A. Erdemir: „Superlubricity: Friction’s vanishing act“. In: *Physics Today* 71.4 (2018), S. 40–46.
- [28] Y. Liu, A. Erdemir und E. I. Meletis: „A study of the wear mechanism of diamond-like-carbon films“. In: *Surface and Coatings Technology* 82.1-2 (Juli 1996), S. 48–56.
- [29] Y. Liu, A. Erdemir und E. I. Meletis: „An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings“. In: *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996), S. 564–568.
- [30] I. L. Singer *et al.*: „Role of third bodies in friction and wear of protective coatings“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21.5 (Sep. 2003), S232–S240.
- [31] L. Joly-Pottuz *et al.*: „Superlow friction of ta-C lubricated by glycerol: An electron energy loss spectroscopy study“. In: *Journal of Applied Physics* 102.6 (2007), S. 064912.
- [32] R. Narulkar *et al.*: „Graphitization as a precursor to wear of diamond in machining pure iron: A molecular dynamics investigation“. In: *Computational Materials Science* 45.2 (Apr. 2009), S. 358–366.
- [33] L. Pastewka *et al.*: „Anisotropic mechanical amorphization drives wear in diamond“. In: *Nature Materials* 10.1 (Nov. 2010), S. 34–38.
- [34] T. Kunze *et al.*: „Wear, Plasticity, and Rehybridization in Tetrahedral Amorphous Carbon“. In: *Tribology Letters* 53.1 (Okt. 2013), S. 119–126.
- [35] B. Vengudusamy *et al.*: „Behaviour of MoDTC in DLC/DLC and DLC/steel contacts“. In: *Tribology International* 54 (2012), S. 68–76.
- [36] S. Makowski *et al.*: „Ultra-low friction of biodiesel lubricated ta-C coatings“. In: *Tribology International* 71 (2014), S. 120–124.
- [37] M. I. de Barros Bouchet *et al.*: „Energy filtering transmission electron microscopy and atomistic simulations of tribo-induced hybridization change of nanocrystalline diamond coating“. In: *Carbon* 87 (2015), S. 317–329.
- [38] J. von Lautz *et al.*: „Molecular Dynamic Simulation of Collision-Induced Third-Body Formation in Hydrogen-Free Diamond-Like Carbon Asperities“. In: *Tribology Letters* 63.2 (Juli 2016).

- [39] M. I. de Barros Bouchet *et al.*: „Diamond-like carbon coating under oleic acid lubrication: Evidence for graphene oxide formation in superlow friction“. In: *Scientific reports* 7 (2017), S. 46394.
- [40] S. Makowski *et al.*: „Tribocchemical induced wear and ultra-low friction of superhard ta-C coatings“. In: *Wear* 392-393 (2017), S. 139–151.
- [41] X. Chen *et al.*: „Evolution of tribo-induced interfacial nanostructures governing superlubricity in a-C:H and a-C:H:Si films“. In: *Nature communications* 8.1 (2017), S. 1675.
- [42] Y. Long *et al.*: „Superlubricity of glycerol by self-sustained chemical polishing“. In: *Scientific reports* 9.1 (2019), S. 6286.
- [43] M. Ueda, A. Kadiric und H. Spikes: „ZDDP Tribofilm Formation on Non-Ferrous Surfaces“. In: *Tribology Online* 15.5 (2020), S. 318–331.
- [44] V. R. Salinas Ruiz *et al.*: „Interplay of mechanics and chemistry governs wear of diamond-like carbon coatings interacting with ZDDP-additivated lubricants“. In: *Nature communications* 12.1 (2021), S. 4550.
- [45] F. Mangolini *et al.*: „How Hydrogen and Oxygen Vapor Affect the Tribochemistry of Silicon- and Oxygen-Containing Hydrogenated Amorphous Carbon under Low-Friction Conditions: A Study Combining X-ray Absorption Spectromicroscopy and Data Science Methods“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.10 (März 2021), S. 12610–12621.
- [46] J. Robertson: „Diamond-like amorphous carbon“. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 37 (2002), S. 129–281.
- [47] P. Berlet *et al.*: „Eine neue Methode zur tribologischen Beurteilung von DLC-Beschichtungen“. In: *49. Tribologie Fachtagung / Dünne Schichten und Oberflächentechnologien*. Bd. 2. Gesellschaft für Tribologie e.V. (GfT), 22. Sep. 2008.
- [48] P. Prieto *et al.*: „Quantitative REELS of amorphous carbon and carbon nitride films“. In: *Surface and Interface Analysis* 36.8 (2004), S. 820–823.
- [49] G. Kovach *et al.*: „Modified π -states in ion-irradiated carbon“. In: *Applied Surface Science* 254.9 (2008), S. 2790–2796.
- [50] L. Stobinski *et al.*: „Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 195 (2014), S. 145–154.
- [51] A. Tanaka *et al.*: „Graphene Imaging Using REELS Spectra by Auger Electron Spectroscopy“. In: *2018 IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA)*. 4. IEEE, Juli 2018, S. 273–291.

- [52] J. Zemek *et al.*: „Surface and in-depth distribution of sp² and sp³ coordinated carbon atoms in diamond-like carbon films modified by argon ion beam bombardment during growth“. In: *Carbon* 134 (2018), S. 71–79.
- [53] B. Schultrich: „Structure and Characterization of Vacuum Arc Deposited Carbon Films—A Critical Overview“. In: *Coatings* 12.2 (Jan. 2022), S. 109.
- [54] J. F. Archard: „Contact and Rubbing of Flat Surfaces“. In: *Journal of Applied Physics* 24.8 (Aug. 1953), S. 981–988.
- [55] M. Woydt und R. Wäsche: „The history of the Stribeck curve and ball bearing steels: The role of Adolf Martens“. In: *Wear* 268.11-12 (Mai 2010), S. 1542–1546.
- [56] Y. Zhang *et al.*: „Prediction of the Stribeck curve under full-film Elastohydrodynamic Lubrication“. en. In: *Tribology International*. 45th Leeds-Lyon Symposium on Tribology “Smart Tribology Systems” 149 (Sep. 2020), S. 105569.
- [57] J. A. Greenwood und J. B. P. Williamson: „Contact of nominally flat surfaces“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 295.1442 (Dez. 1966), S. 300–319.
- [58] F. P. Bowden und D. Tabor: „The area of contact between stationary and moving surfaces“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 169.938 (Feb. 1939), S. 391–413.
- [59] F. P. Bowden, A. J. W. Moore und D. Tabor: „The Ploughing and Adhesion of Sliding Metals“. In: *Journal of Applied Physics* 14.2 (Feb. 1943), S. 80–91.
- [60] F. Bowden: „A review of the friction of solids“. In: *Wear* 1.4 (Feb. 1958), S. 333–346.
- [61] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN ISO 4287 Geometrische Produktspezifikation – Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren – Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit*. Juli 2010.
- [62] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN ISO 25178-2 Geometrische Produktspezifikation – Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft – Teil 2: Begriffe, Definitionen und Oberflächen-Kenngrößen*. Feb. 2020.
- [63] J. A. Greenwood und J. H. Tripp: „The Contact of Two Nominally Flat Rough Surfaces“. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers* 185.1 (Juni 1970), S. 625–633.
- [64] K. Johnson, K. Kendall und A. D. Roberts: „Surface energy and the contact of elastic solids“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 324.1558 (Sep. 1971), S. 301–313.

- [65] B. Derjaguin, V. Muller und Y. Toporov: „Effect of contact deformations on the adhesion of particles“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 53.2 (Nov. 1975), S. 314–326.
- [66] B. N. J. Persson: „Elastoplastic Contact between Randomly Rough Surfaces“. In: *Physical Review Letters* 87.11 (Aug. 2001), S. 116101.
- [67] B. N. J. Persson *et al.*: „On the nature of surface roughness with application to contact mechanics, sealing, rubber friction and adhesion“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.1 (Dez. 2004), R1–R62.
- [68] T. D. B. Jacobs, T. Junge und L. Pastewka: „Quantitative characterization of surface topography using spectral analysis“. In: *Surface Topography: Metrology and Properties* 5.1 (Jan. 2017), S. 013001.
- [69] A. Gujrati *et al.*: „Combining TEM, AFM, and Profilometry for Quantitative Topography Characterization Across All Scales“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.34 (Juli 2018), S. 29169–29178.
- [70] A. Sanner *et al.*: „Scale-dependent roughness parameters for topography analysis“. In: *Applied Surface Science Advances* 7 (Feb. 2022), S. 100190.
- [71] C. Lier: „Tribologische Charakterisierung dotierter DLC-Schichten“. Masterarbeit. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für angewandte Materialien IAM, 23. Apr. 2021. Betreuung durch J. Faller.
- [72] F. Ditrói *et al.*: „Thin layer activation of large areas for wear study“. In: *Wear* 261.11-12 (2006), S. 1397–1400.
- [73] K. Kumagai und T. Sekiguchi: „Sharing of secondary electrons by in-lens and out-lens detector in low-voltage scanning electron microscope equipped with immersion lens“. In: *Ultramicroscopy* 109.4 (2009), S. 368–372.
- [74] B. J. Griffin: „A comparison of conventional Everhart-Thornley style and in-lens secondary electron detectors—a further variable in scanning electron microscopy“. In: *Scanning* 33.3 (2011), S. 162–173.
- [75] G. Hlawacek *et al.*: „Helium ion microscopy“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 32.2 (März 2014), S. 020801.
- [76] A. Böttcher *et al.*: „Nanoscale patterning at the Si/SiO₂/graphene interface by focused He⁺ beam“. In: *Nanotechnology* 31.50 (2020), S. 505302.

- [77] D. Xia *et al.*: „GaAs milling with neon focused ion beam: Comparison with gallium focused ion beam milling and subsurface damage analysis“. In: *Applied Surface Science* 538 (2021), S. 147922.
- [78] J. Mayer *et al.*: „TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage“. In: *MRS Bulletin* 32.5 (Mai 2007), S. 400–407.
- [79] Z. Tong *et al.*: „Review on FIB-Induced Damage in Diamond Materials“. In: *Current Nanoscience* 12.6 (2016), S. 685–695.
- [80] X. Zhang *et al.*: „Practical aspects of the quantification of sp²-hybridized carbon atoms in diamond-like carbon by electron energy loss spectroscopy“. In: *Carbon* 102 (2016), S. 198–207.
- [81] J. Fink: „Recent Developments in Energy-Loss Spectroscopy“. In: *Advances in Electronics and Electron Physics* 75 (1989), S. 121–232.
- [82] R. F. Egerton: „Electron energy-loss spectroscopy in the TEM“. In: *Reports on Progress in Physics* 72.1 (Dez. 2008), S. 016502.
- [83] S. D. Berger, D. R. McKenzie und P. J. Martin: „EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films“. In: *Philosophical Magazine Letters* 57.6 (Juni 1988), S. 285–290.
- [84] K. Oh-ishi und T. Ohsuna: „Inelastic mean free path measurement by STEM-EELS technique using needle-shaped specimen“. In: *Ultramicroscopy* 212 (Mai 2020), S. 112955.
- [85] F. Mangolini *et al.*: „Quantification of the carbon bonding state in amorphous carbon materials: A comparison between EELS and NEXAFS measurements“. In: *Carbon* 173 (2021), S. 557–564.
- [86] A. C. Ferrari und J. Robertson: „Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon“. In: *Physical Review B* 61.20 (2000), S. 14095–14107.
- [87] A. C. Ferrari und J. Robertson: „Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon“. In: *Physical Review B* 64.7 (2001).
- [88] I. S. Tilinin, A. Jablonski und Werner S. M.: „Quantitative surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy“. In: *Progress in Surface Science* 52.4 (Aug. 1996), S. 193–335.
- [89] J. Zemek *et al.*: „Diamond-like carbon and nanocrystalline diamond film surfaces sputtered by argon cluster ion beams“. In: *Diamond and Related Materials* 68 (2016), S. 37–41.
- [90] P. Mérel *et al.*: „Direct evaluation of the sp³ content in diamond-like-carbon films by XPS“. In: *Applied Surface Science* 136.1-2 (23. Mai 1998), S. 105–110.

- [91] D. Ramaker: „Chemical Information from Auger Lineshapes“. In: *Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. Hrsg. von D. Briggs und J. T. Grant. Chichester: IM Publications, 2003.
- [92] A. Mezzi und S. Kaciulis: „Surface investigation of carbon films: from diamond to graphite“. In: *Surface and Interface Analysis* 42.6-7 (2010), S. 1082–1084.
- [93] F. Mangolini *et al.*: „Thermally induced evolution of hydrogenated amorphous carbon“. In: *Applied Physics Letters* 103.16 (2013), S. 161605.
- [94] A. J. Barlow *et al.*: „Chemically specific identification of carbon in XPS imaging using Multivariate Auger Feature Imaging (MAFI)“. In: *Carbon* 107 (30. Mai 2016), S. 190–197.
- [95] A. Theodosiou *et al.*: „An XPS/UPS study of the surface/near-surface bonding in nuclear grade graphites: A comparison of monatomic and cluster depth-profiling techniques“. In: *Applied Surface Science* 508 (Apr. 2020), S. 144764.
- [96] A. T. Kozakov *et al.*: „Determination of sp² and sp³ phase fractions on the surface of diamond films from C1s, valence band X-ray photoelectron spectra and CKVV X-ray-excited Auger spectra“. In: *Applied Surface Science* 536 (2021), S. 147807.
- [97] J. Díaz *et al.*: „Separation of the sp³ and sp² components in the C1s photoemission spectra of amorphous carbon films“. In: *Physical Review B* 54.11 (Sep. 1995), S. 8064–8069.
- [98] F. Mangolini, J. B. McClimon und R. W. Carpick: „Quantitative Evaluation of the Carbon Hybridization State by Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy“. In: *Analytical chemistry* 88.5 (2016), S. 2817–2824.
- [99] D. J. Morgan: „Comments on the XPS Analysis of Carbon Materials“. In: *C* 7.3 (Juli 2021), S. 51.
- [100] E. D. Hintsala, U. Hangen und D. D. Stauffer: „High-Throughput Nanoindentation for Statistical and Spatial Property Determination“. In: *JOM* 70.4 (Feb. 2018), S. 494–503.
- [101] W. C. Oliver und G. M. Pharr: „Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology“. In: *Journal of Materials Research* 19.1 (2004), S. 3–20.
- [102] C. Saringer *et al.*: „Direct determination of the area function for nanoindentation experiments“. In: *Journal of Materials Research* 36.11 (2021), S. 2154–2165.
- [103] J. Biberger: „Tribologisch induzierte Oberflächenveränderung im Reib-Verschleiß-Kontakt Kolbenring gegen Zylinderlaufbahn“. Diss. TU Berlin, 5. Okt. 2017.

- [104] M. Hahn: „Mikrostrukturelle Veränderungen in der Zylinderlaufbahn von PKW-Dieselmotoren aus Grauguss und mittels thermischer Spritzverfahren hergestellter Stahlschichten“. Diss. Düsseldorf: Universität Duisburg-Essen, 2013.
- [105] E. Özdeniz: „Entwicklung korrosions- und verschleißbeständiger thermisch gespritzter Zylinderlaufbahnen für Verbrennungsmotoren“. Diss. TU Chemnitz, 26. Okt. 2016.
- [106] Verein Deutscher Ingenieure: *VDI 2840 Kohlenstoffschichten - Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften*. Juni 2021.
- [107] C. A. Davis, G. A. J. Amaratunga und K. M. Knowles: „Growth Mechanism and Cross-Sectional Structure of Tetrahedral Amorphous Carbon Thin Films“. In: 80.15 (Apr. 1998), S. 3280–3283.
- [108] A. Belov und H. Jäger: „Calculation of intrinsic stresses in amorphous carbon films grown by molecular dynamics simulation: from atomic to macroscopic scale“. In: 24.1-2 (Mai 2002), S. 154–158.
- [109] M. A. Caro *et al.*: „Growth Mechanism and Origin of High sp^3 Content in Tetrahedral Amorphous Carbon“. In: *Physical review letters* 120.16 (18. Apr. 2018), S. 166101.
- [110] F. Kaulfuss *et al.*: „Effect of Energy and Temperature on Tetrahedral Amorphous Carbon Coatings Deposited by Filtered Laser-Arc“. In: *Materials* 14.9 (Apr. 2021), S. 2176.
- [111] T. Krülle *et al.*: „Amorphous Carbon Coatings with Different Metal and Nonmetal Dopants: Influence of Cathode Modification on Laser-Arc Evaporation and Film Deposition“. In: *Coatings* 12.2 (Feb. 2022), S. 188.
- [112] B. Schultrich: *Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films I*. Springer Berlin Heidelberg, 19. März 2018. 784 S.
- [113] A. C. Ferrari *et al.*: „Elastic constants of tetrahedral amorphous carbon films by surface Brillouin scattering“. In: *Applied Physics Letters* 75.13 (Sep. 1999), S. 1893–1895.
- [114] A. C. Ferrari *et al.*: „Density, sp^3 fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy“. In: *Physical Review B* 62.16 (Okt. 2000), S. 11089–11103.
- [115] T. Krülle *et al.*: „Investigation of surface defects on doped and undoped carbon coatings deposited by Laser Arc Technology using an optical surface quantification method“. In: *Jahrbuch Oberflächentechnik*. Hrsg. von T. Sörgel. Bd. 77. Leuze Verlag, Jan. 2022.
- [116] H. Spikes: „The History and Mechanisms of ZDDP“. In: *Tribology Letters* 17.3 (2004), S. 469–489.

- [117] N. J. Mosey, M. H. Müser und T. K. Woo: „Molecular Mechanisms for the Functionality of Lubricant Additives“. In: *Science* 307.5715 (März 2005), S. 1612–1615.
- [118] J. Faller und M. Scherge: „The Identification of an Adequate Stressing Level to Find the Proper Running-In Conditions of a Lubricated DLC-Metal-System“. In: *Lubricants* 8.9 (Aug. 2020), S. 88.
- [119] D. Linsler *et al.*: „Analysis of the running-in of thermal spray coatings by time-dependent stribeck maps“. In: *Wear* 376-377 (2017), S. 1467–1474.
- [120] J. Volz: „Erstellung optimierter Einlaufprogramme von Dieselmotoren. (Ein System unter Anwendung von Radionukliden)“. Diss. Universität Karlsruhe, 1. März 1977.
- [121] M. Scherge, D. Linsler und T. Schlarb: „The running-in corridor of lubricated metal–metal contacts“. In: *Wear* 342-343 (2015), S. 60–64.
- [122] A. Artemko *et al.*: „In Situ XPS Characterization of Diamond Films after Ar⁺ Cluster Ion Beam Sputtering“. In: *NANOCON2015*. 16. Okt. 2015.
- [123] J. C. Lascovich, R. Giorgi und S. Scaglione: „Evaluation of the sp²/sp³ ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES“. In: *Applied Surface Science* 47.1 (1991), S. 17–21.
- [124] H. Shinotsuka *et al.*: „Calculations of electron inelastic mean free paths. X. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 200 keV range with the relativistic full Penn algorithm“. In: *Surface and Interface Analysis* 47.9 (2015), S. 871–888.
- [125] A. Jablonski und C. J. Powell: „Practical expressions for the mean escape depth, the information depth, and the effective attenuation length in Auger-electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 27.2 (März 2009), S. 253–261.
- [126] Y. Baskin und L. Meyer: „Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures“. In: *Physical Review* 100.2 (Okt. 1955), S. 544–544.
- [127] M. Scherge *et al.*: „High-Speed Ice Friction Experiments under Lab Conditions: On the Influence of Speed and Normal Force“. In: *ISRN Tribology* 2013 (Dez. 2013), S. 1–6.
- [128] T. Kuwahara *et al.*: „Mechano-chemical decomposition of organic friction modifiers with multiple reactive centres induces superlubricity of ta-C“. In: *Nature communications* 10.1 (2019), S. 151.
- [129] K.-H. zum Gahr: *Microstructure and Wear of Materials*. Amsterdam New York: Elsevier Science & Techn., 1. März 1987. 559 S.

- [130] J. E. Mogonye *et al.*: „Solid/Self-Lubrication Mechanisms of an Additively Manufactured Ni–Ti–C Metal Matrix Composite“. In: *Tribology Letters* 64.3 (Okt. 2016).