

**Diamantähnliche Kohlenstoffschichten als  
dehnungstoleranter Verschleiß- und Korrosionsschutz für  
Formgedächtnislegierungen**

Dissertation  
zur  
Erlangung des Grades  
Doktor-Ingenieur

der  
Fakultät für Maschinenbau  
der Ruhr-Universität Bochum

von  
Lorenz Gerke  
aus Marl

Bochum 2012

Dissertation eingereicht am: 02. März 2012

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Mai 2012

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael Pohl

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Gunther Eggeler

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Ostendorf

Berichte aus der Werkstofftechnik

**Lorenz Gerke**

**Diamantähnliche Kohlenstoffschichten  
als dehnungstoleranter Verschleiß- und  
Korrosionsschutz für Formgedächtnislegierungen**

Shaker Verlag  
Aachen 2012

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bochum, Univ., Diss., 2012

Copyright Shaker Verlag 2012

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-1055-8

ISSN 0945-1056

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

# Danksagung

Diese Arbeit ist in der Zeit von Mai 2007 bis März 2012 neben meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffe, Lehrgebiet Werkstoffprüfung, der Ruhr-Universität Bochum entstanden.

Ich danke Prof. Dr.-Ing. Michael Pohl für seine Unterstützung, und dass er mir die Möglichkeit sowie den nötigen Freiraum gegeben hat, diese Arbeit anzufertigen. Ich danke Prof. Dr.-Ing. Gunther Eggeler dafür, dass er sich freundlicherweise dazu bereit erklärt hat, das Koreferat zu übernehmen. Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Ostendorf danke ich für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ich möchte allen Mitarbeitern aus dem Lehrgebiet Werkstoffprüfung sowie den Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffe für ihre tatkräftige Unterstützung danken. Ich danke besonders Norbert Lindner, Claudia Brügge, Klaus Bambauer, Christian Gramann, Stefan Demuth und Kornelia Strieso für ihre Hilfe. Ich möchte mich bei Guido Hunold und Tobias Nürnberg bedanken, die mit ihrem Einsatz zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Des Weiteren danke ich Prof. Dr. rer. nat. Jörg Winter, Dr. Janine Schauer und Benjamin Niermann vom Lehrstuhl für anwendungsorientierte Plasma-physik der Ruhr-Universität Bochum für die gute Zusammenarbeit.

Ich danke Dr. Hans-Werner Becker und Dr. Detlef Rogalla aus der zentralen Einrichtung für Ionenstrahlen und Radionuklide (RUBION) der Ruhr-Universität Bochum für die Unterstützung bei den NRA-Messungen am Teilchenbeschleuniger sowie Dr. Jürgen Wittsiepe aus der Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin der Ruhr-Universität Bochum für seine Hilfe.

Besonders danken möchte ich meinen Kollegen Fabian Unterumsberger, Dr.-Ing. Sebastian Kühn, Alexander Luithle, Dr.-Ing. Thomas Glogowski, Marina Knyazeva und Nadine Rauhut für die stets angenehme Zusammenarbeit.

Meiner Frau Jessica danke ich für den uneingeschränkten Rückhalt zu Hause, für ihre Unterstützung und ihre Geduld während der gesamten Zeit. Schlussendlich danke ich meinen Eltern, die mir diesen Weg erst ermöglicht haben und mich immer dabei unterstützt haben.



Für Isabelle





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Formgedächtniseffekte . . . . .	3
2.1.1	Einwegeffekt . . . . .	6
2.1.2	Zweiwegeffekt . . . . .	7
2.1.3	Pseudoelastizität . . . . .	8
2.2	Formgedächtnislegierungen aus NiTi . . . . .	9
2.3	Diamantähnlicher Kohlenstoff . . . . .	14
2.3.1	Struktur und Eigenschaften . . . . .	19
2.3.2	Beschichtungsprozess . . . . .	23
2.4	Biokompatibilität . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Ziel der Arbeit</b>	<b>39</b>
<b>4</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>43</b>
4.1	Substratcharakterisierung . . . . .	43
4.1.1	Geometrie der Proben . . . . .	43
4.1.2	Dynamische Differenzkalorimetrie . . . . .	44
4.1.3	Zugversuche . . . . .	45
4.2	Beschichtungsvorbereitung . . . . .	47
4.2.1	Elektrolytisches Polieren . . . . .	47
4.3	PECVD-Beschichtung . . . . .	49
4.4	Schichtcharakterisierung . . . . .	53
4.4.1	Lichtmikroskopie . . . . .	53
4.4.2	Nukleare Reaktionsanalyse . . . . .	53
4.4.3	Raman-Spektroskopie . . . . .	54
4.4.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	56

---

4.4.5	Nanoindenter . . . . .	58
4.4.6	Mikro-Ritzversuche . . . . .	60
4.5	Technologische Prüfung . . . . .	61
4.5.1	<i>In situ</i> Zugversuche . . . . .	61
4.5.2	Kavitationsprüfung . . . . .	63
4.6	Korrosionsuntersuchungen . . . . .	64
4.6.1	Potentiodynamische Messung . . . . .	65
4.6.2	Atomabsorptionsspektrometrie . . . . .	67
4.6.3	Zyklisch dynamische Nickelfreisetzung . . . . .	68
4.6.4	Nickelfreisetzung unter Verschleißbeanspruchung . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b> . . . . .	<b>75</b>
5.1	Werkstoffcharakterisierung . . . . .	75
5.1.1	Chemische Zusammensetzung . . . . .	75
5.1.2	Gefüge . . . . .	76
5.1.3	Oberflächencharakterisierung . . . . .	78
5.1.4	Funktionale Eigenschaften . . . . .	80
5.1.5	Mechanische Eigenschaften . . . . .	83
5.2	Schichtcharakterisierung . . . . .	86
5.3	DLC-Schichten auf NiTi . . . . .	88
5.3.1	Nukleare Reaktionsanalyse . . . . .	91
5.3.2	Raman-Spektroskopie . . . . .	93
5.3.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	94
5.3.4	Mechanische Eigenschaften . . . . .	100
5.3.5	Haftfestigkeit der Schichtsysteme . . . . .	102
5.3.6	DLC-Schichten unter Dehnung . . . . .	109
5.3.7	Stromdichte-Potential-Messungen . . . . .	123
5.4	Nickelfreisetzung . . . . .	124
5.4.1	Zyklisch dynamische Nickelfreisetzung . . . . .	124
5.4.2	Nickelfreisetzung unter Verschleißbelastung . . . . .	126

---

<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>139</b>
6.1	Substratmaterial . . . . .	139
6.1.1	Oberflächenvorbereitung . . . . .	141
6.2	DLC-Schichten auf NiTi . . . . .	142
6.2.1	Schichtcharakterisierung . . . . .	146
6.2.2	Haftfestigkeit . . . . .	147
6.2.3	Schichten unter Dehnung . . . . .	151
6.3	Korrosion und dynamische Nickelfreisetzung . . . . .	155
6.3.1	Nickelfreisetzung . . . . .	157
6.3.2	Verschleißmessung in physiologischer Lösung . . . . .	160
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>165</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>169</b>



# Abkürzungen

a.u.	arbitrary unit (willkürlich gewählte Einheit)
a-C	amorphous carbon (amorpher Kohlenstoff)
a-C:H	amorphous hydrogenated carbon (amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoff)
a-Si:H	amorphous hydrogenated silicon (amorphes wasserstoffhaltiges Silizium)
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ACI	arteria carotis interna, Halsschlagader
ASF	Atomsensitivitätsfaktor für die XPS-Messung
B2	kubisch raumzentrierte Kristallstruktur des Austenits
B19'	monokline Kristallstruktur des Martensits
$C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$	Natriumacetat-Trihydrat
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	Calciumchlorid-Dihydrat
$CH_3COOH$	Essigsäure
$C_2H_2$	Ethin (alt: Acetylen)
CAS	carotid artery stenting (Stentangioplastie)
D-Peak	“disordered” Peak im Raman-Spektrum
DIC	digital image correlation (digitale Bildkorrelation)
DLC	diamond-like carbon (diamantähnlicher Kohlenstoff)
DSC	differential scanning calorimetry (Differenzkalorimetrie)
EDX	energy dispersive x-ray analysis (energiedispersive Röntgenanalyse)

---

FGL	Formgedächtnislegierung
G-Peak	Graphit-Peak im Raman-Spektrum
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
HClO <sub>4</sub>	Perchlorsäure
HF	Hochfrequenz
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Magnesiumchlorid-Hexahydrat
NaCl	Natriumchlorid
NiTi	Nickel-Titan
NRA	nukleare Reaktionsanalyse
OCP	open circuit potential (freies Korrosionspotential)
p.a.	pro analysi
PECVD	plasma enhanced chemical vapour deposition (plasmaunterst. chem. Gasphasenabscheidung)
PFO	persistierendes foramen ovale
PIIID	plasma immersion ion implantation and deposition (Plasma-Immersions-Ionenimplantation)
PLC	polymer-like carbon (polymerähnlicher Kohlenstoff)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUT	Phasenumwandlungstemperatur
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
SiH <sub>4</sub>	Silan (Monosilan)
sp <sup>2</sup>	Hybridisierung von Graphit
sp <sup>3</sup>	Hybridisierung von Diamant
Vitallium <sup>®</sup>	Cobalt-Chrom-Legierung Handelsname der Firma Austenal
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

# Symbole

$A_F$	Austenitfinishtemperatur	°C
$A_S$	Austenitstarttemperatur	°C
$E$	Elastizitätsmodul	GPa
$E_B$	Bindungsenergie	eV
$E_{\text{gap}}$	optische Bandlücke	eV
$E_K$	Kinetische Energie der Photoelektronen	eV
$F_{\text{Start}}$	Startkraft im Ritzversuch	mN
$F_{\text{End}}$	Endkraft im Ritzversuch	mN
$G$	Gibbssche freie Enthalpie	J
$h$	Planksches Wirkungsquantum ( $6,62606957 \times 10^{-34}$ )	Js
$I_G$	Intensität des Graphitpeaks	a.u.
$I_D$	Intensität des disordered Peak	a.u.
$l_R$	Ritzlänge	$\mu\text{m}$
$L_{c1}$	Kritische Last, bei der erste Risse auftreten	mN
$M_D$	Martensit-Destruction-Temperatur	°C
$M_F$	Martensitfinishtemperatur	°C
$M_S$	Martensitstarttemperatur	°C
$R_F$	R-Phasenfinishtemperatur	°C
$R_S$	R-Phasenstarttemperatur	°C
$R_a$	arithmetischer Mittenrauwert	$\mu\text{m}$
$R_Z$	mittlere Rautiefe	$\mu\text{m}$
$s$	Verschleißweg	m
$T$	Temperatur	°C
$U$	Spannung	V
$\alpha$	Tieftemperaturphase Martensit	
$\alpha^+/\alpha^-$	verzwillingter Martensit	

---

$\alpha^+$	entzwillingter Martensit	
$\beta$	Hochtemperaturphase Austenit	
$\varepsilon$	Dehnung	%
$\varepsilon_{\text{acc}}$	Akkumulierte Dehnung bei zyklischer Belastung	%
$\varepsilon_{\text{krit}}$	Kritische lokale Dehnung bis zur Rissbildung	%
$\gamma_f$	Oberflächenenergie einer Schicht	J/m <sup>2</sup>
$\gamma_s$	Oberflächenenergie des Substrates	J/m <sup>2</sup>
$\gamma_{fs}$	Oberflächenenergie der neu gebildeten Oberfläche	J/m <sup>2</sup>
$\mu_G$	Gleitreibungskoeffizient	
$\nu$	Frequenz der Röntgenstrahlung	Hz
$\nu_G$	Gleitgeschwindigkeit im Verschleißversuch	mm/s
$\nu_R$	Ritzgeschwindigkeit	$\mu\text{m/s}$
$\sigma$	Spannung	MPa