INSTITUT OBERFLÄCHENTECHNIK

Lehrstuhl für Oberflächentechnik im Maschinenbau
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
Prof. Dr.-Ing. K. Bobzin

Wechselwirkungen zwischen gradierten diamantähnlichen Kohlenstoffschichten und additivierten Schmierstoffen

Matthias Thiex

Februar 2021

Schriftenreihe Oberflächentechnik, Band 64
Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. K. Bobzin

Partner im
LABORATORIUM
FÜGETECHNIK
OBERFLÄCHENTECHNIK
LFO

RWTH AACHEN UNIVERSITY

Wechselwirkungen zwischen gradierten diamantähnlichen Kohlenstoffschichten und additivierten Schmierstoffen

Interactions between Graded Diamond-like Carbon Coatings and Additivated Lubricants

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Matthias Thiex

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karsten Stahl

Tag der mündlichen Prüfung: 26. November 2020

Schriftenreihe Oberflächentechnik

Band 64

Matthias Thiex

Wechselwirkungen zwischen gradierten diamantähnlichen Kohlenstoffschichten und additivierten Schmierstoffen

Shaker Verlag
Düren 2021

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.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2020)

Copyright Shaker Verlag 2021
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7835-0
ISSN 1864-0796

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Uni.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin für die Unterstützung meiner Arbeit und die Möglichkeit, diese Arbeit während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Oberflächentechnik (IOT) der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen anzufertigen. Darüber hinaus möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karsten Stahl für die Übernahme des Zweitgutachtens und bei Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kai-Uwe Schröder für den Vorsitz des Promotionsausschusses bedanken.

Die vorliegende Arbeit basiert auf den Forschungsarbeiten, die im Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Forschungsvorhaben „Physikalisch-chemische Wirkmechanismen zwischen DLC-Beschichtungen und additivierten Schmierstoffen“, STA 1198/8-1/BO 1979/46-1, durchgeführt wurden. Dieses Forschungsvorhaben wurde gemeinsam von der Forschungsstelle für Zahnräder und Getriebebau (FZG) und dem IOT bearbeitet. Für die finanzielle Unterstützung der DFG sei an dieser Stelle gedankt. Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr.-Ing. Thomas Lohner, Enzo Maier und Martin Ebner von der FZG der Technischen Universität (TU) München für die zahlreichen Diskussionen und hervorragende Zusammenarbeit. Die dabei entstandenen Freundschaften schätze ich sehr. Hervorzuheben ist auch die Unterstützung von Claudia Pütz und Ruth Harscheidt vom Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE) der RWTH Aachen für die Analysen am Rasterelektronenmikroskop.

Ein großer Dank gilt auch meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen am IOT die mich auf meinem Weg begleitet haben und stets ein offenes Ohr und kluge Ratschläge parat hatten. Die Zusammenarbeit hat mir stets große Freude bereitet. Insbesondere möchte ich mich bei Dr.-Ing. Martin Welters für die enge Freundschaft und tagtäglichen Austausch im Arbeitsalltag sowie die gemeinsamen Erlebnisse bedanken. Diese Freundschaft hat entscheidend zu dem erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen. Weiterhin gilt mein Dank auch den technischen und administrativen Mitarbeitern. Auch bei meinen studentischen Hilfskräften Eduard Brotsmann, Anna Dunst, Daniel Steinhoff und Cedric Schwarz sowie den vielen Studienarbeitern möchte ich für die Unterstützung meiner Arbeit bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch meiner Familie für die stete Unterstützung meines Werdegangs. Besonders meinen Eltern Louise und Manfred Thiex möchte ich dafür danken, dass sie mir das Studium ermöglicht haben. Abschließend gilt mein größter Dank meiner Freundin Anna dafür, dass sie mich immer uneingeschränkt unterstützt und mir während der Höhen und Tiefen dieser Arbeit liebevoll und motivierend beiseite stand.

Zusammenfassung

Um die steigenden Anforderungen in der Automobilbranche durch politische Vorgaben und das wachsende öffentliche Bewusstsein zur CO_2-Reduktion erfüllen zu können, ist die Anwendung neuer technologischer Ansätze zunehmend erforderlich. Der Einsatz von diamantähnlichen Kohlenstoffbeschichtungen (engl. Diamond-like Carbon, DLC) im Antriebsstrang bietet aufgrund ihrer reibungs- und verschleißreduzierenden Wirkung in tribologischen Systemen das Potential die aktuellen und zukünftigen Anforderungen zu erfüllen. Heutige Schmierstoffe und Additive wurden für Stahl/Stahl-Kontakte ausgelegt. Aufgrund der zunehmenden Verwendung von DLC-Beschichtungen auf Bauteilen tribologischer Systeme, wie beispielsweise Tassenstößeln, Kolbenbolzen, Kolbenringen und Einspritzdüsen, ist ein Verständnis bezüglich der physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen Schmierstoffen, Additiven und DLC-Beschichtungen ein Forschungsbereich von zunehmender Bedeutung.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist die Erforschung von physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen DLC-Beschichtungen und industriell relevanten additivierten Schmierstoffen im tribologischen DLC/DLC-Kontakt unter Grenz- und Mischreibungsbedingungen. Durch die Wechselwirkungen entstehen Triboschichten, welche einen Einfluss auf das Reibungs- und Verschleißverhalten im tribologischen Kontakt haben. Auf Basis der wasserstoff- und metallhaltigen diamantähnlichen Kohlenstoffbeschichtungen a-C:H:Zr (ZrC_g) und a-C:H:Ti (TiC_g) werden diskrete Schichtvarianten der beiden Schichtsysteme mittels Magnetron Sputtering abgeschieden. Die Grundcharakterisierung ermöglicht einen Vergleich und die Analyse des Einflusses unterschiedlicher Metalle sowie Wasserstoffgehalte der DLC-Beschichtungen auf die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen. Zusätzlich werden die Eigenschaften der ausgewählten Schmierstoffe untersucht. Für die tribologische Analyse werden die Parameter aus der Leitanwendung, dem Zahnradkontakt, abgeleitet. Nachfolgend werden die Strukturen, chemischen Zusammensetzungen der Triboschichten sowie deren Scherverhalten mittels Nanoscratch auf der ZrC_g- und TiC_g-Beschichtung bestimmt. Abschließend erfolgen die Korrelationen der Erkenntnisse bezüglich der DLC-Beschichtungen, den Schmierstoffen und Triboschichten mit den Systemgrößen Reibung und Verschleiß. Anhand der Ergebnisse konnte nachgewiesen werden, warum sich die Wechselwirkung zwischen ZrC_g und dem Additiv Zinkdialkyldithiophosphat (ZnDTP) negativ auf das Reibungs- und Verschleißverhalten im tribologischen Kontakt auswirken.

Abstract

In order to meet the increasing demands on the automotive industry due to political guidelines and the growing public awareness of CO_2 reduction, the need of new technological approaches is increasingly required. The use of diamond-like carbon (DLC) coatings in powertrain offers the potential to meet current and future requirements due to their friction and wear reducing effect in tribological systems. Today's lubricants and additives are designed for steel/steel contacts. Due to the growing use of DLC coatings on components of tribological systems, such as tappets, piston pins, piston rings and injection nozzles, an understanding of the physical and chemical interactions between lubricants, additives and DLC coatings is an area of research of rising importance.

The overall objective of this thesis is the investigation of physical and chemical interactions between DLC coatings and industrially relevant additivated lubricants in tribological DLC/DLC contacts under boundary and mixed friction conditions. The interactions result in tribo-induced layers, which have an influence on the friction and wear behavior in tribological contacts.

On the basis of the hydrogen and metal-containing diamond-like carbon coatings a-C:H:Zr (ZrC_g) and a-C:H:Ti (TiC_g), discrete coatings of the coating systems are deposited using magnetron sputtering technology. The characterization allows a comparison and analysis of the influence of different metals and hydrogen contents of the DLC coatings on the physical and chemical interactions. In addition, the properties of the selected lubricants will be investigated. For the tribological analysis, the parameters are derived from the guide application, the gear contact. Subsequently, the structures, chemical compositions and shearing properties of the tribo-layers on the ZrC_g and TiC_g coating are determined. Finally, correlations of the findings regarding the DLC coatings, lubricants and tribo-layers with the system parameters friction and wear are shown, with the aim of interpreting the physical and chemical interactions. Based on the results, it was demonstrated for which reasons the interaction between ZrC_g and the additive zinc dialkyl dithiophosphate (ZnDTP) has a negative effect on the friction and wear behavior in tribological contact.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Stand der Forschung - Grundlagen der Tribologie und Schmierstoffe 4
2.1 Grundlagen des tribologischen Systems 4
2.2 Einführung in den Zahnflankenkontakt am Beispiel von Fahrzeuggetrieben 6
2.3 Grundlagen der Schmierstoffe 7
2.4 Grundlagen der Additive 9
2.4.1 Friction Modifier Additiv - MoDTP 10
2.4.2 Anti-Wear/Extreme Pressure Additiv - ZnDTP 11
2.4.3 Synergistische Kombination von FM- und AW/EP-Additiv 13
2.5 Zwischenfazit 13

3 Grundlagen der technischen Oberflächen 14
3.1 Technische Oberfläche - Stahl 14
3.2 Technische Oberfläche - DLC 16
3.2.1 Klassifizierung von amorphen Kohlenstoffbeschichtungen 17
3.2.2 Struktur der technischen Oberfläche DLC nach Abscheidung 18
3.3 Grundlagen der technischen Oberfläche DLC im tribologischen Kontakt 19
3.4 Tribologisches Potential von DLC-Beschichtungen 23
3.4.1 Potential der metall- und wasserstoffhaltigen Beschichtungen ZrC_g und TiC_g 23
3.4.2 Wechselwirkungen zwischen Schmierstoffen und ZrC_g 25
3.5 Zwischenfazit 27

4 Triboschichten – Bildung, Struktur und Einfluss auf Reibung und Verschleiß 28
4.1 Grundprinzip der Haftung von Triboschichten 28
4.2 Triboschichten auf Stahl - FM-Additiv 30
4.3 Tribochemische Schichten auf Stahl - AW/EP-Additiv 33
4.4 Triboschicht auf Stahl - synergistisches FM/AW/EP-Additiv 35
4.5 Triboschicht auf DLC - FM-Additiv 36
4.6 Triboschicht auf DLC - AW/EP-Additiv 38
4.7 Triboschicht auf DLC - synergistisches FM/AW/EP-Additiv 40
4.8 Zwischenfazit 42

5 Fazit - Forschungsbedarf 43

6 Zielsetzung und Lösungsansatz 45

7 TZ1 - Grundcharakterisierung und Verbundanalyse von DLC auf Stahl 48
7.1 Auswahl und Vorbehandlung der Substratwerkstoffe 48
7.2 Abscheidung von ZrC_g und TiC_g 49
7.2.1 Grundlagen des PVD-Beschichtungsprozess – Magnetron Sputtering 50
7.2.2 Schichtabscheidung mittels der CemeCon CC800/9 Custom 51
7.2.3 Abscheidung von ZrC_g-, TiC_g- und der diskreten Zr_xC_{1-x}- und Ti_xC_{1-x}-Schichten 52
7.3 Schicht- und Verbundanalysemethoden 55
7.3.1 Chemische Analyse der Zusammensetzung der DLC-Beschichtungen mittels Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie und nuklearer Reaktionsanalyse 55
7.3.2 Bestimmung der Morphologie und Schichtdicke von DLC-Beschichtungen 56
7.3.3 Analyse der Topographie mittels konfokaler Laserscanningmikroskopie 57
7.3.4 Analyse der Eindringhärten und der Eindringmoduli der DLC-Beschichtungen 57
7.3.5 Analyse der Oberflächenenergien mittels Kontaktwinkelmessungen 57
7.3.6 Analyse der Bindungsstruktur mittels Raman-Spektroskopie 61
7.3.7 Analyse der Verbundhaftung zwischen Beschichtung und Substratwerkstoff 65
7.4 Chemische Eigenschaften der Zr- und Ti-modifizierten DLC-Schichten 65
7.5 Morphologie, Eindringhärte und Eindringmodul der DLC-Schichten 67
7.6 Analyse des Benetzungsverhaltens von Schmierstoffen auf DLC-Schichten 71
7.7 Analyse der Bindungszustände der Zr- und Ti-modifizierten DLC-Schichten 73
7.8 Verbundhaftung zwischen DLC-Beschichtungen und 16MnCr5E 76
7.9 Fazit 79

8 TZ2 - Tribologische Analyse und Nachweis der Bildung von Triboschichten 80
8.1 Schmierstoffanalyse und tribologische Untersuchung 80
8.1.1 Bestimmung der Oberflächenenergie von Schmierstoffen 80
8.1.2 Tribologische Analyse mittels Pin-on-Disk Tribometer 83
8.1.3 Bestimmung des Scherverhaltens von Triboschichten auf ZrC_g und TiC_g 84
8.2 Analyse der Eigenschaften der eingesetzten Schmierstoffe 84
8.3 Bestimmung der Oberflächenenergien und der Spreitungskoeffizienten der Schmierstoffe auf DLC 86
8.4 Tribologisches Verhalten von ZrC_g und TiC_g im Pin-on-Disk Tribometer 87
8.5 Bildung von Triboschichten auf ZrC_g und TiC_g 91
8.6 Morphologie der Triboschichten auf ZrC_g und TiC_g 92
8.7 Scherverhalten von Triboschichten auf ZrC_g und TiC_g 102
8.8 Fazit 104

9 TZ3 - Chemische Zusammensetzung der Triboschichten auf DLC 105
9.1 Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Triboschichten auf DLC 105
9.1.1 Analyse der Elementzusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie 105
9.1.2 Raman-Spektren zur Analyse der chemischen Zusammensetzung Triboschichten 106
9.1.3 Analyse der Bindungsverhältnisse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie 106
9.2 Chemische Analyse von Triboschichten auf ZrC_g 107
9.3 Analyse von Triboschichten mittels Raman-Spektroskopie 109
9.4 Oberflächennahe Analyse von Triboschichten auf ZrC_g 112
9.5 Tiefenaufgelöste XPS-Analyse der PAO_{Zn}-Triboschicht auf ZrC_g 117
9.6 Fazit 120

10 TZ4 - Wechselwirkungen zwischen Triboschicht und DLC 121
10.1 Raman-Analyse der Kohlenstoffpeaks von ZrC_g und TiC_g nach tribologischer Beanspruchung 121
10.2 Bestimmung der G-Peakposition und des I(D)/I(G)-Verhältnisses 124
10.3 Einfluss der Reinigung auf die Raman-Spektren 127
10.4 Fazit 128

11 TZ 5 - Korrelation der Erkenntnisse von Triboschichten auf DLC 129
11.1 Einfluss der ZrC_g- und TiC_g-Eigenschaften auf den unadditivierten Kontakt 129
11.2 Korrelation des Scherverhaltens von Triboschichten mit dem tribologischen Verhalten im ZrC_g/ZrC_g-Kontakt 131
11.3 Korrelation der chemischen Zusammensetzung von Triboschichten mit dem tribologischen Verhalten im ZrC_g/ZrC_g-Kontakt 131
11.3.1 PAO_{Mo}-Triboschicht 132
11.3.2 PAO_{Zn}-Triboschicht 132
11.3.3 $PAO_{Mo/Zn}$-Triboschicht 133
11.4 Vergleich der Ergebnisse der Wechselwirkungen zwischen PAO basierten Schmierstoffen und ZrC_g sowie PAG basierten Schmierstoffen und ZrC_g 134
11.5 Fazit 134

12 Zusammenfassung 136

13 Ausblick **139**

14 Literaturverzeichnis **140**