Fraunhofer
IWM

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR WERKSTOFFMECHANIK IWM

PROJEKT SYSTEMP

Abschlussbericht 2016

PROJEKT SYSTEMP

Abschlussbericht 20162016

Dipl.-Ing. Matthias Kachel

Dipl.-Phys. Bernhard Blug

Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM
Wöhlerstraße 11
79108 Freiburg

Projektnummer: 314269

AUFTRAGGEBER: DR. AXEL MÜNCH STIFTUNG

Inhalt

1 Motivation und Ziele 5

2 Experimentelle Arbeiten 6
2.1 Substratvorbereitung 6
2.2 Schichtentwicklung 8
2.2.1 Anlagemodifikation 8
2.2.2 Schichtcharakterisierung, Schichthaftung 11

3 Fazit 16

4 Folgearbeiten 17
4.1 Bachelorarbeit: Charakterisierungen von diamantähnlichen Kohlenstoffschichten für die Anwendung im Hochtemperaturbereich 17
4.2 Projekt: Tribologische Untersuchungen, numerische Auslegung und Beurteilung von Komponenten für einen keramischen Gegenkolbenmotor 18

1
Motivation und Ziele

Antrieb der Forschungsarbeiten zum Projekt SysTemp war das Sunmachine Mini-Blockheizkraftwerk (Mini-BHKW), dessen innovatives Konzept in Fachkreisen gelobt und als echte Alternative zu bekannter, regenerativer Energieerzeugung anerkannt wurde. Dennoch bedarf dieses Konzept gerade aus Sicht der verwendeten Materialien einer erheblichen Optimierung, um die Lebensdauer des Mini-BHKWs zu erhöhen und die Wartungszyklen zu minimieren. Im Fokus stehen dabei besonders temperaturbeanspruchte Bauteile, die im Hinblick auf die Lebensdauer als kritisch eingestuft wurden.

Ziel des Projekts SysTemp war die Entwicklung eines temperatur- und oxidationsbeständigen Haftschichtsystems auf Basis von Titannitrid. Üblicherweise wird dieser Schichttyp mittels PVD (*physical vapour deposition*) abgeschieden, was die Beschichtung komplexer Geometrien allerdings erschwert. Daher wurde hier der Versuch unternommen eine Titannitridschicht über das PECVD-Verfahren (*plasma-enhanced chemical vapour deposition*) herzustellen, indem ein spezieller Verdampfer zur Dosierung des titanhaltigen Precursors entwickelt wurde.

Zusätzlich sollte die Schichthaftung durch eine neue entwickelte Substratvorbereitungsmethode verbessert werden. Hierbei wird die Substratoberfläche durch gradiertes Kugelstrahlen strukturiert und chemisch modifiziert, wodurch sowohl die mechanische Verankerung, als auch die Chemisorption der Schicht verbessert werden soll. Den Abschluss des Projekts bilden tribologische Charakterisierungen des Schichtsystems.

Dieses entwickelte Schichtsystem sollte später auf in besonderem Maße kritischen Bauteilen des Sunmachine Mini-Blockheizkraftwerks (Mini-BHKW) eingesetzt werden.

2
Experimentelle Arbeiten

2.1 Substratvorbereitung

Für die Substratvorbereitung mittels Kugelstrahlen wurden eine Kugel- und eine Nassstrahlanlage so modifiziert, dass Flachproben unter Variation der Strahlparameter reproduzierbar gestrahlt werden können (Abb. 1 und Abb. 2).

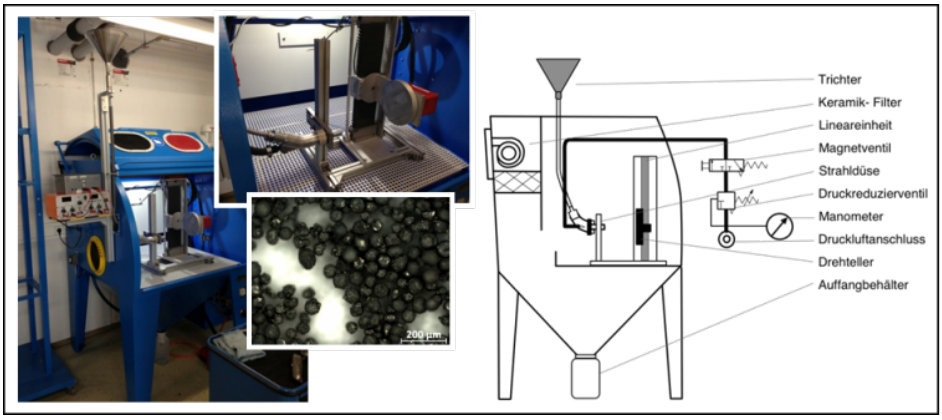


Abb. 1: Abbildung und Prinzipskizze der Trockenstrahlanlage mit den entsprechenden Umbaumaßnahmen an der Manipulatoreinheit, um reproduzierbar Kugelstrahlversuche durchführen zu können.

Dabei wird die Trockenstrahlanlage zur Vorstrukturierung der Oberfläche mittels WC/Co (70 µm) verwendet. Hierbei wird die Bauteilrandzone mechanisch stark beansprucht, wodurch Eigenspannungen und ein erhöhte Oberflächenhärte erzeugt werden. Zusätzlich wird die Oberfläche unter deutlicher Rauheitssteigerung vergrößert, wodurch eine Erhöhung der Oberflächenenergie erreicht wird. Während des Strahlprozesses werden Strahlmittelverunreinigungen auf die Oberfläche aufgebracht, die in einem Nachbearbeitungsschritt zum Teil wieder entfernt werden müssen. Hierzu dienen ein Ätzverfahren und der Nassstrahlprozess.

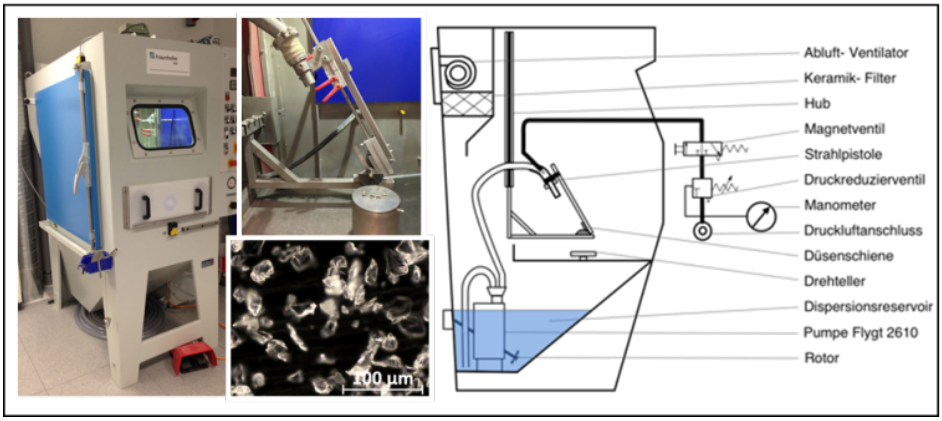


Abb. 2: Prinzipskizzen der Nassstrahlanlage mit den entsprechenden Umbaumaßnahmen an der Manipulatoreinheit, um reproduzierbar Nassstrahlversuche durchführen zu können.

Die Nassstrahlanlage wurde zur oben angesprochenen Reinigung der Oberfläche von Strahlmittelrückständen und zur Nachstrukturierung eingesetzt. Der stark abrasive Prozess mit einer Suspension aus Wasser und scharfkantigen Körnern aus Al_2O_3 (25 µm) sorgt für einen Oberflächenglättung mit definiertem Abtrag.

Aus Vorversuchen wurde ersichtlich, dass nur gewisse Strahlparameter eine deutlich messbare Oberflächenmodifikation zulassen. Hierzu zählen im Besonderen der Strahldruck und der Strahlwinkel für die Vorstrukturierung mittels Kugelstrahlen. Für die Reinigung und Nachstrukturierung mittels Nassstrahlen hat sich ein sehr flacher Winkel unter mittlerem Druck als sinnvoll erwiesen. Die verwendeten Strahlparameter sind in Tab. 1 aufgelistet. Verwendet wurden für alle Versuche Flachsubstrate aus 100Cr6.

Verfahren	Variablen	Werte
Trockenstrahlen	Druck, Winkel	Druck: 1-3 bar, Winkel: 10-90°, Abstand: 100 mm, Zeit: 60 s
Nassstrahlen	Zeit	Druck: 3 bar, Winkel: 10° , Abstand: 350 mm, Zeit: 1-8 min

Tab. 1 Liste der konstanten und variablen Parameter der Strahlversuche.

Nach der Oberflächenbehandlung wurden die Versuchsproben mittels Tastschnittverfahren, Rasterelektronenmikroskopie (REM, EDX), Lichtmikroskopie und Oberflächenenergiemessung charakterisiert.

Die Rauheitsmessung zeigte eine starke Abhängigkeit von Strahldruck und Strahlwinkel (Abb. 3). Dies ermöglichte die Erzeugung verschiedener Oberflächentopographien, deren Einfluss auf die Schichthaftung mittels RockwellC-Test evaluiert wurde. Wie sich im Verlauf der experimentellen Arbeiten herausstellte, wirken sich einzelne Rauheitsspitzen nach dem Kugelstrahlprozess nachteilig auf die Schichthaftung aus. Der anschließende Nassstrahlprozess führt durch das Einglätten der Oberfläche unter zusätzlicher Oberflächenvergrößerung zu einer deutlichen Verbesserung der Haftung.

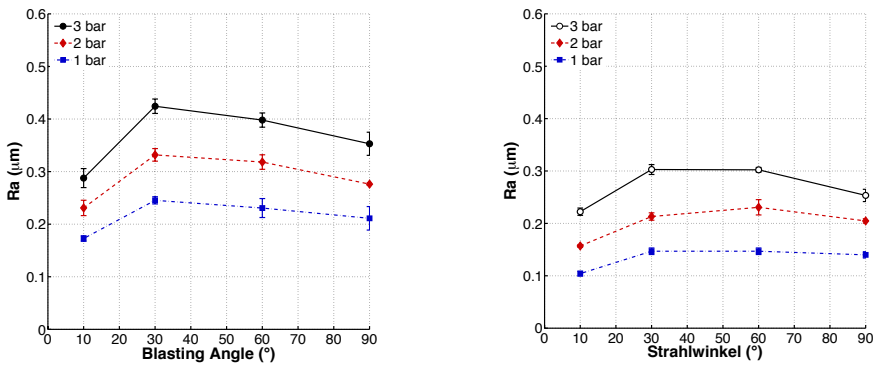


Abb. 3: Abhängigkeit des Mittenrauwerts Ra vom Strahlwinkel nach dem Kugelstrahlen (links) und nach dem Kombinationsstrahlen (rechts). Neben der starken Druck- und Winkelabhängigkeit ist deutlich die Einglättung nach dem Nassstrahlen zu erkennen.

Der Verlauf der Oberflächenenergie (Abb. 4 links) ist ähnlich zu dem der Rauheit. Da sich die Oberflächenenergie hauptsächlich aus einem dispersen Teil und weniger aus einem polaren zusammensetzt, bestimmt die Oberflächentopographie und damit die Oberflächenvergrößerung maßgeblich den Verlauf der Oberflächenenergie. Die Oberflächenvergrößerung soll hauptsächlich zu einer Verbesserung der Hafteigenschaften des Schichtsystems beitragen.
Die durch das Strahlmittel eingebrachten Verunreinigungen in Form von Wolframkarbid (Abb. 4 rechts) konnten mittels Ätzverfahren und Nassstrahlverfahren nahezu entfernt werden. Im Laufe der Untersuchungen hatte sich jedoch herausgestellt, dass ein gewisser Gehalt an Strahlmittelrückständen positive Effekte auf die Schichthaftung haben kann. Daher wurde mit verschiedenen Mengen an Rückständen experimentiert.

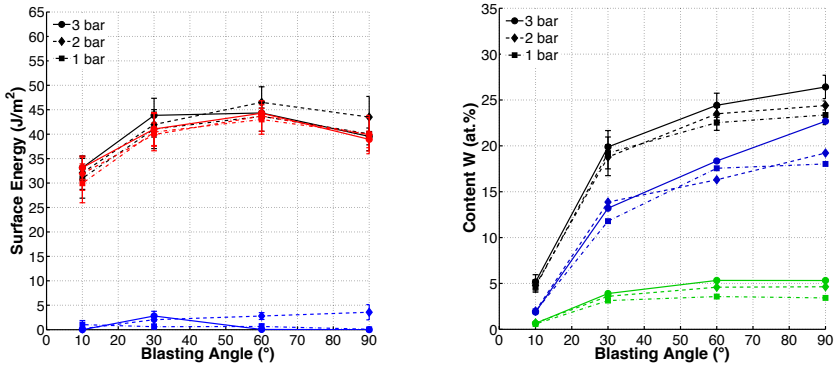


Abb. 4: Abhängigkeit der Oberflächenenergie (links) und der Strahlmittelverunreinigungen (rechts) vom Strahlwinkel. Die schwarzen Kurven links markieren die Gesamtenergie, die roten Kurven den dispersiven Anteil und die blauen den polaren. Die schwarzen Kurven rechts markieren die Verunreinigungen nach dem Kugelstrahlen, die blauen Kurven nach dem Nassstrahlen und die grünen nach dem Ätzprozess.

2.2 Schichtentwicklung

2.2.1 Anlagemodifikation

Für die Schichtentwicklung auf Basis von Ti wurde als Precursor Titantetrachlorid ($TiCl_4$) ausgewählt, das im Grundzustand flüssig ist und leicht in die Gasphase überführt werden kann. Unter Zugabe von Wasserstoff und Stickstoff läuft die Schichtbildungsreaktion nach folgendem Mechanismus ab:

$$2TiCl_4 + 4H_2 + N_2 \xrightarrow{T\,(500°C)} 4HCl + 2TiN$$

Um den Precursor temperatur- und druckgeregelt zu verdampfen und präzise zu dosieren, wurde eigens ein Verdampfer entwickelt (Abb. 5). Hierbei wird nicht die Gasphase über einen MFC (*mass flow controller*) dosiert, sondern die Flüssigphase, die anschließend über regelbare Heizelemente verdampft und dem Beschichtungsraum zugeführt wird. Diese Methode erleichtert die Handhabung des stark reaktiven Precursors erheblich. Die experimentelle Umsetzung dieses Prinzips ist in Abb. 6 unten gezeigt.

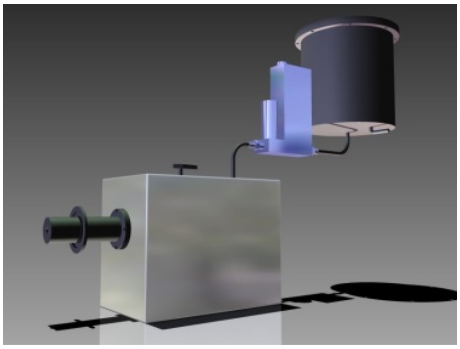
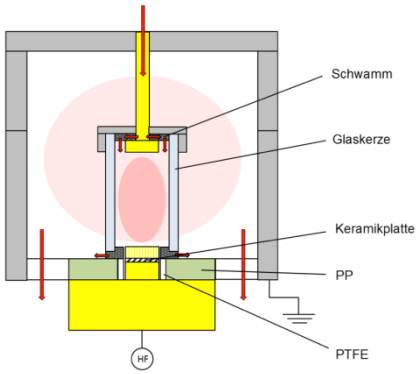


Abb. 5: Prinzipskizze des Verdampfers, der zur Evaporisation des Precursors *$TiCl_4$*. Hauptbestandteile sind das Precursorreservoir, der *mass flow controller* (MFC), die Temperatur- und Druckregeleinheit, sowie das Dosierventil.

Abb. 6: Foto des experimentellen Aufbaus des Verdampfers zur Evaporation des Precursors Titantetrachlorid ($TiCl_4$).

Die Beschichtung wurde mittels PECVD (plasma-enhanced chemical vapour deposition) durchgeführt, wobei verschiedene Anlagenaufbauten getestet wurden, um die Energiedichte im Plasma zu maximieren (Abb. 7 und Abb. 8). Hierbei war es sehr wichtig die erhöhte Plasmadichte bei gleichzeitiger homogener Verteilung des Plasmabulks über der Oberfläche zu erzeugen. Wie in der Reaktionsgleichung oben angegeben, ist die Temperatur bei der Bildung von TiN von entscheidender Bedeutung und sollte ca. 500 °C betragen. Einen Beitrag hierzu liefert das Plasma selbst, ohne eine zusätzliche Heizelektrode wäre die notwendige Temperatur nicht zu erreichen. Die Schwierigkeit bestand hier darin, die heizbare Elektrode so in die Plasmakammer zu integrieren, dass die zur Erzeugung des Plasmas notwendige HF- Leistung nicht in den Stromkreis der Heizung koppelt.



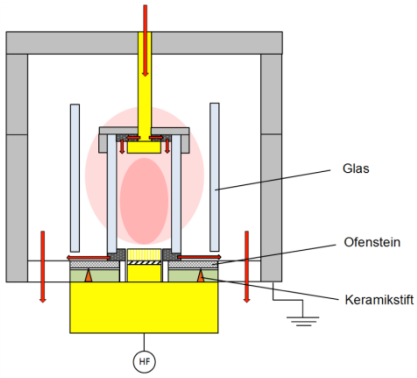
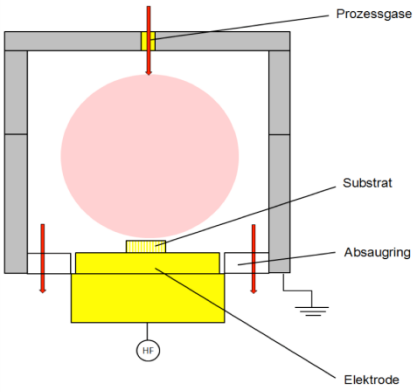


Abb. 7: Prinzipskizze der Plasmaanlage mit "Glaskerzen" auf der Elektrode zur Energieverdichtung des Beschichtungsplasmas.



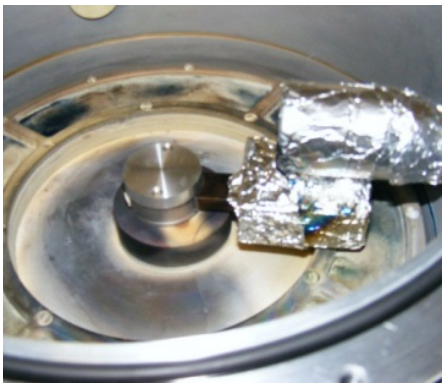


Abb. 8: Prinzipskizze des verwendeten Aufbaus zur Beschichtung (links), wobei die Energiedichte hier durch eine zusätzliche Heizelektrode (rechts) realisiert wurde.

Als zu variierende Parameter für den Beschichtungsprozess wurden die *Gasflüsse*, der *Prozessdruck*, die *Temperatur* und die *Prozesszeit* gewählt. Die erfolgreiche Schichtabscheidung gelang mit unten stehenden Parametern.

Gasflüsse:	Prozessdruck:	Temperatur:	Zeit:
Ar = 300 sccm	35 Pa	500 °C	30 min
H_2 = 240 sccm			
N_2 = 60 sccm			
$TiCl_4$ = 20 sccm			

Unter den oben angegebenen Prozessbedingungen war es möglich eine *TiN*-Schicht abzuscheiden.

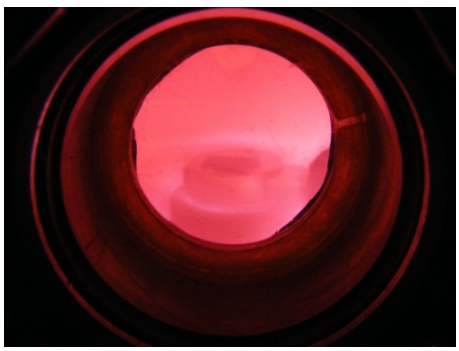


Abb. 9: Abbildung des für $TiCl_4$ charakteristisch rot brennenden Plasmas im Beschichtungsprozess (links) und der beschichteten Probe nach dem Prozess.

Die abgeschiedene Schicht wurde mittels EDX genauer hinsichtlich ihrer Zusammensetzung überprüft, um TiN als Produkt zu verifizieren (Abb. 10). Die gefundenen Elemente waren:

- Ti: 44 at.%
- N: 19 at.%
- Cl: 1 at.%
- O: 36 at.%

Die Elemente Ti und N bilden hier die TiN- Schicht, wobei die Menge der gefundenen Elemente nicht exakt die Stöchiometrie der Verbindung wiederspiegelt. Dies hängt mit der Beschleunigungsspannung bei der EDX- Messung zusammen, auf die Elemente verschiedener Ordnungszahl selektiv reagieren. Der Gehalt an Chlor als geringer Rückstand ist dem Precursor zuzuordnen und der Gehalt an Sauerstoff Verunreinigungen aus der Umgebungsluft.

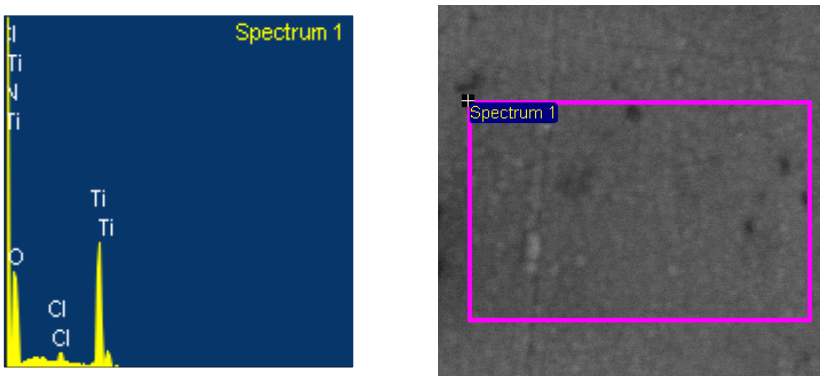


Abb. 10: Aufnahme mittels Rasterelektronenmikroskop der abgeschiedenen TiN-Schicht. Die Schicht ist charakterisiert durch eine "blumenkohlartige" Struktur. Das magenta markierte Rechteck ist der Bereich, dessen chemische Zusammensetzung mittels EDX gemessen wurde.

2.2.2 Schichtcharakterisierung, Schichthaftung

Entscheidend für den Erfolg des Schichtsystems ist eine gute Haftung. Hierzu wurden im ersten Schritt RockwellC- Indentationen durchgeführt und der Radius der Delaminationsfläche bestimmt. Hier zeigte sich in den ersten Versuchen eine starke Abhängigkeit des Schichtversagens von der gewählten Substratvorbereitungsmethode (Abb. 11). Die Kugelstrahlmethode brachte aufgrund der großen Menge an Strahlmittelrückständen und der inhomogenen Oberflächentopographie keine Verbesserung mit sich (Abb. 11 schwarze Kurven). Durch das Kombinationsstrahlverfahren mittels Nassstrahlen konnte das Versagen der Schichten allerdings merklich reduziert werden (Abb. 11 rote Kurven).

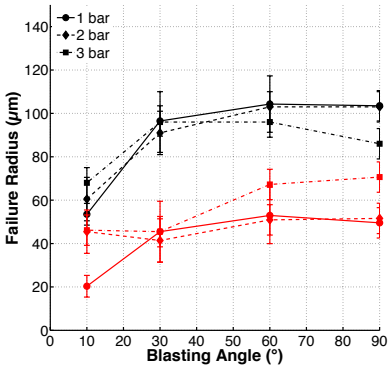


Abb. 11: Abhängigkeit des Schichtversagens von Strahlwinkel und Strahldruck. Die schwarzen Kurven stellen das Schichtversagen auf Substraten dar, die nur kugelgestrahlt wurden. Nach dem Kombinationsstrahlverfahren konnte das Schichtversagen deutlich reduziert werden (rote Kurven).

Wegen der nicht eindeutigen Auswertung und der sich daraus ergebenden großen Streubreite der Ergebnisse, wurde die Rockwell- Indentation im Folgenden nach 3 verschiedenen Kriterien bewertet wird:

1. Indentation mit kontinuierlich steigender Last, bis mittels akustischer Rissdetektion ein erster Schaden in der Schicht festgestellt werden kann.
2. Indentation mit definierter Lastrampe, um die Kraft zu ermitteln, bei der Delaminationen zum ersten Mal auftreten.
3. Indentation mittels RockwellC (1500N), und damit mit konstanter Kraft, um die Ausbreitung von Delaminationen zu bestimmen.

Aus der Kombination dieser 3 Verfahren lässt sich ein aussagekräftiges Bild von der Schadensentwicklung und der Schichtperformance abzeichnen. Im ersten Schritt der Schädigung bildet sich ein Ringriss, wobei sich die Last hierfür mit den intrinsischen Schichteigenschaften, der Risszähigkeit und den Substrateigenschaften korrelieren lässt.
Das Schadensbild der akustischen Rissdetektion (Abb. 12) hat gezeigt, dass die polierte

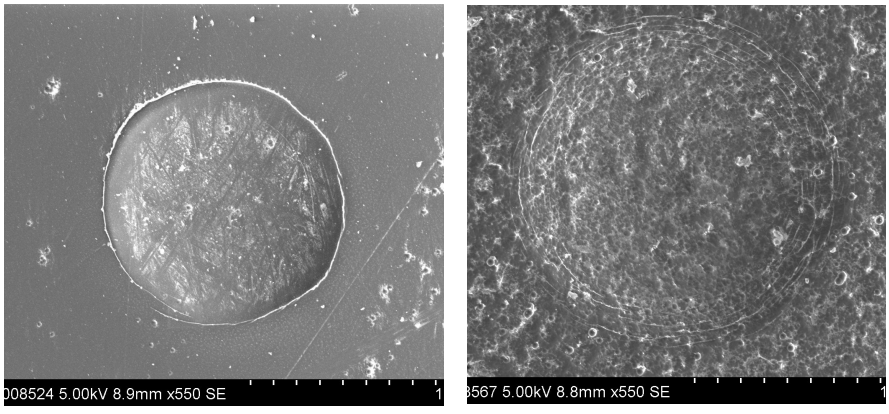


Abb. 12: Aufnahme einer Rockwellindentation mittels Elektronenmikroskop auf einer polierten (links) und gestrahlten Probe (rechts). Der Ringriss ergibt sich aus der Indentergeometrie und dem sich daraus ergebenden Spannungsfeld. Die Kraft, bei der der erste Ringriss auftritt, steht in direktem Zusammenhang mit der Risszähigkeit der Schicht.

Oberfläche nach der Indentation einen scharfen Ringriss aufweist. Die strukturierte Oberfläche hingegen weist eine Vielzahl sehr feiner Risse auf, die stark verzweigt sind. Zudem ist die nötige Last zur Auslösung des akustischen Sensors im letzten Fall deutlich größer. Es ist bei der gestrahlten Probe also eine höhere Last nötig, um eine kritische Rissgröße zu erzeugen. Das bedeutet

auch, dass die Energieverteilung auf dieser Oberfläche größer ist, als beim polierten Fall, und die Schicht in mehrere kleine Teile bricht.

Bei zunehmender Last entstehen weitere Ringrisse um die Indenterspitze herum, bis sich anschließend Radialrisse vom Indenter weg ausbreiten. Zuletzt delaminiert die Schicht unter Herausnahme des Indenters (Abb. 13). Hierbei zeigte sich, dass die strukturierten Oberflächen in allen Fällen erst bei höheren Lasten delaminieren, im Vergleich zu polierten Oberflächen. Hierfür ist das veränderte Bruchverhalten verantwortlich, dass oben erläutert wurde.

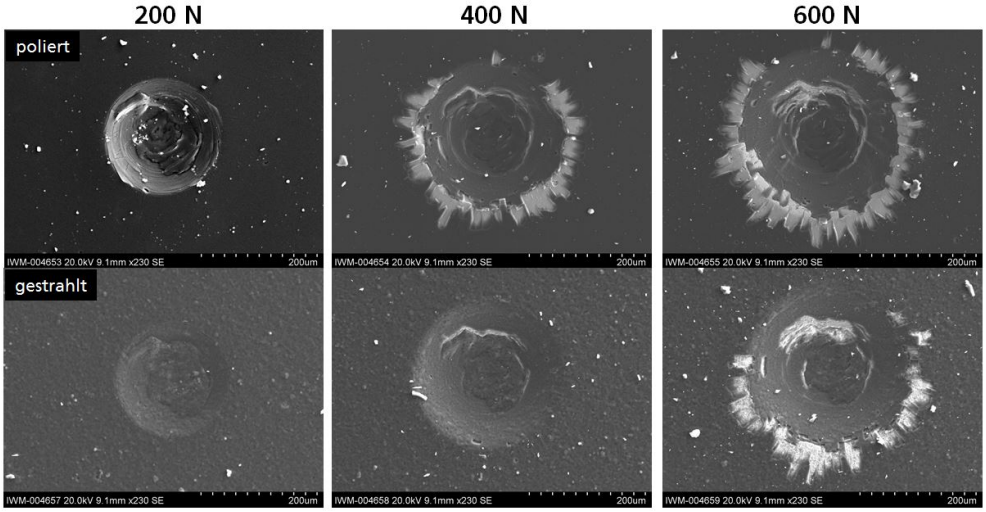


Abb. 13: Rockwell- Eindrücke mit unterschiedlichen Eindruckkräften auf unterschiedlich vorbehandelten Substraten. Hierbei soll die Kraft ermittelt werden, bei der Delamination zuerst auftritt.

Um die Schädigungsmechanismen besser verstehen und die experimentellen Ergebnisse besser auswerten zu können, wurde die Spannungsverteilung der Rockwell- Indentation mittels Partikelsimulation simuliert (Abb. 14). Hierbei zeigte sich, dass sich das Scherspannungsmaximum in der Mitte der Schicht befindet, und nicht im Substrat.

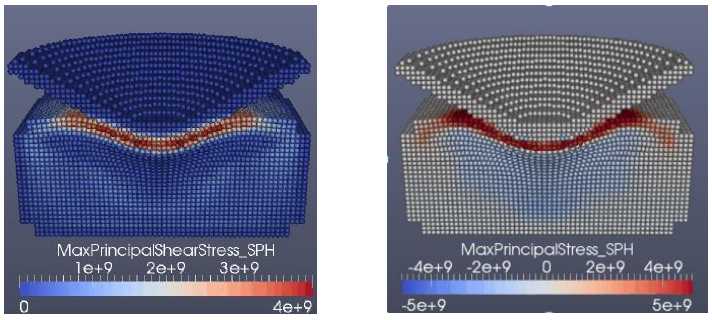


Abb. 14: Simulation der Scherspannungen (links) und der Normalspannungen (rechts) für einen Rockwell-Eindruck auf einem Schicht-Substrat- Verbund. Hiermit sollen Erklärungen für die Versagensart und Rissevolution gefunden werden.

Die quantitative Bestimmung der Delaminationsfläche kann mittels digitaler Bildkorrelation ermittelt werden. Ein Messerfahren hierfür wurde im Rahmen dieses Projekts erstellt (Abb. 15). Dabei wird der Rockwell- Eindruck mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen und die Aufnahme anschließend binärisiert, sodass das Bild nur noch aus weißen und schwarzen Pixeln besteht. Die weißen Pixel stellen die Delaminationsfläche dar, die schwarzen Pixel die intakte Schicht. Durch Auszählen der Pixel und die Skala im REM- Bild

lässt sich die delaminierte Fläche sehr genau bestimmen und als Kriterium für die Schichthaftung heranziehen.

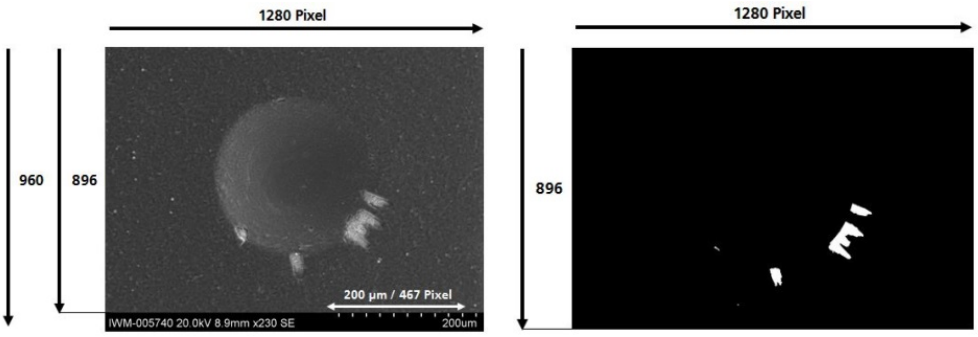


Abb. 15: Beispiel Für die Berechnung der Delaminationsfläche einer Schicht mittels digitaler Bildkorrelation. Hierbei wird das aufgenommene Mikroskopbild in ein binäres schwarz-weißes Bild umgewandelt und anschließend die Zahl der weißen und schwarzen ausgezählt. Mit der Skala im Bild lässt sich sehr genau die Fläche der Abplatzer bestimmen, der als Vergleichswert der Proben untereinander dient.

Mit dieser Methode wurden eine Reihe verschiedener Oberflächenzustände (hinsichtlich Rauheit und Strahlmittelverunreinigungen durch WC) untersucht und die Bereiche optimaler Haftung identifiziert. Es zeigte sich, dass eine gewisse Aufrauhung zur Verbesserung der Haftung beiträgt, eine zu starke Aufrauhung letztere aber wieder verschlechtert. Durch eine erhebliche Implantation von Wolframkarbid durch das Strahlen, lässt sich die Adhäsion der Schicht wieder verbessern. Die Verbesserung der Haftung geht zudem mit einer Erhöhung der Schichtrückstände auf der Delaminationsfläche einher, wie durch den Gehalt an Kohlenstoff in Abb. 16 (rechts) gezeigt wird.

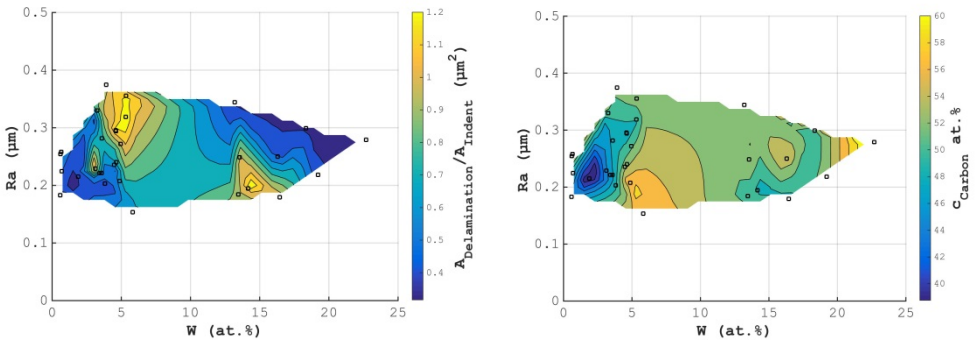


Abb. 16: Normierte Delaminationsfläche (links) und verbleibende Schichtrückstände auf der Delaminationsfläche (rechts) in Abhängigkeit der durch das Strahlen erzeugten Oberflächeneigenschaften Rauheit und Wolframgehalt auf der Oberfläche.

Durch detailliertere Untersuchungen an der geschädigten Oberfläche, konnten zwei Hauptversagensmechanismen identifiziert werden, deren Ausprägung von der Oberflächenbehandlung vor der Beschichtung bestimmt wird (Abb. 17).

Primär kohäsives Versagen

Primär adhesives Versagen

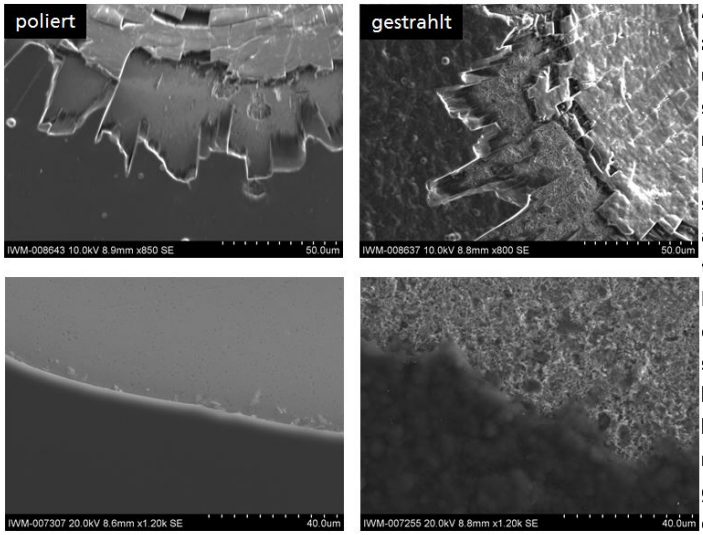


Abb. 17: Unterscheidung zwischen kohäsivem (oben) und adhäsivem (unten) Versagen der Schicht. Schichten mit guter Haftung versagen primär kohäsiv, Schichten schlechter Haftung primär adhäsiv, also durch Delamination. Durch ein geeignetes Kugelstrahlverfahren wurde erreicht, dass das Schichtversagen stärker in Richtung kohäsiv bewegt werden konnte, was mit einer besseren Schichthaftung einhergeht. Dieser Effekt ist auf eine bessere mechanische Verankerung auf der aufgerauten Oberfläche und auf die veränderte Oberflächenchemie nach dem Kugelstrahlen zurückzuführen.

3
Fazit

Durch die oben gezeigten Forschungsarbeiten wurden die Grundsteine für eine Substratvorbereitungsmethode entwickelt, die zu einer erhöhten Schichthaftung führen kann, bei gleichzeitiger Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Randschicht durch Einbringen von Eigenspannungen und Gefügeveränderungen.
Dazu wurde im ersten Arbeitspaket eine Methode auf Basis des Kugelstrahlens entwickelt werden, die es erlaubt reproduzierbar definierte Oberflächenstrukturen zu erzeugen. Außerdem konnte ein Zusammenhang zwischen der erhaltenen Oberflächenstruktur und der Schichthaftung bzw. Schichtschädigung hergestellt werden.
Für die Entwicklung der Hochtemperaturschicht auf Basis von Ti konnte erfolgreich eine Anlagenkonfiguration gefunden werden, die es zulässt, mit Energiedichten zu arbeiten, die für die Schichtbildungsreaktion benötigt werden. Zuletzt konnte eine Schicht abgeschieden und analysiert werden, die eindeutig als TiN identifiziert werden konnte.
Dazu wurde im zweiten Schritt durch Konstruktion eines speziellen $TiCl_4$ – Verdampfers und Modifikation der Beschichtungsanlage eine TiN- Schicht mittels PECVD abgeschieden, die später als Hochtemperaturschicht dienen sollte.
Zur tribologischen Charakterisierung und zum Einsatz der Schichten konnte es im Rahmen des Projekts nicht mehr kommen, da zum einen die Firma SunMachine Konkurs angemeldet hat und als Projektpartner nicht mehr zur Verfügung stand, zum anderen hat das bei der Beschichtung entstehende HCl zu einem korrosiven Angriff an verschiedenen Analgenteilen geführt, weshalb der Versuch unternommen wurde ein alternatives Schichtsystem zu finden.
Hierzu wurde eine Bachelorarbeit angefertigt, bei der die Anwendung von DLC- Schichten im Hochtemperaturbereich im Fokus stand.
Eine weitere Folgearbeit, die aus der Intention dieses Projekts entstand ist ein mehrjähriges Projekt, bei dem die Komponenten eines keramischen Gegenkolbenmotors optimiert und tribologisch charakterisiert werden sollen. Die Ergebnisse dieser Folgeprojekte sind unten zusammengefasst.

4
Folgearbeiten

4.1
Bachelorarbeit: Charakterisierungen von diamantähnlichen Kohlenstoffschichten für die Anwendung im Hochtemperaturbereich

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Temperaturverhalten von drei DLC-Schichten auf zwei verschiedenen Substraten betrachtet. Dabei wurden weiche, wasserstoffreiche und harte, wasserstoffarme Schichten auf einer Nickelbasislegierung und auf einer Siliziumnitridkeramik mittels einer PECVD- Anlage abgeschieden. Die dritte Schicht auf Basis von Tetramethylsilan ist siliziumhaltig.
Die Schichten wurden einer Temperaturbehandlungen mit bis zu 900°C unterzogen, wobei der ausgasende Gehalt an Wasserstoff über ein Massenspektrometer bestimmt wurde (Abb. 18). Hier konnte gezeigt werden, dass nicht nur der initiale Gehalt an Wasserstoff in der Schicht für die unter Temperatureinfluss ausgasende Menge verantwortlich ist, sondern ebenso die Eigenschaften des Substratmaterials eine große Rolle spielen.

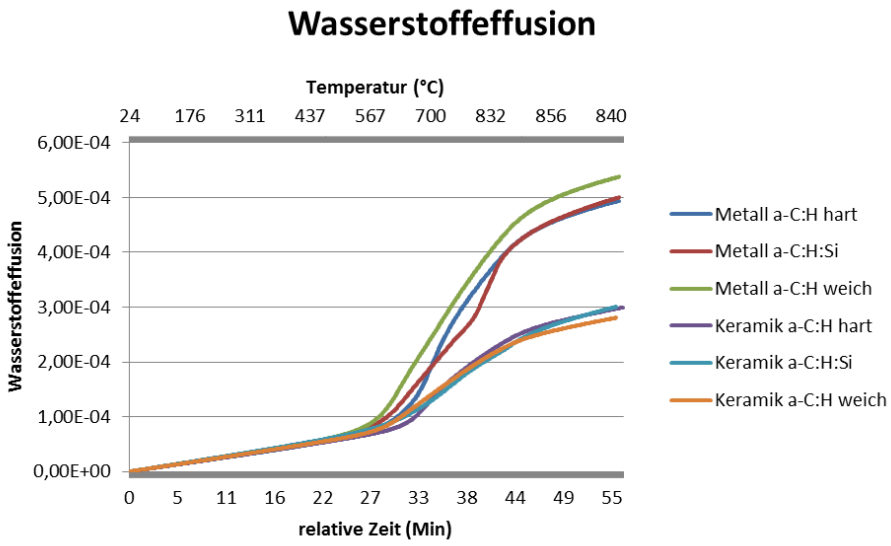


Abb. 18: Kumulierte Menge an ausgasendem Wasserstoff aus den verschiedenen DLC-Schichttypen, in Abhängigkeit der Temperatur und Heizdauer. Dabei lassen sich deutlich zwei Gruppen identifizieren, die Schichten auf dem metallischen Substrat zum einen, und die auf dem keramischen Substrat zum anderen. Die Substrateigenschaften spielen neben den initialen Schichteigenschaften die entscheidende Rolle bei der Gesamtmenge des ausgasenden Wasserstoffs aus der Schicht.

Die sich aus dem freiwerdenden Sauerstoff ergebenen Strukturänderungen der Schicht wurden mittels Raman- Spektroskopie untersucht und mit den sich ebenfalls ändernden mechanischen Eigenschaften verknüpft (Abb. 19 und Abb.

20). Hierbei stellte sich heraus, dass sich der Wasserstoff der Schichten ab Temperaturen von ca. 500°C in großem Maß löst. Dadurch ist eine strukturelle Umwandlung möglich, von welcher wiederum die mechanischen Eigenschaften beeinflusst werden. Die Schichten werden schließlich graphitischer und die mechanischen Eigenschaften verschlechtern sich. Die

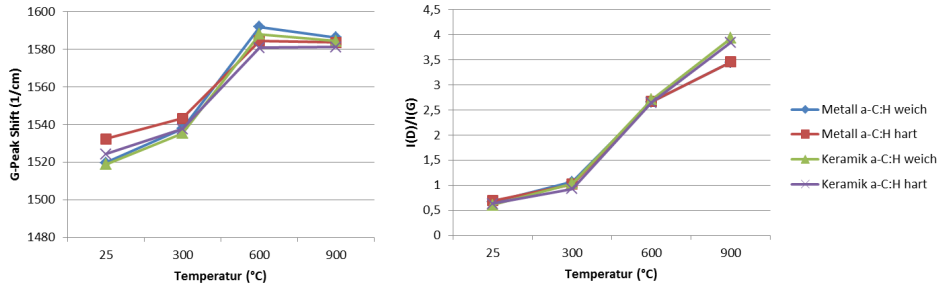


Abb. 19: Abhängigkeit der Kennwerte *G-Peak Shift* und *I(D)/I(G)- Verhältnis* aus der Raman- Spektroskopie mit der Temperatur. Die Kennwerte enthalten eine Reihe struktureller Informationen, die mit den Bindungszuständen der Schichtbausteine zusammenhängen.

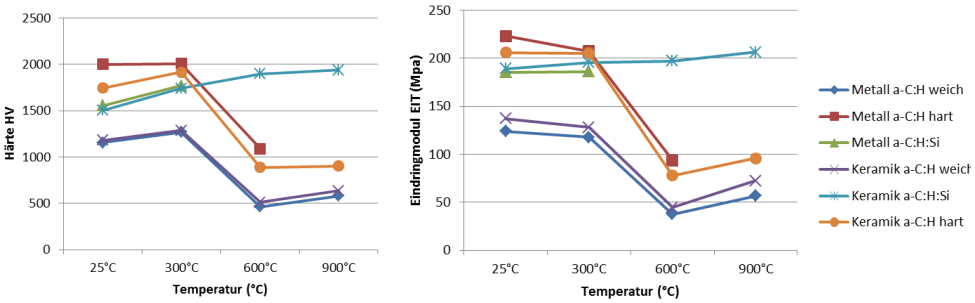


Abb. 20: Abhängigkeit der Schichteigenschaften mit der Temperatur. Die Kennwerte enthalten eine Reihe struktureller Informationen, die mit den Bindungszuständen der Schichtbausteine zusammenhängen.

Ausnahme dabei bildeten die siliziumhaltigen Schichten, bei welchen die mechanischen Eigenschaften über die gesamte Temperaturbehandlung hinweg stabil blieben.
So konnte in dieser Arbeit die Temperaturstabilität verschiedener Schichttypen auf unterschiedlichen Substraten erläutert und Wege zur Optimierung thermisch belasteter DLC- Schichten aufgezeigt werden.

4.2

Projekt: Tribologische Untersuchungen, numerische Auslegung und Beurteilung von Komponenten für einen keramischen Gegenkolbenmotor

Innerhalb dieses Projekts wurde die mechanische sowie thermische Belastung eines keramischen Gegenkolbenmotors in zwei Ausführungen numerische bestimmt. In der Folge wurde eine Optimierung vorgenommen und Motorteile mit einer DLC- Beschichtung versehen und unter Einsatzbedingungen getestet.

Die Basis der numerischen Berechnung der Brennraumbelastung ist die Übertragung von Prozessgrößen entlang des 2-Taktvorganges auf die Temperaturverteilung und die heterogene thermische Dehnung der Komponenten untereinander. Dies gelingt mittels einer Abbildung des 2-Takt-Vorganges über das etablierte Wärmeübergangsmodell von Woschny, Annahmen zu Wärmesenken der Kühlflächen und die thermophysikalischen Materialdaten. Die Abhängigkeit des Wärmeübergangs von der Kolbengeschwindigkeit, des Druckes und der Temperatur bestimmt die Aufheizung der Materialien, über den Temperaturaustausch zwischen Brennraumgas und Materialien. Daraus resultiert eine hohe Leitfähigkeit bei Zündung, aber eine geringe Leitfähigkeit bei Gasaustausch. Diese Abhängigkeit lässt sich somit nicht analytisch erfassen, sondern sie muss über numerische Simulation dargestellt werden.
Für den angestrebten Teillastbetrieb sind als maximale Brenngaszustände 40 bar Druck und 1100°C anzunehmen. Hierfür wurde nun die Temperatur entlang des 2-Taktes berechnet, nachdem eine stabile Betriebstemperatur abgebildet wurde. Um diesen Zustand abzubilden müssen 400 vorangehende 2-Taktzyklen durchlaufen werden. In einer Tiefe von mehreren 100 µm hat sich eine stabile mittlere Temperatur eingestellt, während im Kontakt zum Brennraum oberflächennahe Schichten dem Taktzyklus folgen (Abb. 21). Die höchste Temperatur im Material ergibt sich der Bewegung des Kolbens folgend für äußere Zylinderbereiche nicht im Moment des Zündens und höchster Brenngastemperatur, sondern am Ende des Arbeitstaktes.

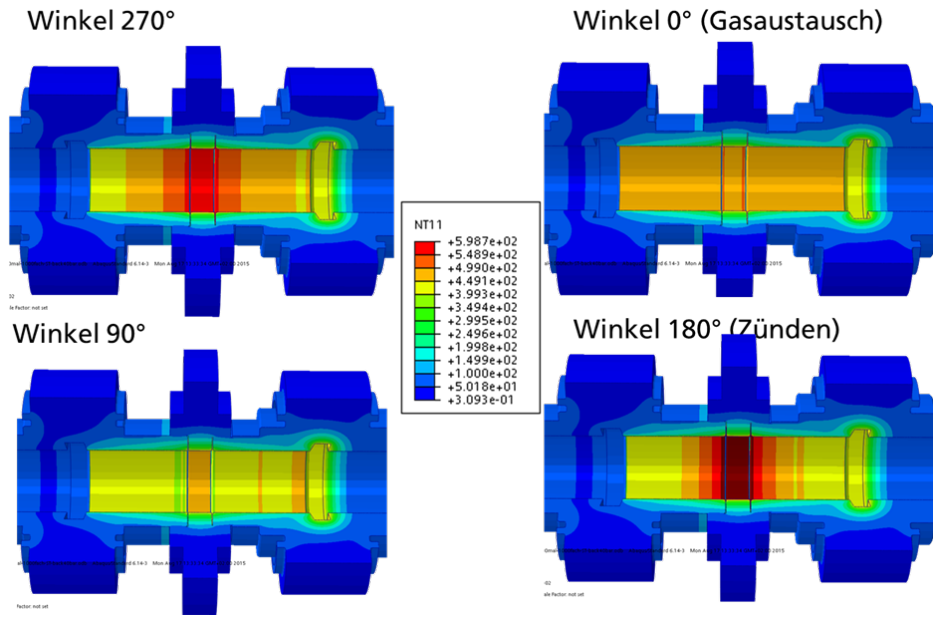


Abb. 21: Temperaturbetriebsbelastung eines 2-Taktvorgangs für den entwickelten Motor bei dem der Zylinder geteilt wurde, um einen metallischen Flansch in der Mitte zur Erhöhung der Belastbarkeit im Bereich der Zündungsanbauten zu integrieren. Außerdem kann dadurch eine erhebliche Kostensenkung erzielt werden. Die höchste Temperatur im Material ergibt sich für äußere Zylinderbereiche nicht im Moment des Zündens und höchster Brenngastemperatur, sondern am Ende des Arbeitstaktes.

Die aus der thermischen Belastung folgenden Dehnungen (Abb. 22) geben Aufschluss darüber, welche Spaltmaßvariationen zu erwarten sind, so dass die Ausgangskontur des Kolbens und der Ringes angepasst werden kann. Die Vari-

ation beträgt weniger als 10 µm. Für den Kolben ist somit nicht zwingend eine angepasste Geometrie nötig, außer der üblichen Verrundung bzw. Zurücknahme am Kolbenkopf.
Auffällig wurde, dass im Auslassbereich die Abgastemperatur zu einer Verspannungsbeule führt. Um diese Dehnung in der Konstruktion zu berücksichtigen, kann der Zylinder an dieser Stelle aufgeschliffen werden, um die Reibung an dieser Stelle zu reduzieren. Der Bedarf an Anpassung der Spaltbreite von 6 µm wurde aber bereits in der oberen Abschätzung für den Moment der Zündung mit 9 µm abgedeckt.

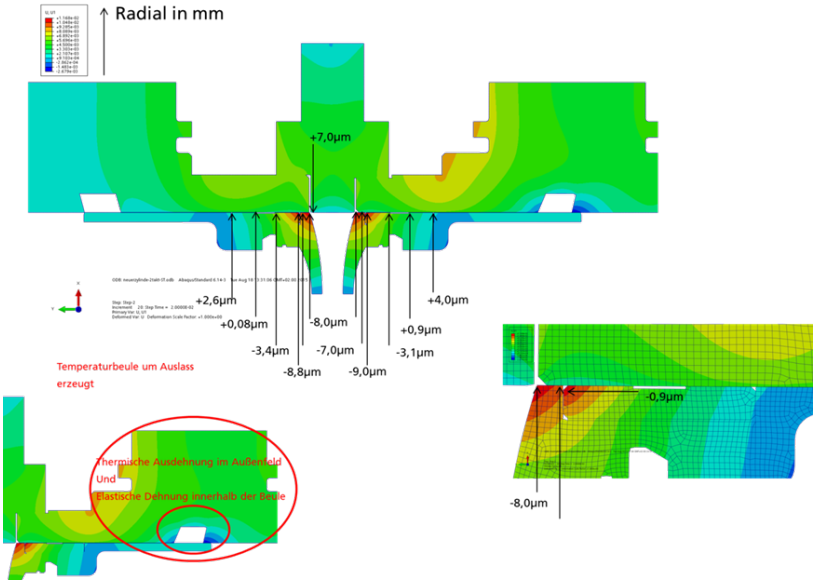


Abb. 22: : Resultierende thermische radiale Verschiebungen für den Moment der Zündung unter Teillast.

Für den Fall eines Volllastbetriebs sind als maximale Brenngaszustände 80 bar Druck und 2000°C als oberste Grenzwerte anzunehmen. Simulationen waren nötig, um abzuschätzen, ob bei diesen Bedingungen der Kolben aufgrund der thermischen Dehnungen eingeklemmt würde. Hierfür wurde nun die Temperatur entlang des 2-Taktes berechnet, nachdem eine stabile Betriebstemperatur abgebildet wurde. Um diesen Zustand abzubilden müssen 400 vorangehende 2-Taktzyklen durchlaufen werden. In einer Tiefe von mehreren 100 µm hat sich eine stabile mittlere Temperatur eingestellt, während im Kontakt zum Brennraum oberflächennahe Schichten dem Taktzyklus folgen. Die an der Materialoberfläche im Zylinder wirkenden Temperaturen sind hoch. Diese maximalen Temperaturen werden beim klassischen Ölgeschmierten Motor aufgrund der Benetzung mit Öl gepuffert. Öl ist hierbei ein Isolator als auch ein Temperaturpuffe. Ohne Ölbenetzung sind die maximalen Temperaturen hoch. Sie erhöhen sich von ~600°C bei 40 bar und 1100°C auf ~1000°C bei 80 bar und 2000°C. Diese berechneten extremen Temperaturen sind ohne schützende Schmierfilmbenetzung im Brennraum für den trockenen Betrieb durchaus möglich, und sollten als maximale Werte in Betracht gezogen werden. Diese kurzzeitigen

Erwärmungen sind aber nicht einer Dauerbelastung bei dieser Temperatur gleichzusetzten. Die resultierenden thermischen Dehnungen (Abb. 23) führen wie erwartet zu einer erhöhten Ausdehnung des Kolbens und des Ringes.

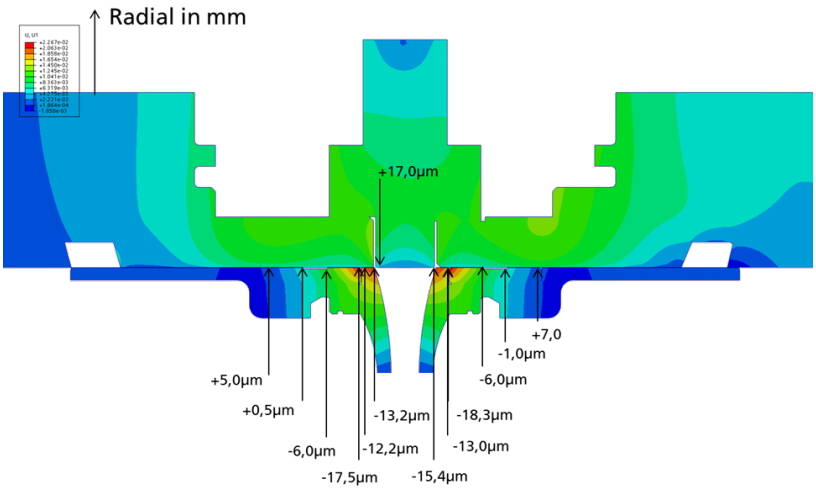


Abb. 23: : Resultierende thermische radiale Verschiebungen für den Moment der Zündung unter Volllast.

In der letzten Periode wurden insbesondere gelaufene Materialien analytisch untersucht, um die tribologischen Vorgänge durch Rücknahme der Mangelschmierung und insbesondere das Verhalten und die Belastung des Vollkeramikringes zu verstehen. Wenn die Spaltvariation nicht zu einer ausreichenden Effizienz führt, weil die Reibung oder Blowby zu hoch sind, können die bereits beschriebenen Möglichkeiten zusätzlicher Kühlung und der Materialwahl rechnerisch abgeschätzt werden.
Die Herstellung von DLC-Beschichtungen für erhöhte Temperaturen konnte dabei helfen, metallische Komponenten vor dem Kontakt mit Keramik zu schützen z.B. in Form eines Kolben- oder einer Flanschinnenbeschichung.

Abb. 24: : Verwendete, mit DLC beschichtete Motorkomponenten für die Optimierung des entwickelten keramischen Gegenkolbenmotors.