

## Oxidische Nanokompositschichten

### Nanokomposite

Unter Kompositen versteht man Werkstoffe, die aus mindestens zwei unterschiedlichen Stoffen (Phasen) bestehen, welche nicht auf atomarer Ebene vermischt sind oder miteinander eine chemische Verbindung bilden. Eine häufige Form von Kompositen sind Teilchen des einen Stoffes, die in dem anderen Stoff (Matrix) gleichmäßig verteilt sind. Komposite haben oft Eigenschaften, die mit einphasigen Materialien nicht erreicht werden können, beispielsweise eine sehr hohe Festigkeit. Bekannte Kompositwerkstoffe sind Beton (Kiespartikel in Zement-Matrix) oder Hartmetall (Wolframcarbid-Partikel in Cobalt-Matrix).

Die meßbare Härte kristalliner Hartstoffe liegt meist deutlich unter ihrer theoretischen Härte, die man aus den Bindungskräften berechnen kann. Ursache sind Kristalldefekte, die sich bei der Herstellung nicht vermeiden lassen. Reduziert man nun aber die Größe von Hartstoffpartikeln auf wenige Nanometer, so können die Defekte an die Partikel-Oberfläche wandern und damit unwirksam werden. Bildet man aus solchen Partikeln ein Komposit, können sich extreme makroskopische Härtewerte ergeben. Wichtig ist, daß der Matrixanteil sehr klein ist (wenige Prozent) und daß die Matrix in amorpher Form vorliegt (d. h. nicht kristallin), wodurch die Rißausbreitung behindert wird. Derartige Nanokomposite wurden vor einiger Zeit in Form dünner Schichten hergestellt, beispielsweise aus Titanitridpartikeln in einer Siliziumnitrid-Matrix und aus Zirkonitridpartikeln in einer Kupfer-Matrix (Abb. 1). Bei diesen Schichten wurden extreme Härten von 50 bzw. 54 GPa gemessen (die Härte der entsprechenden einphasigen Schichten beträgt 25 bzw. 16 GPa).

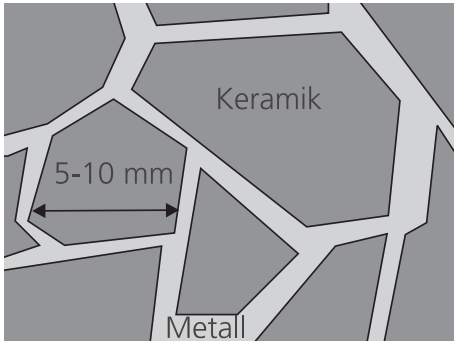


Abb. 1: Struktur eines Nanokomposites (schematisch)  
(Bild: Fraunhofer IST Braunschweig)

#### Am Projekt beteiligte Partner:

- Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST Braunschweig
- Robert Bosch GmbH Stuttgart
- Volkswagen AG Wolfsburg

Wenn es um Verschleißminderung geht, ist die Härte einer Schicht der wichtigste Parameter. Meist sind jedoch weitere Größen fast ebenso wichtig, und zwar das Reibverhalten, die Duktilität, die chemische und die thermische Beständigkeit. Gerade hinsichtlich chemischer und thermischer Beständigkeit sind bestimmte Oxide den Nitriden meist überlegen. Daher lag die Zielsetzung in dem hier beschriebenen Projekt in der Herstellung oxidischer Nanokomposite mit extremer Verschleißbeständigkeit unter dem Einfluß mehrfachartiger Belastungen.

### Schichtherstellung

Das Gebiet der Nanokompositschichten ist noch sehr jung und es liegen bisher nur wenig Informationen über geeignete Materialkombinationen und Herstellungsverfahren vor. Daher wurden für die Partikel Materialien ausgewählt, die hochschmelzend und besonders hart sind, und zwar Aluminiumoxid (Korund) und Titandioxid. Als Matrix wurden verschiedene Metalle untersucht, vor allem Kupfer, daneben Wolfram, Zink und Zinn.

Die Herstellung der Schichten erfolgte mittels Gasflußsputtern (GFS), einem PVD-Verfahren, das auf einer Hohlkathodenglimmentladung und einem gasstromgeführten Materialtransport beruht. Aufgrund des Arbeitsdruckes (ca. 0,5 mbar) und des spezifischen Transportmechanismus können mittels GFS bereits in der Gasphase nicht-agglomerierte Nanopartikel hergestellt werden (Abb. 2). Die Schichtabscheidung erfolgte teils mit zwei unabhängigen Quellen für Partikel und Matrix (Co-Deposition), teils aus einer Quelle mit einem zusammengesetzten Target.

## Schichtstruktur

Die härtesten Oxidschichten wurden auf der Basis von  $\text{TiO}_2$  hergestellt. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenbeugungs-Untersuchungen (XRD) zeigten für das System  $\text{TiO}_2 / \text{Cu}$  überraschenderweise, daß sich das Kupfer nicht in den Partikel-Zwischenräumen anlagert, sondern sich als kristalline Säulen ausscheidet. Das entstehende Nanokomposit wird dagegen primär durch kristallines  $\text{TiO}_2$  in Rutil-Struktur und durch amorphes  $\text{TiO}_2$  als Matrix gebildet (Abb. 3). Schichten dieser Struktur, auch ohne Kupfer, zeigten Härten bis zu 25 GPa, was die Härte gewöhnlicher Titan-dioxidschichten deutlich übersteigt (11 - 15 GPa).

## Schichteigenschaften

Das Verschleißverhalten der Schichten wurde mittels des Stift-Scheibe-Tests untersucht, bei dem ein Gegenkörper unter Last auf einer kreisförmigen Schleifspur auf der Schicht bewegt wird. Als Gegenkörper wurde eine harte, fest eingespannte Keramik-Kugel ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit 4 mm Durchmesser verwendet. Die Last betrug 2 N, die daraus resultierende Flächenpressung  $900 \text{ N mm}^{-2}$ . Unter diesen Bedingungen ergab sich ein sehr geringer Verschleiß im Bereich von  $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$ . Für den praxistypischen Fall der geschmierten Reibung war der Verschleiß nicht meßbar (Meßgrenze:  $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$ ). Überraschenderweise war auch der Verschleiß des Gegenkörpers kaum wahrnehmbar. Der Reibwert zeigte im ungeschmierten Fall eine leichte Zunahme mit dem Reibweg und erreichte schließlich den Wert 0,4. Im

geschmierten Fall wurde eine geringe Abnahme beobachtet und es ergaben sich Werte um 0,1. Im Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 SS zeigten die Schichten ein sehr gutes Korrosionsverhalten. Nach 240 h wurden noch keine Veränderungen beobachtet, was für PVD-Schichten sehr untypisch ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich bei dünnen Oxidschichten durch gezielte Struktureinstellung im Nanometerbereich hervorragende Materialeigenschaften darstellen lassen. Da dieses Gebiet bisher sehr wenig untersucht ist, kann noch mit einigen nützlichen Überraschungen gerechnet werden.

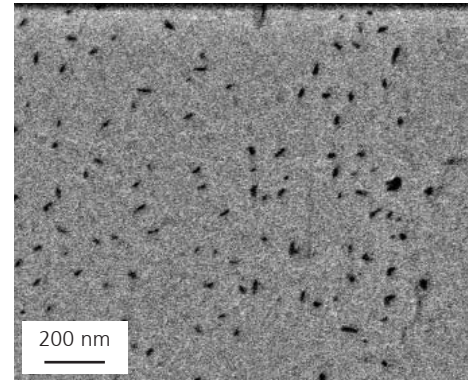


Abb. 2: TEM-Aufnahme von Nanopartikeln aus Wolfram (Die Größenverteilungsfunktion hat ihren Schwerpunkt bei 18,7 nm und eine Breite von 11,0 nm.)  
(Bild: Fraunhofer IST Braunschweig)

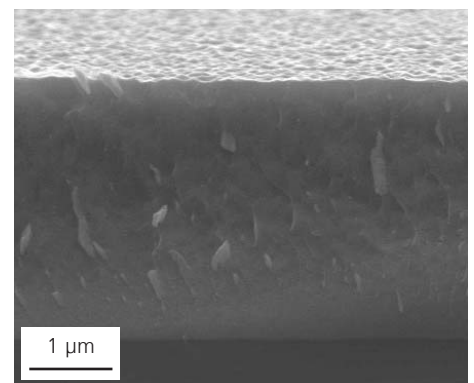


Abb. 3: REM-Aufnahme der Bruchkante einer  $\text{TiO}_2$ -Nanokompositschicht  
(Bild: Fraunhofer IST Braunschweig)

### Ihr Ansprechpartner für weitere Informationen:

Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST Braunschweig  
Bienroder Weg 54e  
38108 Braunschweig  
Dr. Thomas Jung  
Tel. 0531 / 2155 616  
Fax 0531 / 2155 900  
Mail thomas.jung@ist.fraunhofer.de