(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Mai 2014 (08.05.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/068040 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 14/06 (2006.01) *F16J 9/26* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/072781

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Oktober 2013 (31.10.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 219 930.6
31. Oktober 2012 (31.10.2012) DE

(71) Anmelder: **FEDERAL-MOGUL BURSCHEID GMBH** [DE/DE]; Bürgermeister-Schmidt-Str. 17, 51399 Burscheid (DE).

(72) Erfinder: **KENNEDY, Marcus**; Rochusstrasse 9, 40479 Düsseldorf (DE). **LAMMERS, Ralf**; Mühlenstrasse 54, 42929 Wermelskirchen (DE). **IVANOV, Yuriy**; Nußbaumer Bungert 26, 51467 Bergisch Gladbach (DE). **ZINNABOLD, Michael**; Egger Weg 17, 51399 Burscheid (DE).

(74) Anwälte: **WIEDEMANN, Peter** et al.; Hoffmann · Eitle, Arabellastrasse 4, 81925 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: SLIDING ELEMENT, IN PARTICULAR A PISTON RING, HAVING A COATING

(54) Bezeichnung : GLEITELEMENT, INSBESONDERE KOLBENRING, MIT EINER BESCHICHTUNG

(57) Abstract: The present application relates to a sliding element, in particular a piston ring, having at least one sliding surface which has a coating which has, from the inside outwards, a metal-containing bonding layer and a DLC layer, where the DLC layer is an amorphous hydrogen-free diamond-like carbon layer which has a DLC main layer which extends from the bonding layer to an adjoining DLC covering layer and has a carbon content of more than about 98.5 at%, oxygen and/or hydrogen and/or nitrogen in a proportion of in each case less than about 0.5 at% and an sp2/sp3 ratio of the carbon in the range from about 1 to about 3, and a DLC covering layer which extends from the DLC main layer to the surface of the sliding element and has a lower carbon content and/or higher oxygen content and/or higher hydrogen content compared to the main layer and also metals and/or metal oxides and an sp2/sp3 ratio of the carbon in the range from about 1 to about 3.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Gleitelement, insbesondere Kolbenring, mit mindestens einer Lauffläche, die eine Beschichtung aufweist, welche von innen nach außen eine metallhaltige Haftschicht und eine DLC-Schicht aufweist, wobei die DLC-Schicht eine amorphe wasserstofffreie diamantähnliche Kohlenstoffschicht ist, die eine DLC-Hauptschicht aufweist, die sich von der Haftschicht bis zu einer sich anschießenden DLC-Deckschicht erstreckt und einen Kohlenstoffanteil von mehr als etwa 98,5 at%, Sauerstoff und/oder Wasserstoff und/oder Stickstoff mit einem Anteil von jeweils weniger als etwa 0,5 at% und ein sp2/sp3-Verhältnis des Kohlenstoffs zwischen etwa 1 und etwa 3 aufweist, und eine DLC-Deckschicht aufweist, die sich von der DLC-Hauptschicht zur Oberfläche des Gleitelements erstreckt und einen im Vergleich zur Hauptschicht geringeren Kohlenstoffanteil und/oder höheren Sauerstoff- und/oder höheren Wasserstoffanteil, sowie Metalle und/oder Metalloxide und ein sp2/sp3-Verhältnis des Kohlenstoffs zwischen etwa 1 und etwa 3 aufweist.

WO 2014/068040 A1

Gleitelement, insbesondere Kolbenring, mit einer Beschichtung

Technisches Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Gleitelement, insbesondere einen Kolbenring, mit mindestens einer Lauffläche, die eine Beschichtung aufweist, welche von innen nach außen eine metallhaltige Haftschicht und eine DLC-Schicht, bestehend aus einer Deck- und einer Hauptschicht, aufweist.

Stand der Technik

Zunehmend strengere gesetzliche Rahmenbedingungen und gesteigerte Kundenwünsche nach weniger Kraftstoffverbrauch von Verbrennungskraftmaschinen erfordern eine nachhaltige Reduzierung von mechanischen Reibungsverlusten. Diese geht aber auch einher mit deutlich gestiegenen Bauteilanforderungen durch Einführung von Leistungsoptimierungen wie Direkteinspritzung und Turboaufladung, welche ihrerseits besonders verschleißresistente Bauelemente erfordern.

Zur Absicherung der Lebensdauer von hochbelasteten Kolbenringen werden zunehmend Hartmetallbeschichtungen eingesetzt, wie in DE 44 19 713 beschrieben. Dabei werden Metallnitride wie z.B. CrN und TiN als Single- oder Multilayer, meist mittels physikalischer Gasphasenabscheidung, ausgeführt.

Um die Reibung im System Kolbenring/Zylinderlaufbahn zu reduzieren werden amorphe DLC (diamond-like carbon) Beschichtungen eingesetzt (VDI Norm 2840). Diese weisen aber eine noch zu geringe Lebensdauer auf. Und wegen der Ausbildung von Eigenspannungen, welche die Haftfähigkeit und somit die Lebensdauer verringern, sind die aufzubringenden Schichtdicken auf ca. 5 μm begrenzt, wie in DE 10 2005 063 123 B beschrieben.

Die DE 40 40 456 C1 und die DE 198 50 218 C1 beschreiben die Erzeugung von amorphen, wasserstofffreien diamantähnlichen Kohlenstoffschichtsystemen mittels herkömmlicher Sputtervorgänge oder sogenannter Vakuum Arc-Prozesse. Von der hohen Härte der Schichten verspricht man sich verbesserte Verschleißwerte. Die Härte wird dabei maßgeblich durch den Bindungscharakter, d.h. das Verhältnis aus sp2 zu sp3 Kohlenstoffbindungen bestimmt. Je höher der sp3-Anteil, desto härter und steifer ist die DLC-Schicht.

Die Herstellung von sogenannten wasserstofffreien bzw. sauerstoff- und wasserstofffreien, amorphen diamantähnlichen Schichten wird in DE 10 2008 022 039 A1 und EP 0 724 023 A1 beschrieben.

Mit der hohen Härte und dem hohen E-Modul amorpher, wasserstofffreier diamantähnlicher Kohlenstoffschichten gehen allerdings auch einige technologische Probleme einher. Zum einen müssen die Oberflächen der sehr harten Schichten sehr glatt sein, damit es bei hoher Flächenpressung nicht zu Zerrüttungen auf der Oberfläche und damit zum Versagen des Schichtsystems kommt. Des Weiteren kommt es durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten des Grundmaterials des Kolbenringes und dessen Beschichtung zu einem sogenannten Bimetalleffekt. Dieser wird noch durch Unterschiede im E-Modul beider Materialien verstärkt. Als Folge kommt es bei Temperaturerhöhung zu einem erhöhten Druck im Stoßbereich des Kolbenrings, der verschleißfördernd wirken kann. Ferner kann der Laufpartner (Zylinderlaufbahn) durch Riefenbildung und hohen Zwickelverschleiss beschädigt werden.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Gleitelement, insbesondere einen Kolbenring für Verbrennungsmotoren, mit optimalen mechanischen sowie tribologischen Eigenschaften zu schaffen. Genauer besteht die Aufgabe darin, ein solches Gleitelement bereitzustellen, dessen Oberfläche eine möglichst geringe Reibung und/oder einen möglichst geringen Verschleiß

und/oder eine hohe Brandspurbeständigkeit und/oder eine optimale Abdichtung und Ölabstreifwirkung durch hohe Geometrierobustheit sicherstellt und dadurch einen Kolbenring mit hoher Lebensdauer ermöglicht. Gegenüber bestehenden Hartstoffsystemen werden dabei eine höhere Härte und/oder eine hohe Verschleißbeständigkeit mit ausreichender Scherfestigkeit und/oder geringe Reibung und/oder Inertheit angestrebt. Ferner soll der Bimetalleffekt weitestgehend verhindert werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch das Gleitelement nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung können mit den in den untergeordneten Ansprüchen genannten Merkmalen erreicht werden.

Das Gleitelement, insbesondere ein Kolbenring, weist mindestens eine Lauffläche auf, auf welche eine Beschichtung aufgebracht ist, die von innen nach außen eine metallhaltige Haftschicht und eine DLC-Schicht aufweist, wobei die DLC-Schicht eine amorphe wasserstofffreie diamantähnliche Kohlenstoffschicht ist, die eine DLC-Hauptschicht aufweist, die sich von der Haftschicht bis zu einer sich anschießenden DLC-Deckschicht erstreckt und einen Kohlenstoffanteil von mehr als etwa 98,5 at%, Sauerstoff und/oder Wasserstoff und/oder Stickstoff mit einem Anteil von jeweils weniger als etwa 0,5 at% und ein sp2/sp3-Verhältnis des Kohlenstoffs zwischen etwa 1 und etwa 3 aufweist, und eine DLC-Deckschicht aufweist, die sich von der DLC-Hauptschicht zur Oberfläche des Gleitelements erstreckt und einen im Vergleich zur Hauptschicht geringeren Kohlenstoffanteil und/oder höheren Sauerstoff- und/oder höheren Wasserstoffanteil, sowie Metalle und/oder Metalloxide und ein sp2/sp3-Verhältnis des Kohlenstoffs zwischen etwa 1 und etwa 3 aufweist.

Das beschriebene Gleitelement erweist sich als vorteilhaft im Hinblick auf die Verminderung von Reibung und Verschleiß bedingt durch die hohe Härte und die guten Inerteigenschaften der DLC-Schicht. Das erfindungsgemäße sp2/sp3-Verhältnis ist besonders vorteilhaft für die Reduzierung des mittleren Ringverschleißes

über den Ringumfang und den Verschleiß im Stoßbereich des Kolbenrings durch die Reduzierung des Bimetalleffektes u.a. über die Verringerung des E-Moduls. Die dadurch gesteigerte Geometrierobustheit trägt ferner zur Erhaltung optimaler Abdichtung und Ölabstreifwirkung bei.
Ferner ist insbesondere der erfindungsgemäße Bereich des sp2/sp3-Verhältnis vorteilhaft, da dieser die Einstellung einer optimalen Eigenschaftskombination aus Härte und Elastizität der DLC-Schicht zulässt. Mit Vorteil liegt das Metall, für optimale tribologische Eigenschaften, in der DLC-Deckschicht überwiegend als Metalloxid vor und wirkt dabei als Festschmierstoff. Insgesamt ergibt sich somit ein Gleitelement mit hoher Verschleißbeständigkeit und gesteigerter Lebensdauer.

Mit Vorteil weist die DLC-Schicht ein sp2/sp3-Verhältnis des Kohlenstoffs von vorzugsweise etwa 1,05 bis etwa 2 auf. Dieser bevorzugte Bereich erlaubt eine gute Anpassung der DLC-Schicht an den Grundwerkstoff des Gleitelements. Insbesondere kann das E-Modul vorteilhaft verringert und somit die Elastizität der DLC-Schicht verbessert und z.B. der Bimetalleffekt reduziert werden.

Die DLC-Deckschicht enthält in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform Eisen und Eisenoxide, wobei diese Eisenoxide FeO und Fe_3O_4 sein können, wie mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen wurden. Weiter weist die DLC-Deckschicht mit Vorteil einen Eisenanteil von etwa 30 at% oder weniger auf. Aus der Literatur ist bekannt, dass Eisenoxide als Festschmierstoffe eine Reduzierung der Reibung bewirken können. Zudem sind sie wesentlich weichere Materialien als die wasserstofffreien DLC-Beschichtungen, wodurch das Einlaufverhalten entscheidend verbessert werden kann. Ein definierter Flächenanteil dieser Metalle und Metalloxide führt zu einer Optimierung von Verschleiß, Einlaufverhalten und Reibung. Aus Messungen mittels Rasterelektronenmikroskopie im sogenannten BSE- (Back Scattered Electrons) Modus konnte der Flächenanteil des Metalls und der Metalloxide unmittelbar an der Oberfläche, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ermittelt werden. Dieser beträgt etwa 5-40 %, bevorzugt etwa 5-25 %.

Es ist insbesondere bevorzugt, dass die Metalle- und/oder Metalloxide, welche die DLC-Deckschicht aufweist, insbesondere in Rauheitstälern der DLC-Deckschicht vorhanden bzw. eingelagert sind. Weiter ist es bevorzugt, dass sich die Metalle- und/oder Metalloxide nur in der Deckschicht befinden.

Bevorzugt weist die DLC-Deckschicht weiter einen Kohlenstoffanteil von etwa 25 at% oder weniger und bevorzugt einen Sauerstoffanteil von etwa 50 at% oder weniger auf.

In vorteilhafter Weise, weist eine Oberfläche der Deckschicht unter normalen atmosphärischen Bedingungen etwa 20 at% bis zu etwa 30 at% C-O Bindungen, etwa 8 at% bis zu etwa 15 at%, bevorzugt etwa 10 at% bis zu etwa 15 at% C=O Bindungen und etwa 6 at% bis zu etwa 10 at% O-C=O Bindungen auf. Der insbesondere bei der erfindungsgemäßen Schicht erhöhte C-O-Bindungsanteil führt zu einer erhöhten Absättigung der Kohlenstoffbindung und mit Vorteil zu einer Reduzierung des Verschleißes und der Reibung.

Die DLC-Deckschicht weist eine Dicke von bis zu etwa 2 µm, bevorzugt etwa 1 µm auf, und die DLC-Hauptschicht weist eine Dicke von etwa 5 µm bis zu etwa 40 µm auf. Die bevorzugten Dicken gewährleisten in positiver Weise eine lange Standzeit und Betriebsdauer der Beschichtung und somit einen lang anhaltenden Schutz vor abrasiven und adhäsivem Verschleiß und Bauteilversagen.

Mit Vorteil erhöhen sich innerhalb der DLC-Deckschicht der Metallanteil und/oder der Sauerstoffanteil und/oder der Wasserstoffanteil zu deren Außenseite hin. Die bevorzugte Anreicherung dieser Elemente an der Außenseite führt zu vorteilhaften tribologischen Eigenschaften der Beschichtung und zur Reduzierung des mittleren Ringverschleißes über den Ringumfang und des Verschleißes im Stoßbereich des Kolbenrings.

Die DLC Schicht weist bevorzugt eine Härte von etwa 1800-3500 HV0.02 und/oder weiter bevorzugt ein E-Modul von etwa 150-320

GPa auf. Die Kombination aus hoher Härte im Vergleich zu konventionellen Hartmetallmaterialien und verminderten E-Modulen im Vergleich zu herkömmlichen, insbesondere wasserstofffreien DLC-Materialien ist besonders vorteilhaft, da so die Verschleißbeständigkeit und Geometrierobustheit erhöht und der Bimetalleffekt verringert werden kann.

Mit Vorteil weist die DLC-Schicht weiter eine mittlere Rautiefe von Rz < etwa 2 µm, bevorzugt Rz < etwa 1 µm und eine reduzierte Spitzenhöhe von Rpk < etwa 0,15 µm, bevorzugt Rpk < etwa 0,1 µm auf. Diese geringe Rauheit, die bei weicheren Oberflächenflächen mit geringerem technischen Aufwand erreicht werden kann, ist besonders vorteilhaft, da so ein Versagen des Schichtsystems durch Zerrüttung auf Grund von Unebenheiten in den harten Kohlenstoffschichten vermindert werden kann.

Die Haftschicht weist vorzugsweise eine Dicke von etwa 0,05 bis zu etwa 1,0 µm auf und beinhaltet weiter bevorzugt Chrom oder Titan. Ferner ist das Grundmaterial des Gleitelements bevorzugt Gusseisen oder Stahl. Diese erfindungsgemäße Ausführungsform gewährleistet überhaupt erst eine optimale und haltbare Verbindung der verschleißmindernden DLC-Schichten mit dem Grundmaterial des Gleitelementes und trägt damit maßgeblich zu dessen Funktionsfähigkeit bei.

Kurzbeschreibung der Figuren

Fig. 1 ist eine Darstellung des schematischen Aufbaus einer Beschichtung eines Gleitelements.

Fig. 2 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme im BSE-(Back Scattered Electrons) Modus eines Schichtbruchs einer polierten amorphen, wasserstofffreien diamantähnlichen Kohlenstoffschicht.

Fig. 3 stellt die mittleren relativen Ringverschleißwerte über den Ringumfang der in Tabelle 1 beschriebenen und getesteten Gleitelemente dar.

Fig. 4 stellt die mittleren relativen Ringverschleißwerte im Stoßbereich der in Tabelle 1 beschriebenen und getesteten Gleitelemente dar.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Fig. 1 stellt den erfindungsgemäßen Aufbau einer Beschichtung eines Gleitelementes dar. Direkt an den Grundwerkstoff des Gleitelementes schließt sich die Haftschicht 1 an. Auf dieser Haftschicht ist die DLC-Hauptschicht 2 aufgebracht und auf dieser, als Oberflächenschicht die DLC-Deckschicht 3.

Fig. 2 zeigt eine rasterelektronmikroskopische Seitenansicht der Beschichtung. Im materialabhängigen BSE- (Back Scattered Electrons) Kontrast erscheint das kohlenstoffhaltige Material 4 schwarz-grau. Ferner sind weiße Bereiche nahe der Schichtoberfläche zu erkennen, die eisenhaltiges Material 5 darstellen. Die Pfeile 6 und 7 geben jeweils die Dicken des eisenhaltigen Materials an ausgewählten, beispielhaften Messpunkten an.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über drei verschiedene Beschichtungen eines Gleitelements, insbesondere eines Kolbenringes, und listet deren Bezeichnungen, Herstellungsprozesse, Schichtdicken, mechanischen Eigenschaften und sp2/sp3-Verhältnisse auf. Das Schichtsystem „PtaC2" entspricht dabei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Alle Gleitelemente wurden in einem Motortest, d.h. in einem hochbelasteten Dieselmotor mit einem Verbrennungsdruck von 200 bar und einer spezifischen Leistung von 71 kW/Liter Hubraum, motorisch validiert. Fig. 3 und Fig. 4 zeigen eine Gegenüberstellung des

mittleren relativen Ringverschleißes über den Ringumfang und des mittleren relativen Ringverschleißes im Stoßbereich nach 500 Stunden Laufzeit, wobei der Stand der Technik in Form der CrN-Beschichtung als Referenz (100%) verwendet wird. Die bevorzugte Ausführungsform stellt sich als besonders vorteilhaft, d.h. vergleichsweise verschleißarm dar. Dass der reduzierte sp3-Anteil dies bewirkt, erscheint im Vergleich zum Stand der Technik ungewöhnlich, da „PtaC2" eine geringere Härte und ein geringeres E-Modul als „PtaC1" aufweist.

Ferner wurde die Abdichtwirkung von, aus den Beschichtungen in Tabelle 1, gefertigten Kolbenringen mittels eines Konturschriebs an eingespannten Ringen ermittelt. Aus dem wird dann der Radialdruck über den kompletten Ringumfang bestimmt.
Im Vergleich mit „PtaC1", zeichnet sich die bevorzugte Ausführungsform „PtaC2" durch einen im Ringstoß nahezu drucklosen Bereich mit geringem Einzug aus, und ist lichtspaltdicht. Das weist auf eine gute Geometrierobustheit und Abdichtwirkung auch bei höheren Temperaturen hin.

Weiter kann die notwendige Oberflächenbearbeitung der mit „PtaC" bezeichneten Schichten deren Mikrostruktur und oberflächliche Zusammensetzung verändern. So wurde mittels SIMS (Sekundär Ionen Massenspektroskopie) gemessen, dass es bei den Schichten „PtaC1" und „PtaC2" nach der Bearbeitung/Glättung zu einer Erhöhung des Sauerstoffanteils von < etwa 0,5 at% in einer Tiefe von etwa 500 nm bis zum Grundmaterial auf bis zu etwa 47 at% im oberflächennahen Bereich gekommen ist. Ebenfalls stieg der Eisenanteil von < etwa 1 % auf bis zu etwa 23 % und der Kohlenstoffanteil sank von ca. 99 at% in der Tiefe der DLC-Schicht auf bis zu etwa 30 at% im oberflächennahen Bereich.

Bezeichnung	Herstellungs-prozess	Schicht-dicke [µm]	E-Modul [GPa]	Härte [HV0,02]	sp2/sp3-Verhältnis
PCN	PVD	32	230-270	1180-1370	-
„PtaC1"	PVD	22	370-410	3300-4500	0,8-1
„PtaC2"	PVD	23	185-210	2470-2940	1,05-2

Tabelle 1

Tabelle 2 gibt, basierend auf REM- (Rasterelektronenmikroskopie) Untersuchungen, den Fe-Flächenanteil für die Beschichtungen „PtaC1" und „PtaC2" an. Des Weiteren gibt Tabelle 2, basierend auf XPS- (X-ray Photoelectron Spectroscopy) Messungen und daher für einen ca. 10 nm dicken Bereich der Oberfläche d.h. der Deckschicht 3, die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungsverhältnisse an.

Verglichen mit „PtaC1", zeichnet sich die, einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung entsprechende, Beschichtung „PtaC2", durch einen vergleichsweise großen Fe-Flächenanteil, sowie einen höheren Anteil von C-O Einfachbindungen aus. Es ist zu erwarten, dass der nicht mit Sauerstoff gebundene Kohlenstoff in einer normalen Atmosphäre eine Bindung mit Wasserstoff eingeht, die eine geringere Bildungsenthalpie besitzt als eine C-O Verbindung und daher die „PtaC1" gegenüber der erfindungsgemäßen „PtaC2" einen geringeren Verschleißwiderstand sowie eine höhere Reibung aufweisen wird. Dieser Bindungstyp ist jedoch nicht mittels XPS nachweisbar.

Schicht-bezeichnung	Fe-Flächenanteil [%] (REM-Messungen)	C O Bindungsanteile [at %] (XPS-Messungen)		
		C-O	C=O	O-C=O
„PtaC1"	13,8-27,3	11,7	10,3	6,0
„PtaC2"	11,7-36,5	24,7	11,3	8,0

Tabelle 2

Das erfindungsgemäße Gleitelement kann mittels PVD-Verfahren erzeugt werden, indem zum Beispiel Chrom als Haftschicht und Kohlenstoff verdampft, ionisiert und über elektromagnetische Felder auf einem Grundmaterial des Gleitelements abgeschieden werden. Die weitere Bearbeitung des Gleitelements erfolgt durch einen anschließenden Prozess, bei dem es in Verbindung mit einem thermochemischen Prozess, zum Beispiel einer temperaturinduzierten Oxidation, zu einem Materialübertrag von einem metallischen Bearbeitungsmaterial kommt. Im Ergebnis lagern sich entsprechende Metall- und/oder Metalloxide in Rauheitstälern der DLC-Deckschicht ein, wie deutlich an den weißen Bereichen in Fig. 2 zu erkennen ist.

Patentansprüche

1. Gleitelement, insbesondere Kolbenring, mit mindestens einer Lauffläche, die eine Beschichtung aufweist, welche von innen nach außen eine metallhaltige Haftschicht und eine DLC-Schicht aufweist, wobei die DLC-Schicht eine amorphe wasserstofffreie diamantähnliche Kohlenstoffschicht ist, die eine DLC-Hauptschicht aufweist, die sich von der Haftschicht bis zu einer sich anschießenden DLC-Deckschicht erstreckt und einen Kohlenstoffanteil von mehr als etwa 98,5 at%, Sauerstoff und/oder Wasserstoff und/oder Stickstoff mit einem Anteil von jeweils weniger als etwa 0,5 at% und ein sp2/sp3-Verhältnis des Kohlenstoffs zwischen etwa 1 und etwa 3 aufweist, und eine DLC-Deckschicht aufweist, die sich von der DLC-Hauptschicht zur Oberfläche des Gleitelements erstreckt und einen im Vergleich zur Hauptschicht geringeren Kohlenstoffanteil und/oder höheren Sauerstoff- und/oder höheren Wasserstoffanteil, sowie Metalle und/oder Metalloxide und ein sp2/sp3-Verhältnis des Kohlenstoffs zwischen etwa 1 und etwa 3 aufweist.

2. Gleitelement gemäß Anspruch 1, wobei die DLC-Schicht ein sp2/sp3-Verhältnis des Kohlenstoffs von vorzugsweise etwa 1,05 bis zu etwa 2 aufweist.

3. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-2, wobei die DLC-Deckschicht Eisen und/oder Eisenoxide aufweist.

4. Gleitelement gemäß Anspruch 3, wobei die Eisenoxide FeO und/oder Fe_3O_4 sind.

5. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-4, wobei die DLC-Deckschicht einen Eisenanteil von etwa 30 at% oder weniger aufweist.

6. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-5, wobei die DLC-Deckschicht einen Kohlenstoffanteil von etwa 25 at% oder mehr aufweist.

7. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-6, wobei die DLC-Deckschicht einen Sauerstoffanteil von etwa 50 at% oder weniger aufweist.

8. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-7, wobei eine Oberfläche der DLC-Deckschicht folgende C O Bindungsanteile aufweist:

- C-O etwa 20 at% bis zu etwa 30 at%,
- C=O etwa 8 at% bis zu etwa 15 at%, bevorzugt etwa 10 at% bis zu etwa 15 at%,
- O-C=O etwa 6 at% bis zu etwa 10 at%.

9. Gleitelement gemäß einem der vorangegangen Ansprüche 1-8, wobei die, an der Oberfläche der Beschichtung befindlichen Metalle und/oder Metalloxide einen Flächenanteil von etwa 5-40 %, bevorzugt von etwa 5-25 % aufweisen.

10. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-9, wobei die DLC-Deckschicht eine Dicke von bis zu etwa 2 µm, bevorzugt etwa 1 µm aufweist.

11. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-10, wobei die DLC-Hauptschicht eine Dicke von etwa 5 µm bis zu etwa 40 µm aufweist.

12. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-11, wobei sich innerhalb der DLC-Deckschicht der Metallanteil und/oder der Sauerstoffanteil und/oder der Wasserstoffanteil zu deren Außenseite hin erhöhen/erhöht.

13. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-12, wobei die DLC-Schicht eine Härte von etwa 1800-3500 HV0.02 aufweist.

14. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-13, wobei die DLC-Schicht ein E-Modul von etwa 150-320 GPa aufweist.

15. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-14, wobei die DLC Schicht eine mittlere Rautiefe von Rz < etwa 2 µm, bevorzugt Rz < etwa 1 µm und eine reduzierte Spitzenhöhe Rpk < etwa 0,15 µm, bevorzugt Rpk < etwa 0,1 µm aufweist.

16. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-15, wobei die Haftschicht eine Dicke von etwa 0,05 µm bis zu etwa 1,0 µm aufweist.

17. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-16, wobei die Haftschicht Chrom oder Titan aufweist.

18. Gleitelement gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche 1-17, wobei ein Grundmaterial des Gleitelementes Gusseisen oder Stahl ist.

Fig. 1

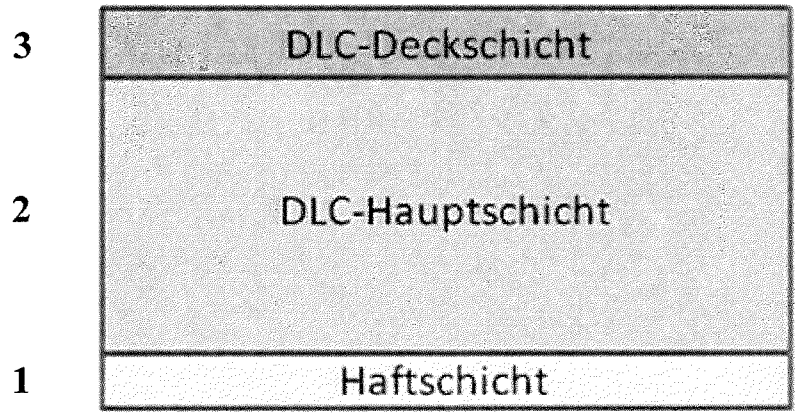

3
DLC-Deckschicht
2
DLC-Hauptschicht
1
Haftschicht

Fig. 2

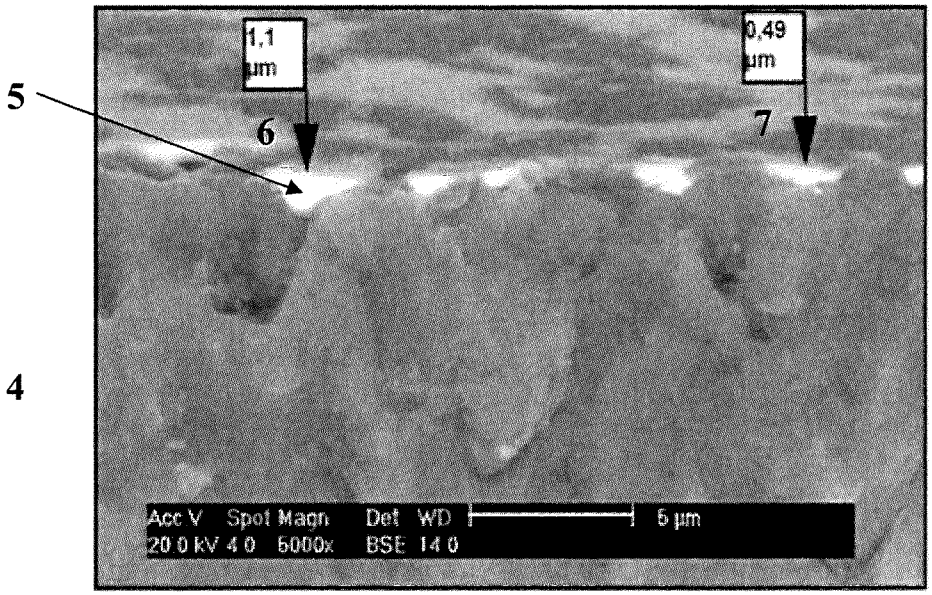

5
4
1,1 µm
6
0,49 µm
7
Acc V Spot Magn Det WD 5 µm
20.0 kV 4.0 6000x BSE 14.0

Fig. 3

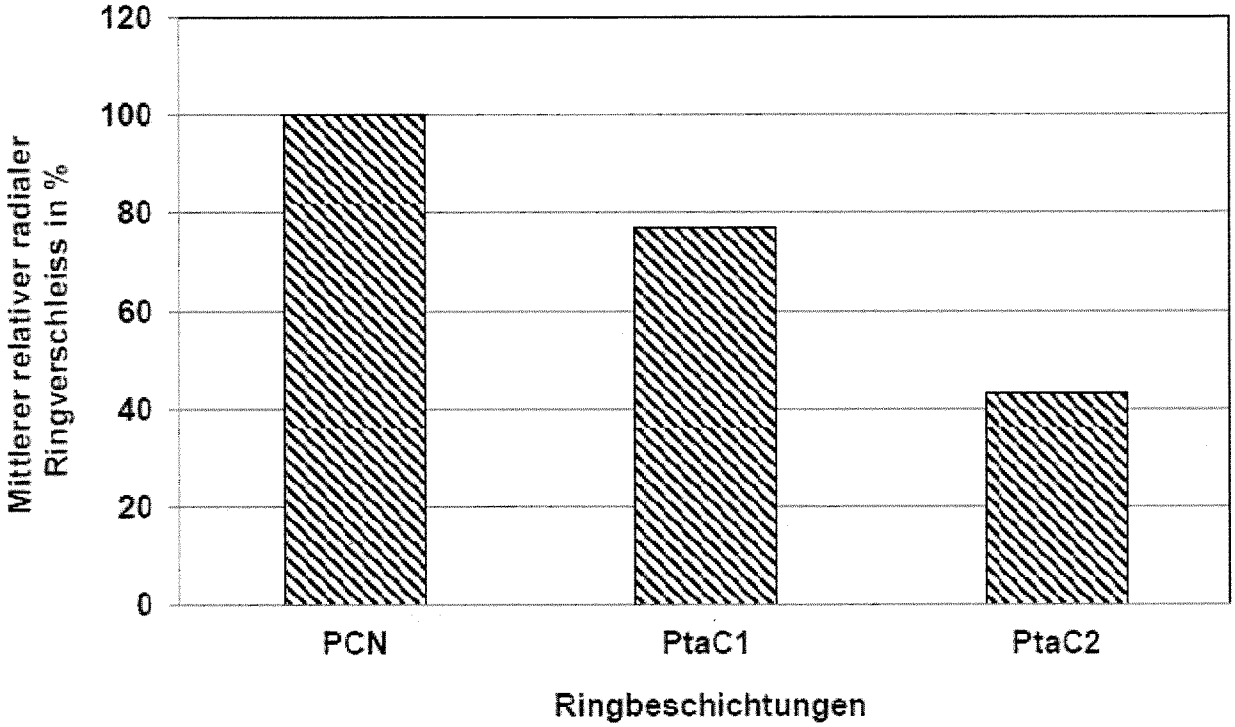
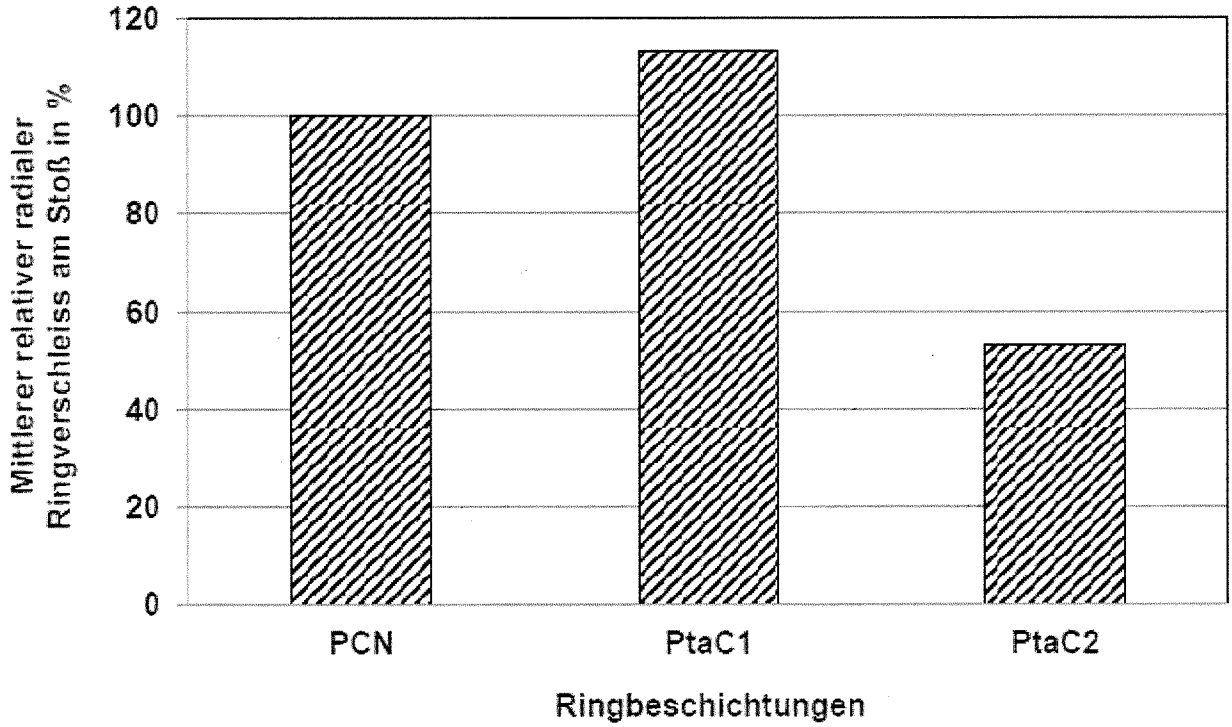

120
100
80
60
40
20
0
Mittlerer relativer radialer Ringverschleiss in %
PCN
PtaC1
PtaC2
Ringbeschichtungen

Fig. 4


120
100
80
60
40
20
0
Mittlerer relativer radialer Ringverschleiss am Stoß in %
PCN
PtaC1
PtaC2
Ringbeschichtungen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/072781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C14/06 F16J9/26
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000 128516 A (RIKEN KK) 9 May 2000 (2000-05-09) abstract -----	1-18
A	US 2008/220257 A1 (DEKEMPENEER ERIK [BE]) 11 September 2008 (2008-09-11) paragraphs [0013] - [0041]; claims 1-16 -----	1-18
A	DE 10 2008 016864 B3 (FEDERAL MOGUL BURSCHEID GMBH [DE]) 22 October 2009 (2009-10-22) paragraphs [0008] - [0011]; claims -----	1-18
A	DE 10 2008 022039 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 5 November 2009 (2009-11-05) paragraphs [0009] - [0015], [0025], [0033] - [0035] -----	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 February 2014	11/02/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Patterson, Anthony

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/072781

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000128516 A	09-05-2000	JP 4331292 B2	16-09-2009
		JP 2000128516 A	09-05-2000
US 2008220257 A1	11-09-2008	CN 101432462 A	13-05-2009
		EP 1915472 A1	30-04-2008
		JP 2009504448 A	05-02-2009
		US 2008220257 A1	11-09-2008
		WO 2007020139 A1	22-02-2007
DE 102008016864 B3	22-10-2009	CN 101983256 A	02-03-2011
		DE 102008016864 B3	22-10-2009
		EP 2257654 A2	08-12-2010
		JP 2011519394 A	07-07-2011
		PT 2257654 E	27-08-2012
		US 2011101620 A1	05-05-2011
		WO 2009121719 A2	08-10-2009
DE 102008022039 A1	05-11-2009	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/072781

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C14/06 F16J9/26
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JP 2000 128516 A (RIKEN KK) 9. Mai 2000 (2000-05-09) Zusammenfassung -----	1-18
A	US 2008/220257 A1 (DEKEMPENEER ERIK [BE]) 11. September 2008 (2008-09-11) Absätze [0013] - [0041]; Ansprüche 1-16 -----	1-18
A	DE 10 2008 016864 B3 (FEDERAL MOGUL BURSCHEID GMBH [DE]) 22. Oktober 2009 (2009-10-22) Absätze [0008] - [0011]; Ansprüche -----	1-18
A	DE 10 2008 022039 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 5. November 2009 (2009-11-05) Absätze [0009] - [0015], [0025], [0033] - [0035] -----	1-18

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. Februar 2014	11/02/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Patterson, Anthony

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/072781

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2000128516 A	09-05-2000	JP 4331292 B2	16-09-2009
		JP 2000128516 A	09-05-2000
US 2008220257 A1	11-09-2008	CN 101432462 A	13-05-2009
		EP 1915472 A1	30-04-2008
		JP 2009504448 A	05-02-2009
		US 2008220257 A1	11-09-2008
		WO 2007020139 A1	22-02-2007
DE 102008016864 B3	22-10-2009	CN 101983256 A	02-03-2011
		DE 102008016864 B3	22-10-2009
		EP 2257654 A2	08-12-2010
		JP 2011519394 A	07-07-2011
		PT 2257654 E	27-08-2012
		US 2011101620 A1	05-05-2011
		WO 2009121719 A2	08-10-2009
DE 102008022039 A1	05-11-2009	KEINE	