

(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
6. November 2014 (06.11.2014)(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/177641 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

<i>C23C 14/06</i> (2006.01)	<i>H01J 37/147</i> (2006.01)
<i>H01J 37/34</i> (2006.01)	<i>H01J 37/32</i> (2006.01)
<i>C23C 14/34</i> (2006.01)	<i>C23C 14/32</i> (2006.01)
<i>C23C 28/00</i> (2006.01)	

(72) Erfinder: **LESON, Andreas**; Heinrich-Lange-Straße 32, 01328 Dresden (DE). **SCHEIBE, Hans-Joachim**; Goethealle 14a, 01309 Dresden (DE). **BACH, Frank-Peter**; Kleinreuther Weg 118, 90425 Nürnberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/058884

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER**; An der Frauenkirche 20, 01067 Dresden (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. April 2014 (30.04.2014)

(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.

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

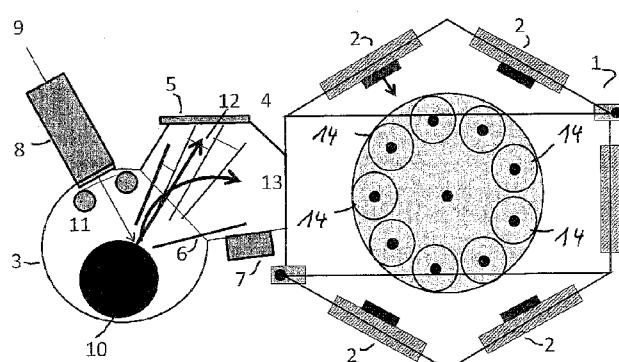
10 2013 007 986.1
30. April 2013 (30.04.2013) DE

(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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING AN ANTI-WEAR LAYER AND ANTI-WEAR LAYER PRODUCED BY MEANS OF SAID METHOD

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER VERSCHLEISSCHUTZSCHICHT UND MIT DEM VERFAHREN HERGESTELLTE VERSCHLEISSCHUTZSCHICHT

*Fig. 1*(57) Abstract: The invention concerns the production of anti-wear layers disposed on surfaces of internal combustion engine components which are exposed to frictional wear. According to the method, anti-wear layers are formed on the particular surface by means of electrical arc discharge under vacuum conditions. The anti-wear layers are formed from at least approximately hydrogen-free, tetrahedral amorphous (ta-C) carbon consisting of a mixture of sp^2 and sp^3 hybridized carbon, and have a microhardness of at least 3500 HV and an arithmetic mean surface measure R_a of 0.1 μm , without mechanical, physical and/or chemical surface treatment.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

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).

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Verschleißschutzschichten, die auf Oberflächen von Bauteilen von Verbrennungskraftmaschinen, die Reibverschleiß ausgesetzt sind. Bei dem Verfahren werden Verschleißschutzschichten durch elektrische Bogenentladung unter Vakuumbedingungen auf der jeweiligen Oberfläche ausgebildet. Die Verschleißschutzschichten sind aus zumindest annähernd wasserstofffreiem, tetraedisch amorphen (ta-C), bestehend aus einer Mischung von sp^2 und sp^3 hybrisiertem Kohlenstoff, gebildet und weisen eine Mikrohärte von mindestens 3500 HV und einen arithmetischen Mittelrauwert R_a von 0,1 μm auf, ohne dass eine mechanische, physikalische und/oder chemische Oberflächenbearbeitung erfolgt ist.

Verfahren zur Herstellung einer Verschleißschutzschicht und mit dem
Verfahren hergestellte Verschleißschutzschicht

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verschleißschutzschichten, die auf Oberflächen von Bauteilen von Verbrennungskraftmaschinen, die Reibverschleiß ausgesetzt sind, mittels elektrischer Bogenentladung unter Vakuumbedingungen auf der jeweiligen Oberfläche ausgebildet worden sind, und mit dem Verfahren hergestellte Verschleißschutzschichten. Die Verschleißschutzschichten sind dabei aus wasserstrofffreien, tetraedischen amorphem aus sp^2 und sp^3 hybridisiertem Kohlenstoff (ta-C) gebildet. Es hat sich gezeigt, dass diese Art von Schichten, bei denen ein maximaler Wasserstoffgehalt von 1 Atom-%, bevorzugt maximal 0,5 Atom-% noch zulässig sein soll, besonders günstige Verschleiß- und Gleiteigenschaften aufweisen. Es wurde daher vorgeschlagen, diese Schichten auf verschiedensten auf Verschleiß beanspruchten Oberflächen von Bauteilen von Verbrennungskraftmaschinen, wie dies beispielsweise Kolbenringe, Tassenstößel, Nocken von Nockenwellen oder auch Kolbenbolzen sind, einzusetzen.

5 Dies Schichten weisen eine hohe Härte und daher einen erhöhten Verschleißwiderstand auf. Auch die erreichbaren Reibwerte bei einer wirkenden Gleitbewegung an der Oberfläche eines nicht so beschichteten Grund- oder Ge-
genkörpers sind gering, so dass sich dies auf den ökonomischen Betrieb und die CO₂-Bilanz vorteilhaft auswirkt.

10 Solche Schichten können mit verschiedenen PVD-Vakuumbeschichtungsverfahren unter Einsatz einer Graphitkathode hergestellt werden. Dabei hat es sich herausgestellt, dass eine besonders hohe Beschichtungsrate bei Ver-
fahren erreicht werden kann, bei denen elektrische Bogenentladungen zwi-
schen einer Anode oder einer aus Graphit gebildeten Kathode erreichen las-
sen. Bei diesen Verfahren ist es aber nachteilig, dass bei der Beschichtung
15 größere Partikel oder auch so genannte Droplets gebildet werden, die sich in der Schicht ablagern und die Oberflächeneigenschaften dadurch nachteilig beeinflusst werden, so dass die Oberfläche durch eine Nachbearbeitung einge-
geebnet werden muss. Dies bereitet bei Schichten, die eine besonders hohe Härte aufweisen, aber erhebliche Probleme, die sich insbesondere bei Mikro-
härten oberhalb 5000 HV nachteilig auswirken, da ein extrem hoher Zeitauf-
wand erforderlich ist, um ausreichend glatte Oberflächen dieser Schichten für
20 ein günstiges Gleitverhalten erhalten zu können.

25 Für die Ausbildung solcher harten Schichten ist besonders das sogenannte Laser-Arc-Verfahren, bei dem eine elektrische Bogenentladung im Vakuum mittels eines gepulst betriebenen Laserstrahls gezündet und mit dem über die Bogenentladung erhaltenen Plasma der ionisierte Teilchenstrom zu einem Substrat geführt und auf diesem als Schicht die ionisierten Teilchen abgeschieden werden können, geeignet.. Diese Art von Schichten können aber auch bei einem an sich bekannten Verfahren, bei dem eine elektrische Bogen-
30 entladung im Vakuum zur Erzeugung des Plasmas benutzt wird, ohne dass die Bogenentladung mit einem Laserstrahl initiiert wird, angewendet werden. Dabei kann die Bogenentladung auf bekannte Art und Weise, entweder allein durch eine ausreichend hohe Spannung zwischen einer Anode und einem als Kathode geschalteten Target gezündet werden und zum anderen besteht die Möglichkeit, die Zündung mittels elektrisch leitender Zündelemente infolge Kurzschluss zu initiieren.

Diese bekannten Verfahren, weisen jedoch den Nachteil auf, dass ihr Plasma relativ reich an Tröpfchen und Partikeln ist.

5 Um diesem Nachteil entgegenzutreten wurden aber Möglichkeiten vorgeschlagen, um eine sogenannte "Filterung" des Plasmas zur Speicherung von Partikeln durchzuführen. Mehrere Möglichkeiten hierfür sind von B. F. Coll und D. M. Sanders in "Design of Vacuum Arc- Basis Sources"; Surface and Coatings Technology", No. 81 (1996) 42-51 beschrieben. Dabei wird bei diesen
10 bekannten Lösungen davon ausgegangen, dass unter Verwendung magnetischer Felder die ionisierten leichten Bestandteile eines Plasmas abgelenkt werden können und die wesentlich größeren, wegen ihres ungünstigen Ladungs-/Masseverhältnisses, schwerer ablenkbaren Partikel voneinander getrennt werden können. Diese Filteranordnungen haben jedoch einige erhebliche
15 Nachteile:

Der Aufbau dieser Systeme ist sehr komplex und entsprechend teuer. Der Durchmesser der magnetischen Filter und damit der Durchmesser der Beschichtungsfläche ist auf Grund der benötigten kräftigen magnetischen Felder und der dazu benötigten elektrischen Leistungen auf ca. 150 mm begrenzt.
20 Die Beschichtungsrate der Verfahren wird auf ca. 15-20 % im Vergleich zu der ohne Verwendung des magnetischen Filters verringert.

Für Verfahren bei denen elektrische Bogenentladungen zur Beschichtung genutzt werden, ist in DE 10 2006 009 160 A1 der Einsatz einer Absorberelektrode und von Magneten vorgeschlagen worden, um größere Partikel aus einem Plasma zu separieren und damit zu verhindern, dass sich diese in der Beschichtung absetzen und dadurch auch die Oberflächengeometrie nachteilig beeinflusst wird.
25

Bisher sind jedoch keine Schichten bekannt, die aus wasserstofffreien tetraedischen amorphen aus sp^2 und sp^3 hybridisiertem Kohlenstoff (ta-C) gebildet sind, die gleichzeitig eine erhöhte Härte und dabei sehr gute Gleitreibungseigenschaften aufweisen, und dabei auf Bauteiloberflächen mit einer erhöhten Beschichtungsrate mittels elektrischer Bogenentladungen abgeschieden worden sind, ohne dass eine nachträgliche Oberflächenbearbeitung,
30
35

die zur Einebnung von Erhebungen und zur Reduzierung der Rauheit führt, durchgeführt werden muss.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung eine Verschleißschutzbeschichtung für auf Gleitreibung beanspruchte Oberflächen von Bauteilen von Verbrennungskraftmaschinen zur Verfügung zu stellen, die einen verbesserten Verschleißschutz und gleichzeitig verbesserte Gleiteigenschaften aufweist, wobei die Herstellung mit reduziertem Aufwand und erhöhter Beschichtungsrate mittels elektrischer Bogenentladungen erfolgen kann.

10

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Der Anspruch 7 betrifft mit dem Verfahren hergestellte Verschleißschutzschichten. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung können mit Merkmalen, die in untergeordneten Ansprüchen bezeichnet sind, realisiert werden.

15

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Verschleißschutzschichten auf Oberflächen von Bauteilen von Verbrennungskraftmaschinen, die Reibverschleiß ausgesetzt sind, hergestellt. Dabei wird ein Plasma mittels gepulster Laserbestrahlung sequentiell gezündeter elektrischer Bogenentladungen unter Vakuumbedingungen, bei dem die elektrische Bogenentladung zwischen einer Anode und einer als Kathode aus Graphit betrieben werden, gebildet. Es werden ionisierte Teile des Plasma als Schicht, die aus zumindest annähernd wasserstofffreiem, , tetraedisch amorphen (ta-C), bestehend aus einer Mischung von sp^2 und sp^3 hybrisiertem Kohlenstoff (ta-C gemäß VDI-Richtlinie 2840) gebildet und auf einer Oberfläche mindestens eines Bauteils abgeschieden werden.

20

25

Positiv geladenen Ionen des Plasma werden mittels einer Absorberelektrode in Richtung des mindestens einen Bauteils bewegt. Dabei wird an der Anode und der Absorberelektrode zumindest annähernd die gleiche elektrische Spannung angelegt. Während die elektrischen Bogenentladungen betrieben werden fließt durch die Absorberelektrode ein elektrischer Strom, der mindestens 1,5-fach größer, bevorzugt mindestens zweifach größer als der elektrische Strom, der durch die Anode fließt, ist.

30

35

Es wird keine mechanische und/oder chemische Nachbearbeitung der beschichteten Oberfläche des mindestens einen Bauteils, die zu einer Glättung der Oberfläche führt, durchgeführt. Eine nachträgliche Glättung der Oberfläche der ausgebildeten Verschleißschutzschicht ist insbesondere durch die Beeinflussung des durch die Anode und die Absorberelektrode fließenden jeweils unterschiedlichen elektrischen Stromes nicht erforderlich.

Vorteilhaft wird das Plasma innerhalb einer Laser-Arc-Kammer gebildet und in eine Vakuumkammer in der das mindestens eine Bauteil angeordnet ist, umgelenkt. Die Laser-Arc-Kammer kann dabei an die Vakuumkammer angeflanscht sein. In der Laser-Arc-Kammer wird ebenfalls ein Vakuum eingehalten.

Mittels der Absorberelektrode sollten positiv geladene Ionen des Plasma so umgelenkt werden, dass sie ausgehend von der Kathode nicht auf direktem Weg auf die Oberfläche des mindestens einen Bauteils auftreffen und sich Elektronen aus dem Plasma in Richtung Absorberelektrode bewegen, so dass sie sich möglichst nicht oder mit geringer Anzahl in Richtung zu beschichtender Bauteilloberfläche bewegen.

Mit mindestens einer angeordneter Bogenentladungs- oder Sputterquelle, die in der Vakuumkammer angeordnet ist, kann eine dünne Haftschiht auf dem mindestens einen Bauteil abgeschieden werden.

Vorteilhaft kann eine Absorberelektrode mit mehreren Streifen eingesetzt werden. Zwischen den Streifen können größere Tröpfchen oder Droplets abgeführt werden, so dass sie nicht auf die Oberfläche des mindestens einen Bauteils auftreffen. Eine die Bewegungsrichtung von Tröpfchen herbeiführende Reflexion kann so weitestgehend vermieden werden.

Die erfindungsgemäß hergestellte Verschleißschutzschicht ist auf Oberflächen von Bauteilen von Verbrennungskraftmaschinen, die Reibverschleiß ausgesetzt sind, ausgebildet. Sie sind mittels elektrischer Bogenentladung unter Vakuumbedingungen auf der jeweiligen Oberfläche ausgebildet worden, und sind aus zumindest annähernd wasserstofffreiem, tetraedisch amorphen (ta-C), bestehend aus einer Mischung von sp^2 und sp^3 hybrisiertem Kohlenstoff

gebildet. Bevorzugt können sie mit dem bereits angesprochenen Laser-Arc-Verfahren ausgebildet werden.

5 Die Verschleißschutzschicht weist eine Mikrohärte von mindestens 3500 HV und einen arithmetischen Mittenrauwert R_a von 0,1 μm auf. Dabei ist keine nachträgliche mechanische, physikalische und/oder chemische Oberflächenbearbeitung erforderlich, um diese Rauheitswerte einhalten zu können.

10 Die erfindungsgemäß hergestellte Verschleißschutzschicht kann dabei vorteilhaft auch eine gemittelte Rautiefe R_z von maximal 1,0 μm aufweisen. Die gemittelte Rautiefe R_z entspricht dem arithmetischen Mittelwert der Einzelrautiefen aller Messwerte.

15 Die erfindungsgemäß hergestellte Verschleißschutzschicht sollte eine reduzierte Spitzenhöhe R_{pk} von maximal 0,35 μm , bevorzugt maximal 0,25 μm aufweisen. Dieser Wert ist insbesondere unter dem Gesichtspunkt einer reduzierten Gleitreibung von Bedeutung und daher vorteilhaft.

20 Sowohl der arithmetische Mittenrauwert R_a , wie auch die beiden anderen Rauheitswerte R_z und R_{pk} können mit dem bekannten Tastschnittverfahren bestimmt werden. Dabei sollte eine Tastspitze, die bevorzugt aus Diamant besteht, und einen kleinen Spitzenradius aufweist, eingesetzt werden.

25 Besonders günstig ist es, wenn die Verschleißschutzschicht eine Mikrohärte von mindestens 3500 HV, bevorzugt von 4000 HV, weiter bevorzugt von mindestens 5000 HV, besonders bevorzugt von mindestens 5700 HV und ganz besonders bevorzugt von 6000 HV und bevorzugt einen Mittenrauwert R_a kleiner 0,08 μm , besonders bevorzugt kleiner 0,05 μm aufweist, wodurch der Verschleißwiderstand und die Lebensdauer weiter verbessert bzw. erhöht werden können. Für die Härtemessung kann dabei auf ein Gerät „FISCHERSCOPE H100C XYP“ der Firma Helmut Fischer GmbH& Co.KG zurückgegriffen werden. Die Prüfkraft sollte so gewählt werden, dass die Eindringtiefe des Indenters maximal 1/10 der Schichtdicke beträgt.

35 Mit einer erfindungsgemäß hergestellten Verschleißschutzschicht auf Kolbenbolzen kann in einem tribologischen System bestehend aus Gegenkörper

Pleuel mit Buchse (Messing) und Kolben aus Aluminium mit einem Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer mit Kolbenbolzenmodul der Firma Optimol Instruments Prüftechnik GmbH ein Reibwert kleiner 0,03, bevorzugt kleiner 0,025 erreicht werden. Dies trifft auf mit Öl geschmierte Versuche auch in einem Temperaturbereich zwischen 100 °C und 130 °C, wie er für Bauteile von Verbrennungskraftmaschinen typisch ist, zu. Der Reibwert ändert sich über die Lebensdauer eines beschichteten Bauteils nur geringfügig, wobei eine Reduzierung des Reibwertes nach einer kurzen Einlaufzeit erkannt werden konnte.

10

Die Verschleißrate kann gegenüber konventionellen DLC-Schichten um den Faktor 3 reduziert werden.

15

Dabei sollte der Anteil an sp^3 hybridisiertem Kohlenstoff deutlich oberhalb 40%, bevorzugt oberhalb 50 % liegen.

20

Außerdem sollten in der Verschleißschutzschicht keine weiteren chemischen Elemente, wie beispielsweise Metalle oder Halogene bzw. Phosphor enthalten sein. Dies trifft auch auf chemische Verbindungen zu. Dazu sollte in der Laser-Arc-Kammer und in der Vakuumkammer ggf. lediglich ein inertes Gas, wie insbesondere Argon und keine Kohlenwasserstoffverbindung enthalten sein.

25

Die Schichtdicken sollten mindestens 0,5 µm, bevorzugt mindestens 2 µm oder mehr sein.

30

Vorteilhaft kann auf der zu beschichtenden Oberfläche mindestens eine Haft- und/oder Zwischenschicht ausgebildet worden sein, auf der dann eine erfindungsgemäße Verschleißschutzschicht ausgebildet wird. Hierfür kann beispielsweise eine Chromschicht mit einer Schichtdicke von mindestens 0,1 µm gewählt werden.

35

Bei der Herstellung kann vorteilhaft eine zylinderförmige Kathode (Target) aus Graphit eingesetzt werden, die während des Prozesses um ihre Längsachse rotiert, so dass die jeweiligen Fußpunkte der elektrischen Bogenentladungen über die gesamte Oberfläche der Kathode verlaufen und dadurch ein geleichmäßiger Abtrag des Kohlenstoffs erreicht werden kann. Bei Zündung von ge-

pulst betriebenen elektrischen Bogenentladungen mittels eines Laserstrahls, kann der Laserstrahl entsprechend ebenfalls gepulst betrieben und ausgelenkt werden, so dass er an verschiedenen vorbestimmten Positionen auf die Oberfläche der Kathode auftrifft und dort infolge des Energieeintrags eine elektrische Bogenentladung bei jedem Laserpuls gezündet werden kann. Die elektrische Spannung zwischen einer Anode und der Kathode wird dabei so gesteuert, dass der Bogen jeweils nach einer vorbestimmten Zeit wieder erlischt, um anschließend an einer anderen Position eine erneute Bogenentladung zu zünden. Die Schichtdicke einer auszubildenden Verschleißschutzschicht kann mittels der Anzahl der ausgenutzten elektrischen Bogenentladungen, bei bekannter Größe einer zu beschichtenden Oberfläche beeinflusst werden. Andere Verfahrensparameter sollten dann jedoch möglichst konstant gehalten werden.

Mit den Parametern elektrischer Strom und elektrische Spannung mit der elektrischen Bogenentladungen betrieben werden, deren Zeitdauer, der Pulsfrequenz sowie einer an ein zu beschichtendes Bauteil (Substrat) während des Bogenimpulses anliegenden BIAS-Spannung kann ebenfalls Einfluss auf die auszubildende Schicht genommen werden. Dies betrifft insbesondere den Schichtaufbau und insbesondere die Anteile an sp^2 und sp^3 hybridisiertem Kohlenstoff.

So können elektrische Ströme oberhalb 1000 A, bevorzugt oberhalb 1500 A eingesetzt werden und eine Pulsfrequenz zwischen 300 Hz und 600 Hz gewählt werden. Es kann eine BIAS-Spannung im Bereich - 50 V bis - 200 V, bevorzugt im Bereich 100 V an das zu beschichtende Bauteil angelegt werden. So kann ein elektrischer Strom von $500 \text{ A} \pm 100 \text{ A}$ (bevorzugt $\pm 50 \text{ A}$) durch die Anode und von $1100 \text{ A} \pm 100 \text{ A}$ (bevorzugt $\pm 50 \text{ A}$) durch die Absorberelektrode fließen, wenn elektrische Bogenentladungen gezündet worden sind und betrieben werden. Der Betrieb von elektrischen Bogenentladungen kann mit einer Pulsdauer im Bereich 250 μs bis 600 μs erfolgen. Eine Beendigung der elektrischen Bogenentladungen kann durch Reduzierung der elektrischen Spannung zumindest an der Anode erreicht werden. Eine Zündung von elektrischen Bogenentladungen nach einer gepulst durchgeföhrten Bestrahlung der Oberfläche der Kathode mit einem auf die Oberfläche gerichteten Laserstrahl kann bei erhöhter elektrischer Spannung erfolgen, die nach

Zündung der jeweiligen elektrischen Bogenentladung reduziert wird.

Bei der Beschichtung sollte eine Vorrichtung eingesetzt werden, mit der größere Partikel daran gehindert werden, auf die zu beschichtende Oberfläche 5 aufzutreffen. Dies kann eine Absorberelektrode jeweils allein, sein.

Dabei kann ein Aufbau eingesetzt werden, wie er aus DE 10 2006 009 160 A1 bekannt ist, auf deren Offenbarungsgehalt hier vollinhaltlich Bezug genommen werden soll. In diesem Fall wird mindestens ein Permanentmagnetelement 10 eingesetzt, das parallel zur Rotationsachse der Kathode bzw. parallel zur Oberfläche einer Kathode ausgerichtet ist. Zusätzlich ist dabei eine Absorberelektrode vorhanden mit der ein elektrisches Feld ausgebildet ist, durch das mittels der elektrischen Bogenentladung gebildetes Plasma geführt 15 ist. Sowohl mit dem/den Permaentmagnetelement(en), wie auch mit der Absorberelektrode können größere im Plasma enthaltene Partikel in ihrer Bewegung, insbesondere in ihrer Bewegungsrichtung so beeinflusst werden, dass sie nicht auf die zu beschichtende Oberfläche oder dort in einem Winkel 20 auftreffen, der einen Einbau in die Schicht vermeidet. Zusätzlich kann mindestens eine Blende zwischen der zu beschichtenden Oberfläche eines Bauteils und der Kathode angeordnet sein, durch die das die Kohlenstoffionen, die zur Schichtbildung genutzt werden können, enthaltende Plasma in Richtung auf 25 die zu beschichtende Oberfläche geführt wird. Die Absorberelektrode kann dabei in Bewegungsrichtung des Plasma nach einer Blende und/oder Anode angeordnet sein. Ein Permagnetmagnetelement kann beispielsweise im Schatten einer Blende oder eines Blendenelements angeordnet sein.

Nachfolgend soll die Erfindung beispielhaft näher erläutert werden.

Dabei zeigt:

30 Figur 1 in schematischer Form den Aufbau einer Vorrichtung die zur Ausbildung erfindungsgemäßer Verschleißschutzschichten geeignet ist.

35 Die Figur 1 zeigte eine Vakumbeschichtungsanlage mit Vakuumkammer 1 in der eine Drehvorrichtung in der zu beschichtende Bauteile 14 fixiert und da-

mit sowohl mit zweifacher als auch dreifacher Rotation beschichtet werden können. In der Vakuumkammer 1 sind bekannte Bogenentladungs- bzw. Sputterquellen 2 oder eine Kombination von beiden zum Plasmaätzen bzw. der Abscheidung einer dünnen Haftschicht vorhanden.

5

An die Vakuumkammer 1 ist eine Laser-Arc-Kammer 3 mit rotierender Graphitwalze als Kathode 10 und einem Folienzug 11 zum Schutz des Lasereintrittsfensters vor Bedämpfung angeflanscht. In Richtung der Vakuumkammer 10 ist ein Filtermodul 4, mit Servicetür und Innenaufbau der Absorber-Anoden-Anordnung 5, 6 und seitlich angebauter Permanentmagnetenanordnung 7 vorhanden.

10

Des Weiteren ist ein Scanner- und Fokussiersystem 8 mit Lasereintrittsfenster zur linearen Führung des Laserstrahls 9 über die volle Kathodenlänge an der Laser-Arc-Kammer 3 vorhanden. Mit dem Bezugszeichen 12 ist der Weg der aus dem mittels elektrischer Bogenentladung zwischen der Kathode 10 und der Anode 6 aus dem generierten Plasma selektierten größeren Partikeln in Richtung auf die Absorberelektrode 5 mit einem Pfeil verdeutlicht. Die elektrischen Bogenentladungen werden mittels des auslenkbaren Laserstrahls 9 auf der Oberfläche der Kathode 10, die aus 99,9 % Graphit besteht, gezündet. Dabei rotiert die Kathode 10 um eine Rotationsachse, die senkrecht zur Zeichnungsebene ausgerichtet ist und der Laserstrahl 9 wird entlang dieser Rotationsachse ausgelenkt. Dadurch kann ein gleichmäßiger Abtrag an Kathodenwerkstoff und gleichzeitig ein großer Bereich zur Beschichtung in der Vakuumkammer 1 genutzt werden.

15

20

25

30

Die Absorberelektrode 5 ist an ein elektrisch positives Potential angeschlossen. Sie ist mit mehreren elektrisch leitenden streifenförmigen Elementen, die in einem Abstand zueinander angeordnet sind, gebildet. Zwischen den streifenförmigen Elementen sind Spalte ausgebildet durch die größere Partikel geführt werden können.

35

Das Bezugszeichen 13 verdeutlicht den Weg der abgelenkten Kohlenstoffionen des Plasmas zur Drehvorrichtung mit den zu beschichtenden Bauteilen 14 mit einem Pfeil.

Bei der der Ausbildung der Verschleißschutzschichten auf den Oberflächen der Bauteile 14 soll bevorzugt mit dreifacher Rotation beschichtet werden. Nach Evakuierung der Vakuumkammer 1 und Durchführung der Oberflächenreinigung und –aktivierung wird mittels Sputtern eine Cr-Haftschicht mit einer Dicke von ca. 0,1 µm abgeschieden.

Im Anschluss erfolgt die Abscheidung der ta-C-Schicht mit einer Dicke von ca. 1 µm. Aufgrund der gewählten Parameter der gepulsten Laser-Arc-Quelle, elektrischer Bogenstrom 1600 A, Pulslänge 350 µs bei einer Frequenz von 520 Hz in Kombination mit den an die Laser-Arc-Quelle angepassten Substrat-Bias-Parametern in einem Hochspannungsbereich von - 800 V bei einer Pulslänge von 350 µs und einem Niederspannungsbereich von - 100 V bei einer Pulslänge von 200 µs, werden sehr harte und glatte ta-C-Schichten mit einer hohen Haftung zur Bauteiloberfläche (Rc 1) abgeschieden. Es erfolgt eine Aufteilung des elektrischen Stromes, wobei 1100 A durch die Absorberelektrode 5 und 500 A durch die Anode 6 fließen. Die Anode 6 ist näher an der Kathode 10, als der in Richtung auf die Kathode 10 weisende Fuß der Absorberelektrode 5 angeordnet.

Die mittels Profilometer bestimmten Rauheitswerte, betragen: R_a im Mittel 0,09 µm, R_z im Mittel 1,0 µm und R_{pk} im Mittel 0,28 µm. Die mittels Fischerscope ermittelte Mikrohärte der Verschleißschutzschicht beträgt 7040 HV bzw. der mittels Lawave bestimmte E-Modul beträgt 740 GPa.

Im Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer mit Kolbenbolzenmodul der Firma Optimol Instruments Prüftechnik GmbH wurde ein Reibwert von 0,022 mit einem Einlauföl OW30 der Firma Castrol, als Schmiermittel bestimmt. Die Verschleißrate konnte im Vergleich zu herkömmlichen DLC-Schichten auf ca. 30 % reduziert werden.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Verschleißschutzschichten auf Oberflächen von Bauteilen von Verbrennungskraftmaschinen, die Reibverschleiß ausgesetzt sind, bei der ein Plasma mittels gepulst betriebener Laserstrahlung sequentiell gezündeter elektrischer Bogenentladungen unter Vakuumbedingungen, bei dem die elektrische Bogenentladung zwischen einer Anode (6) und einer als Kathode (10) aus Graphit betrieben werden, gebildet wird und ionisierte Teile des Plasma als Schicht, die aus zumindest annähernd wasserstofffreiem, tetraedisch amorphen (ta-C), bestehend aus einer Mischung von sp^2 und sp^3 hybrisiertem Kohlenstoff gebildet wird, auf einer Oberfläche mindestens eines Bauteils (14) abgeschieden werden; wobei das Plasma mittels einer Absorberelektrode (5) positiv geladene Ionen des Plasma in Richtung des mindestens einen Bauteils (14) umgelenkt werden und dabei an der Anode (6) und der Absorberelektrode (5) zumindest annähernd die gleiche elektrische Spannung anliegt und während die elektrischen Bogenentladungen betrieben werden und durch die Absorberelektrode (5) ein elektrischer Strom fließt, der mindestens 1,5-fach größer als der elektrische Strom, der durch die Anode (6) fließt, ist und
keine mechanische und/oder chemische Nachbearbeitung der beschichteten Oberfläche des mindestens einen Bauteils (14), die zu einer Glättung der Oberfläche führt, durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der durch die Absorberelektrode (5) fließende elektrische Strom mindestens zweifach größer als der elektrische Strom, der durch die Anode (6) fließt, ist.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Plasma innerhalb einer Laser-Arc-Kammer (3)

10

15

20

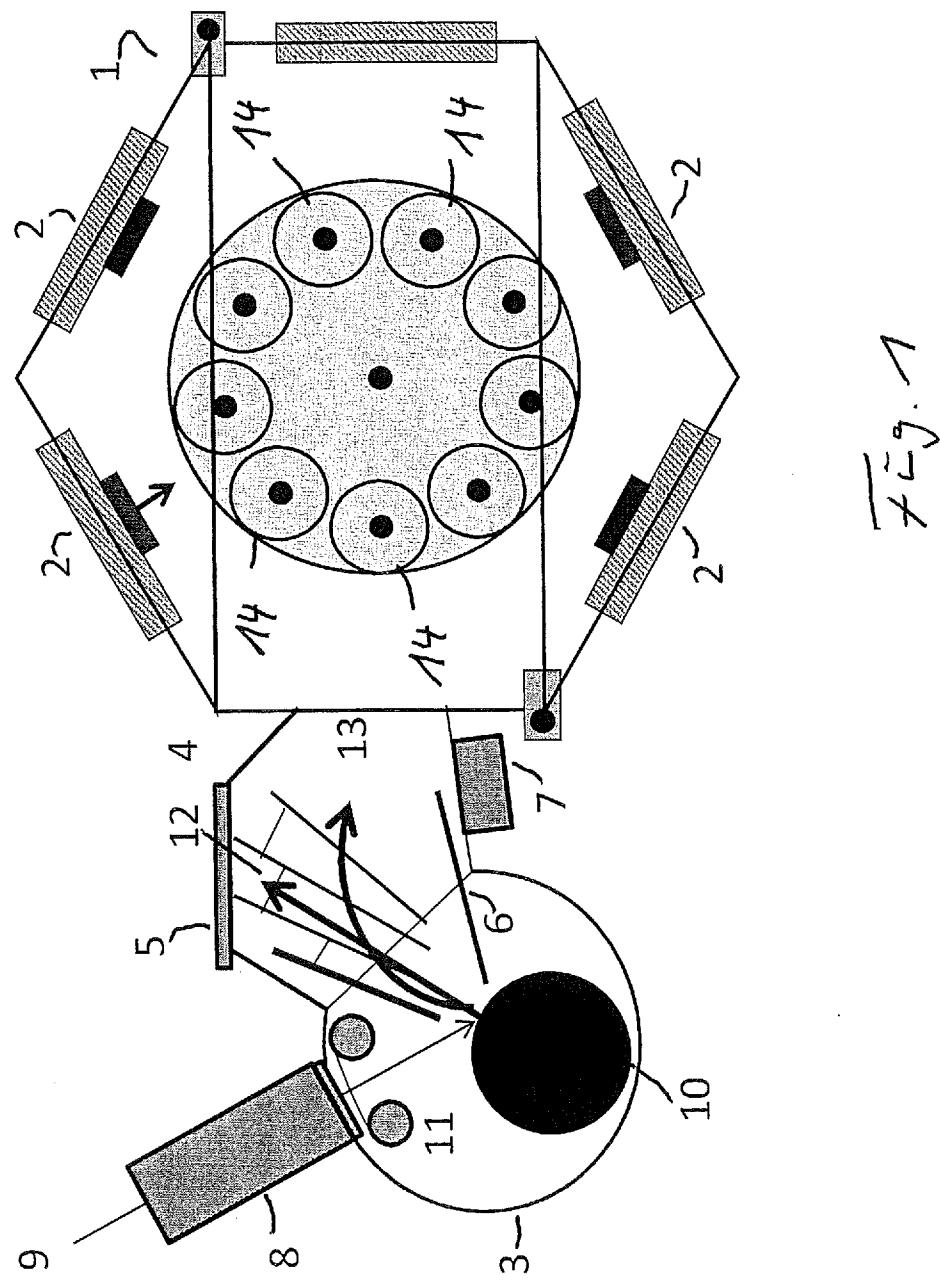
25

30

gebildet und in eine Vakuumkammer (1) in der das mindestens eine Bauteil (14) angeordnet ist, umgelenkt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mittels der Absorberelektrode (5) positiv geladenen Ionen des Plasma so umgelenkt werden, dass sie ausgehend von der Kathode (10) nicht auf direktem Weg auf die Oberfläche des mindestens einen Bauteils (14) auftreffen und sich Elektronen aus dem Plasma in Richtung Absorberelektrode (5) bewegen.
5
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, das mit in der Vakuumkammer(1) angeordneter Bogenentladungs- oder Sputterquelle(n) (2) eine dünne Haftsicht auf dem mindestens einen Bauteil (14) abgeschieden wird.
10
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Absorberelektrode (5) mit mehreren Streifen eingesetzt wird, zwischen denen größere Tröpfchen oder Droplets abgeführt werden, so dass sie nicht auf die Oberfläche des mindestens einen Bauteils (14) auftreffen.
15
7. Verschleißschutzschicht, die auf Oberflächen von Bauteilen von Verbrennungskraftmaschinen, die Reibverschleiß ausgesetzt sind, mit einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche durch elektrischer Bogenentladung unter Vakuumbedingungen auf der jeweiligen Oberfläche ausgebildet worden sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Verschleißschutzschicht aus zumindest annähernd wasserstofffreiem, tetraedisch amorphen (ta-C), bestehend aus einer Mischung von sp^2 und sp^3 hybrisiertem Kohlenstoff, gebildet ist,
20 dadurch gekennzeichnet, dass die Verschleißschutzschicht eine Mikrohärte von mindestens 3500 HV und einen arithmetischen Mittenrauwert R_a von 0,1 μm , ohne dass eine mechanische, physikalische und/oder chemische Oberflächenbearbeitung erfolgt ist, aufweist.
25
8. Verschleißschutzschicht nach Anspruch 7, die Verschleißschutzschicht eine Mikrohärte von mindestens 4000 HV aufweist.
30

9. Verschleißschutzschicht nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verschleißschutzschicht eine gemittelte Rautiefe R_z von maximal 1,0 µm aufweist.
10. Verschleißschutzschicht nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verschleißschutzschicht eine reduzierte Spitzenhöhe R_{pk} von maximal 0,35 µm aufweist.
11. Verschleißschutzschicht nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verschleißschutzschicht eine Mikrohärte von mindestens 5000 HV, bevorzugt von mindestens 5700 HV, besonders bevorzugt von mindestens 6000 HV aufweist.
12. Verschleißschutzschicht nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verschleißschutzschicht mit gepulst betriebenen elektrischen Bogenentladungen, die bevorzugt mittels eines Laserstrahls gezündet werden und besonders bevorzugt unter Einsatz eines Plasmafilters und/oder einer Absorberelektrode, ausgebildet worden ist.
13. Verschleißschutzschicht nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass keine zusätzlichen chemischen Elemente enthalten sind.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/058884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. C23C14/06 H01J37/34 C23C14/34 C23C28/00 H01J37/147
	H01J37/32 C23C14/32

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 H01J

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.
X	JP 2008 297477 A (KANAGAWA PREFECTURE; UNIV TOYOHASHI TECHNOLOGY; ONWARD GIKEN KK) 11 December 2008 (2008-12-11) abstract; claims 1-14; table 1 -----	7-13
Y	DE 10 2004 041235 A1 (INA SCHAEFFLER KG [DE]) 2 March 2006 (2006-03-02) page 7, paragraph 50 - paragraph 51; claims 1-7 -----	1-6
X	DE 10 2004 041235 A1 (INA SCHAEFFLER KG [DE]) 2 March 2006 (2006-03-02) page 7, paragraph 50 - paragraph 51; claims 1-7 -----	7-13
Y	EP 1 826 810 A2 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 29 August 2007 (2007-08-29) the whole document ----- -----	1-6
		-/-

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

1 September 2014

09/09/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Teppo, Kirssi-Marja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/058884

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	H SCHEIBE ET AL: "Laser-induced vacuum arc (Laser Arc) and its application for deposition of hard amorphous carbon films", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, vol. 74-75, 1 October 1995 (1995-10-01), pages 813-818, XP055013859, ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/0257-8972(95)08280-8 the whole document -----	1-6
A	DE 10 2011 016611 A1 (UNIV DRESDEN TECH [DE]; FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 4 October 2012 (2012-10-04) the whole document -----	7-13
A	WO 2010/020274 A1 (METSO PAPER INC [FI]; PIHKO RIKU [FI]) 25 February 2010 (2010-02-25) the whole document -----	1-13
A	DE 10 2011 003254 A1 (FEDERAL MOGUL BURSCHEID GMBH [DE]) 2 August 2012 (2012-08-02) the whole document -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/058884

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2008297477	A	11-12-2008	JP 5273337 B2 JP 2008297477 A	28-08-2013 11-12-2008
DE 102004041235	A1	02-03-2006	CN 101010442 A DE 102004041235 A1 EP 1781835 A1 JP 2008510863 A KR 20070045347 A US 2007224349 A1 WO 2006021275 A1	01-08-2007 02-03-2006 09-05-2007 10-04-2008 02-05-2007 27-09-2007 02-03-2006
EP 1826810	A2	29-08-2007	DE 102006009160 A1 EP 1826810 A2 US 2007209934 A1	30-08-2007 29-08-2007 13-09-2007
DE 102011016611	A1	04-10-2012	DE 102011016611 A1 EP 2694829 A1 US 2014093196 A1 WO 2012130865 A1	04-10-2012 12-02-2014 03-04-2014 04-10-2012
WO 2010020274	A1	25-02-2010	NONE	
DE 102011003254	A1	02-08-2012	CN 103608482 A DE 102011003254 A1 EP 2668309 A1 JP 5452734 B2 JP 2013528697 A KR 20120130168 A RU 2012127374 A US 2013140776 A1 WO 2012100847 A1	26-02-2014 02-08-2012 04-12-2013 26-03-2014 11-07-2013 29-11-2012 10-01-2014 06-06-2013 02-08-2012

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/058884

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C23C14/06 H01J37/34 H01J37/32 C23C14/32	C23C14/34 C23C28/00 H01J37/147	
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C23C H01J		
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 ANGESEHENDE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2008 297477 A (KANAGAWA PREFECTURE; UNIV TOYOHASHI TECHNOLOGY; ONWARD GIKEN KK) 11. Dezember 2008 (2008-12-11) Zusammenfassung; Ansprüche 1-14; Tabelle 1 -----	7-13
Y	----- DE 10 2004 041235 A1 (INA SCHAEFFLER KG [DE]) 2. März 2006 (2006-03-02) Seite 7, Absatz 50 - Absatz 51; Ansprüche 1-7 -----	1-6
X	EP 1 826 810 A2 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 29. August 2007 (2007-08-29) das ganze Dokument -----	7-13
Y	----- ----- -/-	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. September 2014		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 09/09/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Teppo, Kirssi-Marja

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/058884

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	H SCHEIBE ET AL: "Laser-induced vacuum arc (Laser Arc) and its application for deposition of hard amorphous carbon films", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, Bd. 74-75, 1. Oktober 1995 (1995-10-01), Seiten 813-818, XP055013859, ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/0257-8972(95)08280-8 das ganze Dokument -----	1-6
A	DE 10 2011 016611 A1 (UNIV DRESDEN TECH [DE]; FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 4. Oktober 2012 (2012-10-04) das ganze Dokument -----	7-13
A	WO 2010/020274 A1 (METSO PAPER INC [FI]; PIHKO RIKU [FI]) 25. Februar 2010 (2010-02-25) das ganze Dokument -----	1-13
A	DE 10 2011 003254 A1 (FEDERAL MOGUL BURSCHEID GMBH [DE]) 2. August 2012 (2012-08-02) das ganze Dokument -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/058884

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2008297477 A	11-12-2008	JP 5273337 B2 JP 2008297477 A	28-08-2013 11-12-2008
DE 102004041235 A1	02-03-2006	CN 101010442 A DE 102004041235 A1 EP 1781835 A1 JP 2008510863 A KR 20070045347 A US 2007224349 A1 WO 2006021275 A1	01-08-2007 02-03-2006 09-05-2007 10-04-2008 02-05-2007 27-09-2007 02-03-2006
EP 1826810 A2	29-08-2007	DE 102006009160 A1 EP 1826810 A2 US 2007209934 A1	30-08-2007 29-08-2007 13-09-2007
DE 102011016611 A1	04-10-2012	DE 102011016611 A1 EP 2694829 A1 US 2014093196 A1 WO 2012130865 A1	04-10-2012 12-02-2014 03-04-2014 04-10-2012
WO 2010020274 A1	25-02-2010	KEINE	
DE 102011003254 A1	02-08-2012	CN 103608482 A DE 102011003254 A1 EP 2668309 A1 JP 5452734 B2 JP 2013528697 A KR 20120130168 A RU 2012127374 A US 2013140776 A1 WO 2012100847 A1	26-02-2014 02-08-2012 04-12-2013 26-03-2014 11-07-2013 29-11-2012 10-01-2014 06-06-2013 02-08-2012