

Matthias A. Lodes, Stefan M. Rosiwal, Robert F. Singer

Nanodiamantfolien - Die festesten keramischen Folien der Welt

■ Nanokristalline Diamantfolie ist ein neuartiges keramisches Halbzeug, das die bisher höchste an bulk-Folienmaterial gemessene Härte, Bruchfestigkeit und Steifigkeit zeigt. Die Herstellung erfolgt mittels Heißdraht-Gasphasenabscheidung aus Methangas und Wasserstoff auf geeigneten Templat-Materialien wie Silizium. Trotz der herausragenden mechanischen Stabilität zeigen die Folien mit einer Dicke von etwa 40 µm eine hohe elastische Flexibilität. Die einzigartigen Eigenschaften von (Nano)Diamant sind somit als Folienhalbzeug verfügbar, das z. B. als Verschleißschutz auf hochbeanspruchten Oberflächen Anwendung finden kann.

Kristalline Diamantschichten zeichnen sich durch extrem hohe Härte (bis 100 GPa) und Verschleißbeständigkeit aus. Sie liegen in dieser Hinsicht noch weit vor den verbreiteten, zum Großteil amorphen DLC-Schichten. Leider ist eine direkte Beschichtung von Substraten mit Diamant nur auf einer eingeschränkten Auswahl von Materialien möglich. Es eignen sich

nur temperaturbeständige (über 800° C) Werkstoffe, die sowohl in einer Wasserstoffatmosphäre stabil sind, als auch stabile Carbide ausbilden können. Dies sind z. B. Niob, Tantal, Wolfram, Titan oder Molybdän, aber auch Siliziumkarbid und Wolframkarbid. Stahl und Leichtmetalle wie Aluminium oder Magnesium sowie Kunststoffe sind nicht für eine direkte Beschichtung mit Diamant geeignet. Deswegen wird am Lehrstuhl WTM (bis vor kurzem im Rahmen des von der Bayerischen Forschungsstiftung geförderten Forschungsverbundes ForLayer) an der Idee geforscht, die Herstellung der Diamantschicht von der Applizierung zu trennen, um auch nicht für eine direkte Beschichtung geeignete Werkstoffe mit einer Diamantschicht belegen zu können. Hierzu werden auf Templaten Diamantschichten gezüchtet, die anschließend in Form einer Folie abgezogen werden können. Diese freistehenden Diamantfolien (Bild 1) können mittels konventioneller Fügemethodik auf Bauteile aus vielerlei Werkstoffen aufgebracht werden.

deposition, HFCVD)^[1]. Hierbei wird ein Gemisch aus Wasserstoff und 4% Methan in einer Niederdruckatmosphäre bei einigen Millibar an resistiv geheizten Wolframfilamenten aktiviert, wobei permanent Wasserstoffradikale entstehen. Diese Wasserstoffradikale reagieren mit Methanmolekülen, die wiederum Methylradikale bilden. Außerdem werden Diamantkeime mit einer Kristallitgröße im Nanometerbereich, die in einem Vorbehandlungsschritt auf die Template aufgebracht wurden, durch die Wasserstoffradikale aktiviert, indem oberflächenterminierende Wasserstoffatome von der Oberfläche der Keime abgespalten werden. Die reaktiven Methylradikale können sich in der Folge an die geschaf-



Dipl.-Ing. Matthias A. Lodes
wissenschaftlicher Mitarbeiter,
Lehrstuhl Werkstoffkunde
und Technologie der Metalle,
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg



Dr.-Ing. Stefan M. Rosiwal
Leiter Diamantgruppe,
Lehrstuhl Werkstoffkunde
und Technologie der Metalle,
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg



**Prof. Dr.-Ing.
Robert F. Singer**
Lehrstuhlinhaber,
Lehrstuhl Werkstoffkunde
und Technologie der Metalle,
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

Herstellung nano- kristalliner Diamantfolie

Die Erzeugung der Diamantfolien geschieht mittels Heißdraht-Gasphasenabscheidung (engl. hot-filament chemical vapour



Bild 1 Kartenhaus aus nanokristalliner Diamantfolie.

fenen aktiven Oberflächenplätze binden – die Kristallite wachsen. Durch die aggressive Atmosphäre bleibt dabei zum Großteil nur Kohlenstoff erhalten der in der sp^3 -Hybridisierung von Diamant vorliegt, graphitische Spezies werden entweder in Diamant umgewandelt oder weggeätzt. Diamant, der bei diesen Bedingungen eigentlich thermodynamisch nicht stabil ist, wird also durch geschickte Einstellung der Reaktionskinetik aus dem Trägergas Methan abgeschieden. Eine geeignete Parameterkomposition aus Gasdruck, Gastemperatur und Methangehalt kann dabei bei relativ hoher Wachstumsrate hochqualitativen Diamant erzeugen und Rußbildung in der Gasphase vermeiden.

Geeignete Template für die Erzeugung von Diamantfolie zeichnen sich dadurch aus, eine hohe Oberflächengüte und Temperaturbeständigkeit zu besitzen, sowie durch die Eigenschaft, die abgeschiedene Diamantschicht nach dem Wachstum wieder von ihnen ablösen zu können. Die hier gezeigten Ergebnisse basieren auf der Verwendung von Templaten aus Silizium, die in der Form von Wafern verwendet werden, wie sie aus der Halbleiterindustrie bekannt sind. Diese Siliziumwafer mit einem Durchmesser von 15 cm besitzen eine polierte Seite und eine geätzte. Vor der Diamantabscheidung wird in einer Ultraschallbehandlung in einer Suspension aus Nanodiamantkristalliten und Ethanol eine Bekeimung durchgeführt um homogenes Wachstum zu erzielen. Anschließend wird das Templat beidseitig mit Diamant beschichtet (Bild 2), wo-

bei in einer CemeCon CC800/9-XL Diamantbeschichtungsanlage simultan neun Wafer beidseitig beschichtet werden können. Ein hoher Methangehalt von bis zu 4% und ein niedriger Prozessdruck sorgen dabei für eine hohe Renukleationsrate. Das heißt, die Diamantkeime wachsen nicht nur, sondern es bilden sich auf deren Oberflächen ständig auch neue Kristallite, was schließlich zum Wachstum von Nanodiamant mit einer Korngröße von 5–100 nm führt. Erzielbare Wachstumsraten liegen bei ca. 0,4 $\mu\text{m}/\text{h}$, in einem 100 h Prozess werden also Diamantfolien mit einer Dicke von 40 μm erzeugt. Der Grund für die Verwendung von Nanokristallen zum Aufbau der Diamantfolien liegt im Festigkeitsverhalten dieses keramischen Materials. Diamant ist ein rein kovalent gebundener Werkstoff, d. h. er versagt spröde. Risse entstehen dabei durch innere Kerbwirkung an Fehlern wie Fremdpartikeln (eingebracht bei der Bekeimung) oder Oberflächenunregelmäßigkeiten. Sind solche Fehler bei einer Belastung nicht vorhanden, dienen Korngrenzen als rissauslösende Fehler. Je kleiner also die Korngröße ist, desto größer ist die grundsätzliche Festigkeit des Materials. Dabei zeigen die nanokristallinen Diamantfolien trotz hoher Härte (85 GPa) und hoher Festigkeit (siehe nächstes Kapitel) eine hohe elastische Flexibilität.

Auf die Beschichtung folgt die Ablösung der abgeschiedenen Diamantschicht in Form der Diamantfolie durch eine kombinierte Laser- und Ultraschallbehandlung. Im oben beschriebenen

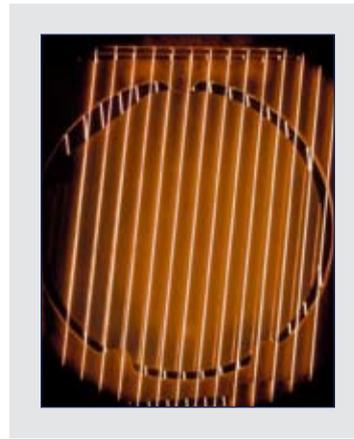


Bild 2
Hot-Filament CVD von Diamant auf einem Silizium-Wafer zur Erzeugung nanokristalliner Diamantfolie. Zu sehen sind die das Templat beidseitig umspannenden Filamentdrähte zur Gasanregung.

Prozess können damit in einem Beschichtungsrun 18 „Diamantwafer“ mit einem Durchmesser von 140 mm und einer Dicke von 40 μm erzeugt werden.

Die sonst bei der Thematik Beschichtungen oft problematischen thermischen Eigenspannungen spielen bei der Betrachtung der freistehenden Diamantfolien keine Rolle. Jedoch werden sonst oft vernachlässigte intrinsische Spannungen, die beim Wachstum der Diamantschicht entstehen, deutlich sichtbar. Je nach Prozessparameter verkrümmen sich die Diamantfolien unterschiedlich stark. Durch einen patentierten mehrlagigen Aufbau können die Wachstumseigenspannungen so kontrolliert werden, dass sich die Krümmung vermindern lässt. Die einzelnen Entwicklungsstadien der Diamantfolien (gefördert im Rahmen des Forschungsverbundes ForLayer von der Bayerischen Forschungsförderung) verdeutlicht Bild 3. Waren zu Beginn (links) nur stark verkrümmte, spratzige Stücke herstellbar, ist jetzt die reproduzierbare Erzeugung von Diamantwafern möglich (rechts).

Bild 3
Entwicklungsstadien nanokristalliner Diamantfolie während der Projektlaufzeit des BFS Forschungsverbundes ForLayer: von spratzigen Stücken mit matter Oberfläche und starker Verkrümmung hin zu ebenen „Diamantwafern“ mit hoher Oberflächenqualität und einem Durchmesser von 140 mm.



Biegefestigkeit von Diamantfolie im Vergleich zu konventionellen keramischen Folien

Klassische Methoden der Festigkeitsbestimmung können zur Untersuchung der Diamantfolien nicht verwendet werden. Beispielsweise sind die Diamantfolien für einen 3- oder 4-Punkt-Biegeversuch schlicht zu dünn, die Durchbiegung also zu hoch. Andererseits sind komplexe Membran-Testmethoden aufgrund der dafür zu hohen Dicke und der sehr hohen Steifigkeit nicht anwendbar. Ein Verfahren, das sich als geeignet erwiesen hat, ist die 4-Kugel-Methode^[2]. Hierbei wird eine Probenscheibe mit Durchmesser 4,8 mm mittig zwischen drei Auflagerkugeln und einer Lastkugel platziert (Aufbau siehe Bild 4).

Über letztere wird im Zentrum der Probe eine Kraft aufgebracht. Die höchsten resultierenden Spannungen sind biaxiale Zugspannungen, die auf der der Lastkugel gegenüberliegenden Seite der Probe auftreten. Aus den geometrischen Verhältnissen, der Kraft beim Bruch und der Dicke der Probe, kann dann die Bruchspannung berechnet werden^[3]. Eine Probe mit Durchmesser 4,8 mm wird mittels einer Posi-

Bild 4 Aufbau zur Bestimmung der Bruchfestigkeit im 4-Kugel-Biegeversuch nach Danzer^[2].

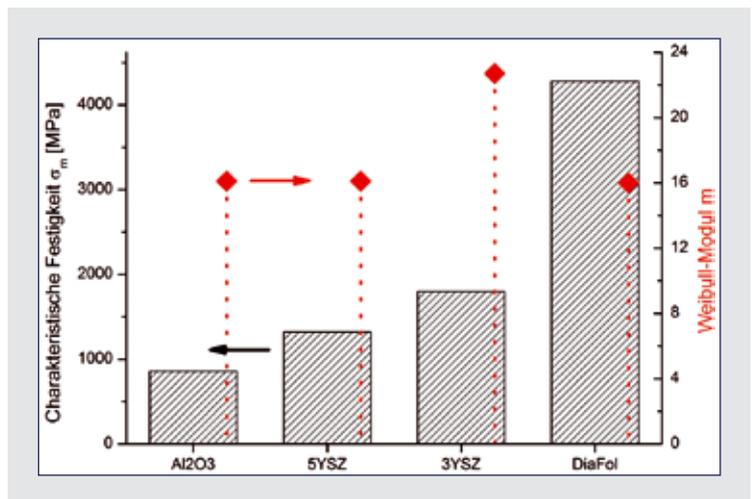


Bild 5 Vergleich der Biegefestigkeiten (Balken, linke Ordinate) von nanokristalliner Diamantfolie im Vergleich zu anderen keramischen Materialien. Der Weibull-Modul (Datenpunkte, rechte Ordinate) gibt dabei die Streuung an.

tionierungshilfe freischwebend zwischen einer Lastkugel und drei Auflagerkugeln platziert. Anschließend wird mit einer Instron Druckprüfanlage eine biaxiale Biegebelastung in die Probenscheiben eingebracht. Um eine für spröde versagende Materialien notwendige statistische Versuchsdatenauswertung machen zu können, wurden pro Diamantfolie 30 Proben vermessen. Aus den je 30 gemessenen Bruchspannungen können die charakteristische Festigkeit σ_0 und der Weibull-Modul m (ein Maß für die Streuung) berechnet werden^[4].

Für eine auf einer polierten Silizium-Oberfläche gewachsene Diamantfolie ergibt sich eine charakteristische Festigkeit von 4,2 GPa und ein Weibull-Modul von 16 (Bild 5). Neben nanokristallinen Diamantfolien sind andere keramische Folien auf ihre Bruchfestigkeit untersucht worden. Zum einen war dies eine Aluminiumoxid-Folie, zum anderen eine Zirkonoxid-Folie, die mit 3% bzw. 5% Yttriumoxid stabilisiert ist (dankenswerterweise von der Fa. KeraFol zur Verfügung gestellt). Auch hierbei wurden je 30 Proben vermessen, um die charakteristische Festigkeit sowie den Weibull-Modul zu bestimmen. Im Ver-

gleich der vier keramischen Folien zeigt sich (Bild 5), dass die nanokristalline Diamantfolie mehr als die zweifache Festigkeit aufweist als die beste konventionelle keramische Zirkonoxidfolie mit 3% Yttriumoxid. Dabei liegt der Weibull-Modul der Diamantfolie in einem für die technische Anwendung von spröden Materialien akzeptablen Bereich von deutlich mehr als 10.

Anwendungspotenziale

Diamant steht durch die hier beschriebene Technik als folienartiges Halbzeug zur Verfügung. Ist die Auswahl an Materialien, die direkt mit CVD-Diamant beschichtet werden können, sehr eingeschränkt, so wird durch die Trennung von Herstellung und Applizierung die Tür für ein großes Feld weiterer Anwendungen aufgestoßen. Nahezu jedes Substratmaterial kann mithilfe einer geeigneten Füge-technik mit Diamant(folie) belegt werden.

Als Beispiel soll hier eine Wurf-schaukel (Bild 6) einer Strahlanlage gezeigt werden, wie sie von der Fa. Rösler verbaut wird. Diese Wurf-schaukeln beschleunigen in Partikelstrahlanlagen durch eine Rotationsbewegung auf einem Schleuderrad das Strahl-

gut und unterliegen dabei sehr hohem Abrasivverschleiß. Im Labortest ist untersucht worden, wie und ob die Oberfläche dieser Komponente mit Diamantfolie vor Verschleiß geschützt werden kann. Hierzu ist ein mittels Laser auf die passende Größe zugeschnittenes Stück nanokristalliner Diamantfolie mit einem 2K-Epoxidharz auf eine Wurfschaufel aus Stahlguss aufgeklebt worden. Anschließend ist an einer Dentalstrahlanlage mit steigendem Druck (1 bar–6 bar) jeweils 30 s die unbehandelte (lediglich abgefräste) sowie die mit Diamantfolie belegte Oberfläche

am Ende des Versuches keinen Verschleiß (unten), die Oberfläche der Diamantfolie ändert sich auch in der Vergrößerung nicht. Prinzipiell kann also gezeigt werden, dass die nanokristallinen Diamantfolien Bauteiloberflächen vor Verschleiß schützen können. Nur bei Verwendung von deutlich größeren Strahlpartikeln beim Grobstrahlen und der daraus folgenden höheren kinetischen Energie der Partikel reicht die Stützwirkung der Klebschicht nicht mehr aus, um der Belastung zu widerstehen und die Diamantfolie biegt sich durch den Partikeleinschlag



Bild 6
Wurfschaufel der Fa. Rösler, die auf der Nutzfläche zum Schutz vor Abrasivverschleiß mit Diamantfolie beklebt ist.

Zusammenfassung

Es ist mittels Hot-Filament CVD auf Siliziumtemplaten gelungen, nanokristalline Diamantfolie als Halbzeug verfügbar zu machen. Diese Diamantfolien zeigen sehr hohe Festigkeit bei gleichzeitiger Flexibilität und übertreffen konventionelle keramische Folien in dieser Hinsicht deutlich. Außerdem konnte im Labormaßstab gezeigt werden, wie die Oberfläche von Bauteilen durch die Applikation von Diamantfolie mittels Aufkleben zu 100 % vor Verschleiß geschützt werden können. Die Anwendungsmöglichkeiten von CVD-Diamant können damit von direkt beschichtbaren Materialien auf beliebige Materialien, also auch Kunststoffe oder Leichtmetalle und Stähle erweitert werden.

Forschungsbedarf besteht vor allem noch bei der Übertragung der gezeigten Ergebnisse auf vorgeformte Template. Weiterhin ist gerade das Feld der Fügetechnik sehr weit, d. h. für jeden spezifischen Anwendungsfall muss eine optimale Verbindungstechnik gefunden werden – wenn auch bis dato mit einfachem Kleben auf vielen Substraten eine wettbewerbsfähige Haftfestigkeit erzielt werden konnte. ■

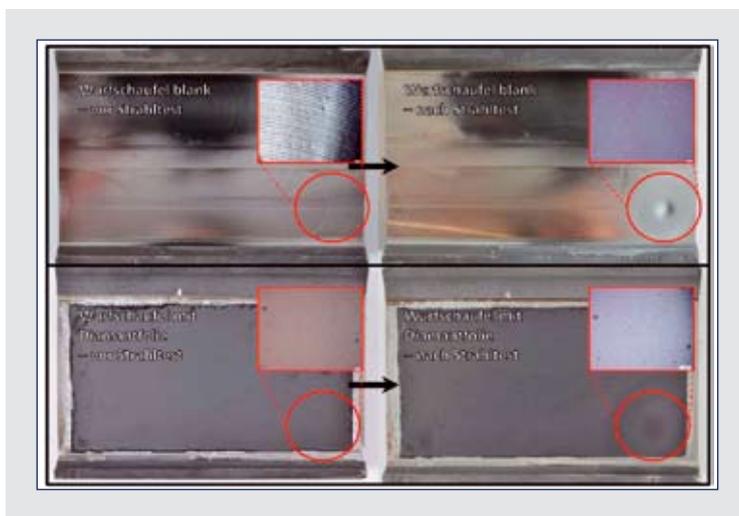


Bild 7 Ergebnis eines Strahltests mit SiC (30 µm, bis zu 6 bar) auf blanken (oben) und mit Diamantfolie belegten (unten) Wurfschaufeln.

mit SiC (F320, 30 µm) gestrahlt worden. Wie in Bild 7 zu sehen, entsteht auf der unbehandelten Oberfläche schon nach kurzer Zeit eine tiefe Mulde (oben rechts) und die oben links in der Vergrößerung zu sehenden Frässpuren verschwinden. Die Diamantfolie hingegen zeigt auch

durch und bricht. Durch die gezeigte Methodik ist es vorstellbar, in Zukunft eine Wurfschaufel oder andere Bauteile günstig und schnell z.B. aus Kunststoffen zu fertigen, um anschließend die belasteten Wirkflächen durch Diamantfolie effektiv vor Verschleiß zu schützen.

weitere Infos www.forlayer.de, www.bayfor.org/forlayer

Bildnachweis Lehrstuhl WTM

Literaturnachweis [1] Lodes, M.A.; Rosiwal, S.M.; Singer, R.F.: "Self-supporting nanocrystalline diamond foils - A new concept for crystalline diamond on any technical surface". *Key Eng. Mat.*, Bd. 438, S. 163–169, 2010. [2] R. Danzer; W. Harrer; P. Supancic; T. Lube; Z. Wang und A. Börger: „The ball on three balls test-Strength and failure analysis of different materials“. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Bd. 27, S. 1481–1485, 2007 [3] Schell, K.G.; Fett, T.; Rizzi, G.; Esfehanian, M.; Oberacker, R.; Hoffmann: Stable and unstable fracture of thin brittle disks under a ball-on-3-balls loading“. *Engineering Fracture Mechanics*, 76, S. 2486–2494, 2009 [4] Weibull, W.: "A statistical distribution function of wide applicability". *Journal of Applied Mechanics*, 18(3) S. 293–297, 1951.