



Diplomarbeit

# Synergieeffekte von laserstrukturierten Metalloberflächen und neuartigen 2D-Materialien zur Steigerung der tribologischen Performance

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades einer  
Diplom-Ingenieurin (Dipl.-Ing.<sup>in</sup>)

eingereicht an der Technischen Universität Wien  
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

**Christina Danecker BSc**

Mat.Nr.: 11805773

unter der Leitung von

**Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Carsten Gachot**

Institut für Konstruktionswissenschaften und Produktentwicklung  
E307-05 Forschungsbereich Tribologie

Wien, Juni 2024

---

*Unterschrift*

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung dieser Arbeit nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

### ***Eidesstattliche Erklärung***

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einem\_r Beurteiler\_in zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachter\_innen beurteilten Arbeit überein.

Ich nehme zur Kenntnis, dass die vorgelegte Arbeit mit geeigneten und dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Mitteln (Plagiat-Erkennungssoftware) elektronisch-technisch überprüft wird. Dies stellt einerseits sicher, dass bei der Erstellung der vorgelegten Arbeit die hohen Qualitätsvorgaben im Rahmen der geltenden Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis „Code of Conduct“ an der TU Wien eingehalten wurden. Zum anderen werden durch einen Abgleich mit anderen studentischen Abschlussarbeiten Verletzungen meines persönlichen Urheberrechts vermieden.

---

Wien, Juni 2024

---

Unterschrift

# Danksagung

Ich möchte allen Personen danken, die mich fachlich sowie persönlich bei der Erstellung dieser Diplomarbeit unterstützt haben.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Carsten Gachot bedanken, dessen mitreißende Vortragsweise in mehreren Lehrveranstaltungen mein Interesse für Tribologie geweckt hat. Während der Ausarbeitung der Diplomarbeit hat er mich mit seiner umfassenden fachlichen Expertise unterstützt, eine äußerst angenehme Zusammenarbeit ermöglicht und einen entscheidenden Anteil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein Dank gilt jedem Mitglied der Forschungsgruppe Tribologie, die mich herzlich im Team aufgenommen haben und mich jederzeit unterstützt haben. Ihre Erfahrung und Mitwirkung haben zu einer produktiven Atmosphäre beigetragen. Grazie mille Edoardo, für deine tatkräftige Unterstützung bei der Erstellung verschiedener Beschichtungen sowie für die zahlreichen fachlichen Gespräche. Ein besonderes Dankeschön gebührt Martin für seine Fachexpertise beim Erstellen der Dispersion und der Beschichtungen.

Außerdem möchte ich allen anderen Mitarbeiter\*innen an der TU Wien meinen Dank aussprechen, die dazu beigetragen haben, Proben vorzubereiten, indem sie ihre Hilfe und Expertise zur Verfügung stellten. Den Mitarbeiter\*innen der universitären Serviceeinrichtung für Elektronenmikroskopie (USTEM) danke ich für ihre Durchführung verschiedener Analysen. Zudem möchte ich mich bei der TU Dresden und Herrn Prof. Dr. Andrés Fabián Lasagni und Herrn Fabian Ränke für die Erzeugung der laserstrukturierten Proben bedanken.

Zuletzt möchte ich den größten Dank meiner Familie aussprechen für ihren emotionalen Rückhalt und ihre Unterstützung auf meinem Weg. Die Motivation meines Partners während meines gesamten Studiums verdient besondere Anerkennung. Bei meinen Freund\*innen bedanke ich mich für gemeinsame Erfolge, die vielen schönen Momente und ihr Verständnis in herausfordernden Phasen.

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Kurzfassung.....	III
Abstract.....	IV
Abbildungsverzeichnis .....	V
Tabellenverzeichnis.....	X
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1 Problemstellung / Forschungsfrage .....	3
1.2 Aufbau und Struktur der Arbeit.....	4
<b>2 Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>5</b>
2.1 Festschmierstoffe .....	5
2.1.1 Graphit .....	7
2.1.2 Molybdändisulfid (MoS <sub>2</sub> ).....	8
2.1.3 Polytetrafluorethylen (PTFE) .....	9
2.1.4 MXene .....	10
2.1.5 Synthese von MXene.....	12
2.1.6 Anwendungen und Eigenschaften von MXene.....	13
2.1.7 Vor- und Nachteile von MXene .....	18
2.2 Hydroxylapatit .....	20
2.3 Laserstrukturierung.....	21
2.3.1 Direkte Laser-Interferenzstrukturierung (DLIP).....	21
2.3.2 Kombination 2D Schichtmaterialien und Laserstrukturen .....	24
<b>3 Materialien und Methoden.....</b>	<b>25</b>
3.1 Substratmaterial.....	25
3.2 Airbrush-Verfahren.....	27
3.3 Tribologische Prüfung.....	30
3.3.1 Versuchsparameter.....	31
3.3.2 Versuchsdurchführung.....	32
3.3.3 Versuchsplan .....	32
3.4 Profilometrie.....	32

3.5	Verwendete Programme.....	33
3.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	33
3.7	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) .....	34
3.8	Focused Ion Beam Microscopy (FIB) .....	34
3.9	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	35
4	Ergebnisse und Diskussion .....	36
4.1	Charakterisierung der Oberflächen .....	36
4.2	Oberflächenrauheit.....	45
4.3	Analyse Reibungskoeffizienten.....	46
4.3.1	Laserstrukturierte Stahlproben .....	46
4.3.2	Laserstrukturierte Stahlproben mit MXene-Beschichtungen.....	49
4.3.3	Laserstrukturierte Titanproben .....	53
4.3.4	Laserstrukturierte Titanproben mit MXene-Beschichtungen .....	56
4.3.5	Zusammenfassung der tribologischen Prüfungen .....	59
4.4	Verschleißspuren .....	60
4.4.1	Verschleißspurbreite .....	62
4.5	REM-Analyse .....	63
4.6	EDX-Analyse .....	67
4.7	Struktur und Dicke der MXene-Beschichtung.....	69
4.7.1	Vorbereitung TEM-Analyse .....	70
4.7.2	Analyse der Verschleißspur mittels TEM .....	71
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	76
5.1	Zusammenfassung.....	76
5.2	Ausblick .....	77
6	Anhang.....	80
6.1	Verschleißspuren der Stahl- und TiAl6V4-Proben .....	80
6.2	Ergänzung TEM-Analyse .....	84
6.3	Versuchsplan .....	85
	Literaturverzeichnis.....	88
	Formelverzeichnis .....	97

# Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die tribologischen Eigenschaften von laserstrukturierten Oberflächen mit verschiedenen Geometrien in Kombination mit MXene Beschichtungen zu evaluieren.

Hierbei werden mithilfe des Airbrush-Verfahrens Festschmierstoffbeschichtungen aus  $Ti_3C_2T_x$  MXene auf zwei unterschiedlichen Substratmaterialien mit laserstrukturierten Oberflächen erstellt. Der Schwerpunkt liegt in der tribologischen Prüfung der laserstrukturierten Oberflächen, sowohl ohne als auch in Verbindung mit MXene-Beschichtungen.

Ausgewählte Verschleißspuren werden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert. Für die Bewertung des Schichtaufbaus und die Überprüfung, ob MXene die laserstrukturierten Oberflächen ausfüllen, wird bei einer Probe mittels Focused Ion Beam Microscopy (FIB) ein Abschnitt des Schichtquerschnitts freigelegt und mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Zudem wird für zwei Verschleißspuren eine Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt, um die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von laserstrukturierten Oberflächen in Kombination mit einer  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung zu analysieren.

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen dazu beitragen, die Kombination von MXene und laserstrukturierten Oberflächen weiter zu erforschen und festzustellen, ob die Laserstrukturen als Reservoir für Festschmierstoffe dienen können, um Reibung und Verschleiß zu reduzieren.

Die Ergebnisse des Reibungskoeffizienten für verschiedene Laserstrukturen auf Substratmaterialien aus Stahl (1.4301) und TiAl6V4 in Kombination mit MXene-Beschichtung zeigen eine deutliche Reduktion des Reibungskoeffizienten im Vergleich zu den Referenzmessungen. Bei Stahlsubstraten genügen wenige MXene-Partikel, um den Reibungskoeffizienten, um bis zu 80 Prozent zu reduzieren. Bei TiAl6V4 wird der Reibungskoeffizient im Vergleich zur polierten Referenz durch die Kombination aus Laserstrukturierung und MXene-Beschichtung um bis zu 50 Prozent verringert.

# Abstract

The aim of this thesis is to evaluate the tribological properties of laser structured surfaces with different patterns in combination with MXene coatings.

The airbrush process is used to produce a solid lubricant coating of  $Ti_3C_2T_x$  MXenes on two different substrate materials with laser structured surfaces. One of the main focuses is the tribological testing of laser structured surfaces, both without and in combination with MXene coatings.

Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) are used to analyse selected wear tracks. Focused ion beam microscopy (FIB) is used to expose a portion of the cross-section of the sample to assess the layer structure and to verify that the laser-structured surfaces are filled with MXenes. In addition, transmission electron microscopy (TEM) is carried out on two selected wear tracks to analyse the structure-property relationships of the laser-structured surfaces in combination with the with  $Ti_3C_2T_x$  coating.

The results should help to further explore the combination of MXenes and laser-structured surfaces, and whether the laser structures can act as a reservoir for solid lubricants to reduce friction and wear.

The results of the coefficient of friction for different laser structures on substrate materials made of 1.4301 steel and TiAl6V4 in combination with MXene coating show a significant reduction in the coefficient of friction compared to the reference measurements. On steel substrates, a few MXene particles are enough to reduce the coefficient of friction by up to 80 per cent. For TiAl6V4, laser structuring combined with MXene coating is shown to reduce the coefficient of friction by up to 50 per cent compared to the polished reference.

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b>	Funktionsmechanismus von Festschmierstoffen mit Schichtstruktur (basierend auf [20] Abbildung 9.1) .....	6
<b>Abbildung 2:</b>	Graphit-Schichtgitterstruktur (selbst erstellt mit Vesta) .....	8
<b>Abbildung 3:</b>	MoS <sub>2</sub> -Kristallstruktur (Mo in Blau, S in Gelb) (selbst erstellt mit Vesta).....	8
<b>Abbildung 4:</b>	Molekülstruktur Polytetrafluorethylen (basierend auf [34] Abbildung 1)....	9
<b>Abbildung 5:</b>	Schematische Darstellung MAX-Phase und MX-Schichten nach entfernen der Al-Schichten .....	10
<b>Abbildung 6:</b>	Schematische Darstellung der MXene-Struktur M <sub>n+1</sub> X <sub>n</sub> T <sub>x</sub> (basierend auf [37]) .....	11
<b>Abbildung 7:</b>	Verschiedene MXene-Strukturen mit Ti als Übergangsmetall (basierend auf [40]) .....	11
<b>Abbildung 8:</b>	Die Intensitätsverteilung für (a) Zweistrahlinterferenz (d), (b) Dreistrahlinterferenz unter der Annahme einer symmetrischen Konfiguration (e), (c) Vierstrahlinterferenz unter den in (f) gezeigten Bedingungen [110].....	22
<b>Abbildung 9:</b>	Schematische Darstellung des Aufbaus für DLIP [112] .....	23
<b>Abbildung 10:</b>	Laserstrukturierte Probe mit schematischer Darstellung der Laserstrukturen .....	27
<b>Abbildung 11:</b>	Haltesystem ohne Probe, mit Airbrush und Heizplatte .....	28
<b>Abbildung 12:</b>	Verwendetes Tribometer von Rtec mit zusätzlicher Kammer .....	30
<b>Abbildung 13:</b>	Darstellung Ausrichtung der Laserstruktur zur Bewegungsrichtung und Bezeichnung.....	31
<b>Abbildung 14:</b>	Verwendetes Laserscanning-Mikroskop mit entsprechend platzierter Probe .....	33
<b>Abbildung 15:</b>	Mikroskopische Aufnahmen laserstrukturierter Stahloberflächen (a) L6 und (b) L15 (50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser-DIC), 3D-Aufnahmen (c) L6 und (d) L15 (50-fache Vergrößerung) .....	36
<b>Abbildung 16:</b>	Mikroskopische Aufnahmen laserstrukturierter Stahloberflächen (a) C6, (b) C15 (50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser-DIC), 3D-Aufnahmen (c) C6 und (d) C15 (50-fache Vergrößerung) .....	37
<b>Abbildung 17:</b>	Mikroskopische Aufnahmen laserstrukturierter TiAl6V4-Oberflächen (a) L6 und (b) L15 (50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser-DIC), 3D-Aufnahmen (c) L6 und (d) L15 (50-fache Vergrößerung) .....	37
<b>Abbildung 18:</b>	Mikroskopische Aufnahmen laserstrukturierter TiAl6V4-Oberflächen (a) C6, (b) C15 (50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser-DIC), 3D-Aufnahmen (c) C6 und (d) C15 (50-fache Vergrößerung).....	38
<b>Abbildung 19:</b>	Mikroskopische Aufnahme Stahlsubstrat (1.4301) mit Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> -Beschichtung, hergestellt mittels Airbrush (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch) .....	39

<b>Abbildung 20:</b> Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter Stahl (1.4301) Oberfläche mit Linienmuster (Periode = 6 $\mu\text{m}$ ) und $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch).....	40
<b>Abbildung 21:</b> Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter Stahl (1.4301) Oberfläche mit Kreuzmuster (Periode = 6 $\mu\text{m}$ ) und $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch).....	40
<b>Abbildung 22:</b> Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter Stahl (1.4301) Oberfläche mit Linienmuster (Periode = 15 $\mu\text{m}$ ) und $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch).....	41
<b>Abbildung 23:</b> Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter Stahl (1.4301) Oberfläche mit Kreuzmuster (Periode = 15 $\mu\text{m}$ ) und $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch).....	41
<b>Abbildung 24:</b> Mikroskopische Aufnahme TiAl6V4 Oberfläche mit $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung, hergestellt mittels Airbrush (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch).....	42
<b>Abbildung 25:</b> Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter TiAl6V4 Oberfläche mit Linienmuster (Periode 6 $\mu\text{m}$ ) und $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch).....	42
<b>Abbildung 26:</b> Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter TiAl6V4 Oberfläche mit Kreuzmuster (Periode 6 $\mu\text{m}$ ) und $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch).....	43
<b>Abbildung 27:</b> Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter TiAl6V4 Oberfläche mit Linienmuster (Periode 15 $\mu\text{m}$ ) und $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch).....	43
<b>Abbildung 28:</b> Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter TiAl6V4 Oberfläche mit Kreuzmuster (Periode 15 $\mu\text{m}$ ) und $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch).....	44
<b>Abbildung 29:</b> Reibdiagramm für laserstrukturierten Stahl (1.4301) mit Linien- und Kreuzmuster, Periode 6 $\mu\text{m}$ .....	47
<b>Abbildung 30:</b> Reibdiagramm für laserstrukturierten Stahl (1.4301) mit Linien- und Kreuzmuster, Periode 15 $\mu\text{m}$ .....	48
<b>Abbildung 31:</b> Reibdiagramme für laserstrukturierten Stahl (1.4301) mit Linienmuster (a) 6 $\mu\text{m}$ und (b) 15 $\mu\text{m}$ Periode mit unterschiedlicher Ausrichtung zur Geschwindigkeitsrichtung des Gegenkörpers.....	49
<b>Abbildung 32:</b> Reibdiagramme für Stahl (1.4301) mit $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung und unterschiedlichen Perioden (a) Strukturen mit Linienmuster, (b) Strukturen mit Kreuzmuster (c) Strukturen Linien- und Kreuzmuster P = 6 $\mu\text{m}$ , (d) Strukturen Linien- und Kreuzmuster P = 15 $\mu\text{m}$ .....	51
<b>Abbildung 33:</b> Reibdiagramme für Stahl (1.4301) mit $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung und unterschiedlichen Perioden e) Strukturen mit Linienmuster P = 6 $\mu\text{m}$ , (f)	

	Strukturen mit Linienmuster $P = 15 \mu\text{m}$ , jeweils mit Bewegungsrichtung Gegenkörpers um $0^\circ$ und $90^\circ$ verdreht zur Laserstruktur .....	52
<b>Abbildung 34:</b>	Reibdiagramm für laserstrukturierte TiAl6V4-Proben mit Linien- und Kreuzmuster, Periode $6 \mu\text{m}$ .....	54
<b>Abbildung 35:</b>	Reibdiagramm für laserstrukturierte TiAl6V4-Proben mit Linien- und Kreuzmuster, Periode $15 \mu\text{m}$ .....	54
<b>Abbildung 36:</b>	Reibdiagramme für laserstrukturierte TiAl6V4-Proben mit Linienmuster (a) $6 \mu\text{m}$ und (b) $15 \mu\text{m}$ Periode, jeweils mit unterschiedlicher Ausrichtung zur Bewegungsrichtung des Gegenkörpers .....	55
<b>Abbildung 37:</b>	Reibdiagramme für TiAl6V4 mit $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung und unterschiedlichen Perioden (a) Strukturen mit Linienmuster, (b) Strukturen mit Kreuzmuster, (c) Strukturen mit Linien- und Kreuzmuster $P = 6 \mu\text{m}$ und (d) Strukturen mit Linien- und Kreuzmuster $P = 15 \mu\text{m}$ .....	57
<b>Abbildung 38:</b>	Reibdiagramme für TiAl6V4 mit $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung und unterschiedlichen Perioden e) Strukturen mit Linienmuster $P = 6 \mu\text{m}$ , (f) Strukturen mit Linienmuster $P = 15 \mu\text{m}$ jeweils mit $0^\circ$ und $90^\circ$ Anordnung (g) Korrelation der Ergebnisse bei einer $90^\circ$ Anordnung zur Laserstruktur und unterschiedlichen Perioden.....	58
<b>Abbildung 39:</b>	Mikroskopische Aufnahme mittig der Verschleißspuren Stahlproben (1.4301) mit Linienmuster (Periode $6 \mu\text{m}$ ) (Top-view, 20-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: links Laser + optisch, rechts Höhenprofil)	60
<b>Abbildung 40:</b>	Mikroskopische Aufnahme mittig der Verschleißspuren TiAl6V4-Proben mit Linienmuster (Periode $15 \mu\text{m}$ ) (Top-view, 20-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: links Laser + optisch, rechts Höhenprofil) .....	61
<b>Abbildung 41:</b>	REM-Aufnahmen mit HE-SE2 Detektor einer laserstrukturierten Stahlprobe (1.4301) mit Linienmuster (Periode $6 \mu\text{m}$ ) und $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung. (a) Vergrößerung 2 KX (b) Vergrößerung 5 KX .....	63
<b>Abbildung 42:</b>	REM-Aufnahmen mit HE-SE2 Detektor in der Mitte der Verschleißspur einer laserstrukturierten Stahlprobe (1.4301) mit Linienmuster (Periode $6 \mu\text{m}$ ) und plattgedrückter $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung. (a) Vergrößerung 250 X, (b) Vergrößerung 1 KX und (c) Vergrößerung 2 KX .....	64
<b>Abbildung 43:</b>	REM-Aufnahmen mit HE-SE2 Detektor in der Mitte der Verschleißspur einer laserstrukturierten Stahlprobe (1.4301) mit Kreuzmuster (Periode $6 \mu\text{m}$ ) und plattgedrückter $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung. (a) Vergrößerung 250 X, (b) Vergrößerung 1 KX und (c) Vergrößerung 2 KX .....	64
<b>Abbildung 44:</b>	REM-Aufnahmen mit HE-SE2 Detektor einer laserstrukturierten TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode $6 \mu\text{m}$ ) und $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung. (a) Vergrößerung 1 KX (b) Vergrößerung 5 KX .....	65
<b>Abbildung 45:</b>	REM-Aufnahmen mit HE-SE2 Detektor in der Mitte der Verschleißspur der laserstrukturierten TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode $6 \mu\text{m}$ ) mit	

- plattgedrückter  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung. Die Ausrichtung der Liniengeometrie 90 Grad verdreht zur Bewegungsrichtung des Gegenkörpers. (a) Vergrößerung 250 X, (b) Vergrößerung 1 KX und (c) Vergrößerung 3 KX. 66
- Abbildung 46:** Punkte EDX-Analyse in Verschleißspur für laserstrukturierte Stahlprobe (1.4301) mit Kreuzmuster (Periode 6  $\mu m$ ) und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung..... 67
- Abbildung 47:** Punkte EDX-Analyse in Verschleißspur für laserstrukturierte TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 6  $\mu m$ ) und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung mit Ausrichtung Liniengeometrie 90° Anordnung..... 68
- Abbildung 48:** REM-Aufnahme des Querschnitts einer mittels Airbrush-Verfahren hergestellten  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung..... 69
- Abbildung 49:** REM-Aufnahme mit ETD-Detektor (a) mittig der Verschleißspur laserstrukturierte Stahlprobe (1.4301) mit Linienmuster (Periode 6  $\mu m$ ) mit „plattgedrückter“  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung 1040-fache Vergrößerung, (b) 6190-fache Vergrößerung und (c) TEM-Lamelle 15000-fache Vergrößerung 70
- Abbildung 50:** REM-Aufnahme mit ETD-Detektor (a) mittig der Verschleißspur laserstrukturierte TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 15  $\mu m$ ) mit „plattgedrückter“  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung 4000-fache Vergrößerung, (b) TEM-Lamelle 10000-fache Vergrößerung..... 70
- Abbildung 51:** TEM-EDX für Verschleißspur laserstrukturierter Stahlprobe (1.4301) mit Linienmuster (Periode 6  $\mu m$ ) in Kombination mit  $Ti_3C_2T_x$ . (a) Bilder der Verschleißspur und den jeweiligen elementaren Zuordnungen sind in (b) bis (e) zu sehen..... 71
- Abbildung 52:** Ergebnisse TEM-Aufnahmen für Verschleißspur laserstrukturierter Stahlprobe (1.4301) mit Linienmuster (Periode 6  $\mu m$ ) in Kombination mit  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung..... 72
- Abbildung 53:** TEM-EDX für Verschleißspur laserstrukturierte TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 15  $\mu m$ ) in Kombination mit  $Ti_3C_2T_x$  (a). Bilder der Verschleißspur und den jeweiligen elementaren Zuordnungen sind in (b) bis (f) zu sehen..... 73
- Abbildung 54:** Bildung der Kohlenstoffschicht: (1) Ausgangssituation, (2) schematische Darstellung während der tribologischen Prüfung, (3) neu zusammengesetzte Beschichtung aus Titan – Kohlenstoff basierend auf den TEM-Ergebnissen..... 74
- Abbildung 55:** Ergebnisse TEM-Aufnahmen für Verschleißspur laserstrukturierte TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 15  $\mu m$ ) in Kombination mit  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung ..... 75
- Abbildung 56:** Reibdiagramm für Titan-Hydroxylapatit-Verbundwerkstoffe unterschiedlichen Anteilen von Carboxymethylcellulose (5% und 10%) sowie eine Probe aus Titan-Hydroxylapatit mit 10% Carboxymethylcellulose und einer  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung..... 78

<b>Abbildung 57:</b> Mikroskopische Aufnahme mittig der Verschleißspuren, Stahlproben (1.4301), Periode 15 $\mu\text{m}$ (Top-view, 20-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch).....	80
<b>Abbildung 58:</b> Mikroskopische Aufnahme mittig der Verschleißspuren Stahlproben (1.4301), Periode 6 $\mu\text{m}$ (Top-view, 20-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch).....	81
<b>Abbildung 59:</b> Mikroskopische Aufnahme mittig der Verschleißspuren TiAl6V4-Proben, Periode 6 $\mu\text{m}$ (Top-view, 20-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch) .....	82
<b>Abbildung 60:</b> Mikroskopische Aufnahme mittig der Verschleißspuren TiAl6V4-Proben, Periode 15 $\mu\text{m}$ (Top-view, 20-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch) .....	83
<b>Abbildung 61:</b> TEM-EDX für Verschleißspur Tasche 2 laserstrukturierter TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 15 $\mu\text{m}$ ) in Kombination mit $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (a). Bilder der Verschleißspur und den jeweiligen elementaren Zuordnungen sind in (b) bis (f) zu sehen.....	84

# Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b>	Gegenüberstellung Vor- und Nachteile von Festschmierstoffen.....	5
<b>Tabelle 2:</b>	Werkstoffeigenschaften verwendeter Substrate.....	25
<b>Tabelle 3:</b>	Probenbenennung, Perioden der Laserstrukturen und Mustergeometrie	26
<b>Tabelle 4:</b>	Laserparameter des Pikosekundenlasers .....	26
<b>Tabelle 5:</b>	Parameter Airbrush für Beschichtungserstellung .....	28
<b>Tabelle 6:</b>	Versuchsparameter Tribometer .....	32
<b>Tabelle 7:</b>	Oberflächen der topografischen Maxima.....	44
<b>Tabelle 8:</b>	Rauheitsparameter der laserstrukturierten Stahl- und TiAl6V4-Proben vor der tribologischen Prüfung gemessen, 50-fache Vergrößerung.....	45
<b>Tabelle 9:</b>	Verschleißspurbreite der laserstrukturierten Stahlproben (1.4301) und TiAl6V4-Proben ohne und mit $Ti_3C_2T_x$ - Beschichtung.....	62
<b>Tabelle 10:</b>	Ergebnisse EDX-Analyse für Stahl (1.4301) mit Kreuzmuster (Periode 6 $\mu m$ ) und $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung.....	67
<b>Tabelle 11:</b>	Ergebnisse EDX-Analyse für laserstrukturierte TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 6 $\mu m$ ) und $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung Beschichtung mit Ausrichtung Liniengeometrie 90 Grad verdreht zur Bewegungsrichtung des Gegenkörpers.....	68
<b>Tabelle 12:</b>	Versuchsplan.....	85

# Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
°C	Grad Celsius
AISI	American Iron and Steel Institute
CMC	Carboxymethylcellulose
CT	Computertomographie
COF	Coefficient of Friction – Reibungskoeffizient
CVD	Chemical Vapor Deposition – Chemische Gasphasenabscheidung
CoCrMo	Cobalt-Chrom-Molybdän
DIC	Differential Interference Contrast
DLC	Diamond Like Carbon
DLIP	Direct Laser Interference Patterning
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Focused Ion Beam Microscopy – Fokussierte Ionenstrahlmikroskopie
HAp	Hydroxylapatit
HF	Hydrofluoric acid – Flusssäure
HCl	Salzsäure
LIPSS	Laser-induced Periodic Surface Structures – Laserinduzierte periodische Oberflächenstrukturen
LSM	Laserscanning-Mikroskop
MILD	minimally intensive layer delamination
MRT	Magnetresonanztomographie
N	Newton
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
P	Periode
PATs	Photothermal Active Thin films
REM	Rasterelektronenmikroskopie
PTFE	Polytetrafluorethylen
SAED	Selected Area Electron Diffraction
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEM-EDX	Transmissionselektronenmikroskopie-Energiedispersive Röntgenspektroskopie
TFE	Tetrafluorethylen
TMN	Transition Metal Nitrogen – Übergangsmetall Stickstoff
TMCs	Transition Metal Carbides – Übergangsmetallkarbide
XRD	X-ray Diffraction – Röntgendiffraktometrie

# 1 Einleitung

Tribologie umfasst Reibung, Verschleiß und Schmierung und integriert dabei Aspekte aus Materialwissenschaften, Chemie, Physik und sogar Biologie. Oft unbeachtet, sind Phänomene im Zusammenhang mit Reibung und Verschleiß im täglichen Leben allgegenwärtig [1]. In Bezug auf chirurgische Implantate gewinnt die Tribologie an Bedeutung, da tägliche Belastung, Reibung und Verschleiß zur Bildung von Abriebpartikel führen können und Entzündungen fördern, die in einem Versagen des Implantats resultieren können [2]. Ein sichtbarer Effekt des demografischen Wandels ist der zunehmende Bedarf an orthopädischen Implantaten. Die Länder Schweiz, Deutschland und Österreich hatten im Jahr 2021 eine der höchsten Raten für Hüft- und Kniegelenkersatzoperationen, der OECD-Durchschnittswert liegt für Hüftersatz bei 172 pro 100.000 Einwohner [3].

Implantate sind darauf ausgelegt, eine möglichst lange Lebensdauer zu erreichen. Dennoch zeigt die Realität, dass bei belasteten Implantaten, wie beispielsweise im Knie- oder Hüftgelenk, häufig das Problem der Lockerung des Implantats auftritt [4]. Oft müssen diese Implantate aufgrund ihrer schlechten tribologischen Eigenschaften, wie z.B. ihrer geringen Verschleißfestigkeit gegenüber Fretting, ausgetauscht werden. Um die Lebensdauer zu verbessern, negative Auswirkungen wiederholter Operationen sowie den Austausch von Implantaten beim Patienten und die damit verbundenen Kosten zu reduzieren, gewinnt die Gestaltung und Herstellung von verschleißfesten Materialien für Implantate an Relevanz [5].

Die Lebensdauer von Implantaten lässt sich durch verschiedene Maßnahmen wie Werkstoffauswahl, Oberflächenbehandlung, sowie Optimierungen in Bezug auf Steifigkeit und Form verbessern.

Allgemein werden Materialien mit hoher Materialhärte, hoher Ermüdungsfestigkeit und guter Biokompatibilität wie Cobalt-Chrom-Molybdän Legierungen (CoCrMo) und Titanlegierungen verwendet [6]. Im Vergleich zu CoCrMo weisen Titanlegierungen eine bessere Festigkeit bei niedrigerem Elastizitätsmodul sowie gute Biokompatibilität auf und können dazu beitragen, dass das Implantat besser in den lebenden Knochen einwächst, wodurch dickere strukturelle und funktionale Verbindungen zwischen Knochen und der Implantatoberfläche entstehen [7]. Derzeit wird für die meisten zementfreien Implantate TiAl6V4 eingesetzt, wobei entstehende Abriebpartikel und Entzündungsprozesse eine Implantatlockerung begünstigen können [8]. Bioaktive Beschichtungen wie Hydroxylapatit können Entzündungen reduzieren, weniger Narbengewebe wird gebildet und eine verbesserte Integration des Implantats in den Knochen wird ermöglicht [9].

Oberflächenbeschichtungen und Rauheit sind entscheidend für das Anwachsen des Knochens an das Implantat, wodurch die Fixierung gefördert und die Langlebigkeit des Implantats erhöht wird. Dafür werden leicht überdimensionierte Implantate eingepresst, welche eine poröse Oberfläche besitzen. Die poröse Oberfläche kann durch Sintern, Titanplasmaspritzen und Sandstrahlen hergestellt werden [6]. Zudem können die Oberflächen mit Hydroxylapatit beschichtet werden. Hydroxylapatit hat die Fähigkeit, das Wachstum von Knochen über Spalte hinweg zu unterstützen, die Dauerfestigkeit von Implantaten zu steigern und die Scherfestigkeit der Grenzfläche zu verbessern [10]. Die Steifigkeit ist die Fähigkeit eines Implantats einer Biegebeanspruchung zu widerstehen und wird durch das Produkt aus dem Elastizitätsmodul des Materials und dem Trägheitsmoment berechnet [6].

Eine weitere mögliche Lösung, um die Lebensdauer von Implantaten zu verlängern, ist die Kombination der Oberflächenstrukturierung mit der Anwendung von Festschmierstoffen. Durch diese Kombination könnten die tribologischen Eigenschaften verbessert werden. Sowohl Oberflächenstrukturierung als auch Festschmierstoffe haben ihr Potenzial bewiesen, Reibung und Verschleiß unter trockenen Bedingungen zu reduzieren oder zu minimieren [11].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Teilgebiet der Tribologie, den sogenannten Festschmierstoffen. Diese können in verschiedenen Formen wie Pulver, Pasten oder Beschichtungen auf Kontaktflächen aufgetragen werden, um die Bewegung zwischen den Oberflächen zu erleichtern und sowohl Reibung als auch Verschleiß zu reduzieren [12]. Bekannte Beispiele für Festschmierstoffe sind Graphit, Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ) und Polytetrafluorethylen, auch als Teflon bekannt. Weitere vielversprechende Festschmierstoffe sind MXene, die unter anderem aus Titankarbid bestehen. Insbesondere  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  wird umfassend erforscht und in zahlreichen Publikationen bearbeitet. Mittels Laserstrukturierung der Oberfläche kann eine geordnete und gut definierte Oberflächenstruktur mit periodischen Oberflächenmerkmalen im Mikrometer-Bereich erzeugt werden. Solche Strukturen können als Schmierstoffreservoirs fungieren und bei Mangelschmierung den Kontakt mit Schmiermittel versorgen sowie Abriebpartikel einfangen und minimieren [13], [14].

Die Motivation für diese Diplomarbeit liegt in der Möglichkeit, Forschung im Bereich der Tribologie zu betreiben und einen Beitrag zur Entwicklung zukünftiger Implantate mit einer verbesserten Lebensdauer durch Laserstrukturierung und MXene-Beschichtungen zu leisten. Zusätzlich besteht die Chance, an einem Forschungsprojekt (ID 573932) der Technischen Universität Wien und der Technischen Universität Krakau teilzunehmen und die Qualität chirurgischer Implantate zu verbessern. Das übergeordnete Ziel dieser Kooperation ist es, innovative Biomaterialien auf Basis von Titan-Hydroxylapatit-Verbundwerkstoffen zu entwickeln, die durch Oberflächenfunktionalisierung mittels laserstrukturierter Oberflächen und MXene-Beschichtungen die Osteokonduktivität verbessern und eine längere Lebensdauer von Implantaten ermöglichen sollen.

## 1.1 Problemstellung / Forschungsfrage

Moderne Implantate aus Titan weisen insbesondere bei Implantationen, die eine feste Verbindung mit dem Knochen erfordern, Einschränkungen wie eine geringe Verschleißfestigkeit auf. Eine unzureichende Bindung zwischen Knochen und Implantatoberfläche kann zu Mikrobewegungen führen, die in weiterer Folge eine Lockerung des Implantats und dessen Versagen durch Rissbildung hervorrufen können. Die Implantatoberfläche kann durch Laserstrukturierung modifiziert werden, um die Porosität und Oberfläche der Implantate zu erhöhen. Durch die Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen Implantat und Knochen wird die Knochenintegration verbessert [15]. Weitere Faktoren wie hohe Reibung, Abnutzung und Ermüdung sowie eine geringe Verschleißbeständigkeit begrenzen die Anwendung und Lebensdauer von chirurgischen Implantaten. Die Verbesserung der tribologischen Eigenschaften von Implantaten ist entscheidend, um ihre Lebensdauer zu verlängern.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Analyse der tribologischen Eigenschaften von laserstrukturierten Oberflächen in Kombination mit mehrschichtigen MXene-Beschichtungen. Hierbei werden zwei verschiedene Werkstoffe, Stahl (1.4301) und TiAl6V4, untersucht. Strukturen mit Linien- und Kreuzmuster sowie jeweils zwei verschiedenen Perioden werden verwendet. Für die Beschichtung werden  $Ti_3C_2T_x$  MXene eingesetzt.

## 1.2 Aufbau und Struktur der Arbeit

Die Diplomarbeit gliedert sich in vier Abschnitte: Theoretische Grundlagen, Methodologie, Ergebnisse und Diskussion sowie Zusammenfassung und Ausblick.

Im ersten Abschnitt werden die notwendigen Grundlagen der Festschmierstoffe mit Fokus auf MXene und die Laserstrukturierung näher erläutert, welche für das weitere Vorgehen benötigt werden.

Im zweiten Abschnitt werden die angewendeten Methoden zur Herstellung der Festschmierstoffbeschichtung mit dem Airbrush-Verfahren, die tribologische Prüfung mit Versuchsparametern, die Versuchsdurchführung und der Versuchsplan erläutert. Zusätzlich werden die Profilometrie und weitere verwendeten Analysemethoden vorgestellt.

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit werden die Erkenntnisse und Ergebnisse dokumentiert. Zuerst werden die Analysen der verschiedenen tribologischen Prüfungen präsentiert. Anschließend folgen die Erkenntnisse aus den Gleitreibungsversuchen der verschiedenen Substratmaterialien, mit laserstrukturierten Oberflächen sowohl ohne als auch in Kombination mit MXene-Beschichtungen. Die Interpretation der Ergebnisse erfolgt vor oder im Anschluss an jede Analyse. Zuletzt werden eine Zusammenfassung und ein Ausblick gegeben.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Festschmierstoffe

Historisch betrachtet wurde der grundlegendste Ansatz zur Reduzierung von Reibung und Verschleiß darin gefunden, zwischen zwei Roll- oder Gleitflächen ein Schmiermittel (Öl oder Fett) aufzutragen. Durch diese Vorgehensweise wird der Festkörperkontakt verringert, indem der Kontakt von trocken auf geschmiert verlagert wird [16]. In vielen technischen Anwendungen sind auf Öl und Fett basierende Schmierstoffe nicht geeignet und stattdessen werden Festschmierstoffe verwendet. Diese Anwendungen umfassen Einschränkungen wie hohe oder niedrige Betriebstemperaturen, Betrieb unter Vakuum, korrosive Umgebung sowie Komplikationen im Zusammenhang mit Wartung und / oder Austausch von flüssigen Schmierstoffen. Die Anwendung von Festschmierstoffen ermöglicht, einige oder alle der genannten Einschränkungen zu bewältigen [17], [18].

Festschmierstoffe sind Materialien, die in fester Form vorliegen und dazu verwendet werden, die Reibung zwischen sich bewegenden Oberflächen zu verringern. Festschmierstoffe werden wie folgt definiert [12, S. 27]: „Festschmierstoffe sind alle festen Stoffe, die bewusst eingesetzt werden, um die Reibung zwischen Körpern und den Verschleiß in der Kontaktzone zu verringern. Festschmierstoffe finden als Reinstoffe, Verbindungen oder Gemische in unterschiedlichsten Erscheinungsformen wie Pulver, Pasten, Schichten, Filmen oder Compounds Anwendung.“

Die verschiedenen Vor- und Nachteile von Festschmierstoffen, verglichen mit flüssigen oder fetthaltigen Schmierstoffen, sind nachfolgend in Tabelle 1 zusammengefasst [19].

**Tabelle 1:** Gegenüberstellung Vor- und Nachteile von Festschmierstoffen

Vorteile	Nachteile
stabil bei hohen Temperaturen, Vakuum und Umgebungen mit hohem Druck	höhere Reibungs- und Verschleißkoeffizienten als bei hydrodynamischer Schmierung
hohe Abriebfestigkeit in staubreichen Umgebungen, geringe Abnutzungsrate	Reibungskoeffizient variiert je nach Kontakt- und Umgebungsbedingungen
effektiver als flüssige Schmierstoffe bei wechselnder Belastung, hohen Lasten und hohen Geschwindigkeiten	begrenzte Selbstheilungseigenschaften führen dazu, dass ein abgerissener Feststofffilm die Lebensdauer verkürzt.
besitzen gute Strahlenbeständigkeit	unerwünschte Optik bzw. Farbe
Kompaktere Gerätebauweise, da keine Schmierstoffverteilungssysteme und Dichtungen erforderlich sind	

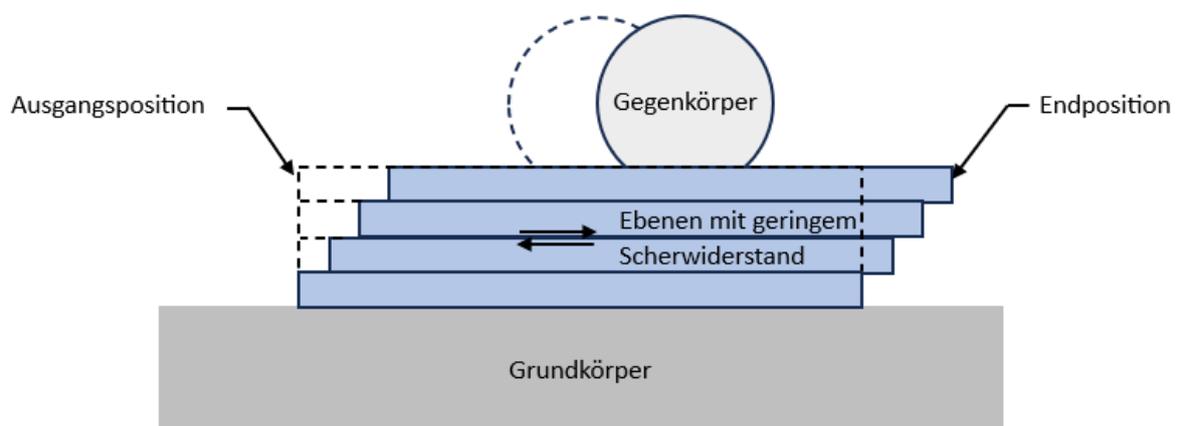
## Funktionsprinzip – Schmierung durch Feststoffe

Materialien mit Schichtstruktur zeigen eine niedrige Scherfestigkeit, wodurch die Reibung an der Kontaktstelle verringert wird. Das Funktionsprinzip beruht auf den ausgeprägten Gleitebenen innerhalb ihrer Kristallstruktur und der schwachen Wasserstoff- und Van-der-Waals-Kräften zwischen den Schichten. Diese Bindungen sind schwach genug, sodass sich die Schichten bei niedrigen Scherkräften übereinander bewegen können. Gleichzeitig reichen diese Bindungen aus, um ein Auftrennen der einzelnen Schichtlagen zu verhindern [20].

Zu den bedeutendsten Vertretern der Werkstoffe mit Schichtstruktur zählen Graphit, MXene und die Familie der Übergangsmetall-Dichalkogenide (TMDs – Transition Metal Dichalcogenides), wie zum Beispiel  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$  [17], [20], [21].

Bei MXenen und anderen 2D-Materialien erfolgt durch die geringe Zwischenschichtbildung eine leichte Ablösung der mehrschichtigen Stapel, siehe Abbildung 1. Sobald diese Stapel gelöst sind, können einzelne Schichten oder Schichtstapel parallel zur Gleitrichtung orientiert werden. Durch Adhäsion werden sie auf den Gegenkörper übertragen und haften sowohl am Substrat als auch am Gegenkörper. Dies ermöglicht ein leichtes Gleiten, reduziert die Reibung und schützt die Oberflächen zusätzlich vor Verschleiß durch die entstehenden Tribofilme [22].

Ein Tribofilm ist eine dünne Schicht, die sich auf Materialoberflächen während Reibungs- und Verschleißvorgängen bildet. Die Bildung des Tribofilms hängt von Faktoren wie Oberflächenoxidation, der Bildung von Ablagerungen, mechanischer Vermischung von Reibungs- und Gegenflächenabrieb sowie dem Sintern der Ablagerungsschicht unter hoher plastischer Scherbeanspruchung ab [23].



**Abbildung 1:** Funktionsmechanismus von Festschmierstoffen mit Schichtstruktur (basierend auf [20] Abbildung 9.1)

Festschmierstoffe können gemäß ihrer Schmiermechanismen in sieben Klassen eingeteilt werden [24]:

1. Weichmetalle (z.B. Silber, Zinn, Indium und Gold)
2. Fluoride (z.B. LiF, CaF<sub>2</sub>)
3. Polymere (z.B. Polytetrafluorethylen PTFE "Teflon")
4. harte kohlenstoffbasierte Materialien (z.B. diamantartiger Kohlenstoff DLC)
5. binäre Oxide (z.B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und ternäre Oxide (z.B. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)
6. leicht zu scherende Massivmaterialien (z.B. MAX-Phasen)
7. zweidimensionale (2D) geschichtete Materialien (z.B. MXene oder Übergangsmetall- Dichalkogenide TMDs)

Im Folgenden werden ein paar konventionelle Festschmierstoffe kurz vorgestellt. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf 2D-geschichteten Materialien, wobei nur Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene aus dieser Klasse für Versuche verwendet werden. MXene sind in der Lage, schnell vorteilhafte Tribofilme zu bilden, wodurch niedrige Verschleißraten möglich sind und damit andere 2D-Materialien in Bezug auf die Verschleißfestigkeit übertreffen [25].

### 2.1.1 Graphit

Graphit ist ein kohlenstoffbasiertes Material, das in Ebenen angeordnet ist und ein hexagonales Gitter besitzt. Die einzelnen Kohlenstoffatome in hexagonaler und ebener Ausrichtung werden durch kovalente Bindungen gebunden, während die Ebenen untereinander nur mit schwachen Van-der-Waals-Kräften verbunden sind [26]. Der Abstand zwischen den Ebenen beträgt 6,7 Å [27]. Die Schichtstruktur wird in Abbildung 2 dargestellt.

Die schmierenden Eigenschaften werden nicht nur auf die schichtartige Anordnung der einzelnen Ebenen, auch bezeichnet als „deck of cards“, zurückgeführt. Das Vorhandensein von Sauerstoff und Wasserdampf erleichtert zusätzlich die interlamellare Scherung. Zwischen den dicht gepackten Basalebene herrscht eine niedrige Oberflächenspannung und geringe Adhäsion [26]. Im Vakuum und bei trockenen Bedingungen ist ein signifikanter Anstieg des Reibungskoeffizienten zu beobachten, dieses Phänomen ist als „Dusting“ bekannt [28]. Erklärt wird das meist dadurch, dass Wassermoleküle zwischen den Ebenen eingelagert werden, wodurch die Zwischenabstände vergrößert werden.

Yen et al. [29] befassen sich mit dieser Theorie und argumentieren stattdessen, dass die Wassermoleküle notwendig sind, um lose Bindungen an den Kanten der Ebenen zu sättigen und somit das geringe Reibungsverhalten aufrechtzuerhalten.

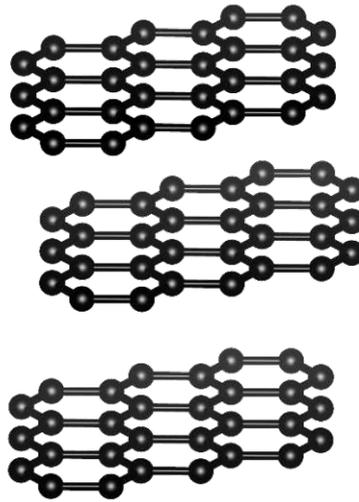


Abbildung 2: Graphit-Schichtgitterstruktur (selbst erstellt mit Vesta)

### 2.1.2 Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ )

Molybdändisulfid, ein Mitglied der Strukturfamilie der Übergangsmetall- Dichalkogenide (TMDs), zeichnet sich durch sein Festschmierstoffverhalten aus und gehört neben Graphit zu den bekanntesten Festschmierstoffen [17].

Ähnlich wie Graphit kristallisiert  $\text{MoS}_2$  in einer hexagonalen Struktur, wobei sich eine sandwichartige Anordnung ausbildet. Eine Ebene aus Molybdänatomen wird von zwei Schwefelatomen umschlossen. Zwischen den Molybdänatomen und Schwefelatomen (S-Mo-S Sandwich) liegt eine kovalente Bindung vor, während schwache Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Schwefellagen vorliegen und das Sandwich zusammenhalten. Dadurch können die S-Mo-S Pakete leicht gegeneinander verschoben werden [30].

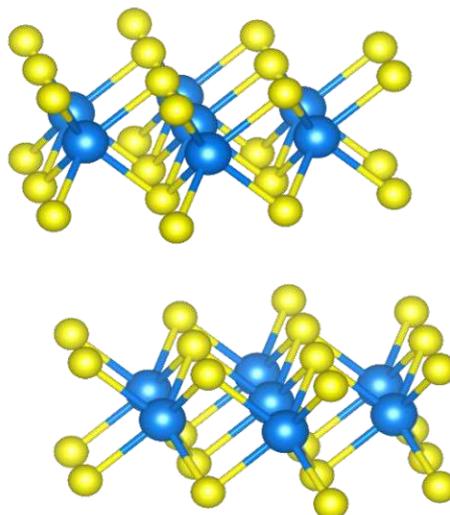


Abbildung 3:  $\text{MoS}_2$ -Kristallstruktur (Mo in Blau, S in Gelb) (selbst erstellt mit Vesta)

MoS<sub>2</sub>-Beschichtungen zeigen sehr niedrige Reibungskoeffizienten ( $\mu \approx 0,05$  oder weniger) und eine lange Lebensdauer von mehreren Millionen Reibzyklen. Diese Eigenschaften sind von den Umgebungsbedingungen abhängig. Sie werden nur erreicht, wenn die Beschichtungen unter trockenem Inertgas oder im Ultrahochvakuum verwendet werden, um eine Oxidation zu vermeiden [31].

### 2.1.3 Polytetrafluorethylen (PTFE)

Polytetrafluorethylen wird durch Polymerisation des Monomers Tetrafluorethylen (TFE) hergestellt und ist unter dem Handelsnamen "Teflon" bekannt [32]. Es gehört aufgrund seiner hohen Wärmebeständigkeit mit einem Schmelzpunkt von 327 bis 344 °C zu den Thermoplasten [33]. Die Molekülstruktur von PTFE besteht aus Kohlenstoff-Fluor-Bindungen, wodurch das Polymer ein hohes Molekulargewicht aufweist. Dies ist auf die starken Bindungen der Fluoratome zurückzuführen, wodurch PTFE nicht mit anderen Verbindungen reagiert [32].

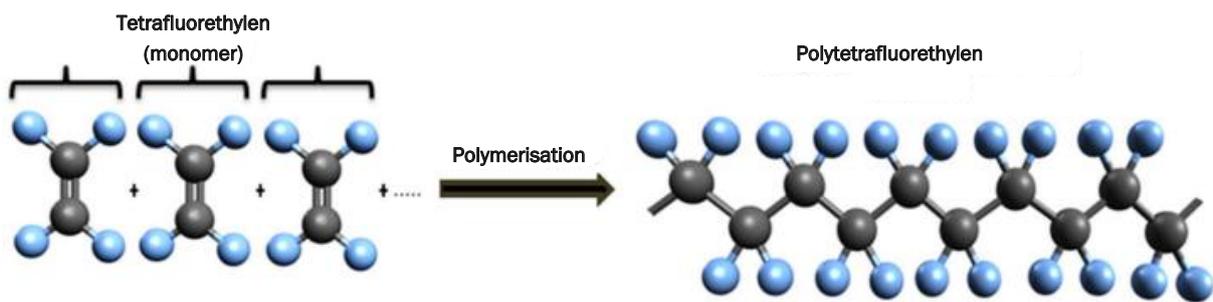


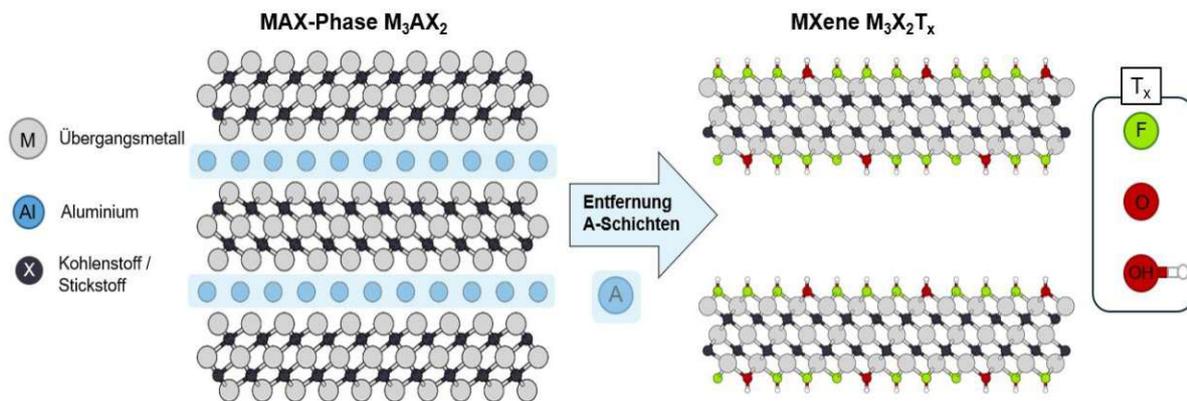
Abbildung 4: Molekülstruktur Polytetrafluorethylen (basierend auf [34] Abbildung 1)

Die sehr dicht angeordneten Fluoratome bilden eine glatte und gleichmäßige Oberfläche, wodurch andere Moleküle leicht darüber gleiten können [35]. Reine PTFE-Verbindungen werden aufgrund ihrer guten Abriebfestigkeit, niedrigen Reibung, Hitzebeständigkeit und chemischen Beständigkeit in verschiedenen Anwendungen verwendet. Dichtungen, Beschichtungen für Zahnräder, in der Luft- und Raumfahrt für Beschichtungen und Festschmierstoffe [34]. PTFE findet in der Medizin und Pharmazie Verwendung, da es nicht mit organischen Stoffen reagiert [36].

## 2.1.4 MXene

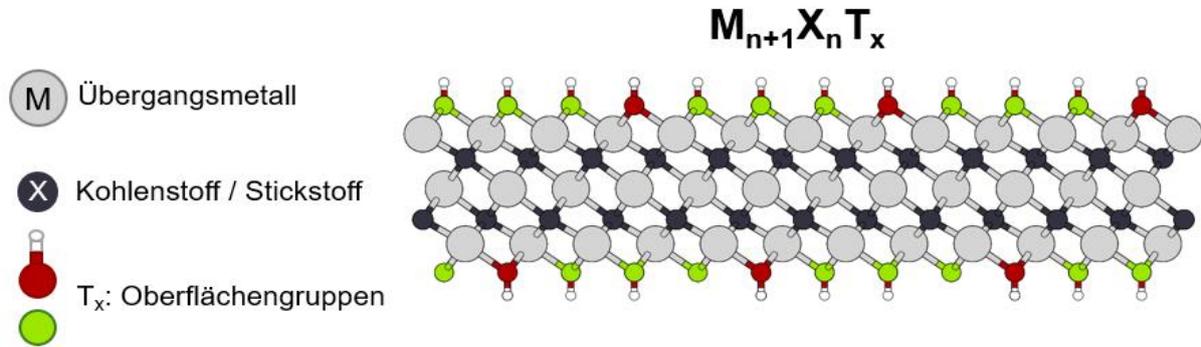
MXene sind eine neuartige Klasse zweidimensional geschichteter Nanomaterialien aus 2D-Übergangsmetallkarbiden, -nitriden und -karbonitriden. Diese zeichnen sich durch eine Struktur aus, die zwei oder mehr Schichten von Übergangsmetallen (M) umfasst, die in einem „bienenwabenartigen“ 2D-Gitter angeordnet sind. Zwischen diesen Metallschichten befinden sich Kohlenstoff- und / oder Stickstoffschichten (X-Atome), welche die oktaedrischen Plätze zwischen den benachbarten Übergangsmetallschichten besetzen [37].

MXene werden aus MAX-Phasen gewonnen, die geschichtete ternäre Verbindungen aus Übergangsmetallkarbiden, -karbonitriden und -nitriden mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_{n+1}AX_n$  umfassen. Innerhalb dieser Formel repräsentiert **M** Übergangsmetalle der ersten Reihe wie Ti, V, Cr oder Nb. **A** ist ein Element, das vorwiegend aus den Gruppen 13 und 14 des Periodensystems stammt, beispielsweise Al, Si, Sn oder In. **X** steht für Kohlenstoff und / oder Stickstoff und  $n$  kann die Werte 1, 2, 3 oder 4 annehmen. Die geschichtete hexagonale Kristallstruktur von MAX-Phasen ist durch eng gepackte M-Schichten, X-Atome an oktaedrischen Positionen und eine Schicht von A-Atomen zwischen den M-X-Schichten charakterisiert. In MAX-Phasen ist die Bindung zwischen den M-A-Schichten rein metallisch, während die M-X-Bindungen einen gemischten kovalenten / metallischen Charakter haben. Durch den gezielten Einsatz verschiedener wässriger Ätzmittel ist es möglich, die A-Element-Schichten selektiv zu entfernen, um so mehrschichtige MXene zu erhalten [38].



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung MAX-Phase und MX-Schichten nach entfernen der Al-Schichten

MXene werden durch die chemische Formel  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n = 1$  bis  $4$ ) beschrieben, welche die abwechselnden Schichten von Übergangsmetallen (M) der ersten Reihe und Kohlenstoff (C) oder Stickstoff (N) mit gebundenen Oberflächengruppen ( $T_x$ ) auf den äußeren M-Schichten darstellt. Die Oberflächenterminierung schließen O, F, OH, Cl, Br oder deren Kombinationen ein, siehe Abbildung 6.



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der MXene-Struktur  $M_{n+1}X_nT_x$  (basierend auf [37])

Die Variation der n-Werte von 1 bis 4 führt zu verschiedenen chemischen Zusammensetzungen, mit unterschiedlichen Monolayer-Dicken, welche als  $M_2X$ ,  $M_3X_2$ ,  $M_4X_3$  und  $M_5X_4$  bezeichnet werden [39].

Struktur	einzelne Übergangsmetalle
$M_2X$ ( $Ti_2CT_x$ )	
$M_3X_2$ ( $Ti_3C_2T_x$ )	
$M_4X_3$ ( $Ti_4C_3T_x$ )	

**Abbildung 7:** Verschiedene MXene-Strukturen mit Ti als Übergangsmetall (basierend auf [40])

## 2.1.5 Synthese von MXene

Die erstmalige erfolgreiche Synthese von MXene erfolgte im Jahr 2011 und wurde in der Gruppe von Gogotsi durch einen nassätzenden Prozess realisiert. Hierbei wurde  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  MAX-Pulver in eine hochkonzentrierte wässrige Lösung von Flusssäure eingetaucht, um selektiv die Al-Schichten der Ausgangs-MAX-Phase zu entfernen, sodass lose gestapelte MX-Schichten zurückbleiben. Dieser Prozess ermöglicht die Synthese von  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  Nanoschichten [41].

Allgemein werden bei der Synthese von MXene zwei Vorgehensweisen unterschieden: Top-Down- und Bottom-Up-Ansatz.

**Top-Down-Ansätze:** Ein Vorläufer wird in Nanostrukturen oder Partikel umgewandelt. Werden MXene aus MAX-Phasen abgeleitet, müssen M-A Bindungen aufgebrochen werden. Die Bindung zwischen M- und A-Atomen ist für die herkömmliche mechanische Exfoliation, wie sie bei anderen Van-der-Waals gebundenen Schichtmaterialien zur Erzeugung von Monoschichten verwendet wird, zu stark. Deswegen werden für MXene chemische Top-Down Ansätze eingesetzt, bei denen ein Ätzmittel selektiv die A-Schicht aus MAX-Phasen entfernt [22].

Nachfolgende Punkte sind bei Top-Down-Ansätzen zu beachten:

1. Vorläufer für die Top-Down-Synthese von MXene sind geschichtete keramische Materialien, die vorwiegend in vier grundlegenden Strukturen auftreten ( $\text{M}_2\text{AX}$ ,  $\text{M}_3\text{AX}_2$ ,  $\text{M}_4\text{AX}_3$  und  $\text{M}_5\text{AX}_4$ ). Mit über 150 möglichen Zusammensetzungen und Strukturen sind sie aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt die prominenteste Materialfamilie. Für die MXene-Synthese werden vor allem MAX-Phasen-Vorläufer auf Al- und Si-Basis verwendet [42].
2. Selektives Ätzen ist die am häufigsten verwendete Synthesemethode zur Herstellung von Übergangsmetallkarbid (TMCs). Mithilfe von wässriger Flusssäure „Hydrofluoric acid“ (HF) können aufgrund der unterschiedlichen Bindungsstärken A-Element-Schichten entfernt werden. Neben Flusssäure können auch Fluoridsalze wie Lithiumfluorid (LiF), Natriumfluorid (NaF) und Kaliumfluorid (KF) in Kombination mit HCl oder mit anderen Säuren verwendet werden [43]. Die Oberfläche von MXene ist je nach eingesetztem Ätzmittel unterschiedlich terminiert, dieser Prozess ist als MILD-Methode (minimally intensive layer delamination) bekannt [22].

Die Bedenken hinsichtlich der Verwendung von HF-Ätzmitteln umfassen ihre korrosive, toxische Natur, Betriebsrisiken und die nachteiligen Umweltauswirkungen. Weitere Nachteile beim Verfahren mit Flusssäure sind Risiken der HF-Nutzung, die Handhabung von Abfall, die Skalierbarkeit und die begrenzte Vielseitigkeit beim Ätzen von MAX-Phasen [43], [44].

Eine alternative Methode gleicht dem Ätzen in geschmolzenem Salz (MSE) und ermöglicht die Herstellung von MXene bei höheren Temperaturen. Im Gegensatz zu TMCs erfordert das Ätzen von TMN-MAX-Phasen erhöhte Temperaturen und Drücke, um Oxidation zu vermeiden [22]. Verschiedene Studien haben erfolgreich Lewis-Säure und Fluorsalze zur Synthese von TMN-MXene eingesetzt [45], [46].

Aufgrund ihrer ökologischen Eigenschaften und sicherer Betriebsverfahren hat die elektrochemische Ätzung zunehmend an Interesse gewonnen. Jedoch ist zu beachten, dass das Vorhandensein von amorphem Kohlenstoff den Ätzprozess beeinträchtigen und die Gesamtausbeute von MXene reduzieren kann [47].

3. Schichtablösung: Selektives Ätzen führt im Allgemeinen zu mehrschichtigen MXene, die in einzelne oder wenige Schichten abgelöst oder delaminiert werden können. Um die Wechselwirkungen innerhalb der Schichten zu verringern, kann die chemische Zwischenschichtbildung genutzt werden. Dabei wird der Abstand zwischen den Schichten vergrößert, um die Wechselwirkungen zwischen den Schichten zu schwächen [48]. Neben der chemischen Delamination können auch mechanische Verfahren, wie Scherung oder Ultraschallbehandlung (ultrasonication), für die Delamination genutzt werden [42].

**Bottom-Up-Ansätze:** Einschränkungen wie Defekte, verringerte Qualität sowie eine Struktur- und Kompositionsabhängigkeit von den ursprünglichen MAX-Phasen, werden durch Top-Down-Ansätze kombiniert. Um diese Limitationen zu überwinden, werden bevorzugt Bottom-Up-Ansätze, wie chemische Gasphasenabscheidung und plasmaunterstützte Puls-Laserabscheidung verwendet [42]. Bisher wurde keine dieser Methoden ausführlicher untersucht, um MXene herzustellen [22]. Daher wird diese Synthesevorgehensweise nicht ausführlicher beschrieben.

## 2.1.6 Anwendungen und Eigenschaften von MXene

Die Anwendungsmöglichkeiten von MXene erstrecken sich über diverse Bereiche, von der Energiespeicherung bis hin zu mechanischen, tribologischen und biomedizinischen Anwendungen [18-20]. Das wird durch hohe elektrische Leitfähigkeit, vielfältige Oberflächenchemie, Biokompatibilität, einstellbare optische, elektrochemische und tribomechanische Eigenschaften sowie die chemische Stabilität von MXene ermöglicht [22], [49], [50].

MXene-Nanoschichten weisen gute mechanische Eigenschaften wie Zugfestigkeit, E-Modul und Bruchdehnung auf. Diese hängen von der Zusammensetzung, der Anzahl der MXene-Nanoschichten, Ausrichtung einzelner Monoschichten, lateralen Flockengröße, Filmdicke und der Wechselwirkung zwischen den Schichten ab [51].

## Tribologische Eigenschaften

Die lamellare Struktur sowie die schwachen Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Schichten ermöglichen den benachbarten Schichten, leicht gegeneinander zu gleiten [52], [53]. Die resultierende niedrige Scherfestigkeit aufgrund dieser Eigenschaft führt gemäß der Theorie von Bowden und Tabor zu einer reduzierten Reibung [54]. Die tribologischen Eigenschaften werden durch den Grad der Exfoliation beeinflusst. Eine höhere Exfoliation ermöglicht eine verbesserte Haftung an der Oberfläche und begünstigt die Bildung eines schützenden Tribofilms, dadurch wird eine Reduktion von Reibung und Verschleiß erreicht [55]. Die Bindungsenergie und somit die Zwischenschichtkopplung innerhalb der Schichten ist bei MXene von den Oberflächenterminierungen abhängig. Untersuchungen haben gezeigt, dass diese die Wechselwirkung zwischen den benachbarten Schichtungen reduzieren können, was zu einer geringeren Reibung führt [21].

Guo et al. [56] untersuchen die Reibungs- und Hafteigenschaften von  $Ti_3C_2$  und zeigen, dass unter hohem Druck die Reibung und Adhäsionskraft steigen, während sich bei höheren Temperaturen die Reibung und Adhäsionskraft verringern. Die elementaren Zusammensetzungen und molekularen Strukturen von  $Ti_3C_2$  werden mithilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bei unterschiedlichen Temperaturen analysiert. Es wird festgestellt, dass Ti-C-Bindungen bei höheren Temperaturen teilweise in Ti-O-Bindungen umgewandelt werden, was zu einer Reduktion von Reibung und Adhäsionskraft führt.

Grützmaier et al [25] zeigen, dass homogene mehrschichtige MXene-Beschichtungen ( $Ti_3C_2T_x$ ) mit einer Dicke von 100 nm eine sechsfache Reduktion der Reibung und eine sehr niedrige Verschleißrate über 100.000 Reibzyklen ermöglichen. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass MXene schnell vorteilhafte Tribofilme bilden können, was zu sehr niedrigen Verschleißraten führt und andere 2D-Materialien in Bezug auf die Verschleißfestigkeit übertrifft. Die Lebensdauer der Beschichtungen auf MXene-Basis übersteigt andere Beschichtung auf Basis von 2D-Nanomaterialien um 200 Prozent.

In einer sauerstoff- und wasserfreien Umgebung bei höheren Temperaturen zeigen MXene eine erhöhte Stabilität. Die 2D-Schichtstruktur ermöglicht MXene, Temperaturen bis etwa 900 °C in einer inerten Atmosphäre standzuhalten. Die kritische Temperatur der Phasenumwandlung kann je nach Ätzverfahren zwischen 750 und 900 °C liegen [57]. Bei höheren Temperaturen transformieren sich MXene in kristalline 3D-Übergangsmetallkarbide, wie z.B. TiC [58].

Zu den weiteren Eigenschaften gehören hohe Transparenz [59], Wasserdispersierbarkeit [60], thermische Stabilität bis 800 °C [61], und hydrophiles Verhalten [62]. Die meisten MXene zeigen eine geringe Toxizität für Organismen, weil die Elemente der MXene grundlegende Strukturelemente wie Kohlenstoff oder Stickstoff sind, die in der Umgebung von Organismen inaktiv sind. Das macht sie biokompatibel und ist grundlegend für biomedizinische Anwendungen [63].

### Toxizität

Eine Studie von Zhang et al. [64] verdeutlicht anhand eines Rattenkalvarien-Defektmodells, dass  $Ti_3C_2T_x$  die frühzeitige osteogene Differenzierung von präosteoblastischen Zellen fördert. Das genannte Modell wird in der medizinischen Forschung verwendet, um Knochendefekte zu studieren. Die Studie zeigt zusätzlich, dass  $Ti_3C_2T_x$  weder toxische noch entzündliche Nebenwirkungen verursacht haben [64], [65].

Basierend auf einer Studie von Jastrzębska et al. wird gezeigt, dass  $Ti_3C_2T_x$  bis zu einer Konzentration von 500  $\mu\text{g ml}^{-1}$  keine zytotoxische Wirkung aufweist [66]. Die Untersuchung zeigt eine höhere Toxizität gegenüber krebstartigen Zellen im Vergleich zu normalen Zellen. In einer vergleichbaren Studie von Han et al. [67] führt eine langfristige Exposition gegenüber hohen Konzentrationen von  $Ti_3C_2T_x$  (600  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ) zu keinen zytotoxischen Effekten.

Marchwiany et al. erstellen eine Vorhersage durch maschinelles Lernen, welche darauf hindeutet, dass die Mehrheit der MXene als ungiftig betrachtet werden kann. 17 von 19 MXene-Typen weisen eine Wahrscheinlichkeit von 0,9 für nicht toxisch auf [68]. Minimale Veränderungen in der Oberflächenmodifikation von MXene können nachweislich deren Leistungsfähigkeit und Toxizität in In-vitro und In-vivo-Szenarien beeinflussen [69]. Jedoch ist noch immer nicht klar, wie sich die ursprünglichen Oberflächen von MXene auf ihre grundlegenden biologischen Eigenschaften auswirken [70]. Vasyukova fasst zusammen, dass nur begrenzte experimentelle Daten zur Toxizität von MXene in menschlichen und tierischen Zellkulturen existieren [71].

### Antibakteriell

MXene zeigen antibakterielle Eigenschaften, welche auf ihre hohe elektrische Leitfähigkeit, der Förderung der Kohlenstoffschichten und dem ausgeprägten photothermischen Umwandlungseffekt beruhen. Diese Eigenschaften ermöglichen es MXene, Bakterien durch eine synergistische Erzeugung von Wärme und oxidativem Stress effektiv zu eliminieren [40]. Mahmoud et al. berichten über eine höhere antibakterielle Aktivität bei delaminiertem  $Ti_3C_2T_x$  [72].

Diese resultiert aus einer geringeren Tendenz zur Agglomeration und einer größeren Anzahl von scharfen Kanten, dadurch wird der Kontakt mit der Zellmembran vergrößert und deshalb auch die antibakterielle Aktivität von  $Ti_3C_2T_x$  erhöht [40]. Die biologische Abtötungsfähigkeit von 2D-Nanomaterialien wird von ihrer Größe und Form beeinflusst. Die Größe der Nanoblätter wirkt sich direkt auf die Dispergierbarkeit und Anzahl scharfer Kanten aus, welche die Membranen von Mikroorganismen physisch schädigen können. Kleinere MXene-Flakes haben mehrere scharfe Kanten und können besser in Zellen eindringen [73].

Die zuvor erwähnten Eigenschaften, kombiniert mit den natürlichen antibakteriellen und antiviralen Merkmalen, verleihen  $Ti_3C_2T_x$  MXene vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten in der Biomedizin [74], [75].

Diese Arbeit steht in Zusammenhang mit biomedizinischen Anwendungen, daher werden Beispiele für Anwendungen von MXene in den Bereichen Medizin und Biomedizin angegeben.

- **Biosensoren:** Aufgrund elektrochemischer Reaktionsfähigkeit in unterschiedlichen Analyten, ihrer Hydrophilie sowie einer vielseitigen Oberflächenchemie sind MXene gut für Biosensoren geeignet [50].
- **Krebsdiagnostik:** Die Biokompatibilität und geringe Zytotoxizität verschiedener MXene-Zusammensetzungen machen sie besonders geeignet für diagnostische Anwendungen im Zusammenhang mit Krebserkrankungen. MXene zählen wegen ihrer hohen photothermischen Eigenschaften im Nah-Infrarot- und Infrarot-Bereich zu vielversprechenden Materialien für die Krebsdiagnostik [66].
- **Bioimaging:** MXene finden Verwendung bei bildgebenden Verfahren wie MRT und CT [71]. Tantal (Ta) basierte MXene wie  $Ta_4C_3T_x$  gelten aufgrund ihrer hohen Röntgenabsorptionsfähigkeit und erhöhten Hounsfield-Einheiten als ideale Mittel für die CT-Bildgebung, dadurch wird eine verbesserte Helligkeit und Kontrast in den Bildern ermöglicht [76].
- **Krebsbehandlung:**
  - Photothermische Therapieanwendungen: MXene besitzen die Fähigkeit, elektromagnetische Strahlung effektiv in Wärme umzuwandeln [77], [78]. Hierbei werden Nanomaterialien mit photothermischer Aktivität, sogenannte photothermische Werkstoffe (PATs), eingesetzt. Diese werden zum Krebsherd gebracht, wo sie Nahinfrarotlicht in Wärme umwandeln und dadurch die Krebszelle abtöten.  $Ti_3C_2T_x$ ,  $Nb_2CT_x$  und  $Ta_4C_3T_x$  sind aufgrund ihrer photothermischen Umwandlungseffizienz und einer starken Absorption im nahen Infrarot-Wellenlängenbereich besonders gut geeignet [79].

- Medikamentenverabreichung: Anwendung von MXene als Träger für die kontrollierte und effiziente Freisetzung von Medikamenten [80], [81]. Die Oberflächen von MXene bieten zahlreiche Verankerungsstellen an der sich therapeutische Moleküle verankern können [79].
- **Implantate:** MXene basierte Oberflächenbeschichtungen können verwendet werden, um Implantate zu verbessern und zu verstärken. Aufgrund ihrer herausragenden Biokompatibilität und antimikrobiellen Eigenschaften tragen sie dazu bei, das Risiko von Tumorrezidiven und bakteriellen Infektionen zu reduzieren [82].

Weitere Anwendungsbereiche können aus verschiedenen Artikeln entnommen werden [69], [79], [83]. Aus der Literatur gehen unterschiedliche MXene hervor, welche für Bioapplikationen geeignet sind:

- $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  werden für die Behandlung von Knochentumoren verwendet [84]
- $\text{Ta}_4\text{C}_3\text{T}_x$  [85]
- $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  für Klinische Implantate mit antimikrobiellen Eigenschaften [82]
- $\text{Ti}_2\text{NT}_x$  [86]
- $\text{TiVCT}_x$  [87]

## 2.1.7 Vor- und Nachteile von MXene

### Vorteile:

- 1) **Lebensdauer:** MXene bieten eine erhöhte Lebensdauer für Gleitvorgänge aufgrund ihrer hohen mechanischen Festigkeit kombiniert mit einer effizienten Bildung vorteilhafter Tribofilme. Im Gegensatz zu anderen 2D-Materialien weisen MXene keine schichtabhängige Schmierfähigkeit auf, einzelne Schichten zeigen schmierende Eigenschaften [22]. Das liegt daran, dass der Tribofilm weiterhin funktionsfähig bleibt, wenn die MXene-Nanosheets abgetragen werden. Dadurch wird eine verlängerte Lebensdauer erzielt. Die hohe Lebensdauer eines mehrschichtigen  $Ti_3C_2T_x$  Films könnte auf die bis zu sechsfach höhere Bindungsenergie der MXene-Schichten im Vergleich zu Graphit und  $MoS_2$  zurückgeführt werden [25].
- 2) **stabile Kontaktflächen:** Forschungsergebnisse deuten darauf hin, dass MXene-Beschichtungen eine schnellere Bildung einer stabilen Kontaktfläche ermöglichen, die zu verkürzten Einlaufzeiten und reduzierten lokalen Kontaktdrücken führt. Verringerte Reibungsprozesse in der Grenzfläche zwischen den Triboschichten zeigen sich nach der Übertragung auf den Gegenkörper [25].
- 3) **Verschleißfestigkeit:** Die Eigenschaft, einen reibungsarmen und verschleißfesten Tribofilm zu bilden, verleiht MXene eine gute Verschleißfestigkeit und Haltbarkeit [25].
- 4) **Oberflächenterminierung:** Das Vorhandensein von regulierbaren funktionellen Gruppen auf der Oberfläche ermöglicht die Steuerung bzw. Veränderung von chemischen und physikalischen Eigenschaften [22].

**Nachteile:**

- 1) **Schwierigkeiten bei kontrollierter Synthese von MXene:** Eine kontrollierte Synthese ist notwendig, um beispielsweise die genaue Kontrolle über die Struktur, Oberflächenbeschaffenheit und Qualität zu haben. Die tribologischen Eigenschaften werden zusätzlich von verschiedenen Faktoren wie Struktur, Chemie, Defektdichte, Qualität und Anzahl der Schichten beeinflusst, die wiederum von der Synthese abhängig sind [22].
- 2) **Beschichtungstechnik:** Probleme im Zusammenhang mit Beschichtungstechniken, wie geringer Adhäsion mit Substrat, können die Leistungsfähigkeit und Verlässlichkeit von MXene-basierten Beschichtungen beeinträchtigen [22].
- 3) **Skalierbarkeit:** Damit MXene für verschiedene Anwendungen nutzbar werden, muss ihre Skalierbarkeit verbessert werden. Das erfordert die Entwicklung effizienter Synthese- und Exfoliationstechniken, um den Bedarf in realen und industriellen Anwendungsbereichen zu decken [22]. Untersuchungen zeigen, dass die MXene-Synthese skalierbar ist, ohne dass sich die Endprodukte chemisch unterscheiden [88].
- 4) **Geringe Haftung an Substrat:** Ein weiterer Nachteil bei der praktischen Anwendung von MXene resultiert aus Schwierigkeiten in ihrer Haftung am darunterliegenden Substrat. Aufgrund von ungleichen Oberflächenenergien, chemischen Wechselwirkungen und Unterschieden in der Kristallstruktur kann die Adhäsion beeinträchtigt werden, was letztendlich zu Schichtablösung führen kann [22].
- 5) **Energieintensive Herstellung:** Die Synthese von MXene ist sehr energieintensiv. Eine Studie hat gezeigt, dass der Energiebedarf deutlich sinkt, wenn die Synthese hochskaliert wird [47]. Des Weiteren kann durch die Verwendung von erneuerbarer Energie und recycelten Materialien die Umweltverträglichkeit der MXene-Synthese verbessert werden [89].
- 6) **Abnahme der Adhäsionskraft bei steigender Temperatur:** Forschungsergebnisse zeigen, dass die Adhäsionskraft von  $Ti_3C_2$  und  $Nb_2C$  mit steigendem Druck und höherer Temperatur abnimmt, wodurch die Widerstandskraft bei der Reibung geringer wird [90].

## 2.2 Hydroxylapatit

Hydroxylapatit (HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) ist ein natürliches Mineral aus der Gruppe der Calciumphosphaten, dessen chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften denen des Knochengewebes ähneln [91]. Es wird klinisch als bioaktive Beschichtung auf medizinischen Implantaten verwendet, um allgemein die Integration des Implantats zu verbessern, indem die Knochenbildung und Regeneration von beschädigtem Knochengewebe gefördert und der Knochenverlust reduziert wird [92]. Aufgrund seiner aktiven Wechselwirkung mit dem umliegenden Gewebe wird Hydroxylapatit als bioaktiv eingestuft und bleibt langfristig stabil im Körper [91]. Biomedizinische Anwendungen sind beispielsweise Implantatbeschichtungen, Knochenfüllstoffe oder Medikamentenzufuhr.

Dieser Werkstoff besitzt eine poröse Struktur wodurch der natürliche Prozess der Geweberegeneration und Gewebeentwicklung verbessert werden kann. Die theoretische Dichte beträgt  $3,16 \text{ g/cm}^3$  und kann beim Herstellungsprozess, z.B. durch das Temperaturzeitprogramm beim Sintern, reguliert werden. Bei einer hohen Dichte wird der maximale E-Modul mit 100 GPa angegeben und zählt als wichtiges Kriterium, weil es auf Prothesen und Implantaten direkt mit dem Grundmaterial, wie Titanlegierungen und dem Knochen, in Verbindung steht [91]. Es wird berichtet, dass Hydroxylapatit in seinem kristallinen Zustand in Körperflüssigkeit thermodynamisch stabil ist und eine Zusammensetzung aufweist, die dem Knochenmineral sehr ähnlich ist. Darüber hinaus kann Hydroxylapatit eine Verbindung mit dem Knochen eingehen, ohne lokale oder systemische Toxizität, Entzündungen oder Fremdkörperreaktionen zu verursachen [93]. Ein Nachteil ist die unzureichende Haftung zwischen der HAp-Beschichtung und einer Metalloberfläche, was zu einer schrittweisen Ablösung und Verschlechterung des Materials führen kann [94]. Die Herstellung von Metallmatrix-Verbundwerkstoffen z.B. Titan-Hydroxylapatit-Verbundwerkstoffe, mit modifizierten Oberflächen bieten eine Möglichkeit, dieses Problem zu verbessern [95].

Hydroxylapatit kann aus natürlichen Ressourcen wie Fischknochen, Muscheln, Eierschalen und Rinderknochen gewonnen oder durch verschiedene Techniken wie Hydrolyse und hydromentale Synthese erzeugt werden [96], [97]. Kalkstein ist die wichtigste mineralische Quelle, aus der ein Großteil des natürlichen Hydroxylapatit gewonnen wird. Die Grundstruktur von HAp ist unabhängig von der Quelle oder den Herstellungsbedingungen und bleibt unverändert, jedoch variieren die Morphologie, Eigenschaften und kristalline Struktur abhängig nach Rohstoff und Syntheseverfahren [97]. Die Merkmale von synthetisch hergestelltem Hydroxylapatit gleichen denen des anorganischen Hauptbestandteils von Knochen und Zähnen und sind von der Form, der Gestalt und der Größe der Nanopartikel abhängig. Beispielsweise ist die leichte Auflösbarkeit von kleineren Partikeln bei Osteoporose und anderen Stoffwechselerkrankungen von Bedeutung [98]. Detaillierte Informationen zu verschiedenen Synthesemöglichkeiten können aus der Literatur entnommen werden.

## 2.3 Laserstrukturierung

Die Laserstrukturierung ist ein Verfahren, bei dem mithilfe eines Laserstrahls spezifische Strukturen, Muster oder Texturen auf der Oberfläche eines Materials erzeugt werden. In einem Artikel [64, S. 511] wird Oberflächenstrukturierung wie folgt definiert: „*Unter Oberflächenstrukturierung versteht man das absichtliche Einbringen von klar definierten, identischen Merkmalen (diskrete Vertiefungen, Rillen) auf Oberflächen.*“

Im Jahr 1996 erhielt die Forschung zu Oberflächenstrukturierung neuen Auftrieb, als die Gruppe von Etsion et al. [99] eine ihrer ersten Publikationen über Oberflächenstrukturierung veröffentlichte. Die Wissenschaftler haben Untersuchungen an Dichtungen durchgeführt, bei denen sie die Oberflächen gleichmäßig mit Mikroporen mithilfe eines Lasers strukturiert haben.

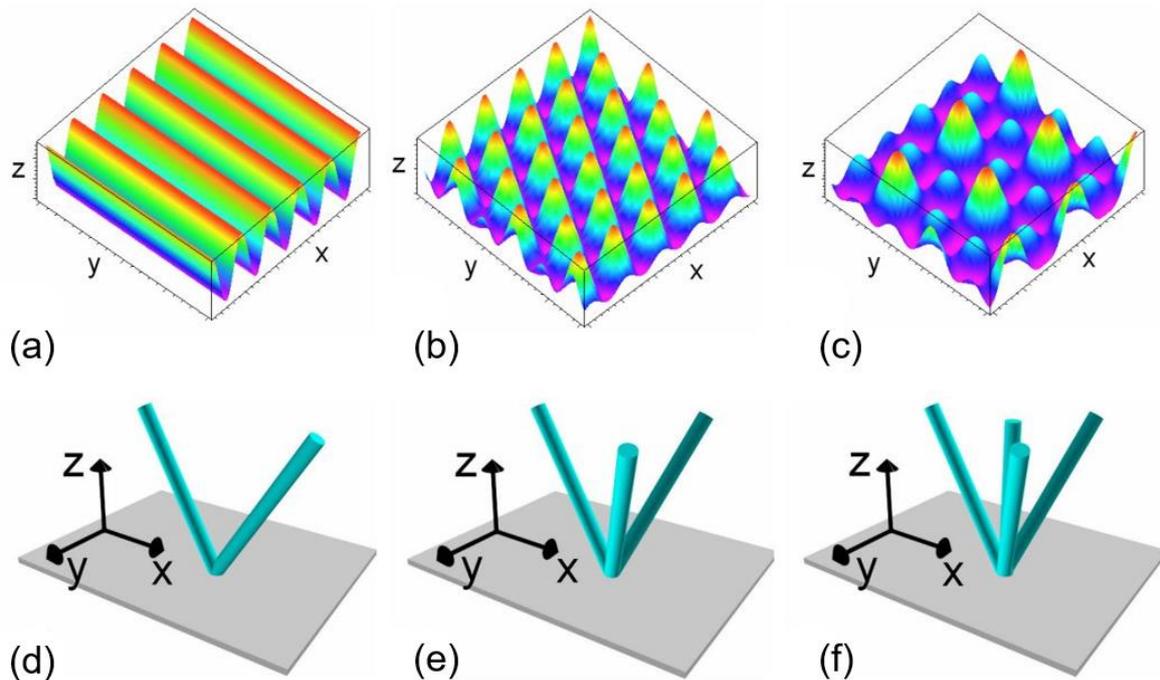
In Übersichtsartikeln von Gachot et al. [100] und Gropper et al. [101] werden die grundlegenden Effekte der Oberflächenstrukturierung in Bezug auf die Reduzierung von Reibung und Verschleiß zusammengefasst. Die Oberflächenstrukturierung trägt unter trockenen Bedingungen dazu bei, die tatsächliche Kontaktfläche zu verringern, dadurch wird die Reibungskraft und somit der Reibungskoeffizient reduziert [102]. Zusätzlich werden während des Reibvorgangs erzeugte Abriebpartikel in den Oberflächenstrukturen gespeichert, wodurch der Verschleiß und die Reibung gesenkt werden [100]. Jedoch können Oberflächenmuster unter trockenen Bedingungen auch unerwünschte Effekte, wie eine erhöhte Spannungskonzentration an den Kontaktstellen aufgrund der reduzierten realen Kontaktfläche, hervorrufen [103].

Die Laserstrukturierung hat gegenüber nicht-laserbasierten Verfahren wie Fräsen oder Strahlen mehrere Vorteile. Dazu zählen eine geringere thermische Belastung, insbesondere bei Verwendung von Kurzpulslasern wie Nano-, Piko- oder Femtosekundenlasern, sowie präzise Kontrolle der Texturgeometrie. Außerdem handelt es sich um einen einstufigen Prozess [104].

### 2.3.1 Direkte Laser-Interferenzstrukturierung (DLIP)

Die direkte Laser-Interferenzstrukturierung, im Englischen Direct Laser Interference Patterning (DLIP), ist eine Technologie, welche das physikalische Prinzip der Interferenz nutzt, um periodischen Strukturen im Mikro- und Submikrometerbereich auf Oberflächen zu erzeugen [105], [106]. Allgemein emittiert ein Laser nahezu kohärente Strahlung, die Phasendifferenz zwischen den Schwingungen der Wellen ist konstant. Durch die Überlagerung von mindestens zwei kohärenten Laserstrahlen entsteht eine Interferenz [91]. Treffen zwei oder mehr Wellenphasen so zusammen, dass sich ihre Amplituden verstärken, spricht man von konstruktiver Interferenz. Bei der destruktiven Interferenz heben sich die Amplituden von zwei oder mehr Wellenphasen gegenseitig auf [107].

Ein Interferenzmuster wird auf der Materialoberfläche erzeugt, indem zwei kohärente Laserstrahlen überlagert werden [108]. Das Oberflächenmuster kann durch die Anzahl und Anordnung der Strahlen zueinander variiert werden, siehe Abbildung 8 [109]. Bei der direkten Laser-Interferenzstrukturierung können die Werkstoffoberflächen ohne weitere Vorbereitungsschritte, wie beispielsweise Ätzen, mit der Laserstrahlung bearbeitet werden. Zudem sind bei der Laserinterferenz-Strukturierung keine Masken erforderlich [105].



**Abbildung 8:** Die Intensitätsverteilung für (a) Zweistrahlinterferenz (d), (b) Dreistrahlinterferenz unter der Annahme einer symmetrischen Konfiguration (e), (c) Vierstrahlinterferenz unter den in (f) gezeigten Bedingungen [110]

Der primäre Laserstrahl wird nach der Fokussierung durch eine Linse mithilfe eines wellenlängenabhängigen Strahlteilers in zwei oder mehr Teilstrahlen aufgespalten. Die Teilstrahlen werden durch eine bestimmte Anzahl von Reflektoren geführt und am Fokuspunkt zusammengeführt, sodass sich diese auf der Probenoberfläche überlagern [108], [111]. Hierbei werden Kurzpuls laser eingesetzt, die Pulsdauern im Nanosekundenbereich und Wiederholungsraten von mehreren Hertz bis Kilohertz aufweisen [108]. Die effektive Fläche des Lasers ist begrenzt, um die Lasertextur auf einer größeren Fläche zu implementieren, werden Laser und Probe relativ zueinander bewegt [111]. Der schematische Aufbau für DLIP wird in Abbildung 9 dargestellt.

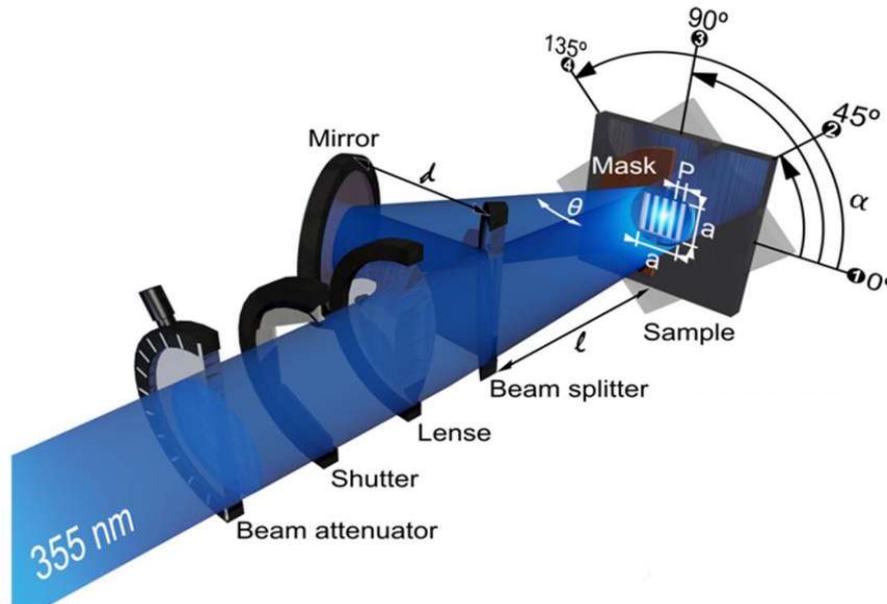


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Aufbaus für DLIP [112]

Die abgetragene Materialmenge ist überwiegend von der Absorption der Laserstrahlenergie anhängig [113]. Das bedeutet, dass die erzeugte Musterhöhe von der Pulsenergie, der Anzahl der Pulse sowie des Überlappungsgrades der Laserpunkte abhängig ist [104], [113]. Mit zunehmender Überlappung der Laserpunkte oder der Wiederholungen an der gleichen Stelle wird der Abtrag tiefer und die Textur ausgeprägter [113]. Die Topografie kann abhängig von der Dauer des Laserpulses anders gestaltet werden. An der Oberfläche bildet sich durch Temperaturgradient, zwischen den Positionen der maximalen und minimalen Laserintensität ein Oberflächenspannungsgradient. Dieser verdrängt das geschmolzene Material von den erhitzten Bereichen in die kühleren Bereiche. Dadurch bleibt nach der Erstarrung eine Oberflächenstruktur zurück [114]. Bei der Zweistrahlinterferenz ergibt sich eine sinusförmige Intensitätsverteilung, während bei Drei- und Vierstrahlinterferenz eine punktförmige Oberflächenstruktur resultiert [112].

Die Beschreibung der Mustergeometrie im Werkstoff wird durch die zwei Parameter Periode und Höhe charakterisiert. Die Periode P ist definiert als der durchschnittliche Abstand zwischen zwei benachbarten Spitzen oder Tälern des Profils. Die Höhe repräsentiert den Abstand zwischen einer Spitze und dem Boden des Wellenprofils [114]. Die Periode kann, wie in Gleichung (1) angegeben, beschrieben werden. Die eintreffende Wellenlänge des Lasers wird mit  $\lambda$  und der Winkel zwischen den interferierenden Teilstrahlen wird mit  $\theta$  bezeichnet [111].

$$P = \frac{\lambda}{2 * \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (1)$$

### 2.3.2 Kombination 2D Schichtmaterialien und Laserstrukturen

Unter hohen Belastungen nutzen sich Oberflächenstrukturen schnell ab, wodurch sie ihre reibungs- und verschleißmindernde Wirkung verlieren. Zusätzlich kann die Bildung abrasiver Abriebpartikel den Verschleiß weiter beschleunigen. Rosenkranz et al. [11] stellen fest, dass eine mögliche Strategie zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften in der Kombination von Oberflächenstrukturen mit Festschmierstoffbeschichtungen liegt.

Wenn Oberflächen sowohl strukturiert sind als auch mit Schichtmaterialien bedeckt sind, können sie die Vorteile beider Technologien nutzen. Das bedeutet, durch die Oberflächenstrukturen werden Verschleißpartikel abgefangen und die Kontaktflächen verringert, während gleichzeitig die Schichtmaterialien das Gleiten erleichtern. Die Strukturen dienen als Reservoir für den Festschmierstoff, das während dem Gleiten die nicht strukturierten Bereiche bzw. den Kontakt stetig mit schmierfähigem Material versorgt [11].

In der Literatur gibt es verschiedene Artikel, in denen Schichtmaterialien mit Texturierung kombiniert werden, die häufigsten verwendeten Materialien sind Graphit, MoS<sub>2</sub> und WS<sub>2</sub>. In verschiedenen Untersuchungen werden die vertieften Strukturen mit dem Schichtmaterial gefüllt. Die erstmalige Anwendung dieser Kombination wird in der Arbeit von Voevodin et al. [115] beschrieben. Hierbei werden Rillen auf einer TiC / DLC-Scheibe mit MoS<sub>2</sub> gefüllt.

Wie bereits erwähnt, besitzen MXene-Nanoschichten die Fähigkeit, reibungsarme und verschleißfeste Tribofilme zu bilden, welche eine gute Haltbarkeit und Verschleißbeständigkeit bieten. Diese Eigenschaft macht die Kombination von MXene-Festschmierstoffschichten und Oberflächentexturen sehr vielversprechend. MXene-Beschichtungen können die Verschleißbeständigkeit der Oberflächenstrukturen bei Trockengleitbewegungen verbessern. Gleichzeitig können die Oberflächentexturen dazu beitragen, die Kontaktfläche zu verkleinern und somit den Reibungskoeffizienten reduzieren [116].

Rechercheergebnisse zeigen, dass bisher [25.01.2024] keine Literaturtreffer vorliegen, welche explizit die Kombination von laserstrukturierten Oberflächen und MXene-Beschichtungen beinhalten. In bereits vorhandenen wissenschaftlichen Arbeiten wurden stattdessen andere Festschmierstoffe wie Graphit und MoS<sub>2</sub> in Kombination mit Laserstrukturen untersucht [117], [118]. Diese Erkenntnis deutet auf einen bisher unerforschten Bereich hin, der eine detaillierte Untersuchung der Anwendung von laserstrukturierten Oberflächen in Kombination mit MXene erfordert.

## 3 Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden die Methoden und Techniken beschrieben, die bei der Vorbereitung der MXene-Beschichtung sowie bei der anschließenden Prüfung der tribologischen Eigenschaften und der Analyse der verschiedenen Proben angewendet werden.

### 3.1 Substratmaterial

Als Substrat werden Platten aus einer hochfesten Titanlegierung (TiAl6V4) mit einer Länge von 25 mm, einer Breite von 25 mm und Dicke von 1 mm sowie eine quadratische Stahlplatte (1.4301) mit einer Seitenlänge von 100 mm und 1 mm Dicke verwendet. Details zu den Werkstoffen können aus Tabelle 2 entnommen werden.

**Tabelle 2:** Werkstoffeigenschaften verwendeter Substrate

Substrat	Zugfestigkeit $R_m$ (N/mm <sup>2</sup> )	Dehngrenze $R_{p0,2}$ (N/mm <sup>2</sup> )	Dichte (kg/dm <sup>3</sup> )	Vickershärte HV1
Stahl (1.4301)	500 - 700	≥ 190	7,9	187
TiAl6V4	≥ 895	≥ 830	4,43	338,2

Auf dem Stahlsubstrat befinden sich vier verschiedene Laserstrukturen, siehe Abbildung 10. Für die Versuche wurde diese Platte in vier gleich große Teile zugeschnitten. Die Laserstrukturen, welche sowohl Strukturen mit Linien- als auch Kreuzmuster umfassen, wurden auf der Oberfläche mithilfe der DLIP-Technik erzeugt. Diese Strukturen wurden von der Technischen Universität Dresden gefertigt. Laut Angaben des Herstellers wurden sowohl Strukturen mit Linien- als auch Kreuzmuster mit zwei verschiedenen Raumperioden von 6  $\mu\text{m}$  und 15  $\mu\text{m}$  auf einer Platte erstellt. Die Linienstruktur mit einer Periode von 6  $\mu\text{m}$  hat bei den Stahl (1.4301) Proben eine durchschnittliche Strukturtiefe von  $3,6 \pm 0,4$   $\mu\text{m}$ , während die Struktur mit Kreuzmuster eine Strukturtiefe von  $4,5 \pm 0,8$   $\mu\text{m}$  hat. Bei einer Periode von 15  $\mu\text{m}$  beträgt die durchschnittliche Strukturtiefe des linienförmigen Musters  $8,0 \pm 0,8$   $\mu\text{m}$ , während die kreuzförmige Struktur eine Strukturtiefe von  $10,2 \pm 0,9$   $\mu\text{m}$  aufweist.

Für die TiAl6V4 wurden diese Tiefen selbst gemessen und die durchschnittliche Strukturtiefe bei einer Periode von 6  $\mu\text{m}$  beträgt für Linienmuster  $4,75 \pm 0,3$   $\mu\text{m}$  und für Kreuzmuster  $4,55 \pm 0,53$   $\mu\text{m}$ . Für die Periode von 15  $\mu\text{m}$  liegt die Strukturtiefe für Linienmuster bei  $6,38 \pm 1,03$   $\mu\text{m}$  und für Kreuzmuster bei  $6,44 \pm 0,87$   $\mu\text{m}$ .

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die gewählten Perioden und Geometrien der Muster sowie die entsprechenden Benennungen, die im weiteren Verlauf für jede Struktur verwendet werden.

**Tabelle 3:** Probenbenennung, Perioden der Laserstrukturen und Mustergeometrie

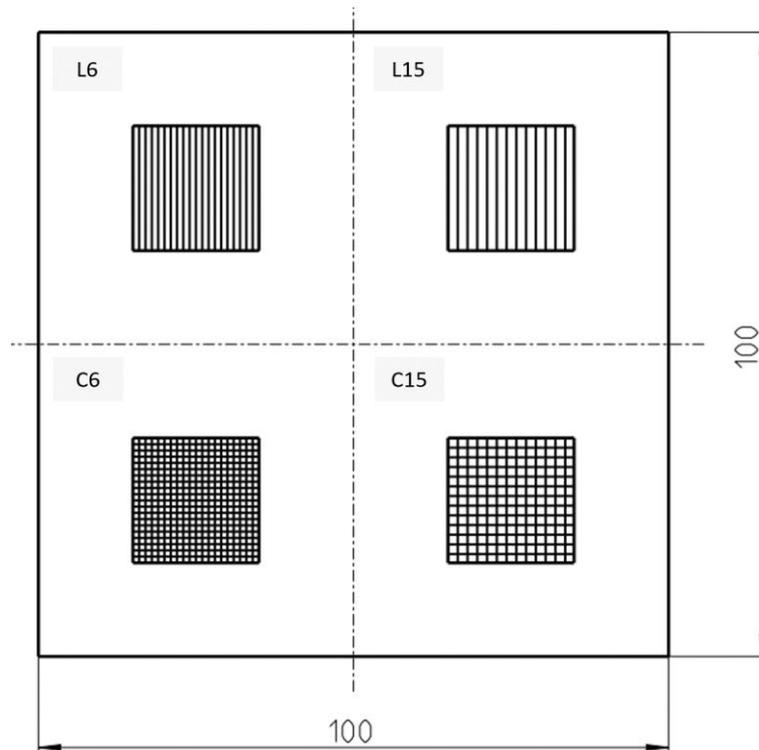
Benennung	Periode ( $\mu\text{m}$ )	Geometrie
L6	6	linienförmig
C6	6	kreuzförmig
L15	15	linienförmig
C15	15	kreuzförmig

Für die Herstellung der Oberflächenstrukturen wurde DLIP mit einem Pikosekunden-gepulsten Laser verwendet. Die Pulsdauer betrug 12 ps, die Laserfrequenz 10 kHz und die Wellenlänge des Laserlichts 1064 nm. Weitere Parameter können aus der Tabelle 4 entnommen werden.

Um Kreuzmuster zu erzeugen, wurden zuerst Linienmuster erstellt. Anschließend wurden die Proben um 90 Grad gedreht und mit einem zweiten Laserpuls wurden zusätzliche Linien erzeugt. Laut den Herstellerangaben wurden für den zweiten Laserpuls dieselben Parameter verwendet. Bei der kreuzförmigen Struktur mit einer Periode von 15  $\mu\text{m}$  wurde jedoch die Anzahl der Überabtastungen auf sieben festgelegt.

**Tabelle 4:** Laserparameter des Pikosekundenlasers

Periode ( $\mu\text{m}$ )	Laserleistung (W)	Puls zu Puls Abstand ( $\mu\text{m}$ )	Schlupfabstand ( $\mu\text{m}$ )	Anzahl Überabtastungen
6	3,03	10	65*6	5
15	6,29	10	30*15	10



**Abbildung 10:** Laserstrukturierte Probe mit schematischer Darstellung der Laserstrukturen

### 3.2 Airbrush-Verfahren

Die Airbrush-Sprühbeschichtung ist eine Beschichtungstechnik, bei welcher eine Beschichtungsflüssigkeit durch eine Spritzpistole unter kontrolliertem Druck auf eine Materialoberfläche aufgetragen wird. Um eine gleichmäßige Beschichtung auf dem Substrat zu erzielen, wurde die Lösung mithilfe einer Airbrushpistole und Druckluft fein zerstäubt. Hierbei handelt es sich um eine kosteneffiziente Methode, gleichmäßige dünne Beschichtungen auf eine große Oberfläche und mit geringen Materialverlusten aufzutragen [119]. Die Beschichtungserstellung erfolgte mittels Airbrush-Verfahren, welches in der Literatur bei verschiedenen Versuchen zur Auftragung der MXene verwendet wird [59], [120], [121]. Die Dokumentationen der Versuche in der Literatur dienen als Orientierung für die Vorbereitung und die Versuchsdurchführung.

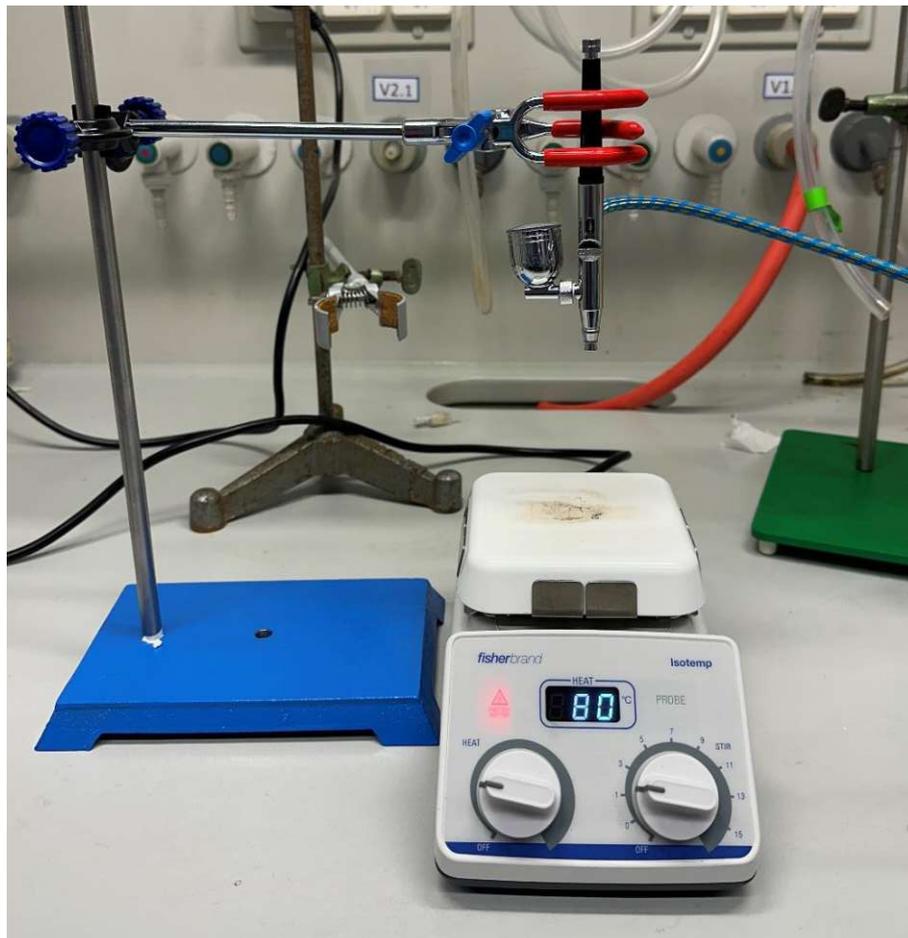
MXene-Partikel auf der Basis von  $Ti_3C_2T_x$  wurden mittels des Airbrush-Verfahrens sowohl auf die Stahl- als auch die Titanproben aufgetragen. Hierbei wurden jeweils lasertexturierte sowie nicht lasertexturierte Proben beschichtet. Dabei kam ein stabiles Haltesystem zum Einsatz, um den Sprühabstand und den Sprühwinkel zu kontrollieren. Die Beschichtung wurde unter Verwendung einer Abzugshaube hergestellt, um Schadstoffe und Aerosole abzusaugen und so die Arbeitssicherheit zu gewährleisten.

Zuerst wurde eine Dispersion aus  $Ti_3C_2T_x$  Pulver und Ethanol mit einer Konzentration von 2 mg / ml hergestellt, indem das Pulver mit der Flüssigkeit vermischt und anschließend ausgiebig geschüttelt wurde. Danach erfolgte eine Ultraschallbehandlung für fünf Stunden bei einer Temperatur des Kühlmediums von bis zu  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Im nächsten Schritt erfolgte die Montage des Haltesystems, die Vorbereitung der Airbrush-Pistole sowie der Druckluftzufuhr und die Einstellung der Parameter gemäß Tabelle 5. Zur Beschleunigung des Verdampfungsprozesses des Lösemittels wurde eine Heizplatte verwendet, wobei eine Temperatur von  $80\text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt und die Probe darauf platziert wurde. Abschließend wurde die gewünschte Menge der Dispersion in den Behälter der Airbrush übertragen und der Beschichtungsvorgang gestartet.

**Tabelle 5:** Parameter Airbrush für Beschichtungserstellung

Druck (bar)	Nadeldurchmesser (mm)	Abstand Probe-Spitze (mm)	Volumen Dispersion (ml)
1,5	0,2	90	4



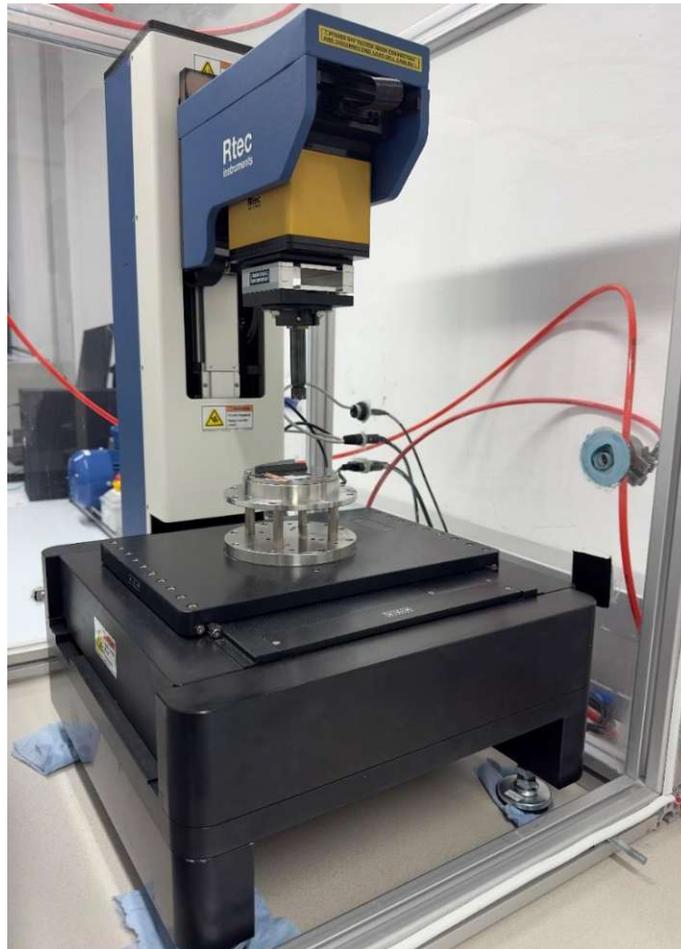
**Abbildung 11:** Haltesystem ohne Probe, mit Airbrush und Heizplatte

Im Verlauf der Ausarbeitung wurde wiederholt festgestellt, dass beim Airbrush-Verfahren nicht ausreichend MXene auf die Probenoberfläche gesprüht wurden. Ein erheblicher Teil der MXene-Partikel blieb im Reservoir der Airbrush-Pistole zurück. Das führte bei der tribologischen Prüfung zu unbrauchbaren Ergebnissen. Um dieses Problem zu beheben, wurde die Herstellung der Dispersion angepasst.

Die Beschichtung der TiAl6V4-Proben mit Linien- und Kreuzmuster und einer Periode von 15  $\mu\text{m}$  wurde wie folgt hergestellt: Das MXene-Pulver wurden zunächst mit Ethanol vermischt und dann für fünf Stunden in einem Ultraschallbad behandelt. Danach folgte eine "Tip-Sonication" für 18 Minuten. Die resultierende Dispersion wurde für zwölf Stunden im Kühlschrank gelagert und danach erneut für fünf Stunden in ein Ultraschallbad gegeben, bis jeweils 4 ml auf die TiAl6V4-Proben gesprüht wurden. Die Konzentration von 2 mg / ml blieb unverändert.

### 3.3 Tribologische Prüfung

Tribologische Eigenschaften, wie Lebensdauer, Verschleißrate, Reibungskoeffizient und Reibkraft eines Schmierstoffs oder einer Werkstoffpaarung, kann mittels Tribometer bestimmt werden [19]. Die tribologischen Tests wurden mit dem Multifunktions-Tribometer MFT-2000 von Rtec durchgeführt. Dieses verfügt über eine modulare Plattform, auf welcher austauschbare Rotations- und Linearmodule befestigt werden können. Verschiedene Messköpfe mit hoher Auflösung und Echtzeitsteuerung sowie einstellbare Normalkraft und Reibkraft bis zu 100 N stehen zur Verfügung.



**Abbildung 12:** Verwendetes Tribometer von Rtec mit zusätzlicher Kammer

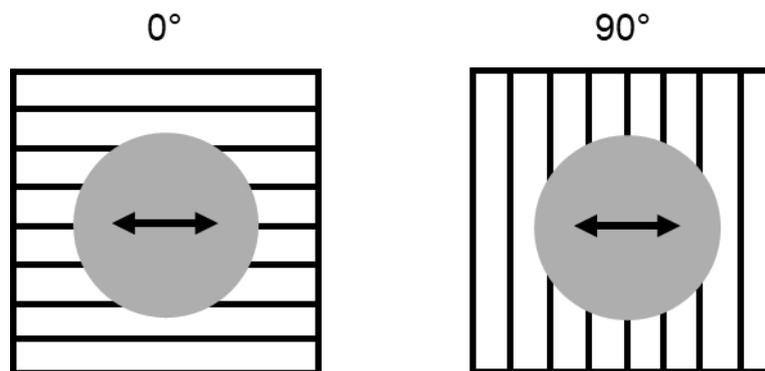
Bei allen tribologischen Prüfungen wurde die „ball on disc“ Konfiguration mit einem linearen Schiebemodul verwendet. Hierbei war ein Ball (ball) stationär fixiert, während sich eine flache Probe linear bewegte. Im Stift war eine nicht rotierende Kugel befestigt, die mit einer definierten Normalkraft auf die zu testende Probe drückte. Der Probenhalter mit der zu testenden Probe bewegte sich linear in eine Bewegungsrichtung mit einer definierten Geschwindigkeit.

Die Software des Tribometers wurde verwendet, um den Reibungskoeffizienten gemäß Gleichung (2) zu bestimmen. Dabei steht  $\mu$  für den Reibungskoeffizienten,  $F_R$  für die Reibkraft und  $F_N$  für die Normalkraft.

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (2)$$

Das Ziel der verschiedenen Versuche war die Messung des Reibungskoeffizienten („Coefficient of Friction“ COF) von Referenzmaterialien, laserstrukturierten Oberflächen, MXene-beschichteten Proben sowie von der Kombination aus laserstrukturierten Oberflächen mit MXene-Beschichtungen.

Bei den tribologischen Prüfungen wird zwischen zwei verschiedenen Anordnungen der Laserstruktur mit Linienmuster zur Bewegungsrichtung des Gegenkörpers unterschieden. Wenn das Linienmuster parallel zur Bewegungsrichtung des Gegenkörpers verläuft, wird das als "0°" bezeichnet. Wenn das Linienmuster um 90 Grad zur Bewegungsrichtung des Gegenkörpers gedreht ist, wird das als "90°" bezeichnet.



**Abbildung 13:** Darstellung Ausrichtung der Laserstruktur zur Bewegungsrichtung und Bezeichnung

### 3.3.1 Versuchsparameter

Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die tribologischen Prüfungen wurden die in Tabelle 6 angegebenen Parameter verwendet. Die Regelzeit der Versuche betrug 30 Minuten, ausgenommen davon waren die Referenzmessungen mit bis zu 60 Minuten. Während die erste Messung jeweils 60 Minuten dauerte, wurde die Dauer der zweiten und dritten Messung auf 30 Minuten reduziert, abhängig vom Verlauf des Reibungskoeffizienten in der ersten Messung. Als Gegenkörper wurde eine Kugel aus 100Cr6 verwendet, die internationale Werkstoffbezeichnung lautet AISI 52100.

**Tabelle 6:** Versuchsparameter Tribometer

Normalkraft (mN)	Gleitgeschwindigkeit (mm/s)	Frequenz (Hz)	Gegenkörper	Durchmesser (mm)
250	1	0,5	100Cr6	6

### 3.3.2 Versuchsdurchführung

Alle benötigten Werkzeuge wurden vorbereitet und zurechtgelegt. Der Gegenkörper wurde in einer Halterung montiert und die Kontaktfläche gründlich mit Ethanol gereinigt, bevor dieser im Tribometer befestigt wurde. Die zu prüfende Probe wurde mit ausreichend Kupferklebeband auf der Halterung fixiert. Anschließend erfolgte die Einstellung der gewünschten Position des Gegenkörpers sowie die definierten Parameter, bevor der Versuch gestartet wurde. Am Ende des Versuchs wurde der Stift in z-Richtung verfahren und demontiert. Die Kontaktstelle am Gegenkörper wurde markiert und dieser wurde neu positioniert, befestigt und gereinigt. Danach wurde, wie zuvor beschrieben, ein neuer Versuch gestartet.

### 3.3.3 Versuchsplan

In einem Versuchsplan werden jedem Experiment eine eindeutige Versuchsnummer sowie eine Bezeichnung und Anmerkung zugeordnet. Dies erleichtert es, bei der späteren Auswertung die Messungen den jeweiligen Versuch zuzuordnen. Dieser kann aus Anhang 6.3 entnommen werden.

## 3.4 Profilometrie

Um dreidimensionale Strukturen von Oberflächen und Verschleißspuren zu analysieren, wurde das VK-X1100 3D-Laserscanning-Mikroskop von Keyence verwendet. Dieses erfasst Höhenänderungen und charakterisiert dabei die Rauheit sowie Formabweichungen. Dieses Laserscanning-Mikroskop (LSM) verfügt über ein duales Messsystem, das es ermöglicht, Messungen sowohl mit Fokusvariation als auch laser-konfokal durchzuführen. Vier verschiedene Vergrößerungsoptiken (5x, 10x, 20x und 50x) stehen zur Auswahl. Mit der dazugehörigen Analysesoftware „MultiFileAnalyzer“ wird eine schnelle Filterung und Verarbeitung der Daten ermöglicht.

Das Ziel war es, mit einem Laser Scanning Mikroskop eine topografische Analyse durchzuführen und die Oberflächentexturen hinsichtlich ihrer Genauigkeit, Texturgeometrie, Tiefe und Periode (Homogenität) zu analysieren. Diese Untersuchung wurden vor den tribologischen Prüfungen sowie nach den verschiedenen Versuchen durchgeführt. Mikroskopische Aufnahmen jeder Verschleißspur wurden erstellt.



**Abbildung 14:** Verwendetes Laserscanning-Mikroskop mit entsprechend platzierter Probe

### 3.5 Verwendete Programme

Für die Datenanalyse und -visualisierung wurden Python-Skripte entwickelt, die in der Entwicklungsumgebung Spyder ausgeführt werden. Die molekularen Strukturen wurden mit VESTA erstellt, während die Modifikation von Mikroskopiebildern mit DigitalMicrograph und die Erstellung von Skizzen mit Adobe Illustrator durchgeführt wurden. Programme wie ChatGPT und DeepL wurden ausschließlich zur Verbesserung von Grammatik, Rechtschreibung und Syntax genutzt. Sie trugen nicht zur Generierung von Forschungsinhalten und Informationen bei.

### 3.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie ist ein vielseitiges Analyseverfahren, das beispielsweise für die Erstellung hochauflösender Bilder von Proben im Millimeter- bis Nanometerbereich verwendet wird. Dabei wird die Probenoberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl gescannt, wobei Wechselwirkungsprodukte entstehen, die eine detaillierte und scharfe Abbildung der Probenoberfläche ermöglichen [122].

Die Messungen wurden mit einem ZEISS Sigma HD-VP durchgeführt, welches Elektronen mittels Feldemission erzeugt. Der verwendete Detektor sowie die Vergrößerung werden je Abbildungen angegeben.

Ziel: Erstellung hochauflösender Bilder von laserstrukturierten Oberflächen mit MXene-Beschichtung sowie von ausgewählten Verschleißspuren, um feinste Strukturen darzustellen und einen besseren Eindruck zu erhalten, ob MXene in Strukturen eingedrückt werden.

### 3.7 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) ist die qualitative und quantitative Analyse der Elementzusammensetzung von Proben im Mikro- und Nanometerbereich realisierbar. Hierbei werden charakteristische Röntgenstrahlen genutzt, die bei Elektronenbeschuss eines Festkörpers entstehen. Im Vergleich zu REM wird EDX hauptsächlich für die chemische Analyse von Proben verwendet, während REM primär für die hochauflösende Abbildung von Probenoberflächen eingesetzt wird [123].

Die Messungen wurden unter Verwendung derselben Anlage wie bei den REM-Analysen durchgeführt, wobei die EDX-Analyse mittels eines EDAX Pegasus Systems durchgeführt wurde. Die verwendeten Einstellungen werden in den Bildbeschriftungen der jeweiligen Abbildungen angegeben.

Ziel: Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung an ausgewählten Stellen innerhalb der Verschleißspur nach der tribologischen Prüfung.

### 3.8 Focused Ion Beam Microscopy (FIB)

Diese Technik ermöglicht mikro- und nanoskalige Abscheidungen sowie einen präzisen Materialabtrag. Beim Auftreffen energiereicher Ionen auf die Oberfläche einer festen Probe können verschiedene physikalische und chemische Effekte auftreten, die zur Abtragung von Material führen. Die Elektronenemission kann für die Bildgebung genutzt werden [124].

Für die Bearbeitung wurde die Anlage ThermoFisher Scios II verwendet. Die Schnittbreite beträgt bei der Stahlprobe 25  $\mu\text{m}$  und die Tiefe 10  $\mu\text{m}$ . Bei jener aus TiAl6V4 beträgt die Breite 20  $\mu\text{m}$  und die Tiefe 15  $\mu\text{m}$ . Vor dem Schneiden wurde eine 2  $\mu\text{m}$  dicke Schutzschicht aus Wolfram aufgetragen, um eine glatte Schnittkante zu gewährleisten.

Ziel: Die MXene-Beschichtung auf der laserstrukturierten Oberfläche freilegen und mittels Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen den Schichtaufbau darstellen sowie überprüfen, ob MXene die Taschen der Laserstrukturen ausfüllen. Zusätzlich wurde die FIB-Technik zur Erstellung von Lamellen für die TEM-Analysen benötigt.

### 3.9 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) beinhaltet die Untersuchung der Kristallstruktur und -orientierung mittels Elektronenbeugung und Gitterabbildung sowie die Analyse der Elementzusammensetzung und chemischen Bindungsverhältnisse mit hoher lateraler Auflösung im Nanometerbereich. Ein fokussierter Elektronenstrahl durchdringt ein dünnes, elektronentransparentes Objekt, um auf einem dahinter angeordneten Leuchtschirm oder einer speziellen Kamera eine Abbildung zu erstellen. Dabei ermöglichen verschiedene Abbildungseinstellungen die Analyse unterschiedlicher Materialaspekte, wie zum Beispiel den Beugungscontrast [125].

Für die TEM-Analysen wurden die Lamellen mittels FIB vorbereitet, wobei die Lamellen für die ausgewählte Stahlprobe eine Größe von  $250 \mu\text{m}^2$  und für die TiAl6V4 Probe eine Größe von  $300 \mu\text{m}^2$  und jeweils eine Dicke von  $< 100 \text{ nm}$  in der Nähe der MXene-Beschichtung.

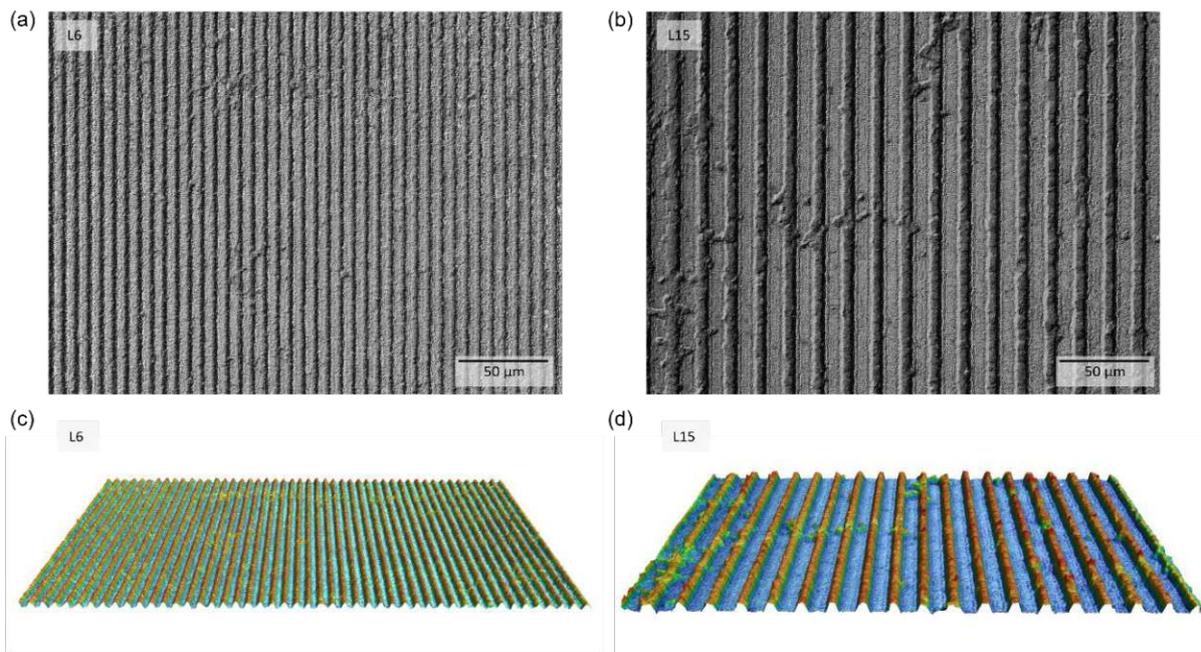
Ziel: Die TEM-EDX-Bildgebung liefert Informationen zur chemischen Zusammensetzung, während TEM-Aufnahmen den Tribofilm darstellen. In ausgewählten Zonen wurde eine Feinbereichsbeugung durchgeführt, um eine detaillierte morphologische Analyse und hochauflösende Abbildung der Gitterstrukturen zu ermöglichen. Dabei wurde untersucht, ob sich intakte MXene-Schichten in den Taschen der Laserstrukturen befinden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

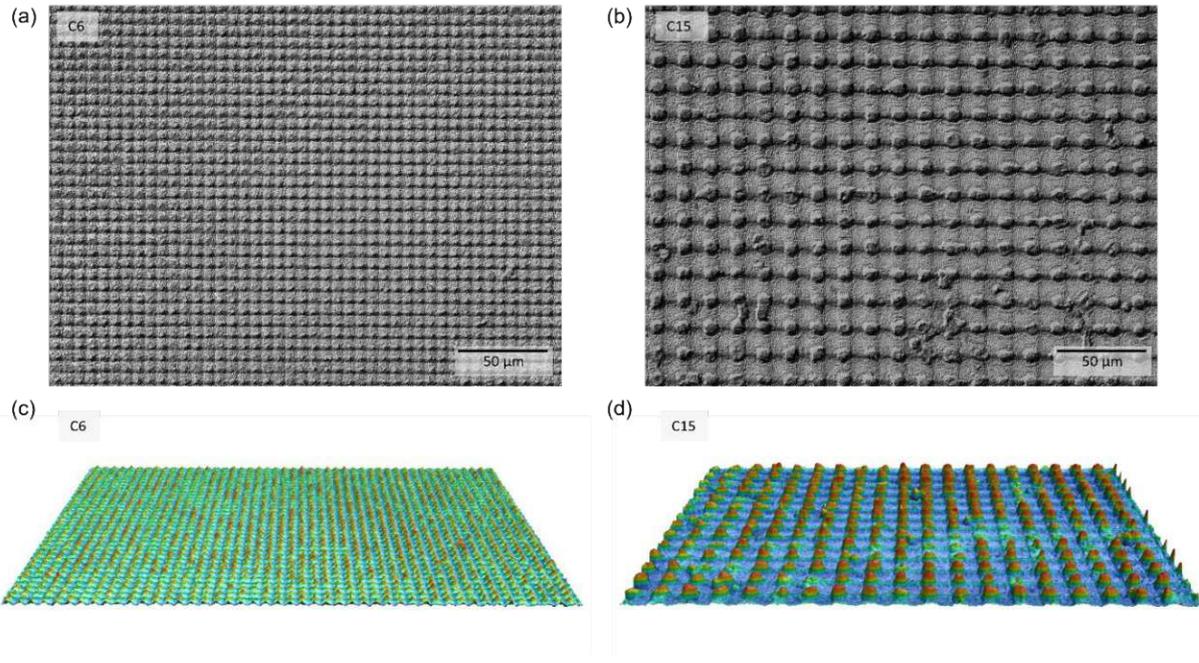
Dieses Kapitel präsentiert die Ergebnisse der getesteten laserstrukturierten Proben, die erstellten Beschichtungen sowie die Resultate der tribologischen Prüfungen, welche den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden. Für ausgewählte Verschleißspuren bei einer 60-minütigen tribologischen Prüfung wurden mikroskopische Aufnahmen sowie weiterführende Analysen mittels REM, EDX, TEM und TEM-EDX durchgeführt.

### 4.1 Charakterisierung der Oberflächen

Vor der Durchführung der tribologischen Prüfungen wurden die laserstrukturierten Oberflächen mit einem Laserscanning-Mikroskop untersucht. An zehn beliebigen Positionen wurden die Perioden und Tiefen der Laserstrukturen überprüft und entsprechend, wenn vorhanden, mit den Angaben des Herstellers verglichen. In Abbildung 15 und Abbildung 16 sind die vier verschiedenen Geometrien der zu testenden Laserstrukturen der Stahlproben (1.4301) dargestellt.

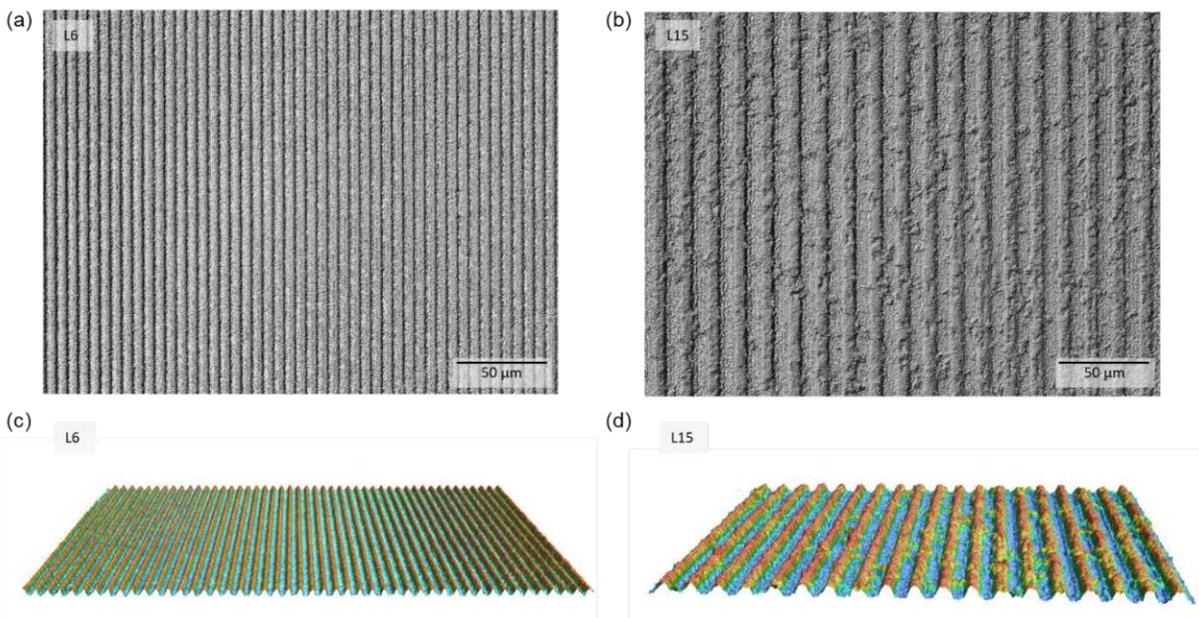


**Abbildung 15:** Mikroskopische Aufnahmen laserstrukturierter Stahloberflächen (a) L6 und (b) L15 (50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser-DIC), 3D-Aufnahmen (c) L6 und (d) L15 (50-fache Vergrößerung)

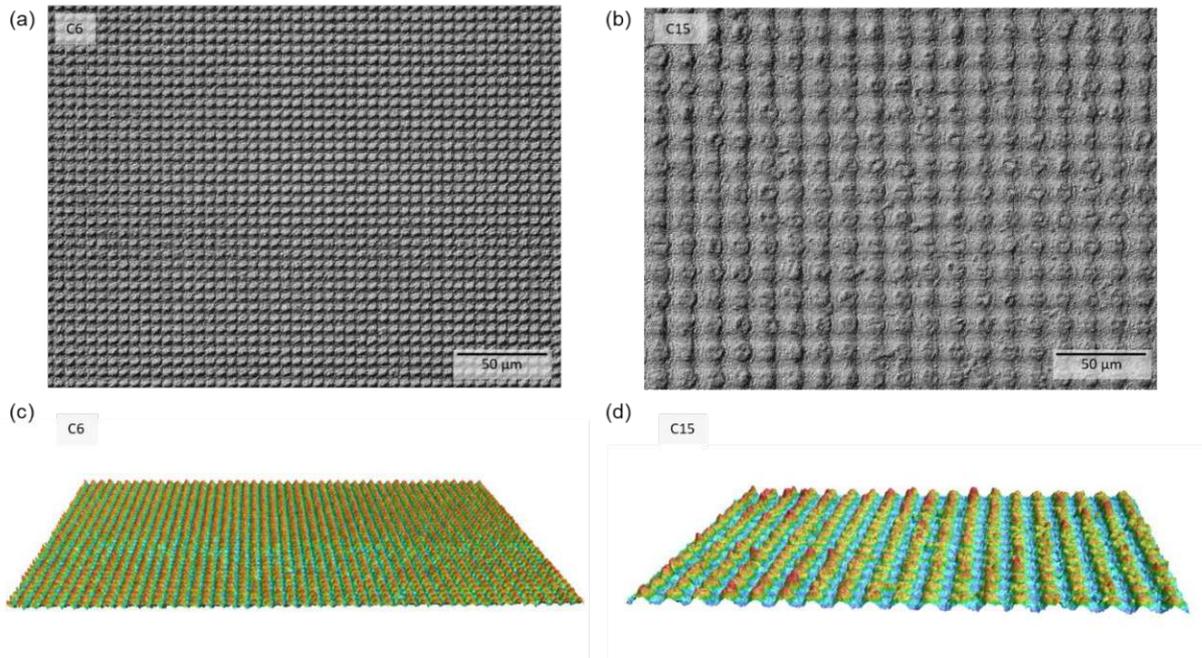


**Abbildung 16:** Mikroskopische Aufnahmen laserstrukturierter Stahloberflächen (a) C6, (b) C15 (50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser-DIC), 3D-Aufnahmen (c) C6 und (d) C15 (50-fache Vergrößerung)

In Abbildung 17 und Abbildung 18 werden die gleichen vier Geometrien der verschiedenen Laserstrukturen für die TiAl6V4-Proben abgebildet.



**Abbildung 17:** Mikroskopische Aufnahmen laserstrukturierter TiAl6V4-Oberflächen (a) L6 und (b) L15 (50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser-DIC), 3D-Aufnahmen (c) L6 und (d) L15 (50-fache Vergrößerung)



**Abbildung 18:** Mikroskopische Aufnahmen laserstrukturierter TiAl6V4-Oberflächen (a) C6, (b) C15 (50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser-DIC), 3D-Aufnahmen (c) C6 und (d) C15 (50-fache Vergrößerung)

Vergleicht man die verschiedenen Laserstrukturen erkennt man bei TiAl6V4 L15 in Abbildung 17 (d) punktförmige Materialablagerungen auf und in den Strukturen, welche durch den Herstellungsprozess entstehen können. Die Erhebungen der Laserstruktur mit Kreuzmuster C15 in Abbildung 18 (d) wirken abgeflachter, mit lokalen „Spitzen“ und sind breiter im Vergleich zur Abbildung 16 (d) der Stahlprobe.

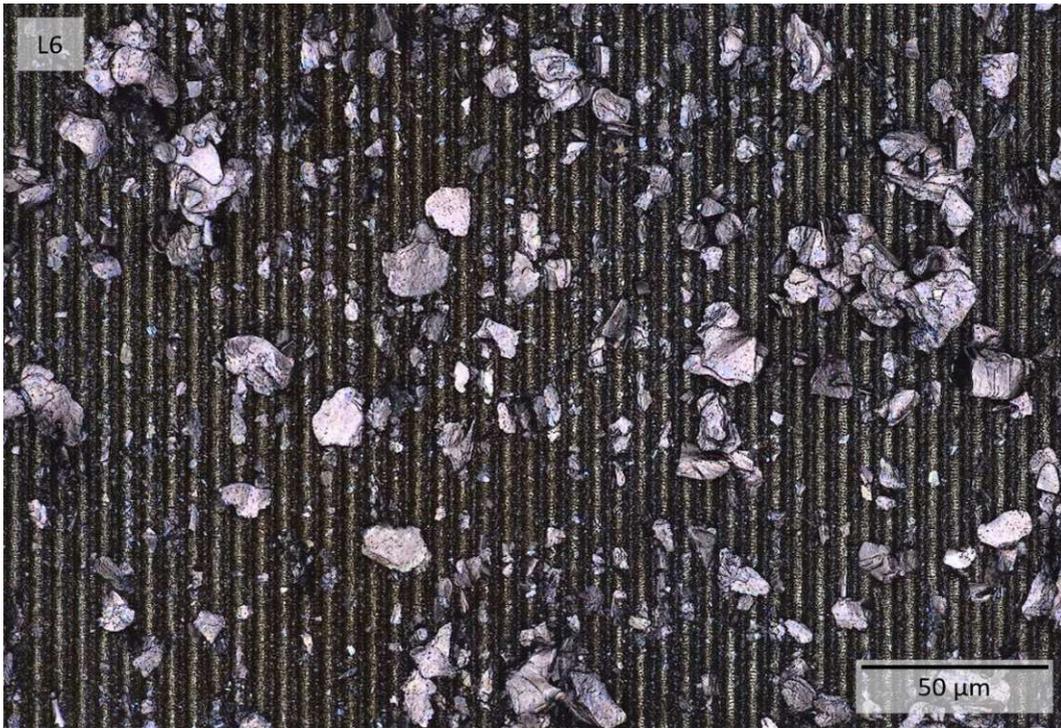
Abbildung 19 zeigt die mittels Airbrush-Verfahren hergestellte MXene-Beschichtung auf einem polierten Stahlsubstrat. Hierbei sind die losen  $Ti_3C_2T_x$  Pulverkörner erkennbar, welche durch schwache Adhäsionskräfte am Substrat haften. Die Beschichtung weist Lücken auf und die Oberfläche des darunterliegenden Substrats ist an mehreren Stellen sichtbar.



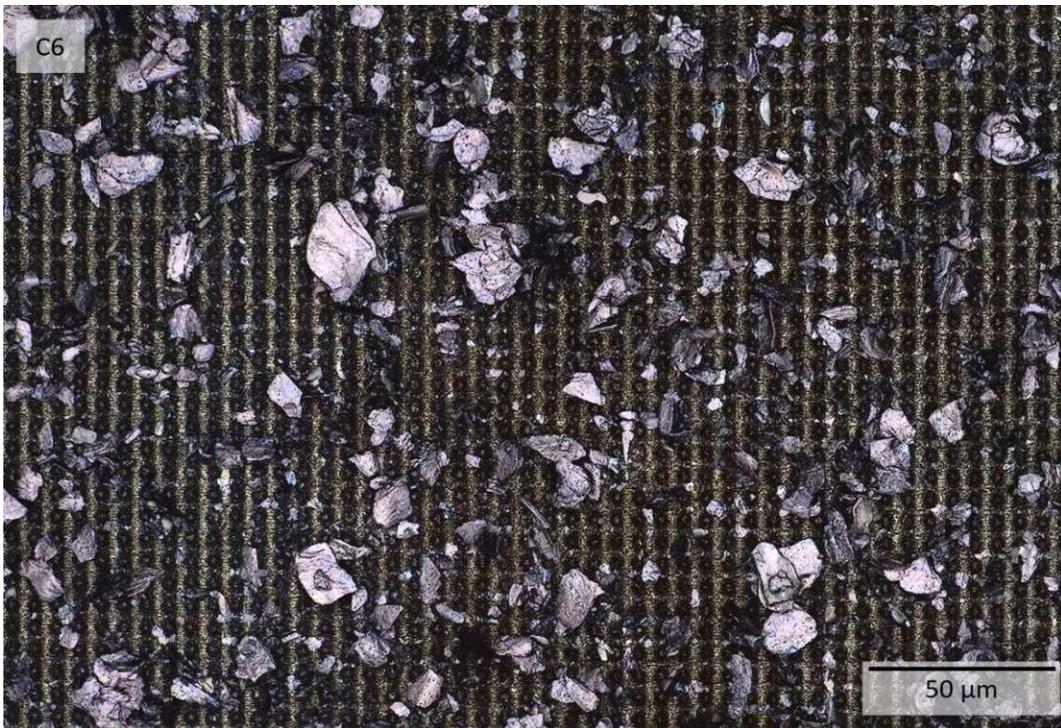
**Abbildung 19:** Mikroskopische Aufnahme Stahlsubstrat (1.4301) mit  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung, hergestellt mittels Airbrush (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)

Die Abbildung 20 bis Abbildung 23 veranschaulichen MXene-Beschichtungen auf Stahlsubstraten mit verschiedenen Laserstruktur-Geometrien. Diese Beschichtungen wurden mit dem Airbrush-Verfahren erzeugt. In allen Abbildungen sind die strukturierten Oberflächen deutlich erkennbar. Die Beschichtungen zeigen eine ungleichmäßige Verteilung von Pulverkörnern, wobei sowohl größere als auch kleinere Körner auf den Strukturoberflächen zu finden sind. Es ist eine ungleichmäßige Verteilung der MXene in der Beschichtung festzustellen. Während der Beschichtungserstellung wurde mehrmals festgestellt, dass sich einige Partikel außerhalb des Sprühkreis befanden oder im Reservoir der Sprühpistole verblieben.

Die MXene-Beschichtungen auf TiAl6V4-Proben mit verschiedenen Laserstrukturen werden in Abbildung 24 bis Abbildung 28 dargestellt. Die Beschichtungen weisen gleichwertige Eigenschaften auf wie jene auf den Stahlproben. Aufgrund unzureichender Verteilung von MXene auf der Oberfläche nach mehrfacher Wiederholung der Beschichtung der Proben mit einer Periode von  $15\ \mu\text{m}$  wurde die Herstellung der Dispersion angepasst. Dadurch konnten bei gleichbleibenden Parametern des Airbrush-Verfahrens deutlich homogenere  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtungen erstellt werden. Die laserstrukturierten Oberflächen werden nahezu vollständig abgedeckt, siehe Abbildung 27 und Abbildung 28.



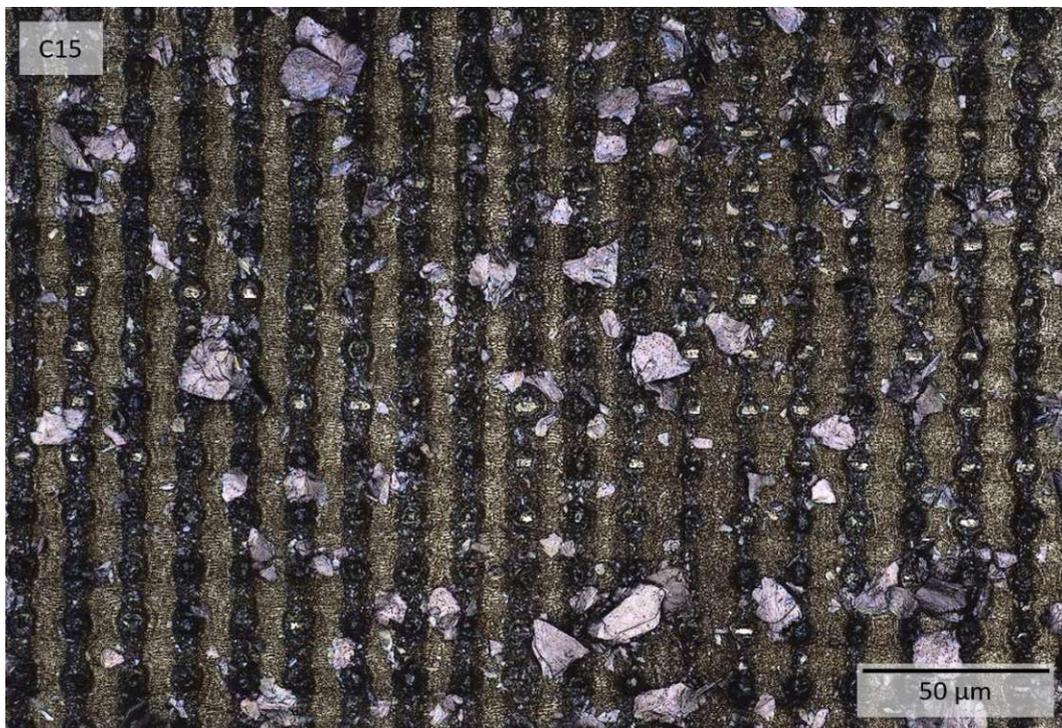
**Abbildung 20:** Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter Stahl (1.4301) Oberfläche mit Linienmuster (Periode = 6  $\mu m$ ) und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)



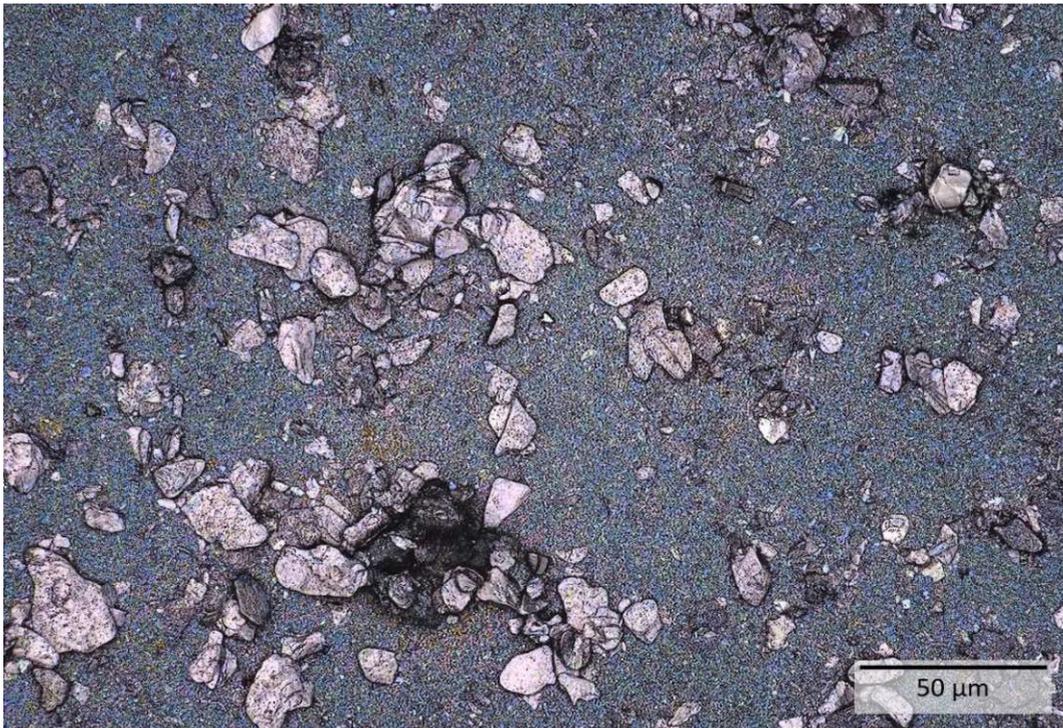
**Abbildung 21:** Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter Stahl (1.4301) Oberfläche mit Kreuzmuster (Periode = 6  $\mu m$ ) und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)



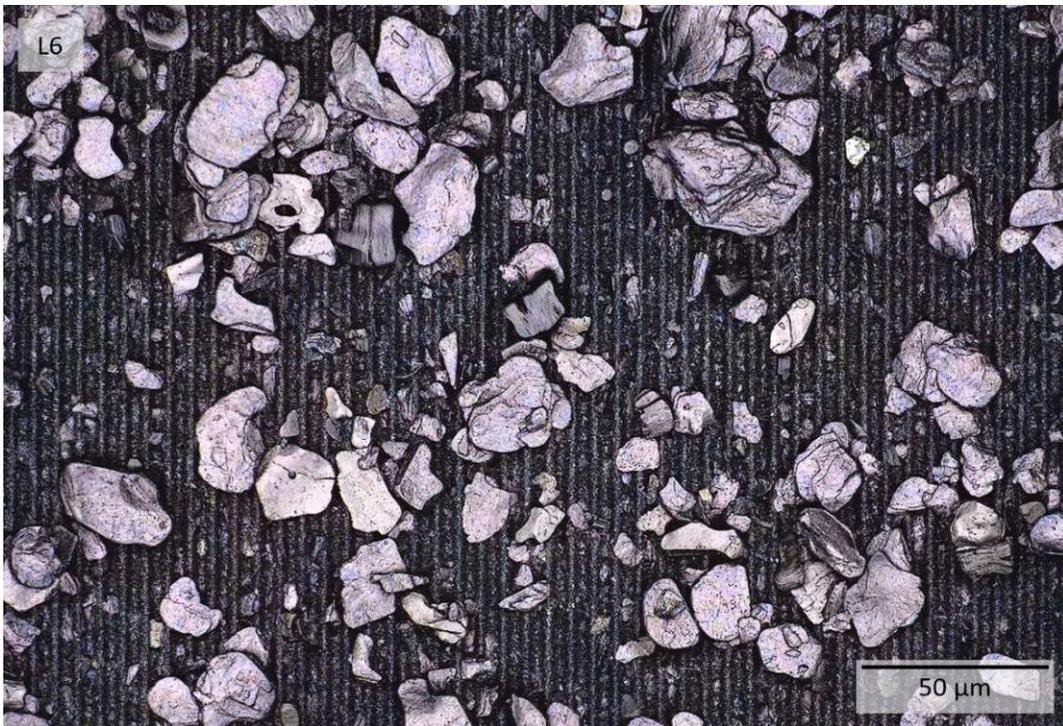
**Abbildung 22:** Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter Stahl (1.4301) Oberfläche mit Linienmuster (Periode = 15  $\mu m$ ) und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)



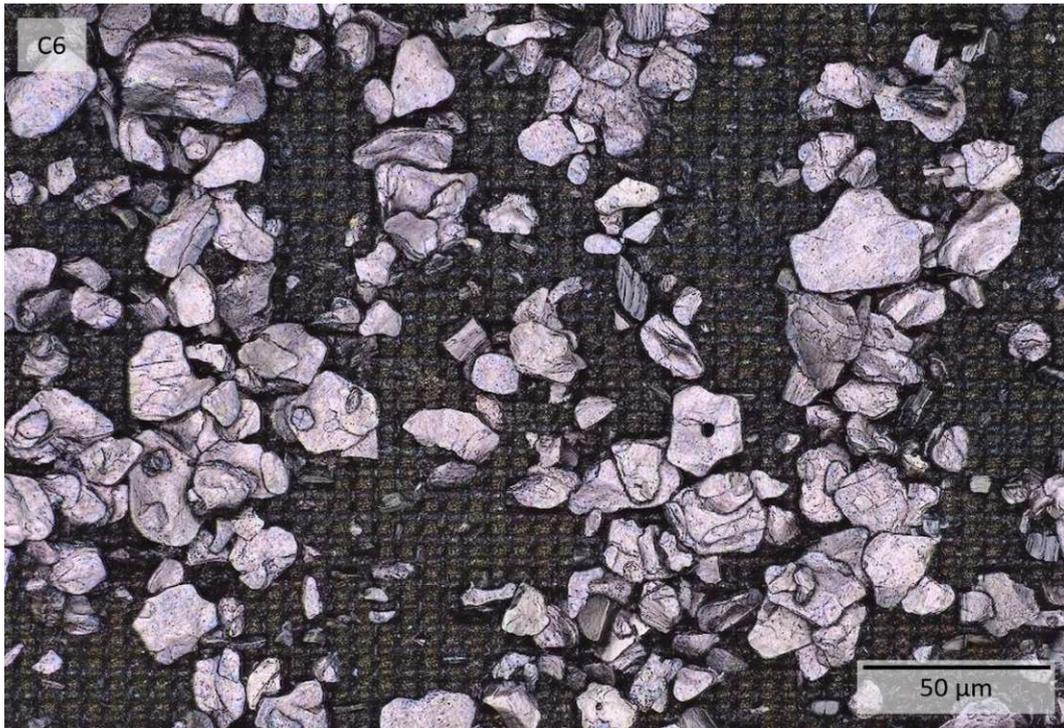
**Abbildung 23:** Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter Stahl (1.4301) Oberfläche mit Kreuzmuster (Periode = 15  $\mu m$ ) und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)



**Abbildung 24:** Mikroskopische Aufnahme TiAl6V4 Oberfläche mit  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung, hergestellt mittels Airbrush (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)



**Abbildung 25:** Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter TiAl6V4 Oberfläche mit Linienmuster (Periode 6  $\mu\text{m}$ ) und  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)



**Abbildung 26:** Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter TiAl6V4 Oberfläche mit Kreuzmuster (Periode 6  $\mu\text{m}$ ) und  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)



**Abbildung 27:** Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter TiAl6V4 Oberfläche mit Linienmuster (Periode 15  $\mu\text{m}$ ) und  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)



**Abbildung 28:** Mikroskopische Aufnahme laserstrukturierter TiAl6V4 Oberfläche mit Kreuzmuster (Periode 15  $\mu\text{m}$ ) und  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung (Top-view, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)

Für die verschiedenen Laserstrukturen wurden bei mikroskopischen Aufnahmen mit 50-facher Vergrößerung jeweils die Oberflächen der konvexen Anteile gemessen. Die Messungen zielen darauf ab, die Oberflächen der topografischen Maxima der verschiedenen Strukturgeometrien vereinfacht zu quantifizieren. Dies stellt eine Näherung dar, da zur Berechnung der Hertz'schen Kontaktfläche für laserstrukturierte Oberflächen numerische Methoden angewendet werden müssten. Für jede Struktur wird der Mittelwert aus drei Messungen angegeben.

**Tabelle 7:** Oberflächen der topografischen Maxima

	L6 ( $\mu\text{m}^2$ )	C6 ( $\mu\text{m}^2$ )	L15 ( $\mu\text{m}^2$ )	C15 ( $\mu\text{m}^2$ )
Stahl (1.4301)	50616,91	62078,79	60735,02	73791,73
TiAl6V4	59262,34	62050,65	62417,45	65128,29

Die Laserstrukturen mit Kreuzmuster weisen basierend auf den Ergebnissen aus Tabelle 7 eine größere Kontaktfläche auf im Vergleich zu den Strukturen mit Linienmuster.

## 4.2 Oberflächenrauheit

Mit dem Laserscanning-Mikroskop wurden die flächenbezogenen Rauheitsparameter gemessen. Hierbei wurde die Oberfläche der entsprechenden Probe an zehn beliebigen Stellen mit 50-facher Vergrößerung vermessen und der arithmetische Mittelwert berechnet. Die resultierenden Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

$S_a$  repräsentiert den arithmetischen Mittelwert,  $S_q$  den quadratischen Mittelwert und  $S_z$  die größte Höhe des Profils. Der Profilschiefe (Skewness) des Rauheitsprofils wird als  $S_{sk}$  und die Profilwölbung (Kurtosis) des Rauheitsprofils als  $S_{ku}$  bezeichnet. Zusätzlich wird die Periode und Strukturtiefe der laserstrukturierten Geometrien angegeben. Bei der Messung der Strukturtiefe werden nicht exakt die Werte erfasst, die vom Hersteller angegeben werden. Dies kann auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden.

**Tabelle 8:** Rauheitsparameter der laserstrukturierten Stahl- und TiAl6V4-Proben vor der tribologischen Prüfung gemessen, 50-fache Vergrößerung

	Periode ( $\mu\text{m}$ )	Tiefe ( $\mu\text{m}$ )	$S_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$S_q$ ( $\mu\text{m}$ )	$S_z$ ( $\mu\text{m}$ )	$S_{sk}$	$S_{ku}$
Stahl Referenz	/	/	0,01	0,02	0,67	/	/
Stahl L6	6,00	4,57	0,99	1,13	7,56	0,14	1,85
Stahl C6	6,02	3,77	0,58	0,76	7,70	0,66	4,40
Stahl L15	14,77	8,93	2,47	2,73	14,53	0,35	1,77
Stahl C15	14,95	9,16	2,06	2,65	15,61	3,24	10,21
TiAl6V4-Referenz	/	/	0,01	0,02	0,90	/	/
TiAl6V4 L6	6,03	4,75	1,16	1,29	8,63	0,05	1,76
TiAl6V4 C6	6,00	4,55	1,00	1,25	9,20	0,47	2,74
TiAl6V4 L15	15,00	6,38	1,33	1,52	9,87	-0,05	1,92
TiAl6V4 C15	14,98	6,44	1,29	1,56	13,49	0,26	2,62

### 4.3 Analyse Reibungskoeffizienten

Die tribologischen Messungen wurden an allen laserstrukturierten Proben sowohl mit als auch ohne MXene-Beschichtung durchgeführt. Referenzmessungen wurden an Proben aus dem gleichen Material ohne Laserstrukturen durchgeführt, ebenso wieder mit und ohne MXene-Beschichtung. Um eine statische Signifikanz und eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden alle Tests dreimal wiederholt. Die folgenden Reibkurven repräsentieren den Mittelwert von drei Messungen. Die Standardabweichung wird durch ein farblich markiertes Band um die Hauptlinie des Mittelwerts dargestellt.

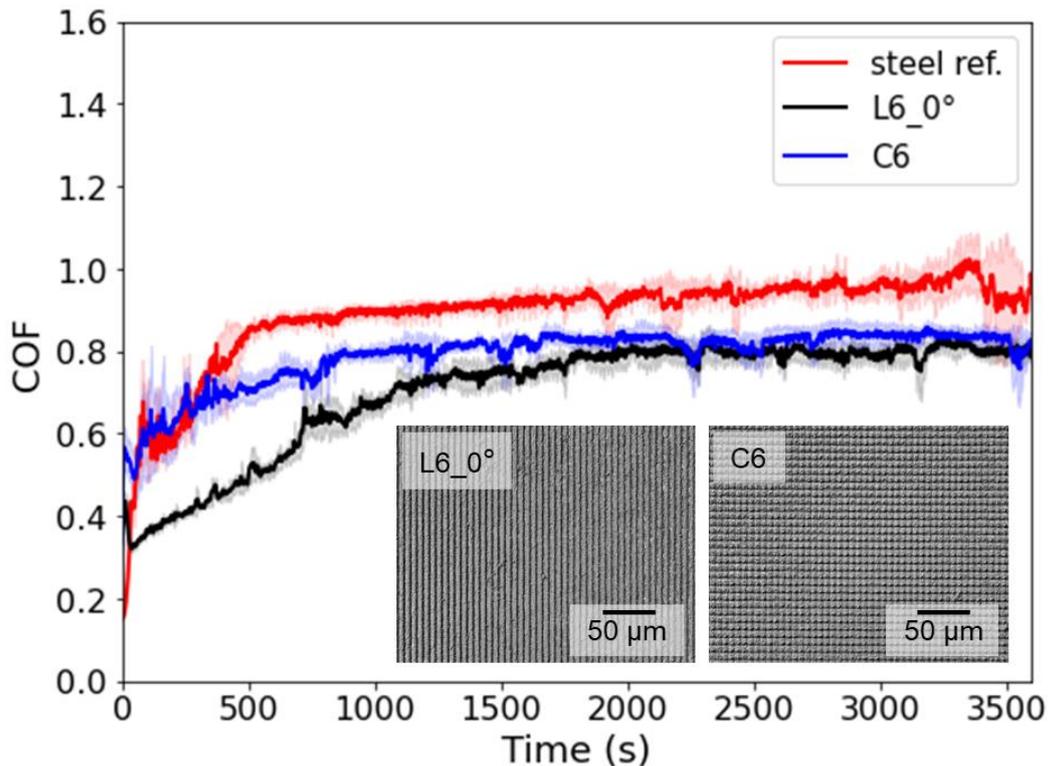
#### 4.3.1 Laserstrukturierte Stahlproben

Zuerst werden die Messergebnisse der Stahlproben verglichen, wobei Laserstrukturen mit Linien- und Kreuzmuster sowie unterschiedlicher Periode analysiert werden. Der Reibungskoeffizient bei strukturierten Oberflächen ist im Vergleich zur Referenz geringer, siehe Abbildung 29 und Abbildung 30.

Der Verlauf des Reibungskoeffizienten der Stahlreferenz zeigt zuerst einen sprunghaften Anstieg, gefolgt von einem Rückgang und einem erneuten linearen Anstieg bis zu 500 Sekunden. Dieses Verhalten kann auf die Abtragung von Oxiden zurückgeführt werden. Im weiteren Verlauf ist ein nahezu konstanter Trend mit minimalen Schwankungen sowie einem leichten linearen Anstieg feststellbar, der gegen Ende hin abnimmt und erneut ansteigt. Der Reibungskoeffizient liegt in den ersten 500 Sekunden unter 0,85 und steigt dann auf einen Wert zwischen 0,93 und 0,97 an, bevor dieser kurzzeitig über 1,0 ansteigt und zuletzt wieder abfällt. Der Verlauf der Stahl-Referenzkurve ist charakteristisch für einen trockenen Stahl-auf-Stahl-Kontakt. Dieses Verhalten kann durch die schnelle Abtragung von Oxiden erklärt werden, was zu einer Zunahme der Adhäsion und somit zu einem Anstieg der Reibung führt [126]. Die Standardabweichung ist gering, mit Ausnahme der Start- und Endphasen, wo sie stärker ausgeprägt ist.

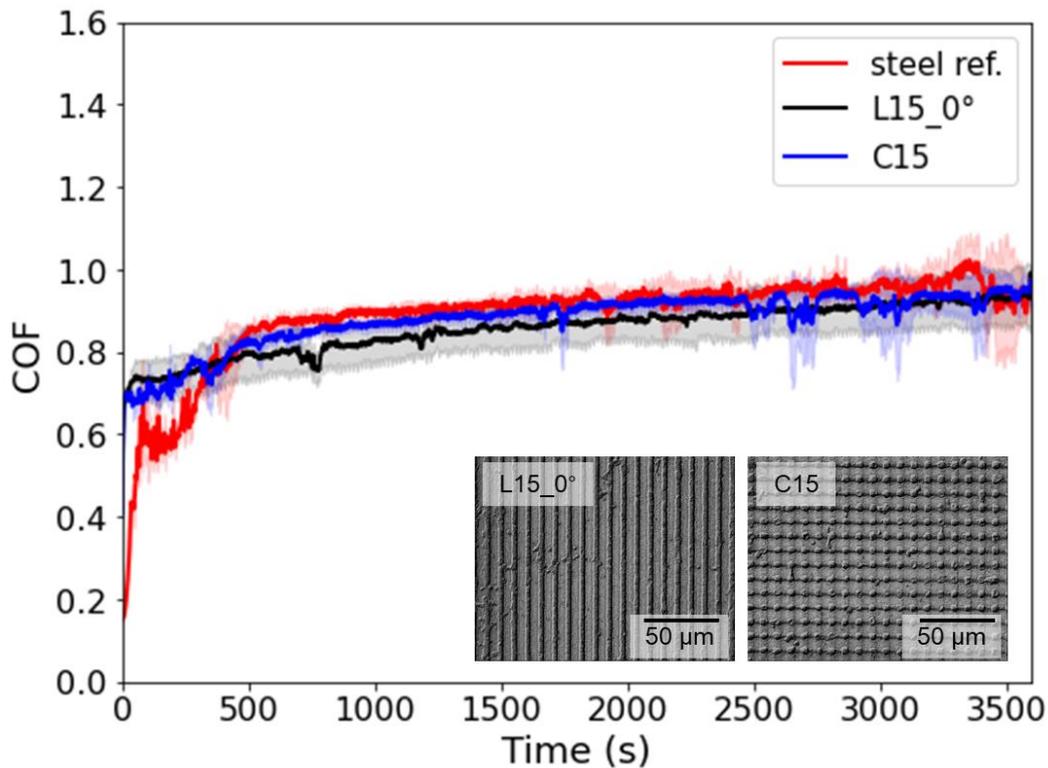
Im Gegensatz dazu zeigen die Laserstrukturen mit Linien- und Kreuzmuster und einer Periode von 6  $\mu\text{m}$  einen niedrigeren Reibungskoeffizienten. Bei beiden laserstrukturierten Proben sind die Reibungskoeffizienten zu Beginn höher. Anschließend erfolgt ein kurzer Rückgang des Reibungskoeffizienten, bevor dieser erneut ansteigt. In der Einlaufphase weist die linienförmige Struktur den niedrigsten Reibungskoeffizienten auf. Das ist darauf zurückzuführen, dass bei kleineren Perioden die Struktur „spitzer“ ist, dies führt zu einer kleineren Kontaktfläche, dadurch wird die Reibkraft und somit der Reibungskoeffizient reduziert. Mit der Zeit werden diese Spitzen abgetragen und eine größere Kontaktfläche entsteht, wodurch die Reibkraft zunimmt und der Reibungskoeffizient ansteigt. Die kreuzförmige Struktur weist einen höheren Reibungskoeffizienten auf, da die Kontaktfläche größer ist.

Allgemein sind Unregelmäßigkeiten des Reibungskoeffizienten auffallend, bei den laserstrukturierten Geometrien sind diese ausgeprägter. Dieses Verhalten in der Einlaufphase kann auf die Änderung der Oberflächenrauheit sowie auf Veränderungen in der Oberflächenzusammensetzung, der Mikrostruktur und der Verteilung von Drittkörpern zurückgeführt werden [127].



**Abbildung 29:** Reibdiagramm für laserstrukturierten Stahl (1.4301) mit Linien- und Kreuzmuster, Periode 6 µm

Durch eine Erhöhung der Periode auf 15 µm zeigen beide Laserstrukturen zu Beginn einen erhöhten Reibungskoeffizienten, welcher über dem Wert der Stahlreferenz liegt. Bei der kreuzförmigen Struktur liegt der Startwert des Reibungskoeffizienten bei 0,66 und steigt nach 500 Sekunden auf 0,83. Im weiteren Verlauf nähert sich dessen Wert an jenen der Stahlreferenz an. Der Reibungskoeffizient der linienförmigen Struktur ist zu Beginn etwas höher als jener der kreuzförmigen Struktur und erreicht nach 500 Sekunden einen Wert von 0,79. Während des weiteren Verlaufs steigt der Reibungskoeffizient zwar an, bleibt jedoch niedriger als bei der kreuzförmigen Struktur und nähert sich dessen Wert an. Der Reibungskoeffizient der linienförmigen Laserstruktur ist am Ende um 14 Prozent geringer als jener der Referenz.

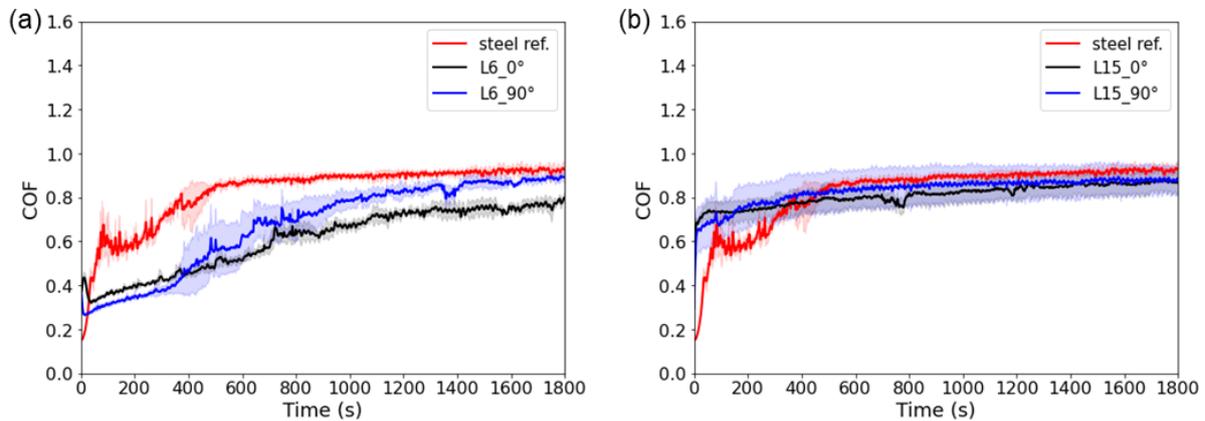


**Abbildung 30:** Reibdiagramm für laserstrukturierten Stahl (1.4301) mit Linien- und Kreuzmuster, Periode 15 µm

In weiteren Messungen wird die linienförmige Laserstruktur 90 Grad verdreht zur Bewegungsrichtung des im Stift montierten Gegenkörpers angeordnet. Die Bezeichnung 0° und 90° bezieht sich auf den Winkel zwischen linearen Texturen und der Bewegungsrichtung der Probe am Tribometer, siehe Abbildung 13. Die Messdauer wurde auf 30 Minuten verkürzt, da die vorherigen Ergebnisse zeigen, dass die Verläufe des Reibungskoeffizienten ab diesem Zeitpunkt annähernd konstant sind.

Abbildung 31 veranschaulicht die Ergebnisse des Reibungskoeffizienten als Funktion der Gleitzeit für zwei verschiedene Perioden. Dabei ist die Reibung bei der polierten Referenzoberfläche jeweils höher. Beide Perioden zeigen zu Beginn einen niedrigeren Reibungskoeffizienten bei der um 90° gedrehten Anordnung, welcher im weiteren Verlauf ansteigt. Bei der kleineren Periode mit 6 µm ist der Reibungskoeffizient am geringsten. Rauheitsspitzen sind „spitzer“ verteilt, wodurch anfänglich eine reduzierte effektive Kontaktfläche zwischen zwei Oberflächen vorliegt. Dadurch entsteht ein höherer lokaler Kontaktdruck, der die Abtragung der Unregelmäßigkeiten zwischen den Oberflächen begünstigt. Dies führt zu einer Annäherung an die Referenz.

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse aller laserstrukturierten Proben in Abbildung 29, Abbildung 30 und Abbildung 31 zu Beginn einen höheren Reibungskoeffizienten im Vergleich zur unstrukturierten Referenzoberfläche. Bei der linienförmigen Laserstruktur und der 0° Anordnung ist jeweils der niedrigste Verlauf des Reibungskoeffizienten vorhanden.



**Abbildung 31:** Reibdiagramme für laserstrukturierten Stahl (1.4301) mit Linienmuster (a) 6 µm und (b) 15 µm Periode mit unterschiedlicher Ausrichtung zur Geschwindigkeitsrichtung des Gegenkörpers

#### 4.3.2 Laserstrukturierte Stahlproben mit MXene-Beschichtungen

Der Einsatz von MXene-Beschichtungen bei einer Stahlreferenz und laserstrukturierten Stahlproben führt zu einer signifikanten Verringerung des Reibungskoeffizienten. Abbildung 32 und Abbildung 33 visualisieren eine Gegenüberstellung der Messergebnisse der Stahlreferenz mit und ohne  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtungen sowie linien- und kreuzförmiger Laserstrukturen mit unterschiedlicher Periode und einer  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung.

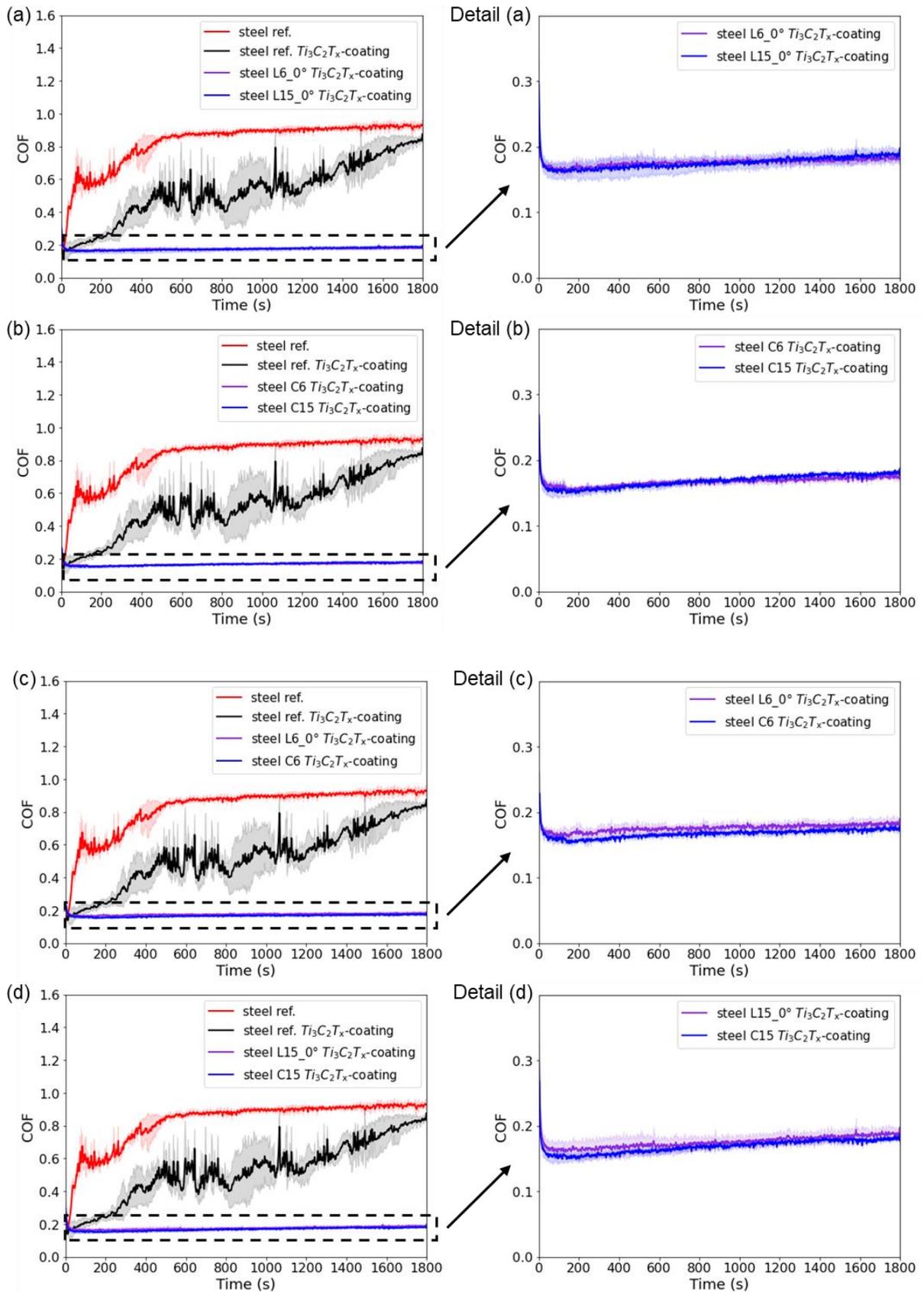
Betrachtet man die schwarze Reibkurve einer Stahlprobe mit einer  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung, liegt zu Beginn ein deutlich geringerer Reibungskoeffizient vor. Im zeitlichen Verlauf nimmt dieser zu und nähert sich gegen Ende dem Verhalten der nicht beschichteten Stahlreferenz an. Dies resultiert aus der Abtragung der MXene-Partikel aus der Kontaktregion. Die Oszillationen in der Mitte des Verlaufs lassen sich auf Reibinstabilitäten zurückführen, da Festschmierstoffpartikel gedrückt, verschoben und aus dem Kontakt entfernt werden. Dies hat wiederum Einfluss auf die Standardabweichung und breite der Fehlerbänder. Verfahrensbedingte Kratzer auf der Probenoberfläche, an denen die MXene-Beschichtung erfolgte, können ebenfalls die Messergebnisse beeinflussen.

Die blauen und lilafarbenen Verläufe repräsentieren verschiedene Strukturgeometrien oder Perioden, die gegenübergestellt werden. Die Reibungskoeffizienten mit MXene-Beschichtungen liegen unter 0,2 und sind mit den bisherigen Ergebnissen der Literatur des Reibungskoeffizienten für MXene vergleichbar [25]. In Kombination mit Lasterstrukturen und MXene-Beschichtungen wird über eine Versuchsdauer von 30 Minuten eine signifikante und gleichbleibende Reduktion der Reibung erzielt. Die MXene-Beschichtung fungiert als Puffer zwischen dem Gegenkörper und der Laserstruktur, deswegen wird zu Beginn die Reibung zwischen Gegenkörper und MXene gemessen. Während dieser Versuchsdauer ist kein deutlicher Einfluss der Strukturgeometrie erkennbar, weswegen in der Zukunft Langzeitversuche von Interesse sind, jedoch sind diese nicht Teil dieser Arbeit.

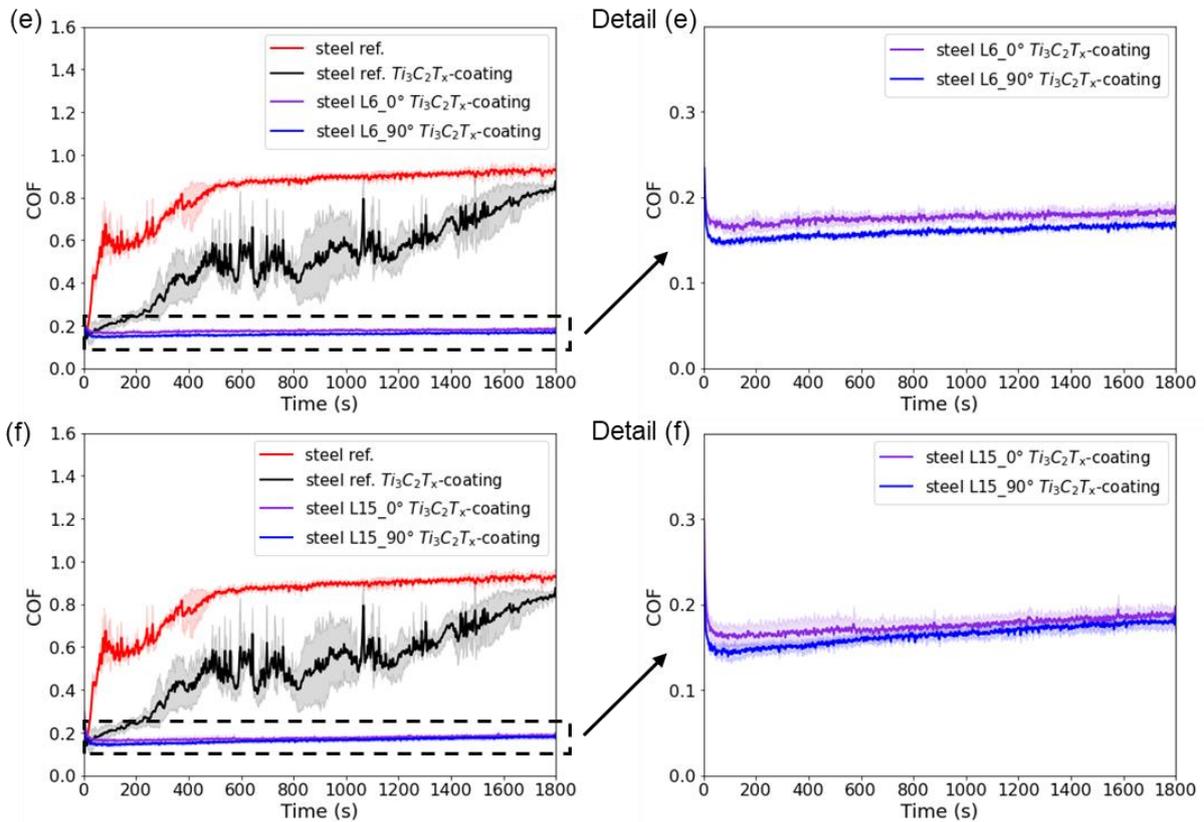
In Abbildung 32, in Detail (a) bis (d), ist bei allen Verläufen ein leichter Anstieg des Reibungskoeffizienten über die Zeit feststellbar. Vergleicht man jeweils Strukturen mit Linien- und Kreuzmuster und unterschiedlichen Perioden sind keine wesentlichen Unterschiede erkennbar.

Ein direkter Vergleich zwischen linien- und kreuzförmigen Strukturen verdeutlicht, dass der Reibungskoeffizient bei Strukturen mit Kreuzmuster einen minimal niedrigeren Verlauf aufweist, und wird durch die blaue Linie in Abbildung 32 Detail (c) und (d) dargestellt. Die Stahlprobe mit Kreuzmuster (Periode = 6  $\mu\text{m}$ ) und MXene Beschichtung besitzt am Ende einen um 13 Prozent niedrigeren Reibungskoeffizienten, verglichen zur Probe mit Linienmuster und MXene Beschichtung. In Abbildung 32 Detail (d) beträgt der prozentuelle Unterschied zwischen Laserstruktur mit Linien- und Kreuzmuster mit MXene-Beschichtung am Ende vier Prozent. Bei der größeren Periode führt die unterschiedliche Strukturgeometrie zu keinem signifikanten Unterschied.

Die Ergebnisse der tribologischen Prüfungen zeigen, dass bereits eine nicht homogene MXene-Beschichtung ausreicht, um den Reibungskoeffizienten deutlich zu verringern. Eine Gegenüberstellung der Stahlreferenz mit einer Kombination aus einer linienförmigen Laserstruktur (L6\_0°) und  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung ergibt am Versuchsende eine Reduktion des Reibungskoeffizienten um 80 Prozent.



**Abbildung 32:** Reibdiagramme für Stahl (1.4301) mit  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung und unterschiedlichen Perioden (a) Strukturen mit Linienmuster, (b) Strukturen mit Kreuzmuster (c) Strukturen Linien- und Kreuzmuster  $P = 6 \mu m$ , (d) Strukturen Linien- und Kreuzmuster  $P = 15 \mu m$



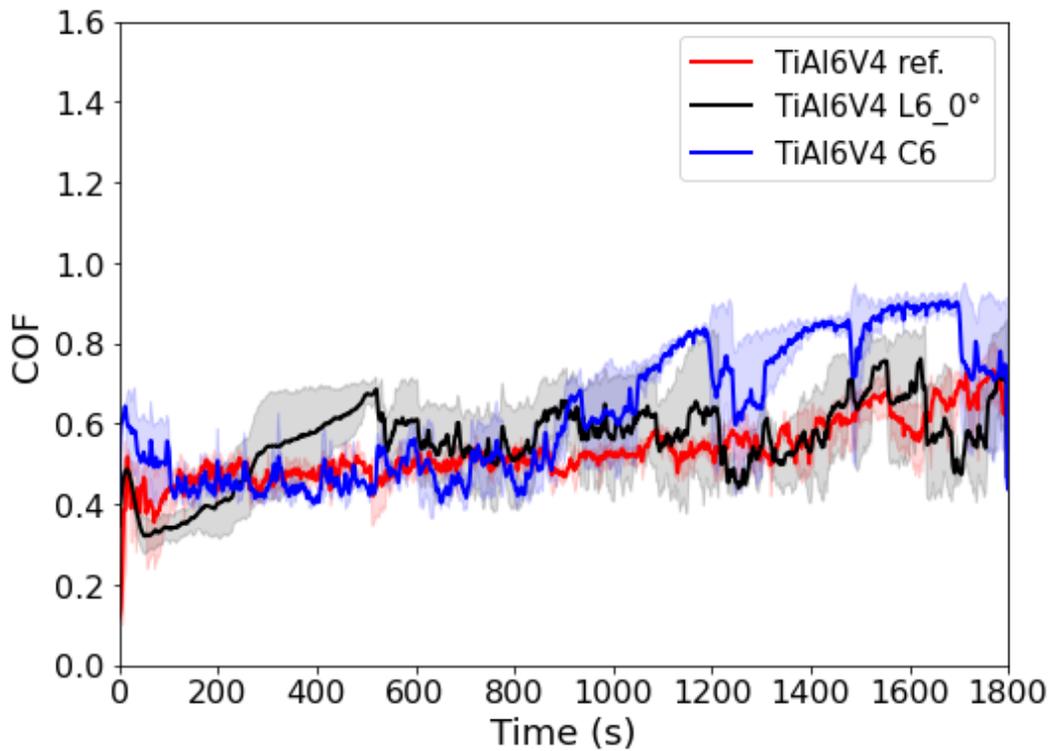
**Abbildung 33:** Reibdiagramme für Stahl (1.4301) mit  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung und unterschiedlichen Perioden (e) Strukturen mit Linienmuster  $P = 6 \mu m$ , (f) Strukturen mit Linienmuster  $P = 15 \mu m$ , jeweils mit Bewegungsrichtung Gegenkörpers um  $0^\circ$  und  $90^\circ$  verdreht zur Laserstruktur

Bei den mit MXene beschichteten Proben wird das Linienmuster der laserstrukturierten Proben ebenfalls um  $90^\circ$  zur Bewegungsrichtung des Gegenkörpers verdreht angeordnet. In den Verläufen des Reibungskoeffizienten zeigt sich bei der  $90^\circ$  Anordnung jeweils ein niedrigerer Verlauf, wobei dieser Unterschied bei der kleineren Periode besser zu erkennen ist, siehe Abbildung 33. Der prozentuale Unterschied zwischen  $L6_{0^\circ}$  und  $L6_{90^\circ}$  beträgt bei 1.800 Sekunden acht Prozent. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die MXene Partikel bei dieser Anordnung besser in das Linienmuster eingepresst werden, anstatt entlang der Taschen der Laserstruktur verschoben zu werden.

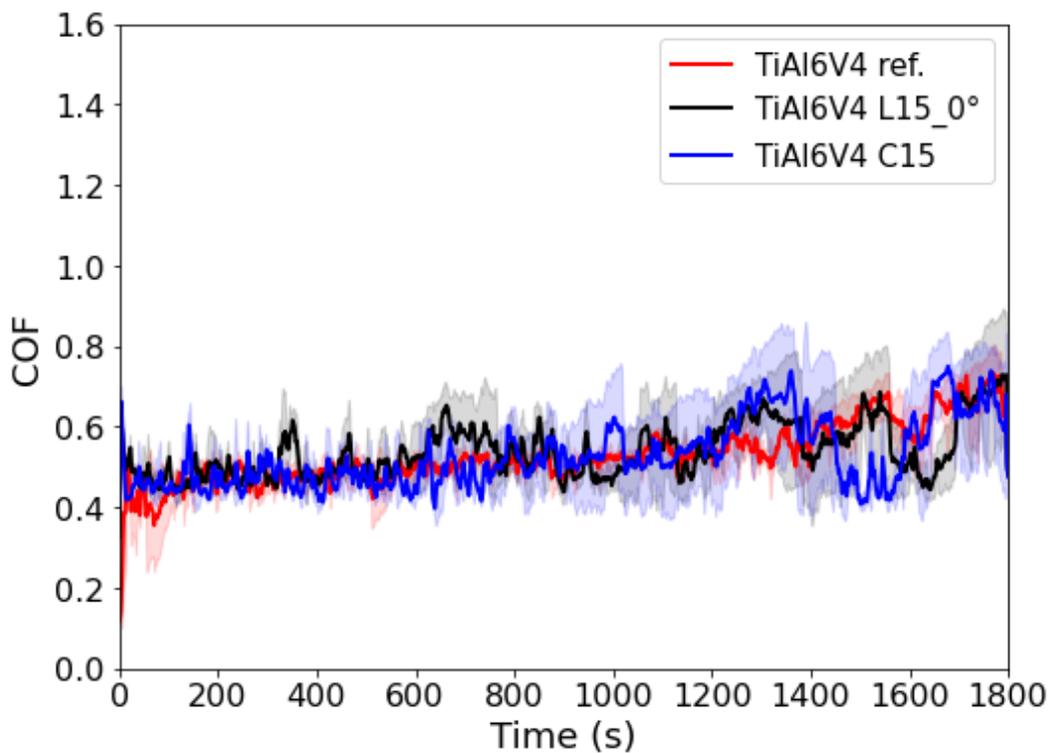
### 4.3.3 Laserstrukturierte Titanproben

Im weiteren Verlauf wurden Proben der Titanlegierung TiAl6V4 mit den gleichen Laserstrukturen mit Linien- und Kreuzmuster wie bei den Stahlproben (1.4301) getestet. Bei den tribologischen Prüfungen wurde als Gegenkörper ein 6 mm Ball aus 100Cr6 verwendet. Zu Beginn ist der Reibungskoeffizient bei der Laserstruktur mit Kreuzmuster am höchsten, nimmt ab und nähert sich der Referenz an. Die Reibungskoeffizienten der kreuzförmigen Struktur und der Referenz zeigen von 100 bis 800 Sekunden vergleichbare Ergebnisse, bis die Laserstruktur mit Kreuzmuster versagt und der Reibungskoeffizient ansteigt. Dieses Verhalten kann auf folgende Zustände zurückgeführt werden:

Zu Beginn besitzt die kreuzförmige Struktur viele kleine Rauheitsspitzen, dadurch liegt eine geringere Kontaktfläche vor, was zu einer niedrigeren Reibkraft und einem entsprechend niedrigeren Reibungskoeffizienten führt. Zudem können diese Rauheitsspitzen wegbrechen, wodurch eine glattere Tragfläche mit niedrigerer Oberflächenrauheit entsteht, weshalb sich der Reibungskoeffizient verringern kann. Jedoch führt eine kleinere Tragfläche auch zu einem höheren Kontaktdruck, die Strukturen werden abgetragen und die Textur gibt nach. Das Abbrechen der Rauheitsspitzen erzeugt kleine Partikel, welche als Verschleißpartikel in den Kontaktbereich kommen. Dadurch kann sich der Verschleiß über die Zeit erhöhen. Bei der Betrachtung der Werkstoffpaarung von Substrat und Gegenkörper ist von Bedeutung, dass TiAl6V4 mit  $338,2 \pm 7$  HV1 im Vergleich zum Gegenkörper mit  $719 \pm 3$  HV1 eine deutlich geringere Härte aufweist. Dies führt dazu, dass das Substratmaterial schneller abgetragen wird, was wiederum zu einer schnelleren Abnutzung der Laserstrukturen führt und eine Bildung von Verschleißpartikel begünstigt. Die Kontaktfläche zwischen den Reibpartnern vergrößert sich, wodurch eine Zunahme der Reibkraft sowie dem Reibungskoeffizienten folgt.



**Abbildung 34:** Reibdiagramm für laserstrukturierte TiAl6V4-Proben mit Linien- und Kreuzmuster, Periode 6  $\mu\text{m}$

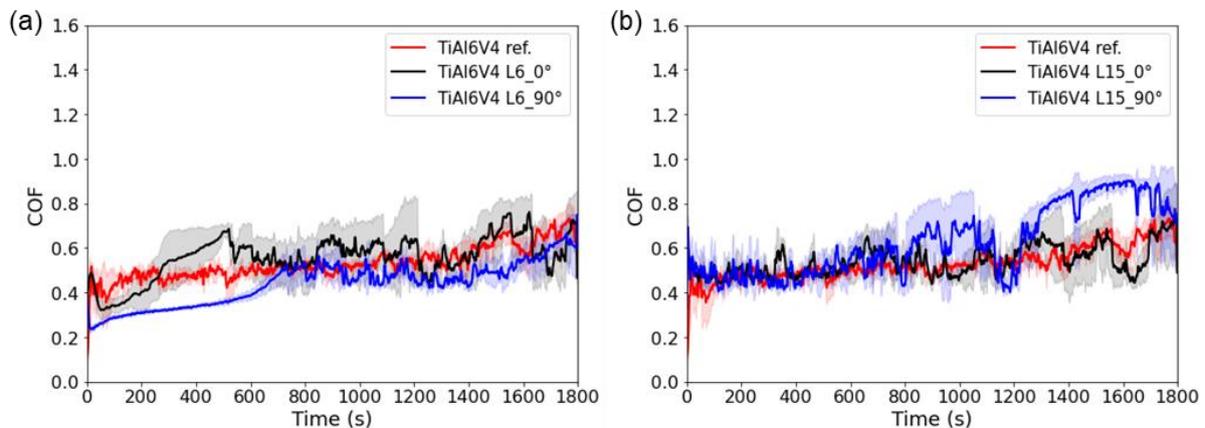


**Abbildung 35:** Reibdiagramm für laserstrukturierte TiAl6V4-Proben mit Linien- und Kreuzmuster, Periode 15  $\mu\text{m}$

Die Erhöhung der Periode der Laserstruktur auf 15  $\mu\text{m}$  zeigt keine signifikante Verringerung des Reibungskoeffizienten. Sowohl die polierte TiAl6V4 Probe als auch die Proben mit linien- und kreuzförmiger Laserstruktur erzielen gleichwertige Ergebnisse bei den Gleitreibungsversuchen.

Das kann aufgrund von Härte, Oxide und Oberflächenchemie vielfältige Gründe haben. Wie bereits erwähnt, ist die Vickershärte für TiAl6V4 mit  $338,2 \pm 7$  HV1 im Vergleich zum Gegenkörper mit  $719 \pm 3$  HV1 deutlich niedriger. Zudem besitzt diese Titan-Aluminium-Vanadium-Legierung eine hexagonale Kristallstruktur mit einem Kantenlängen-Verhältnis von 1,58 andere Verformungsmechanismen als der härtere Gegenkörper mit kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur. Da der Gegenkörper deutlich härter ist, werden die Laserstrukturen schneller abgetragen.

Die Ergebnisse in Abbildung 36 (a) der Gleitreibungsversuche, bei denen die laserstrukturierte Probe um 90 Grad verdreht zur Bewegungsrichtung des Gegenkörpers angeordnet wird, dokumentieren in den ersten 700 Sekunden einen signifikant niedrigeren Reibungskoeffizienten bei einer Periode von 6  $\mu\text{m}$ . In Abbildung 36 (b) ergibt sich bei der größeren Periode im Vergleich zur Referenz und zur 0 Grad Ausrichtung kein bedeutsamer Unterschied. Bei der 90 Grad Anordnung steigt der Reibungskoeffizient bei 800 Sekunden an, fällt dann kurzzeitig ab, bis dieser erneut ansteigt und erreicht bei etwa 1.600 Sekunden ein Maximum von 0,90.



**Abbildung 36:** Reibdiagramme für laserstrukturierte TiAl6V4-Proben mit Linienmuster (a) 6  $\mu\text{m}$  und (b) 15  $\mu\text{m}$  Periode, jeweils mit unterschiedlicher Ausrichtung zur Bewegungsrichtung des Gegenkörpers

#### 4.3.4 Laserstrukturierte Titanproben mit MXene-Beschichtungen

Alle Proben aus TiAl6V4 wurden mit 4 ml  $Ti_3C_2T_x$  beschichtet und mittels tribologischer Prüfung wurde der Reibungskoeffizient gemessen. Auffallend ist, dass trotz der MXene-Beschichtung keine signifikante Reduktion des Reibungskoeffizienten zwischen den beschichteten und unbeschichteten, polierten TiAl6V4-Proben festzustellen ist. Die Ergebnisse sind nahezu identisch. Anfangs ist der Reibungskoeffizient bei der mit MXene beschichteten Referenz etwas geringer, bevor er einen gleichwertigen Verlauf wie bei der unbeschichteten Probe annimmt. Dies legt nahe, dass die Beschichtung sehr schnell abgetragen wird und sich nur wenige MXene Partikel im Reibkontakt befinden. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass mit dem Airbrush-Verfahren nicht genügend MXene auf der Oberfläche der Probe verteilt wurden, wodurch kein signifikanter Reduktionseffekt des Reibungskoeffizienten erzielt wurde.

Die Kombination einer linienförmigen Laserstrukturierung mit Periode 6  $\mu m$  mit einer MXene-Beschichtung zeigt zu Beginn einen niedrigen Reibungskoeffizienten, der jedoch im Verlauf der Zeit ansteigt und keinen stabilen Gleichgewichtszustand erreicht. Der Anstieg wird auf eine nicht ausreichende Beschichtung zurückgeführt. Im Vergleich zur nicht-strukturierten Oberfläche zeichnet sich der Reibungskoeffizient durch eine bemerkenswerte Stabilität aus, mit weniger Oszillationen und einem zuverlässigeren Reibverhalten, siehe lilafarbiger Verlauf in Abbildung 37 (a).

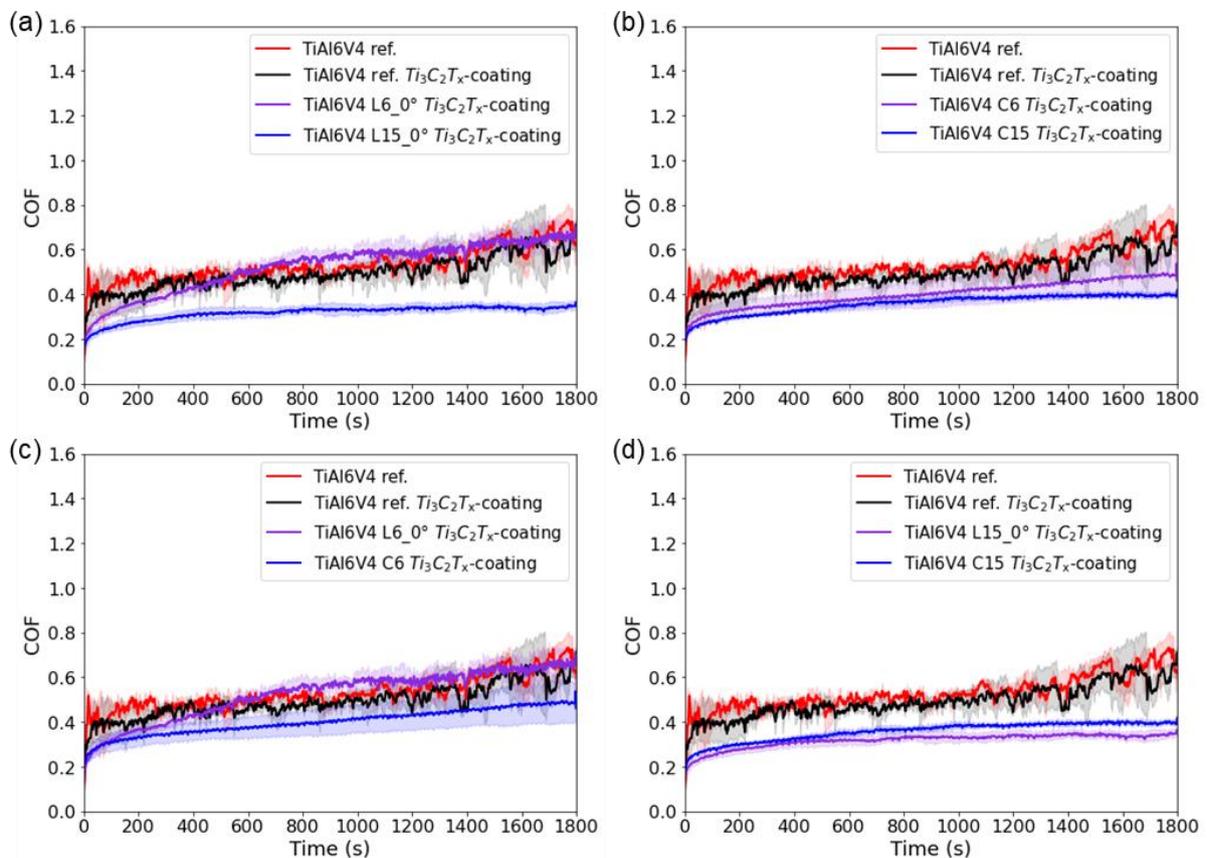
Bei getesteten TiAl6V4-Proben mit gleichen Laserstrukturen und MXene-Beschichtungen sind die wenigen MXene Partikel auf der Oberfläche bei  $L6_0^\circ$  unzureichend, um den Reibungskoeffizienten langanhaltend zu reduzieren. Trotz mehrmaliger Wiederholung des Airbrush-Verfahrens mit definierten Parametern, erzielte man keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Durch die Modifikation der Dispersion war es möglich, homogene  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtungen auf den laserstrukturierten TiAl6V4-Proben mit einer Periode von 15  $\mu m$  zu erzeugen.

Der blaue Verlauf in Abbildung 37 (a) repräsentiert eine klare Reduktion des Reibungskoeffizienten durch die Kombination einer Laserstruktur mit Linienmuster und einer Periode von 15  $\mu m$  sowie einer MXene-Beschichtung. Die Beschichtung, welche bei diesen Versuchen getestet wird, zeigt erstmals nach Anpassungen der Dispersion eine nahezu homogene Verteilung, welche für einen konstant niedrigen Reibungskoeffizienten sorgt.

Ein direkter Vergleich der Ergebnisse der linienförmigen Laserstrukturen auf TiAl6V4 mit verschiedenen Perioden ist nicht aussagekräftig, da zwei unterschiedliche Beschichtungsqualitäten vorliegen. Daher kann der Einfluss der Periodengröße nicht eindeutig abgeleitet werden.

Beide Strukturen mit Kreuzmuster, die eine  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung aufweisen, erzielen eine maßgebliche Reduktion des Reibungskoeffizienten. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass bei einer kreuzförmigen Struktur mit weniger MXene-Partikeln (C6) gleichwertige Resultate erzielt werden können. Der blaue Verlauf verdeutlicht, dass eine homogene Beschichtung über die gesamte Versuchsdauer ein zuverlässig konstant niedriges Reibverhalten ermöglicht.

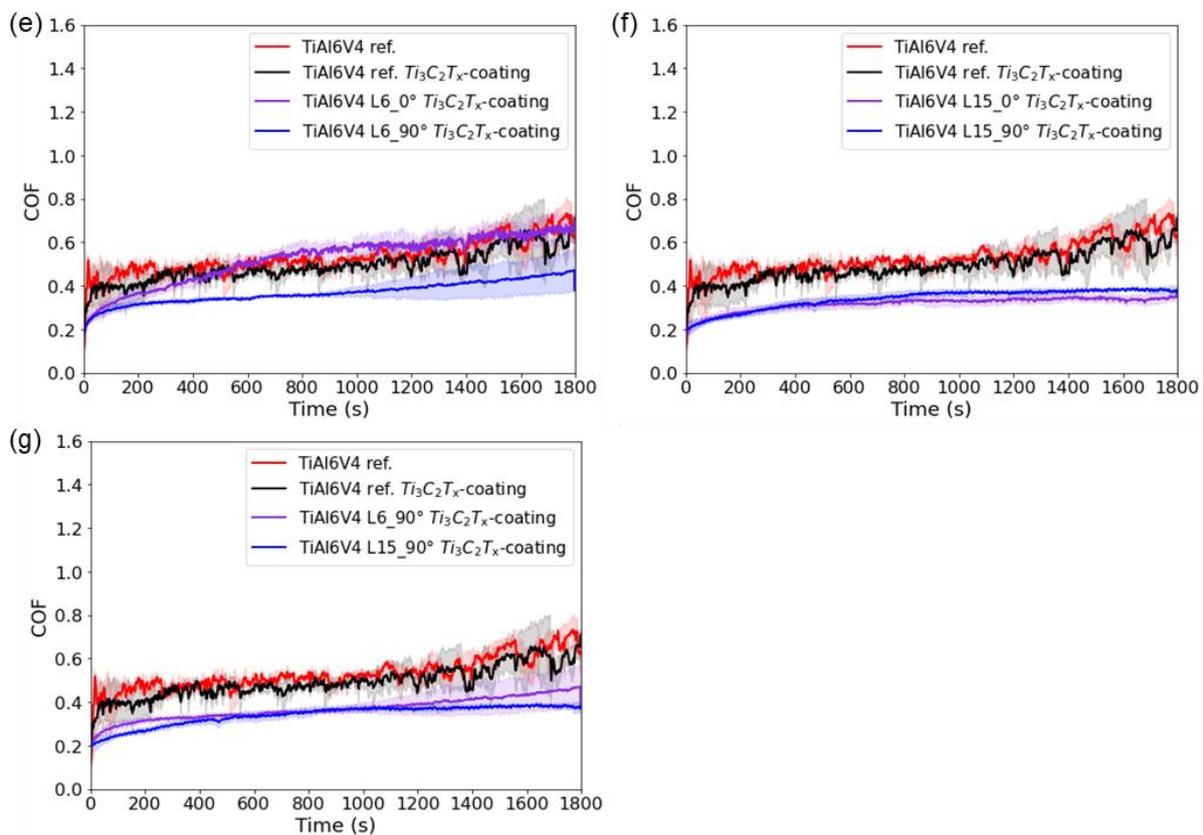
Bei einer direkten Gegenüberstellung in Abbildung 37 (d) der linien- und kreuzförmigen Laserstrukturen mit einer Periode von  $15\ \mu m$  erzielen beide Geometrien vergleichbare Resultate. Durch die erstmalige Erstellung einer dichten MXene Beschichtung in Kombination mit Laserstrukturen, die ein Linienmuster mit einer Periode von  $15\ \mu m$  aufweisen, wird bei der Variante L15\_0° ein Reibungskoeffizient von 0,34 erreicht. Das entspricht im Vergleich zur polierten TiAl6V4-Referenz einer 50-prozentigen Reduktion.



**Abbildung 37:** Reibdiagramme für TiAl6V4 mit  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung und unterschiedlichen Perioden (a) Strukturen mit Linienmuster, (b) Strukturen mit Kreuzmuster, (c) Strukturen mit Linien- und Kreuzmuster  $P = 6\ \mu m$  und (d) Strukturen mit Linien- und Kreuzmuster  $P = 15\ \mu m$

Bei den laserstrukturierten Proben mit Linienmuster wird zwischen der 0 Grad und 90 Grad Anordnung zur Bewegungsrichtung des Gegenkörpers unterschieden. In Abbildung 38 (e) verdeutlichen die Ergebnisse bei der 90 Grad Anordnung eine 33-prozentige Reduktion des Reibungskoeffizienten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die MXene-Flocken während des Bewegungsvorgangs in die Struktur eingedrückt und nicht entlang der Taschen der Laserstruktur verschoben werden. Dies führt bei einer Beschichtung aus einzelnen MXene-Flocken zu einer länger anhaltenden Reduktion der Reibung.

Die Ergebnisse für laserstrukturierte Proben mit Linienmuster, einer Periode von 15  $\mu\text{m}$  und einer homogenen MXene-Beschichtung, siehe Abbildung 38 (f), zeigen anfänglich identische Ergebnisse für beide Anordnungen. Im weiteren Verlauf führt die 0 Grad Anordnung zu einer allmählichen, jedoch geringfügigen Reduktion des Reibungskoeffizienten, die am Ende etwa 1,9 Prozent beträgt. Ein direkter Vergleich des Reibungskoeffizienten zwischen verschiedenen Perioden und der 90 Grad Anordnung der Laserstruktur relativ zum Gegenkörper verdeutlicht, dass bei dieser Anordnung erst im zeitlichen Verlauf ein Einfluss auf den Reibungskoeffizienten sichtbar wird. In Abbildung 38 (g) ist der Reibungskoeffizient bei L15\_90° am Ende etwa 17 Prozent niedriger als bei L6\_90°. Es ist zu beachten, dass bei L15\_90° eine dichtere MXene-Beschichtung getestet wird.



**Abbildung 38:** Reibdiagramme für TiAl6V4 mit  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung und unterschiedlichen Perioden (e) Linienmuster  $P = 6 \mu\text{m}$ , (f) Linienmuster  $P = 15 \mu\text{m}$  jeweils mit 0° und 90° Anordnung (g) Korrelation der Ergebnisse bei einer 90° Anordnung zur Laserstruktur und unterschiedlichen Perioden

### 4.3.5 Zusammenfassung der tribologischen Prüfungen

Die tribologische Wirksamkeit von laserstrukturierten Stahl (1.4301) und TiAl6V4-Proben mit verschiedenen Geometrien wurden ohne als auch in Kombination mit  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtungen durch trockene lineare Gleitreibungsversuche experimentell untersucht.

Bei Stahl 1.4301 führt die Laserstruktur mit Linienmuster und einer Periode von 6  $\mu m$  zu einem geringeren Reibungskoeffizienten im Vergleich zu Strukturen mit Kreuzmuster und 15  $\mu m$  Periode. Der Grund dafür ist, dass zu Beginn eine kleinere Kontaktfläche vorliegt, woraus eine niedrigere Reibkraft resultiert. Mit zunehmender Versuchsdauer werden die Spitzen der Oberflächen der Laserstruktur abgetragen und die Kontaktfläche sowie der Reibungskoeffizient nehmen zu. Die 90 Grad Anordnung führt bei unbeschichteten Stahlproben zu keiner Verringerung des Reibungskoeffizienten.

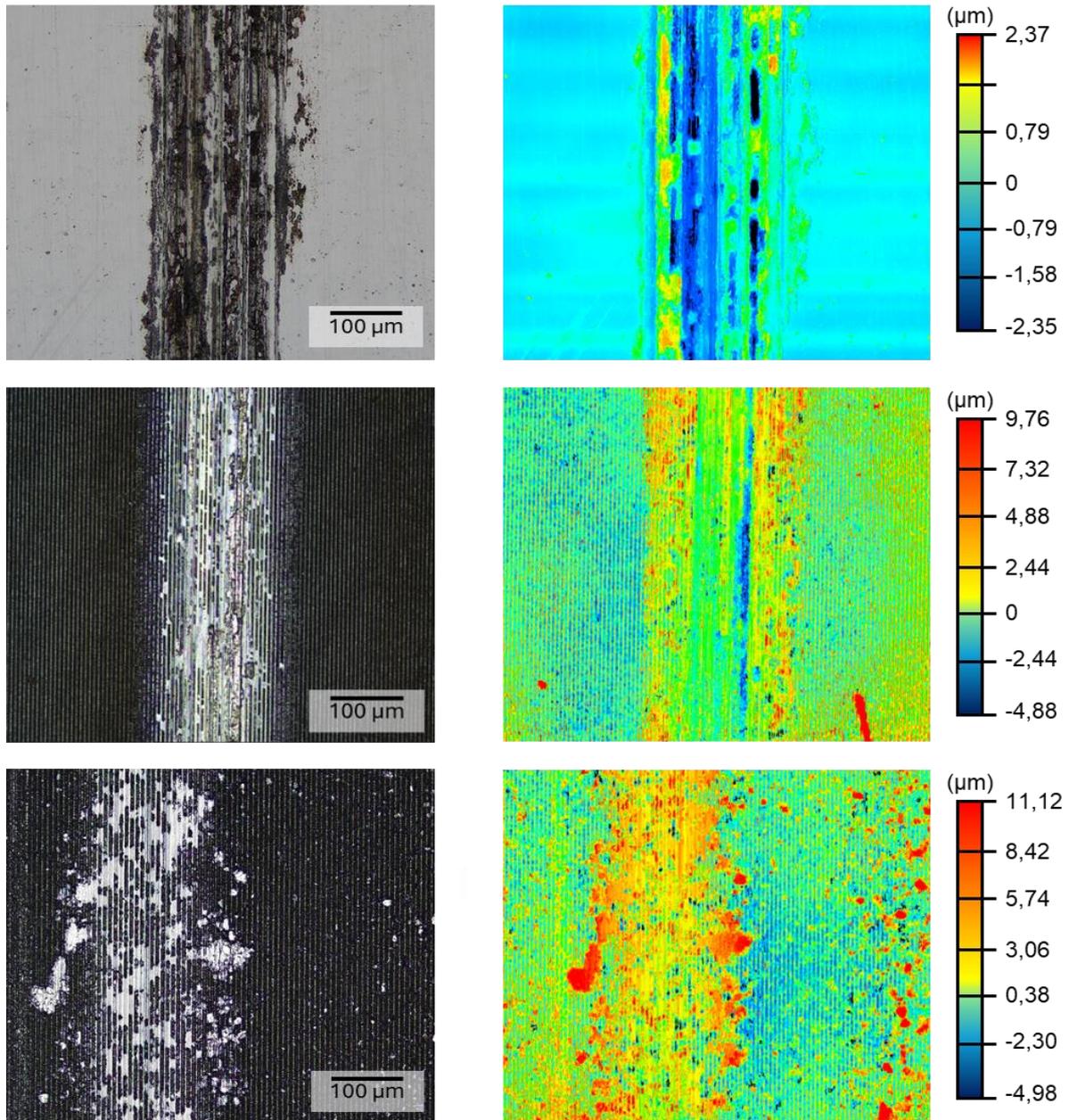
Die Kombination aus Laserstruktur und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtungen bewirkt bei allen untersuchten Varianten der Stahlproben stabile Verläufe und signifikant niedrigere Reibungskoeffizienten über die gesamte Versuchsdauer im Vergleich zur polierten Referenz, sowohl ohne als auch mit MXene. Diese Ergebnisse mit MXene bleiben unabhängig von der Periode der Strukturen konsistent. Die Experimente legen nahe, dass bei Proben aus Stahl (1.4301) eine nicht homogene MXene-Beschichtung ausreichend ist, um eine solche Reduktion der Reibung zu erzielen.

Die Laserstrukturierung zeigt bei Proben aus TiAl6V4 keine maßgebliche, langanhaltende Reibungsreduktion. In Kombination mit der  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung erreichen alle Varianten, mit Ausnahme von L6\_0°, stabilere und niedrigere Verläufe des Reibungskoeffizienten. Eine angepasste Dispersion ermöglicht homogene  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtungen auf den TiAl6V4-Proben mit 15  $\mu m$  Periode, was zu stabil niedrigen Reibungskoeffizienten führt.

Basierend auf den Ergebnisse der Reibungskoeffizienten wird für weitere Analysen eine TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 15  $\mu m$ ) und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung verwendet. Bei allen Varianten der Stahlproben (1.4301) liegen nahezu ähnliche Ergebnisse vor. Aufgrund einer Absprache mit dem Betreuer über die Relevanz des gleichen Laserstrukturmusters, wird für weitere Untersuchungen die Stahlprobe mit einem Linienmuster (Periode 6  $\mu m$ ) und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung ausgewählt, um auch eine unterschiedliche Periode in den weiteren Analysen zu berücksichtigen.

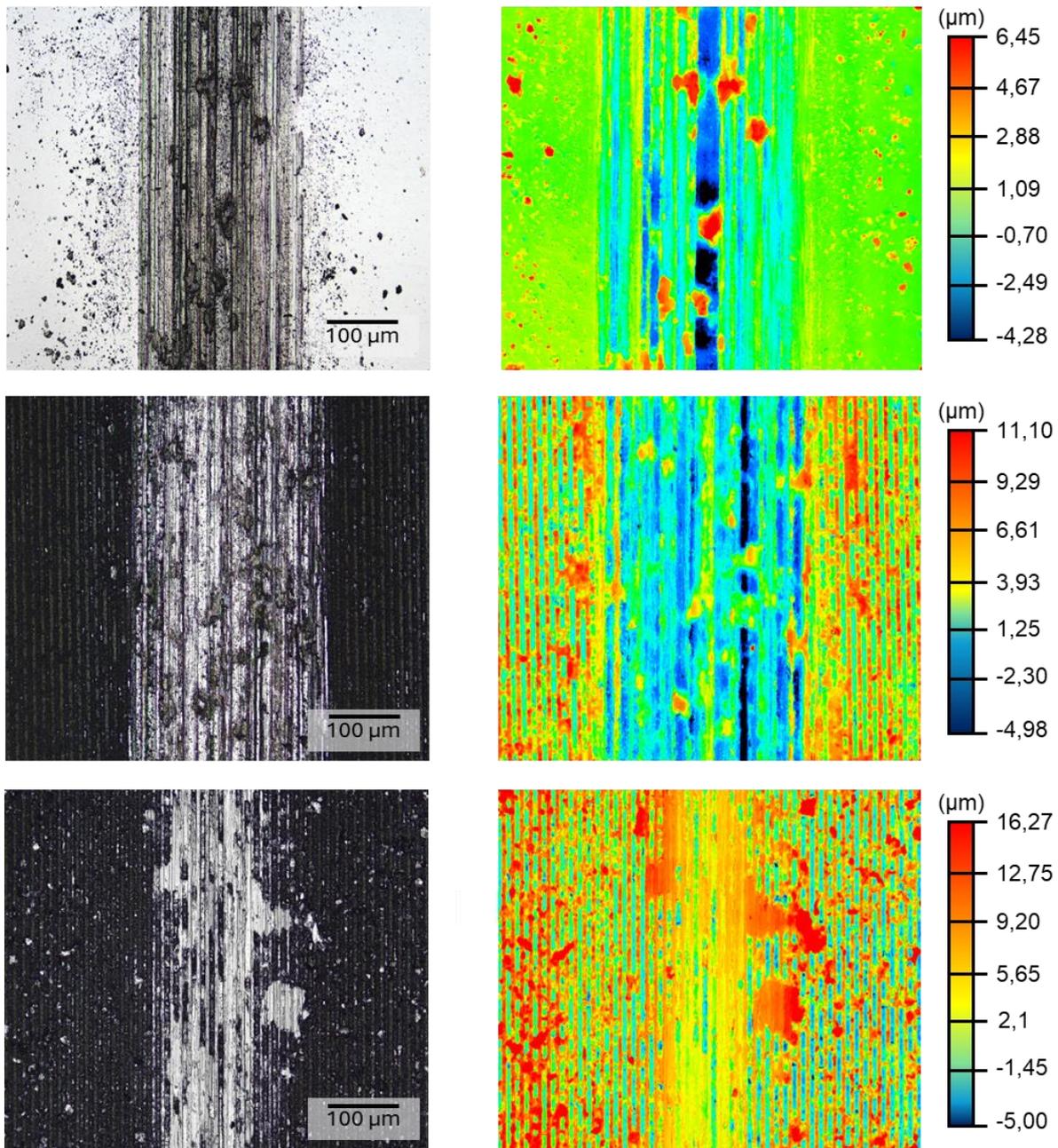
#### 4.4 Verschleißspuren

Im Folgenden werden ausgewählte Verschleißspuren auf Stahlproben (1.4301) dargestellt. Zuerst wird die polierte Stahlreferenz, gefolgt von einer laserstrukturierten Probe mit einem Linienmuster und 6  $\mu\text{m}$  Periode abgebildet. Zuletzt wird die Kombination der gleichen Laserstruktur mit  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  gezeigt. Die Verschleißspur der Stahlreferenz zeigt ausgeprägte Furchen, die auf abrasiven Verschleiß hinweisen. Die Laserstruktur reduziert Reibung und Verschleiß, wodurch die Furchen weniger ausgeprägt sind. Bei der Kombination aus Laserstruktur und MXene wird der Festschmierstoff innerhalb der Verschleißspur verteilt, der Verschleiß nimmt ab.



**Abbildung 39:** Mikroskopische Aufnahme mittig der Verschleißspuren Stahlproben (1.4301) mit Linienmuster (Periode 6  $\mu\text{m}$ ) (Top-view, 20-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: links Laser + optisch, rechts Höhenprofil)

Für ausgewählte Proben aus TiAl6V4 wird die Darstellung analog zu den Stahlproben vorgenommen. Zuerst wird die Verschleißspur einer polierten TiAl6V4-Referenz gezeigt, die eine tiefe Furche in der Mitte aufweist und sowohl lose Verschleißpartikel innerhalb als auch außerhalb der Verschleißspur besitzt. Dies deutet auf einen abrasiven Verschleiß hin. Bei der laserstrukturierten Probe erscheinen die Furchen schmaler. Die Kombination aus Laserstrukturierung und MXene führt zu einer Reduktion der Furchen, zudem wird die Festschmierstoffbeschichtung entlang der Verschleißspur verstrichen.



**Abbildung 40:** Mikroskopische Aufnahme mittig der Verschleißspuren TiAl6V4-Proben mit Linienmuster (Periode 15 µm) (Top-view, 20-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: links Laser + optisch, rechts Höhenprofil)

#### 4.4.1 Verschleißspurbreite

Zuerst wurde das Verhalten laserstrukturierter Stahlproben mit verschiedenen Geometrien unter Trockenreibungsbedingungen getestet. Anschließend wurden diese Proben mit  $Ti_3C_2T_x$  beschichtet und die Versuche wiederholt. Diese Vorgehensweise wurde dann auf die TiAl6V4-Proben übertragen. Nach den tribologischen Prüfungen wurden die Breiten der Verschleißspuren mittels Laserscanning-Mikroskopie analysiert. Hierfür wurden jeweils in der Mitte der Verschleißspur drei Messungen der Breite durchgeführt, um den Mittelwert und die Standardabweichung zu berechnen.

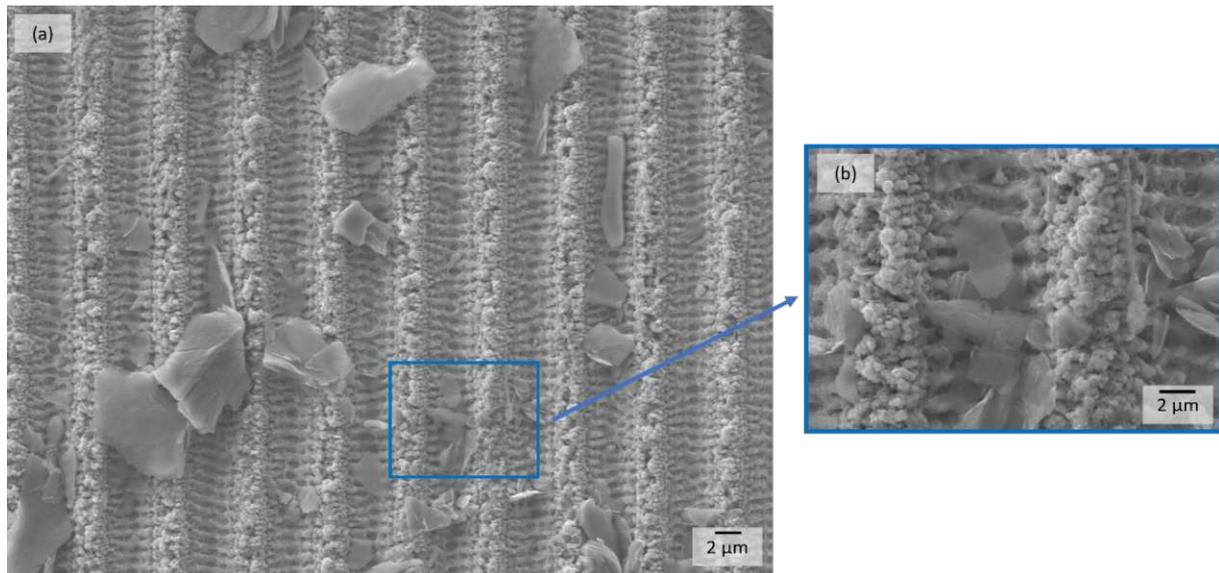
**Tabelle 9:** Verschleißspurbreite der laserstrukturierten Stahlproben (1.4301) und TiAl6V4-Proben ohne und mit  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung

Verschleißspurbreite	b ( $\mu\text{m}$ )	
	ohne Beschichtung	mit $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung
Stahl-Referenz	192,41 $\pm$ 5,56	259,61 $\pm$ 5,65
Stahl L6	197,29 $\pm$ 0,44	140,77 $\pm$ 5,87
Stahl L6_90°	246,33 $\pm$ 6,33	140,95 $\pm$ 9,03
Stahl C6	200,78 $\pm$ 5,50	148,60 $\pm$ 7,65
Stahl L15	207,35 $\pm$ 3,23	169,00 $\pm$ 8,56
Stahl L15_90°	199,22 $\pm$ 5,64	143,63 $\pm$ 3,14
Stahl C15	272,03 $\pm$ 12,09	157,91 $\pm$ 4,68
TiAl6V4-Referenz	285,40 $\pm$ 3,81	358,83 $\pm$ 3,59
TiAl6V4 L6	235,05 $\pm$ 2,77	170,67 $\pm$ 3,59
TiAl6V4 L6_90°	258,88 $\pm$ 4,47	183,49 $\pm$ 5,60
TiAl6V4 C6	274,19 $\pm$ 4,60	182,39 $\pm$ 4,69
TiAl6V4 L15	306,14 $\pm$ 4,00	281,53 $\pm$ 12,68
TiAl6V4 L15_90°	366,61 $\pm$ 8,94	169,60 $\pm$ 12,35
TiAl6V4 C15	322,45 $\pm$ 16,70	195,59 $\pm$ 13,53

Bei allen laserstrukturierten Proben mit  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung nimmt die Breite der Verschleißspur, verglichen zu den unbeschichteten laserstrukturierten Proben, ab. Die mikroskopischen Aufnahmen sowie die geringeren Verschleißspurbreiten bei beschichteten Proben verdeutlichen eine signifikante Reduktion von Verschleiß. Die MXene-Beschichtung schützt die Oberfläche effektiv, reduziert den Verschleiß und führt zu schmaleren Verschleißspuren. Im Gegensatz dazu zeigen die polierten Referenzproben eine Zunahme der Verschleißspurbreite trotz MXene-Beschichtung. Proben ohne Laserstruktur besitzen eine größere Kontaktfläche, was zu einer erhöhten Reibung und einer stärkeren Materialabtragung führt, wodurch breitere Verschleißspuren entstehen. Zusätzlich wird der Festschmierstoff ohne Laserstrukturen schneller abgetragen, was die schmierstoffbedingten Vorteile reduziert. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Kombination aus Laserstrukturierung und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung den Verschleiß bei beiden getesteten Substratmaterialien sichtbar reduziert.

## 4.5 REM-Analyse

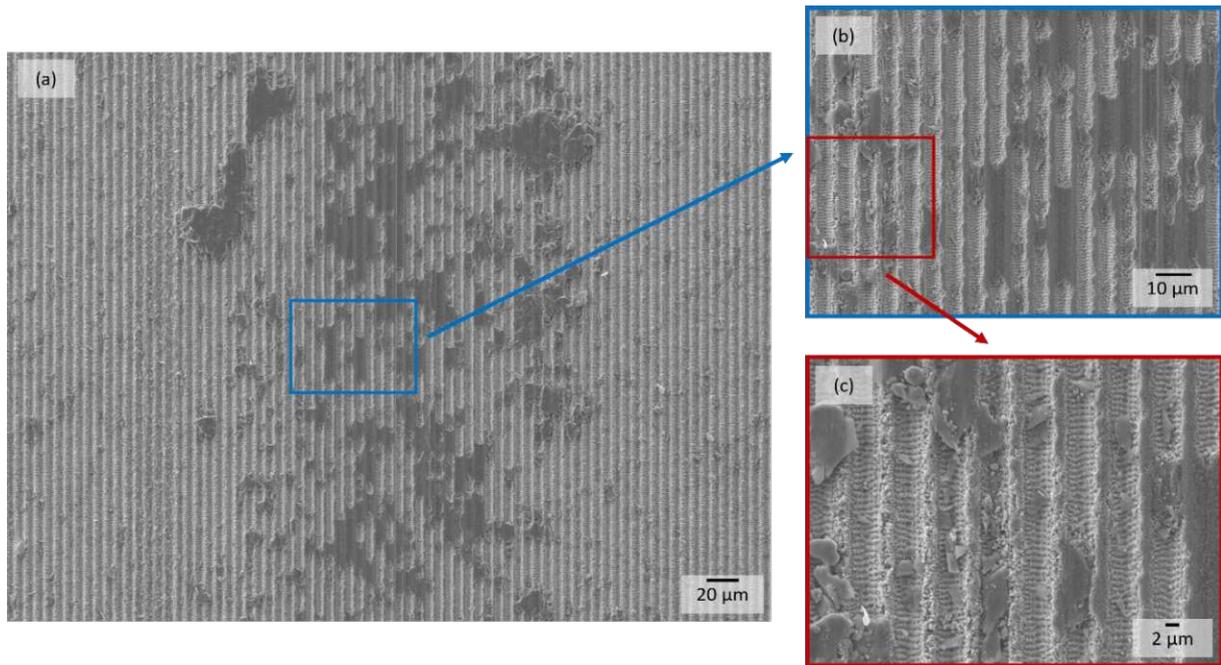
Das Rasterelektronenmikroskop wurde verwendet, um verschiedene Aufnahmen von laserstrukturierten Proben, sowie ausgewählte Verschleißspuren mit  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung zu erstellen. Auf der nachfolgenden laserstrukturierten Probe ist keine homogene Beschichtung vorhanden, da die Aufnahme im Randbereich der Beschichtung aufgenommen wurde. Es sind mehrere MXene Partikel auf und in den Taschen der Laserstruktur zu erkennen, siehe Abbildung 36 und Abbildung 41.



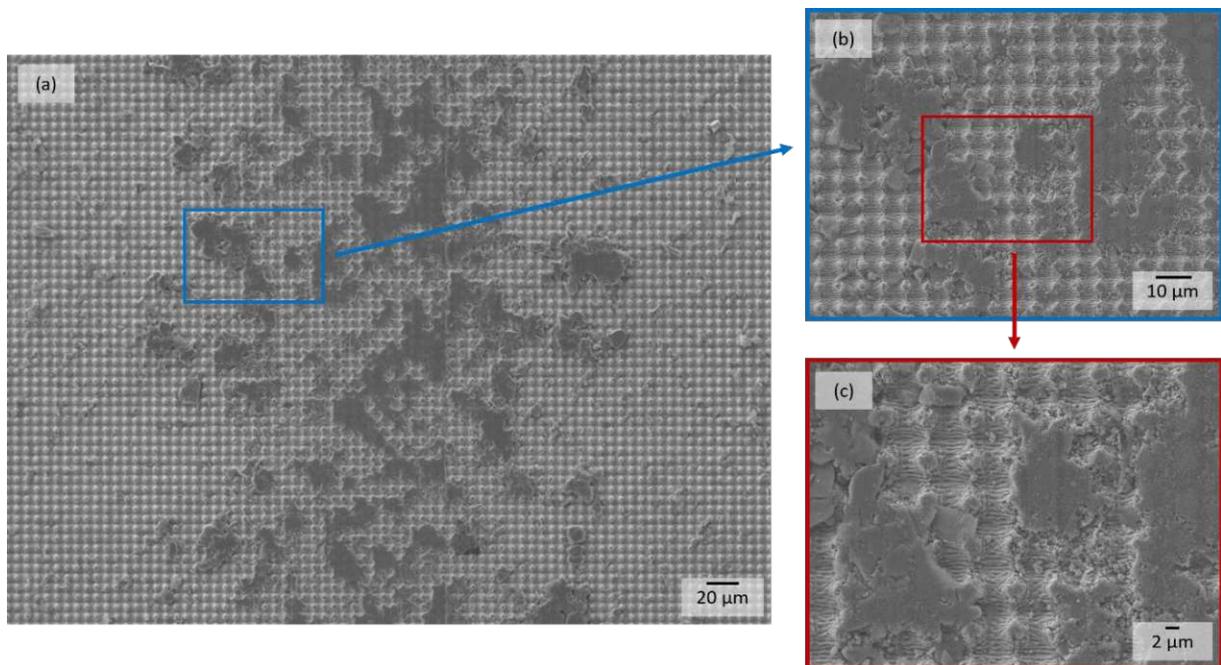
**Abbildung 41:** REM-Aufnahmen mit HE-SE2 Detektor einer laserstrukturierten Stahlprobe (1.4301) mit Linienmuster (Periode 6  $\mu\text{m}$ ) und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung. (a) Vergrößerung 2 KX (b) Vergrößerung 5 KX

Die nachfolgenden REM-Aufnahmen, nach einer 60-minütigen tribologischen Prüfung, einer laserstrukturierten Probe aus Stahl (1.4301) mit Linienmuster und einer Periode von 6  $\mu\text{m}$ , zeigen eine Verformung der einzelnen MXene-Flocken auf der Oberfläche. Während des Verschleißprozesses werden die Partikel komprimiert und auf der laserstrukturierten Oberfläche verstrichen. In Abbildung 42 Bild (c) ist zu erkennen, dass die Partikel der Beschichtung auf der Laserstruktur verstrichen wurden und eine flachgedrückte Form an der Oberfläche aufweisen. Nicht verformte MXene Partikel befinden sich in den tieferen Stellen der Laserstruktur.

In der Verschleißspur der kreuzförmigen Geometrie zeigt sich ein vergleichbares Ergebnis, wobei vermehrt dunklere Bereiche ersichtlich sind, welche die plattgedrückten MXene-Flocken darstellen, siehe Abbildung 43.

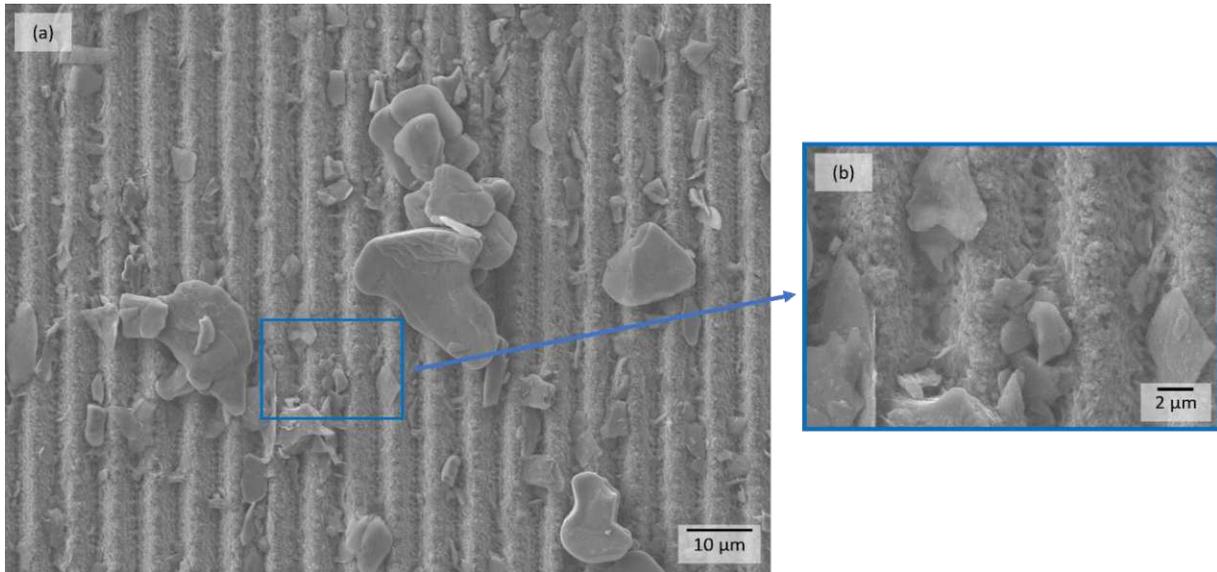


**Abbildung 42:** REM-Aufnahmen mit HE-SE2 Detektor in der Mitte der Verschleißspur einer laserstrukturierten Stahlprobe (1.4301) mit Linienmuster (Periode 6 µm) und plattgedrückter  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung. (a) Vergrößerung 250 X, (b) Vergrößerung 1 KX und (c) Vergrößerung 2 KX



**Abbildung 43:** REM-Aufnahmen mit HE-SE2 Detektor in der Mitte der Verschleißspur einer laserstrukturierten Stahlprobe (1.4301) mit Kreuzmuster (Periode 6 µm) und plattgedrückter  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung. (a) Vergrößerung 250 X, (b) Vergrößerung 1 KX und (c) Vergrößerung 2 KX

Die REM-Aufnahme der TiAl6V4 Probe in Abbildung 44 visualisiert eine linienförmige Laserstruktur mit einer Periode von 6  $\mu\text{m}$ . Diese Struktur weist eine ähnliche ungleichmäßige Beschichtung wie bei der Stahlprobe auf, wobei die MXene-Flocken auf der Probe der Titanlegierung etwas größer erscheinen. Der Vergleich der Detailansichten (siehe Abbildung 41 und Abbildung 44) der verschiedenen Substratmaterialien verdeutlicht die Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit der Laserstrukturen.

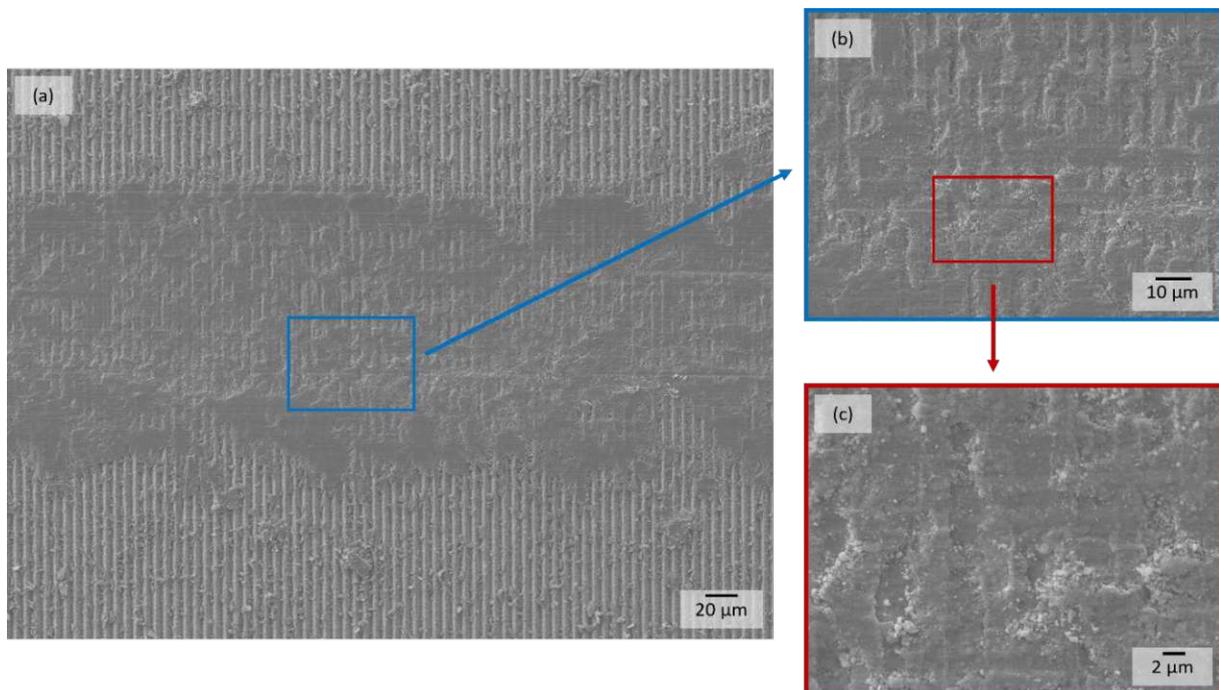


**Abbildung 44:** REM-Aufnahmen mit HE-SE2 Detektor einer laserstrukturierten TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 6  $\mu\text{m}$ ) und  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung. (a) Vergrößerung 1 KX (b) Vergrößerung 5 KX

Die unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten der Laserstrukturen auf den verschiedenen Substratmaterialien veranschaulichen laserinduzierte periodische Oberflächenstrukturen (LIPSS). Dabei handelt es sich um regelmäßige, periodische Muster oder Strukturen, welche nach der Bestrahlung mit einem Laserstrahl auf der Materialoberfläche entstehen. Trifft der Laserstrahl auf eine Oberfläche interagiert er mit dem Material und kann Schmelzen, Verdampfen und eine strukturelle Veränderung bewirken [128]. Die Bildung von LIPSS sowie verschiedenen Strukturtypen sind nicht Teil der vorliegenden Arbeit, weshalb diese nicht weiter erläutert werden. Für detaillierte Informationen wird auf weiterführende Literatur verwiesen [128], [129]. Laut dem Laser Institute of America kann das Schema der elektromagnetischen Bildungsmechanismen von LIPSS wie folgt zusammengefasst werden: Die Laserstrahlung trifft auf eine Oberfläche, wo aufgrund der ursprünglichen Oberflächenrauheit das Licht gestreut wird. Diese Streuung kann Oberflächenplasmonen anregen, welche mit dem einfallenden Licht interferieren, die das Muster modellieren, dass im Material eingraviert wird. Eine gesteuerte Materialabtragung führt dazu, dass regelmäßige Muster auf der Oberfläche gebildet werden [130]. Plasmonen sind kollektive Schwingungen der Elektronendichte an der Oberfläche eines Metalls, die durch die Wechselwirkung von elektromagnetischen Licht mit den Leitungselektronen erzeugt werden [131].

Mikrostrukturen, welche durch die Lasertechnik LIPSS mit ultrakurzen Laserpulsen hergestellt werden, können je nach verwendetem Material, Laserwellenlänge, Pulsbreite und Prozessparametern unterschiedliche Strukturen und Formen besitzen [128]. In der Literatur wird angegeben, dass die Kombination der direkten Laserinterferenzstrukturierung (DLIP) mit ultrakurzen Laserpulsen zur Bildung laserinduzierter periodischer Oberflächenstrukturen (LIPSS) führt, welche die DLIP-Mikrostrukturen überlagern [132]. Ein weiterer möglicher Faktor für die unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten der verwendeten Stahl- und TiAl6V4-Substrate liegt darin, dass TiAl6V4 eine Oxidschicht aufweist.

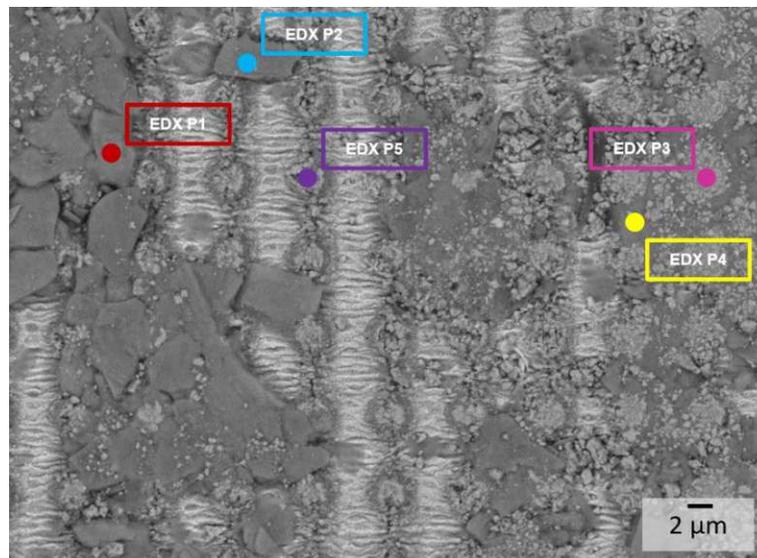
Die Ausrichtung der Bewegungsrichtung des Gegenkörpers um 90 Grad zur linienförmigen Laserstruktur bewirkt, basierend auf den REM-Aufnahmen, eine vermehrte Ansammlung von flachgedrückten MXene-Partikeln auf der Oberfläche der Laserstruktur. Diese Beobachtung lässt sich einerseits damit erklären, dass die MXene-Partikel durch diese Anordnung nicht entlang der Laserstruktur verschoben werden können. Andererseits könnte an der untersuchten Stelle eine erhöhte Ansammlung von MXene-Partikel auf der Oberfläche vorhanden gewesen sein, aufgrund der Unregelmäßigkeiten in der Beschichtung. Die Versuchsdauer der in Abbildung 45 dargestellten Verschleißspur betrug 60 Minuten und die REM-Aufnahmen wurden in der Mitte der Verschleißspur erstellt.



**Abbildung 45:** REM-Aufnahmen mit HE-SE2 Detektor in der Mitte der Verschleißspur der laserstrukturierten TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 6 µm) mit plattgedrückter  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung. Die Ausrichtung der Liniengeometrie 90 Grad verdreht zur Bewegungsrichtung des Gegenkörpers. (a) Vergrößerung 250 X, (b) Vergrößerung 1 KX und (c) Vergrößerung 3 KX

## 4.6 EDX-Analyse

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde sowohl innerhalb ausgewählter Verschleißspuren als auch außerhalb von ihnen zur Durchführung einer Referenzmessung angewendet, um die chemische Zusammensetzung zu bestimmen.



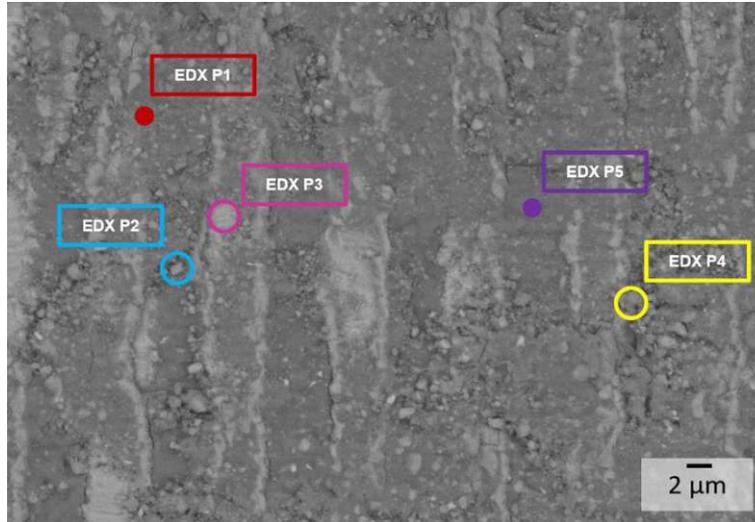
**Abbildung 46:** Punkte EDX-Analyse in Verschleißspur für laserstrukturierte Stahlprobe (1.4301) mit Kreuzmuster (Periode 6 µm) und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung

Die Punkte eins, zwei und vier repräsentieren Bestandteile der  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung, die durch ihren erhöhten Anteil an Ti und C charakterisiert sind. Das verwendete MXene-Pulver zeigt eine erhöhte Konzentration an Fluorid, was den Oberflächenterminierungen zugeordnet werden kann. Restbestandteile der Aluminiumschicht der MAX-Phase nach dem selektiven Ätzen sind nachweisbar. Punkt drei und fünf veranschaulichen die Laserstruktur des Stahlsubstrats (1.4301).

**Tabelle 10:** Ergebnisse EDX-Analyse für Stahl (1.4301) mit Kreuzmuster (Periode 6 µm) und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung

Elemente	P1	P2	P3	P4	P5
	at.-%	at.-%	at.-%	at.-%	at.-%
C K	25,1	22,1	30,7	29,5	16,3
N K	7,8	5	-	7,4	-
O K	13,8	19,9	44,9	16,6	45,5
F K	20,1	21,8	-	21,1	-
Fe L	1	0,9	15,3	-	25,4
Ni L	-	0,1	1,8	-	4,4
Al K	1	2,6	-	1	-
Si K	-	-	0,5	-	0,5
Ti K	30,4	27,2	1,1	24,1	-
Cr K	-	-	5,8	-	8
V K	0,8	0,4	-	0,3	-

Die laserstrukturierte TiAl6V4 Probe mit Linienmuster und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung, bei der die Ausrichtung der Struktur um 90 Grad zur Bewegungsrichtung des Gegenkörpers gedreht ist, zeigt deutlich, dass diese Strukturen mit einer wesentlich größeren Menge an MXene gefüllt sind.



**Abbildung 47:** Punkte EDX-Analyse in Verschleißspur für laserstrukturierte TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 6  $\mu\text{m}$ ) und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung mit Ausrichtung Liniengeometrie 90° Anordnung

Alle Punkte bis auf P3 repräsentieren aufgrund des Kohlenstoffs und Fluoranteils Bestandteile der  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung. Bei den Fe-Anteilen handelt es sich um Messungenauigkeiten in der Auswertung. Punkt drei deutet auf das Linienmuster des laserstrukturierten Substrats hin, wobei der hohe Stickstoffanteil auffällig ist. Das kann auf einen Titanwerkstoff hinweisen, bei dem eine Stickstoff-Randschichtwärmebehandlung durchgeführt wurde [133]. Alternativ könnte der Stickstoff während der Erstellung der Laserstrukturen an der Luft mit der Oberfläche reagiert haben.

**Tabelle 11:** Ergebnisse EDX-Analyse für laserstrukturierte TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 6  $\mu\text{m}$ ) und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung Beschichtung mit Ausrichtung Liniengeometrie 90 Grad verdreht zur Bewegungsrichtung des Gegenkörpers

Elemente	P1	P2	P3	P4	P5
	at.-%	at.-%	at.-%	at.-%	at.-%
C K	7,3	9,4	-	7,7	9,7
N K	5,7	7,6	19,9	7,1	5,4
O K	48,8	46	-	49,9	50,2
F K	8,8	7,4	4,7	6	12,2
Fe L	0,9	-	-	1,2	1,1
Ni L	0,2	-	-	0,4	0,3
Al K	2,2	3,5	10,2	3	1,5
Ti K	25,2	26,1	63,5	24,1	19
V K	0,9	-	1,7	0,6	0,5

## 4.7 Struktur und Dicke der MXene-Beschichtung

Zur Analyse des Schichtaufbaus der  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung, hergestellt mittels Airbrush-Verfahren, wurde ein Abschnitt des Schichtquerschnittes auf einer laserstrukturierten Oberfläche mittels Fokussierter Ionenstrahlmikroskopie (FIB) freigelegt und anschließend abgebildet. Für diese Untersuchung wurde eine Probe aus TiAl6V4 mit einer linienförmigen Laserstruktur und einer Periode von  $15\ \mu\text{m}$  ausgewählt. Diese Auswahl erfolgte aufgrund der gleichmäßigen und homogenen Beschichtung, welche auf dieser Oberfläche erzielt wurde, sowie den Ergebnissen bei der tribologischen Prüfung. Eine Schutzschicht aus Wolfram wurde aufgetragen, um die darunterliegende MXene-Beschichtung während der Analyse nicht abzutragen und einen glatten Schnitt zu erzeugen.

Die Oberfläche der  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung (siehe Abbildung 48) besitzt eine unebene Topografie und innerhalb der Schicht sind einzelne Lagenpakete mit den für MXene typischen mehrschichtigen Stapeln sichtbar. Des Weiteren erkennt man, dass sich MXene sowohl auf der Oberfläche als auch in den tieferen Bereichen der Laserstruktur befinden. Es zeigt sich ein Hohlraum zwischen dem untersten Abschnitt der Laserstruktur und der MXene-Schicht. Das verdeutlicht, dass sich die Beschichtung dem Verlauf der Oberfläche anpasst, jedoch nicht vollständig bis in die Vertiefungen der Laserstruktur gelangt.

Der FIB-Schnitt ergibt, dass die Beschichtungsdicke der gestapelten  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Lagenpakete bis zu  $9,1\ \mu\text{m}$  beträgt.

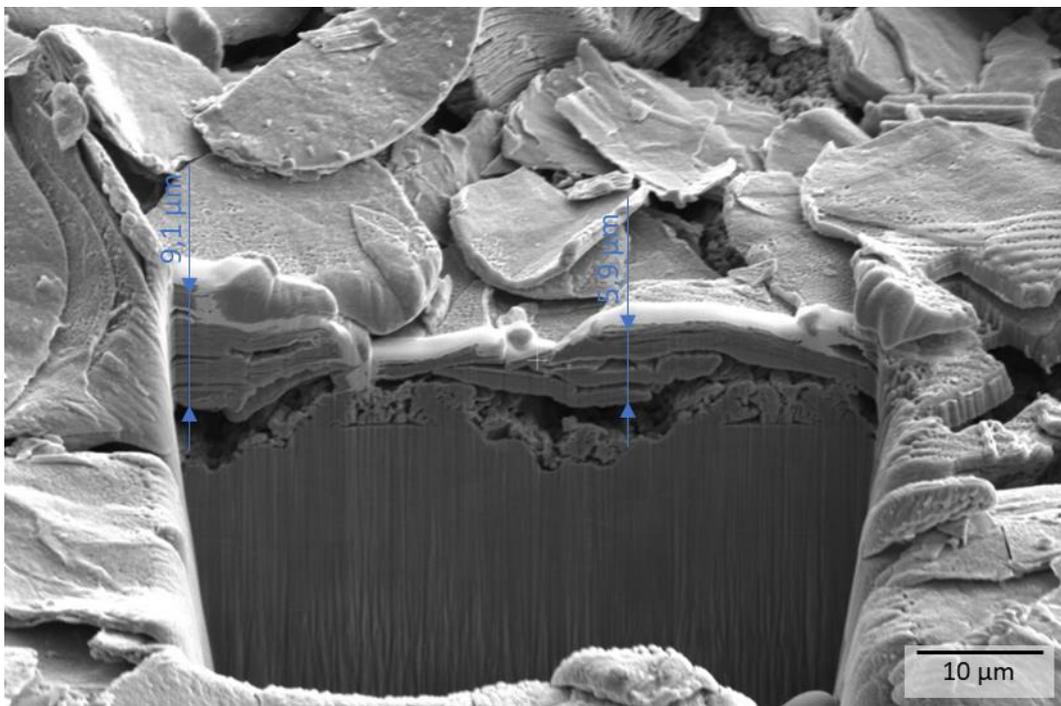
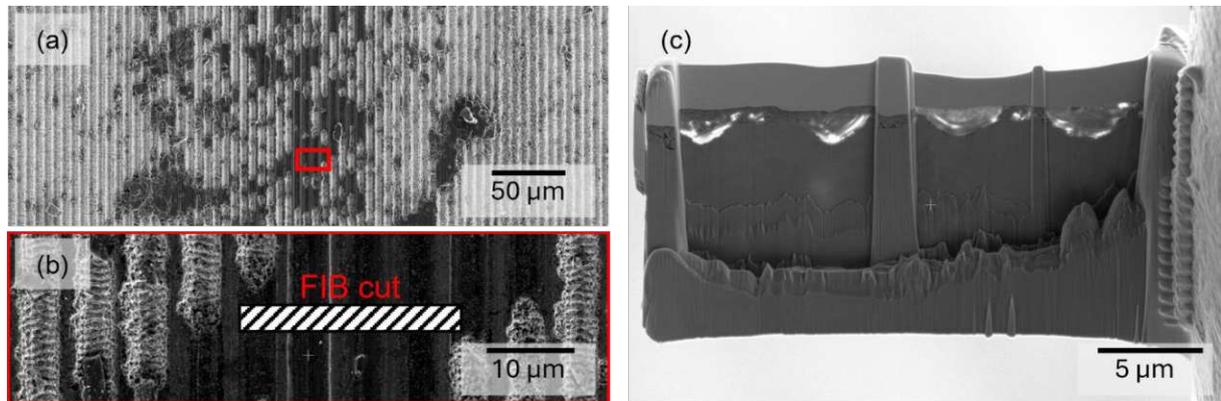


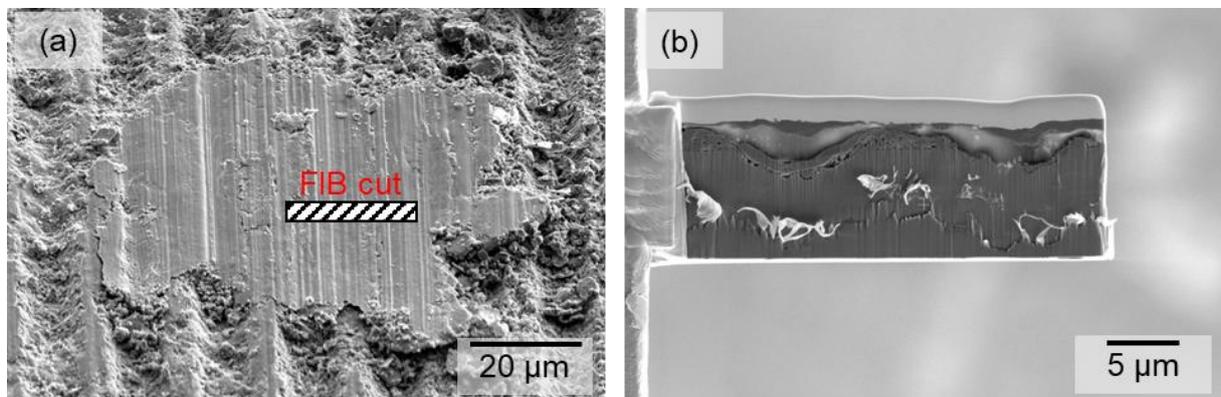
Abbildung 48: REM-Aufnahme des Querschnitts einer mittels Airbrush-Verfahren hergestellten  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung

### 4.7.1 Vorbereitung TEM-Analyse

Für eine detaillierte Untersuchung der Elementzusammensetzung und der chemischen Bestandteile des Tribofilms in der Verschleißspur, der Kombination aus Laserstruktur und  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung, wurden Lamellen aus den markierten Flächen für eine TEM-Analyse vorbereitet. Die Präparation der Lamellen erfolgte durch die Anwendung von FIB.



**Abbildung 49:** REM-Aufnahme mit ETD-Detektor (a) mittig der Verschleißspur laserstrukturierte Stahlprobe (1.4301) mit Linienmuster (Periode 6 µm) mit „plattgedrückter“  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung 1040-fache Vergrößerung, (b) 6190-fache Vergrößerung und (c) TEM-Lamelle 15000-fache Vergrößerung



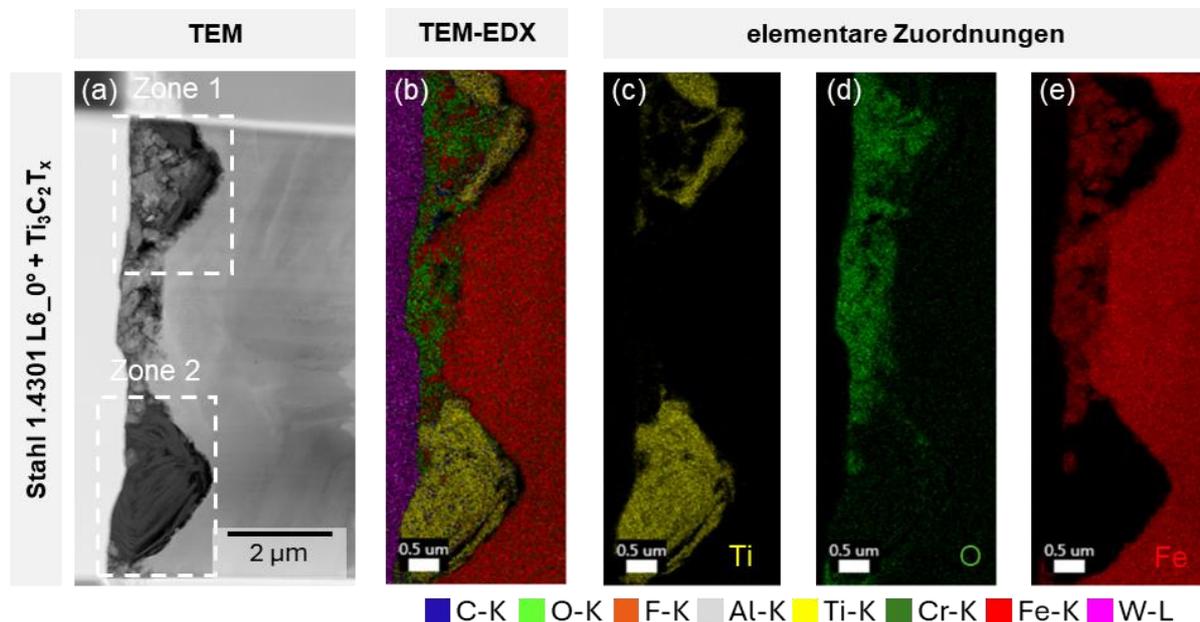
**Abbildung 50:** REM-Aufnahme mit ETD-Detektor (a) mittig der Verschleißspur laserstrukturierte TiAl<sub>6</sub>V<sub>4</sub> Probe mit Linienmuster (Periode 15 µm) mit „plattgedrückter“  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung 4000-fache Vergrößerung, (b) TEM-Lamelle 10000-fache Vergrößerung

Während der Gleitreibungsversuche werden die MXene-Flocken in die Laserstruktur eingebettet und verteilt. Zudem erscheint der Festschmierstoff mit einer glattgestrichenen Oberfläche, siehe Abbildung 49 (a) und (b) sowie Abbildung 50 (a).

#### 4.7.2 Analyse der Verschleißspur mittels TEM

Um Strukturen der gebildeten Tribofilme in der Mitte der Verschleißspur detailliert zu charakterisieren, wurden zwei ausgewählte Proben mittels TEM analysiert. Die Anwendung von TEM-EDX zur Durchführung einer elementaren Analyse in ausgewählten Bereichen ermöglicht eine Untersuchung der vorhandenen Elemente mit größerer Auflösung verglichen mit REM-EDX. Zudem ist dadurch eine Zuordnung der chemischen Zusammensetzung der gebildeten Tribofilme nach der tribologischen Prüfung möglich. Feinbereichsbeugung (Selected Area Electron Diffraction – SAED) wird zur vertieften morphologischen Analyse und zur hochaufgelösten Abbildung der Gitterstruktur verwendet.

##### Ergebnisse TEM-EDX für Stahl (1.4301) L6\_0° + Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>Beschichtung



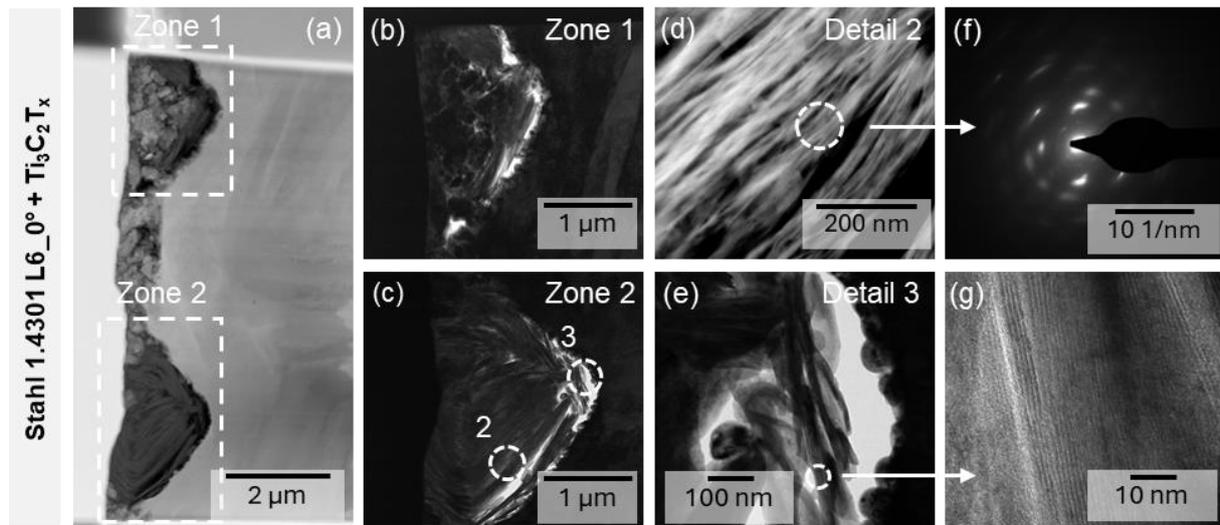
**Abbildung 51:** TEM-EDX für Verschleißspur laserstrukturierter Stahlprobe (1.4301) mit Linienmuster (Periode 6  $\mu\text{m}$ ) in Kombination mit Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>. (a) Bilder der Verschleißspur und den jeweiligen elementaren Zuordnungen sind in (b) bis (e) zu sehen.

Basierend auf der elementaren Zuordnung ist eine Sauerstoffdiffusion und die Einbindung von Eisen- und Eisenoxidpartikel im Tribofilm in der Zone 1 der Laserstruktur als auch im Übergang zur Zone 2 deutlich erkennbar. Die Ergebnisse der Zone 1 veranschaulichen, dass im inneren des Tribofilms eine Mischung aus Eisen, Sauerstoff und Titan vorhanden ist, wobei nahe der Substratoberfläche eine ausgeprägte Titanschicht vorliegt. In der Laserstruktur können Verschleißpartikel deponiert werden, wobei hier mehrheitlich Oxide abgebildet werden. Eine Raman-Analyse kann Informationen darüber geben, welche Oxide vorliegen. Während der tribologischen Prüfung unterliegen sowohl MXene als auch Bestandteile des Substratmaterials einem Scherprozess, welcher mechanische Belastungen induziert.

Dabei kann die kristalline Struktur zerstört werden und eine amorphe Struktur entstehen, bei der die Atome keine geordnete und regelmäßige Anordnung besitzen.

Bei der "geröllartigen" Struktur in der Zone 1 handelt es sich basierend der Interpretation der SAED-Aufnahmen um amorphisiertes Eisen.

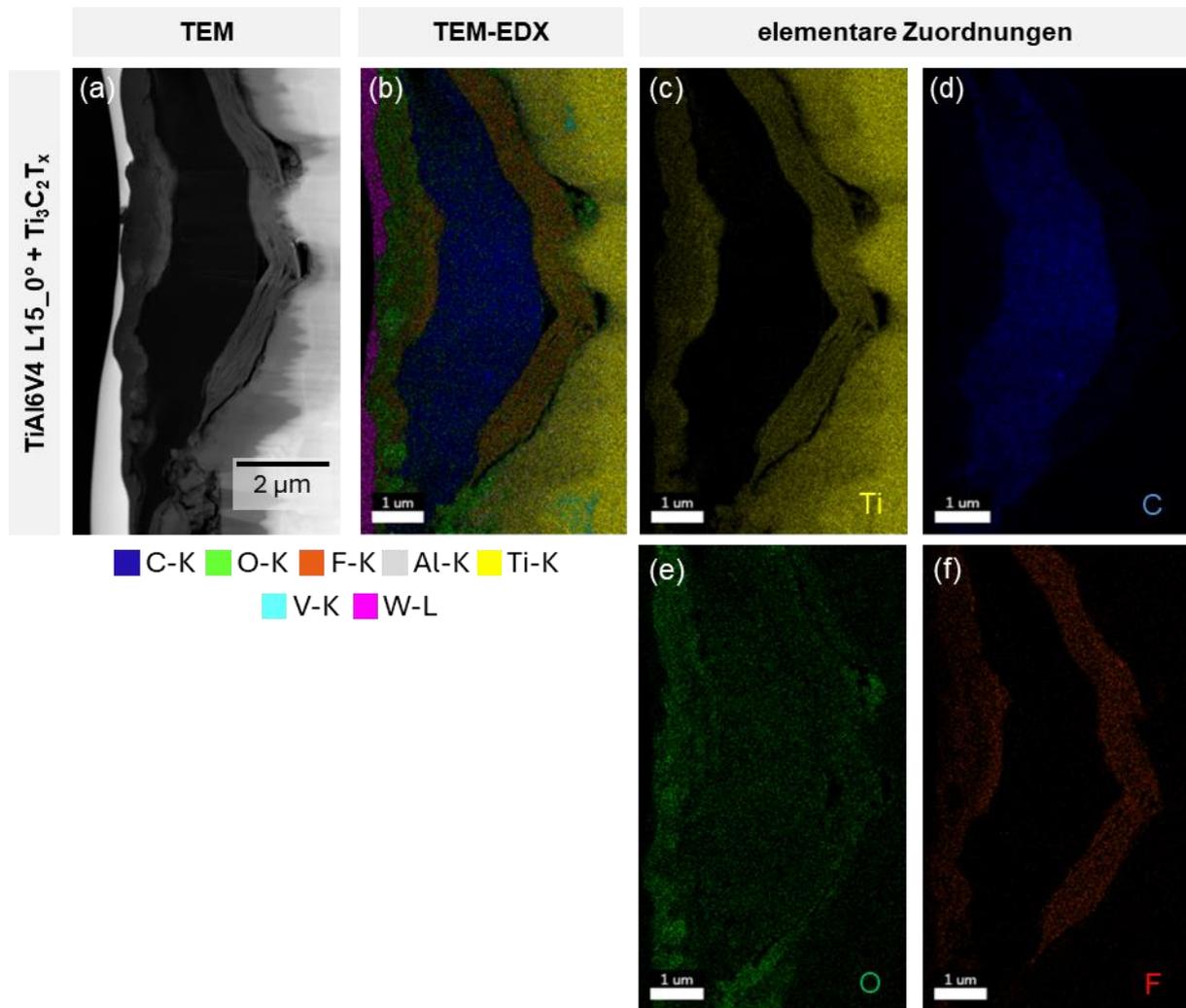
Der Tribofilm nach der tribologischen Prüfung in der Zone 2 ist vollständig mit Ti-reichen Phasen gefüllt. Nur im Übergang zur oberen Zone 1 ist eine signifikante Menge an Sauerstoff und Eisen im Tribofilm zu erkennen.



**Abbildung 52:** Ergebnisse TEM-Aufnahmen für Verschleißspur laserstrukturierter Stahlprobe (1.4301) mit Linienmuster (Periode 6 µm) in Kombination mit  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 52 ergänzen die vorherigen Ergebnisse des TEM-EDX. Sie verdeutlichen, dass die Zone 2 fast vollständig mit intakten MXene Lagenpaketen gefüllt ist. Die Struktur des Tribofilms in Zone 2 zeigt nach dem Tribotest immer noch die intakte Schichtstruktur der MXene, wie in Abbildung 52 (c) und (d) dargestellt. Diese unversehrten Lagenpakete ermöglichen eine geringe Scherfestigkeit und können, basierend auf den Ergebnissen in Abbildung 32, die Reibung bereits bei einer ungleichmäßigen Beschichtung erheblich reduzieren.

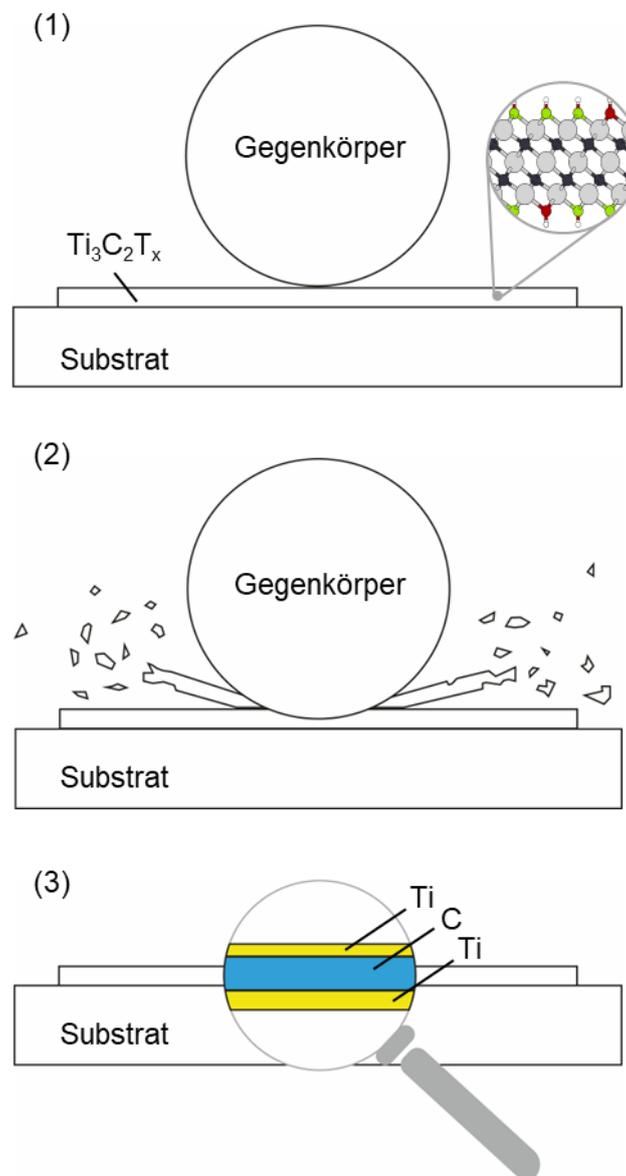
Die Detailaufnahme Abbildung 52 (d) visualisiert die Schichtstruktur von  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . Abbildung 52 (f) veranschaulicht das Ergebnis der Feinbereichsbeugung, welche die Beugung des Elektronenstrahls an den Netzebenen darstellt. Es sind einzelne wohldefinierte Beugungspunkte erkennbar und somit handelt es sich um eine kristalline Struktur.

Ergebnisse TEM-EDX für TiAl6V4 L15\_0° + Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-Beschichtung

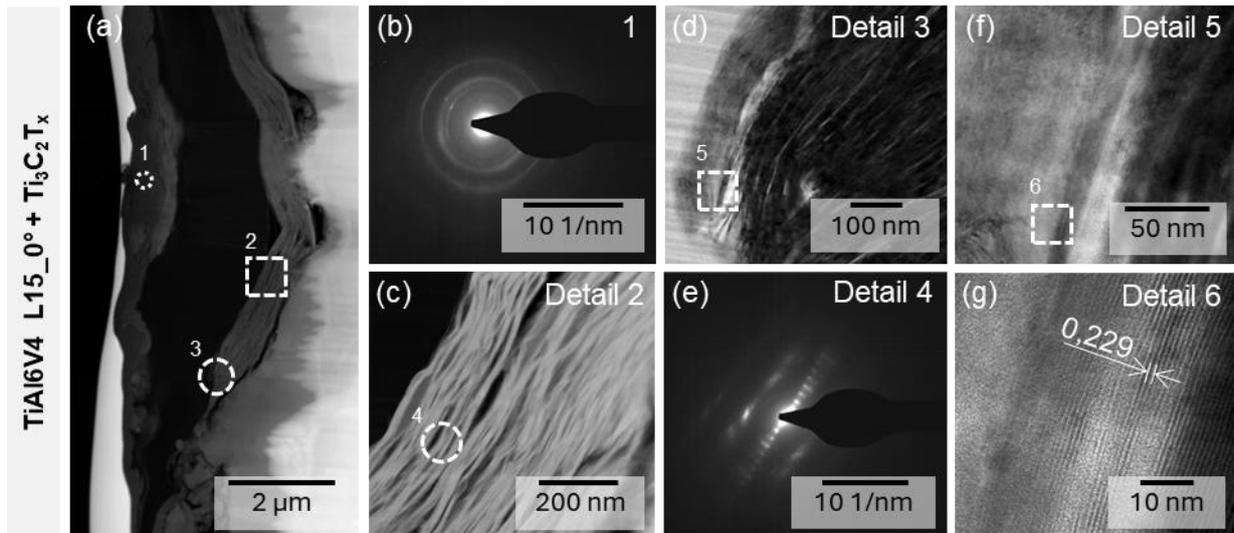
**Abbildung 53:** TEM-EDX für Verschleißspur laserstrukturierte TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 15  $\mu\text{m}$ ) in Kombination mit Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (a). Bilder der Verschleißspur und den jeweiligen elementaren Zuordnungen sind in (b) bis (f) zu sehen.

Die Ergebnisse der elementaren Zuordnungen der in Abbildung 53 analysierten Verschleißspur zeigen in der Nähe der Substratoberfläche der Laserstruktur ein Signal von Fluor und Titan, was auf das Vorhandensein von MXene hinweist. Allgemein kann das Vorliegen von Sauerstoff- und Fluorelementen auf die Oberflächengruppen zurückgeführt werden. Im Inneren der Tasche, wie in Abbildung 53 (d) dargestellt, ist eine Kohlenstoffschicht erkennbar. Weitere Elementsignale, mit Ausnahme schwacher Sauerstoffsignale, sind in der Tasche der Laserstruktur nicht eindeutig nachweisbar. An der Oberfläche bildet sich eine Mischung aus Titanoxid. Verglichen zum Stahlsubstrat besaß die bei dieser tribologischen Prüfung verwendete Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-Beschichtung eine homogene Verteilung, wodurch die MXene dichter auf der Substratoberfläche verteilt waren. Dadurch könnte die Bildung der nachgewiesenen Kohlenstoffschicht beeinflusst worden sein.

Die Bildung der Kohlenstoffschicht kann wie folgt begründet werden: Das Substratmaterial aus TiAl6V4 besitzt eine geringere Härte als Stahl und lässt sich deswegen einfacher abtragen und deformieren. Durch die einwirkenden Scherbelastungen werden die einzelnen Schichten der MXene delaminiert, in die Taschen der Laserstruktur eingepresst, unter Druck verdichtet und miteinander vermischt. Während der tribologischen Prüfung werden die schwachen Van-der-Waals Bindungen zwischen den  $Ti_3C_2T_x$ -Schichten aufgebrochen, was zum Streben der Elemente nach neuen Bindungen führt. Der Titananteil der MXene bildet mit dem Titan des Substratmaterials eine Metallbindung, während die Kohlenstoffatome eine kovalente Bindung eingehen.



**Abbildung 54:** Bildung der Kohlenstoffschicht: (1) Ausgangssituation, (2) schematische Darstellung während der tribologischen Prüfung, (3) neu zusammengesetzte Beschichtung aus Titan – Kohlenstoff basierend auf den TEM-Ergebnissen



**Abbildung 55:** Ergebnisse TEM-Aufnahmen für Verschleißspur laserstrukturierte TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 15 µm) in Kombination mit  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Beschichtung

Während der tribologischen Prüfung unter atmosphärischen Bedingungen bildet sich aufgrund der Scherbelastung an der Oberfläche des Tribofilms eine Titanoxidschicht. Basierend auf den Ergebnissen in Abbildung 55 (b) handelt es sich um amorphes Titanoxid, da im Elektronenbeugungsbild diffuse Ringe zu erkennen sind. Im unteren Bereich der Tasche in unmittelbarer Nähe der Substratoberfläche befinden sich intakte MXene, bei denen einzelne Schichten klar erkennbar sind, siehe Abbildung 55 (c). Ein an Stelle 4 aufgenommenes Elektronenbeugungsbild visualisiert einzelne Beugungspunkte sowie eine längliche Intensitätsverteilung, welche als Gitterstreifen bezeichnet wird. Nach dem Tribotest sind noch zahlreiche intakte MXene nahe der Substratoberfläche vorhanden. Das wird durch TEM-Aufnahmen in Abbildung 55 (c) und (d) als auch in der elementaren Zuordnung in Abbildung 53 veranschaulicht. Diese intakten MXene können eine niedrige Scherfestigkeit garantieren und dadurch zu einem geringen Reibungskoeffizienten beitragen, siehe Abbildung 37 (a).

In Abbildung 55 (g) ist eine lamellare Struktur erkennbar. In der hochauflösenden TEM-Aufnahme wurde der Schichtabstand dreimal gemessen. Der Mittelwert beträgt 0,264 nm und ist mit den in der Literatur angegebenen Werten für MXene vergleichbar [134].

# 5 Zusammenfassung und Ausblick

## 5.1 Zusammenfassung

Die tribologische Leistung von laserstrukturierten Stahl (1.4301) und TiAl6V4 Substraten mit unterschiedlichen Geometrien in Kombination mit  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtungen wurden experimentell unter trockenen linearen Gleitreibungsversuchen untersucht. Von jedem Substratmaterial wurde jeweils eine Probe basierend auf dem Ergebnis des Reibungskoeffizienten ausgewählt und der Tribofilm wurde mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden analysiert. Hierbei wurden REM-EDX, FIB, TEM und TEM-EDX durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse, die aus den durchgeführten Analysen und Experimenten hervorgegangen sind, lässt sich folgende Schlussfolgerung ableiten:

Die Anwendung des Airbrush-Verfahrens erwies sich als herausfordernd, da es zu Beginn nicht möglich war eine homogene Beschichtung zu erstellen. Die Parameter zur Beschichtungserstellung wurden gemäß der angegebenen Literatur ausgewählt und während der verschiedenen Beschichtungsvorgänge beibehalten. Dadurch sollte eine Reproduzierbarkeit erreicht werden. Im Verlauf der Arbeit wurde festgestellt, dass trotz gleichbleibender Parameter eine reproduzierbare Beschichtungserstellung mittels Airbrush nicht möglich war.

Reine MXene-Beschichtungen ohne Laserstrukturen zeigten zu Beginn unter den jeweiligen Testbedingungen am Stahlsubstrat einen geringeren Reibungskoeffizienten im Vergleich zum Referenzmaterial. Jedoch lässt die tribologische Wirksamkeit während der Versuchsdauer nach und näherte sich der Referenz an.

Die nicht homogenen  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtungen auf allen getesteten laserstrukturierten Proben aus Stahl (1.4301) erwiesen sich als ausreichend, um den Reibungskoeffizienten kontinuierlich und deutlich zu reduzieren. Die beste Leistung hinsichtlich des Reibungskoeffizienten wurde bei den laserstrukturierten Stahlsubstraten mit Linienmuster ( $90^\circ$  Anordnung) und einer kleineren Periode von  $6\ \mu m$  erzielt.

Die Kombination aus laserstrukturierten Oberflächen und MXene-Beschichtungen führte bei allen getesteten Varianten der Stahlproben zu niedrigen und annähernd konstanten Reibungskoeffizienten von unter 0,19 über die gesamte Versuchsdauer. Das entspricht einer etwa fünffachen Reduktion im Vergleich zur polierten Referenz.

Bei TiAl6V4 Substraten führte die MXene-Beschichtung verglichen zum Referenzmaterial zu keiner signifikanten Verbesserung. Wie bei den getesteten Stahlproben wurde bei allen TiAl6V4 Varianten bis auf L6\_0° eine Reduktion des Reibungskoeffizienten erreicht.

Die Kombination einer Laserstruktur mit Linienmuster und einer gleichmäßigeren MXene-Beschichtung auf TiAl6V4 bewirkte bei der Variante L15\_0° eine Reduktion des Reibungskoeffizienten um 50 Prozent im Vergleich zur polierten TiAl6V4 Referenz.

Für  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtungen auf den getesteten polierten Referenzmaterialien wurde kein bedeutender Verschleißschutz festgestellt. Die laserstrukturierten Oberflächen mit MXene-Beschichtungen hingegen reduzierten den Verschleiß erheblich und führten zu geringeren Verschleißspurbreiten sowie einer höheren Verschleißfestigkeit.

Die Ergebnisse der TEM-Analysen verdeutlichten, dass die Taschen der Laserstrukturen in der Lage sind, Verschleißpartikel zu erfassen und zu speichern. Zusätzlich besitzen diese Strukturen die Funktion, als Schmierstoffreservoir zu wirken. In den Taschen befinden sich intakte MXene-Schichten mit niedriger Scherfestigkeit, die kontinuierlich zur Reduktion der Reibung beitragen können.

In der Einleitung wird auf die unzureichenden tribologischen Eigenschaften medizinischer Implantate hingewiesen. Die in dieser Arbeit untersuchte Kombination aus laserstrukturierten Oberflächen und 2D-Materialien hat ihr Potenzial zur Reibungsreduktion belegt. Diese Ergebnisse können für die Verbesserung der Lebensdauer von Implantaten genutzt werden.

Zusammengefasst lässt sich basierend auf den Ergebnisse schlussfolgern, dass die Kombination von laserstrukturierten Oberflächen und  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtungen die tribologische Leistung für die analysierten Varianten verbessert, indem der in den Taschen gespeicherte Festschmierstoff die Reibung und den Verschleiß anhaltend reduziert.

## 5.2 Ausblick

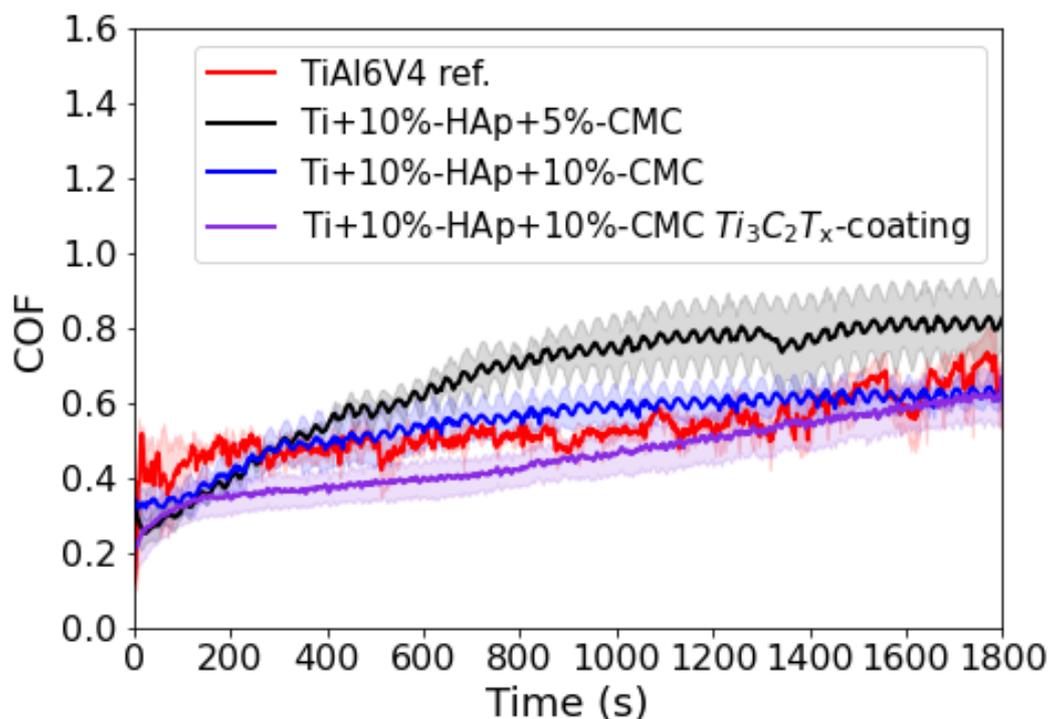
In zukünftigen Experimenten sollen Langzeitversuche durchgeführt werden, um festzustellen, welches Strukturmuster in Kombination mit MXene Beschichtungen über längere Versuchsdauern hinweg optimale Eigenschaften aufweist. Auf dieser Grundlage könnte abgeleitet werden, ob eine langfristig überlegene Leistungsfähigkeit auf Basis der der Strukturgeometrien erreicht werden kann, was für die Erwartungshaltung bezüglich der Lebensdauer von Implantaten von entscheidender Bedeutung sein könnte.

Im Zuge der Kooperation zur Entwicklung innovativer Biomaterialien auf Basis von Titan-Hydroxylapatit-Verbundwerkstoffen, die eine Laserstrukturierung und MXene-Beschichtungen besitzen sollen, wurden tribologische Prüfungen an Prototypen der Verbundwerkstoffe durchgeführt. Diese Materialproben unterscheiden sich in ihrem Gehalt an Carboxymethylcellulose (CMC), einem wasserlösliches Polymer, das in Pflanzenzellwänden vorkommt. Aufgrund seiner biologischen Abbaubarkeit und seiner verdickenden, viskositätsverstärkenden sowie stabilisierenden Eigenschaften findet es umfangreiche Anwendung in der Lebensmittelindustrie [135], [136].

Basierend auf den Herstellerangaben besteht eine Probe aus Titan, zehn Prozent Hydroxylapatit und fünf Prozent Carboxymethylcellulose, wobei die Porosität fünf Prozent beträgt. Die zweite Probe besteht ebenfalls aus Titan, enthält zehn Prozent Hydroxylapatit und zehn Prozent Carboxymethylcellulose, die Porosität beträgt zehn Prozent.

Für beide Proben wurden tribologische Prüfungen durchgeführt, wobei die gleiche Vorgehensweise sowie idente Einstellungen und Parameter wie bei den bereits getesteten Proben aus Stahl (1.4301) und TiAl6V4 verwendet wurden. Hierbei wurden jeweils drei Messungen mit 30 Minuten durchgeführt, um den Mittelwert und die Standardabweichung zu bestimmen. Die Ergebnisse der tribologischen Prüfung der polierten TiAl6V4 Probe werden als Referenz verwendet.

Basierend auf den Ergebnissen der tribologischen Prüfung erzielt jene Probe mit zehn Prozent Carboxymethylcellulose einen niedrigeren Reibungskoeffizienten als diejenige mit geringerer Porosität. Auf dieser Probe wurde aus vier Milliliter Dispersion eine MXene-Beschichtung mithilfe des Airbrush-Verfahrens aufgetragen.



**Abbildung 56:** Reibdiagramm für Titan-Hydroxylapatit-Verbundwerkstoffe unterschiedlichen Anteilen von Carboxymethylcellulose (5% und 10%) sowie eine Probe aus Titan-Hydroxylapatit mit 10% Carboxymethylcellulose und einer  $Ti_3C_2T_x$ -Beschichtung

Der lilafarbene Verlauf repräsentiert die ausgewählte Probe, welche mit MXene-Beschichtung. Der Festschmierstoff reduziert erwartungsgemäß die Reibung, jedoch nähert sich der Verlauf gegen Ende dem der nicht beschichteten Variante an. Dieses Ergebnis zeigt, dass auch bei diesem neuartigen Verbundwerkstoff eine Reibungsreduktion mit MXene-Beschichtung möglich ist. Zukünftige Experimente sollten die laserstrukturierten Titan-Hydroxylapatit-Verbundwerkstoff Proben testen, um die MXene in den Taschen zu deponieren und die Reibung langandauernd zu reduzieren. Weiterführende Topografieanalysen und Verschleißbestimmungen nach den tribologischen Tests mittels Profilometrie und REM sowie FIB, welche nicht Teil dieser Arbeit sind, sollten zusätzliche Erkenntnisse dieser Kombination liefern.

## 6 Anhang

### 6.1 Verschleißspuren der Stahl- und TiAl6V4-Proben

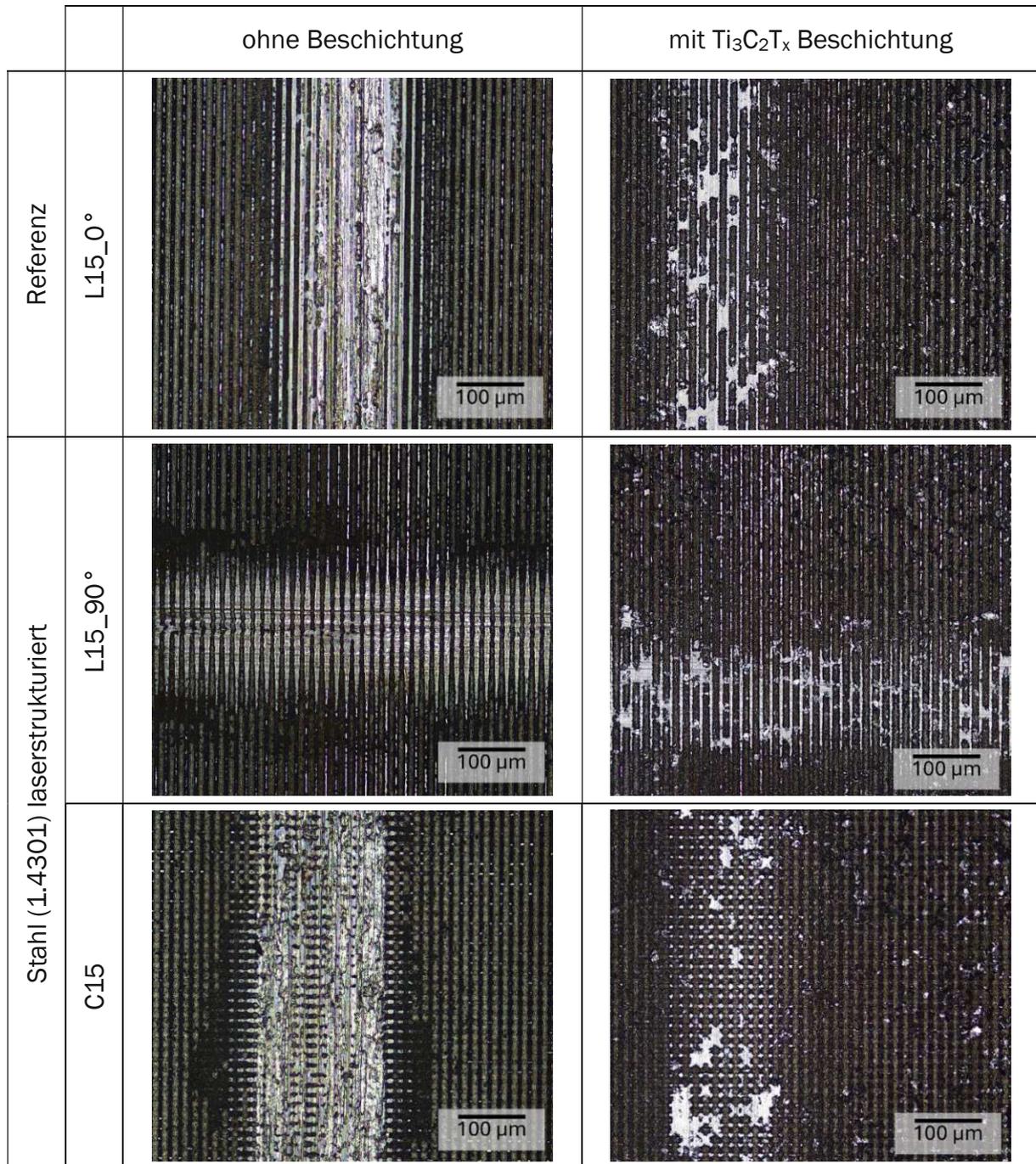
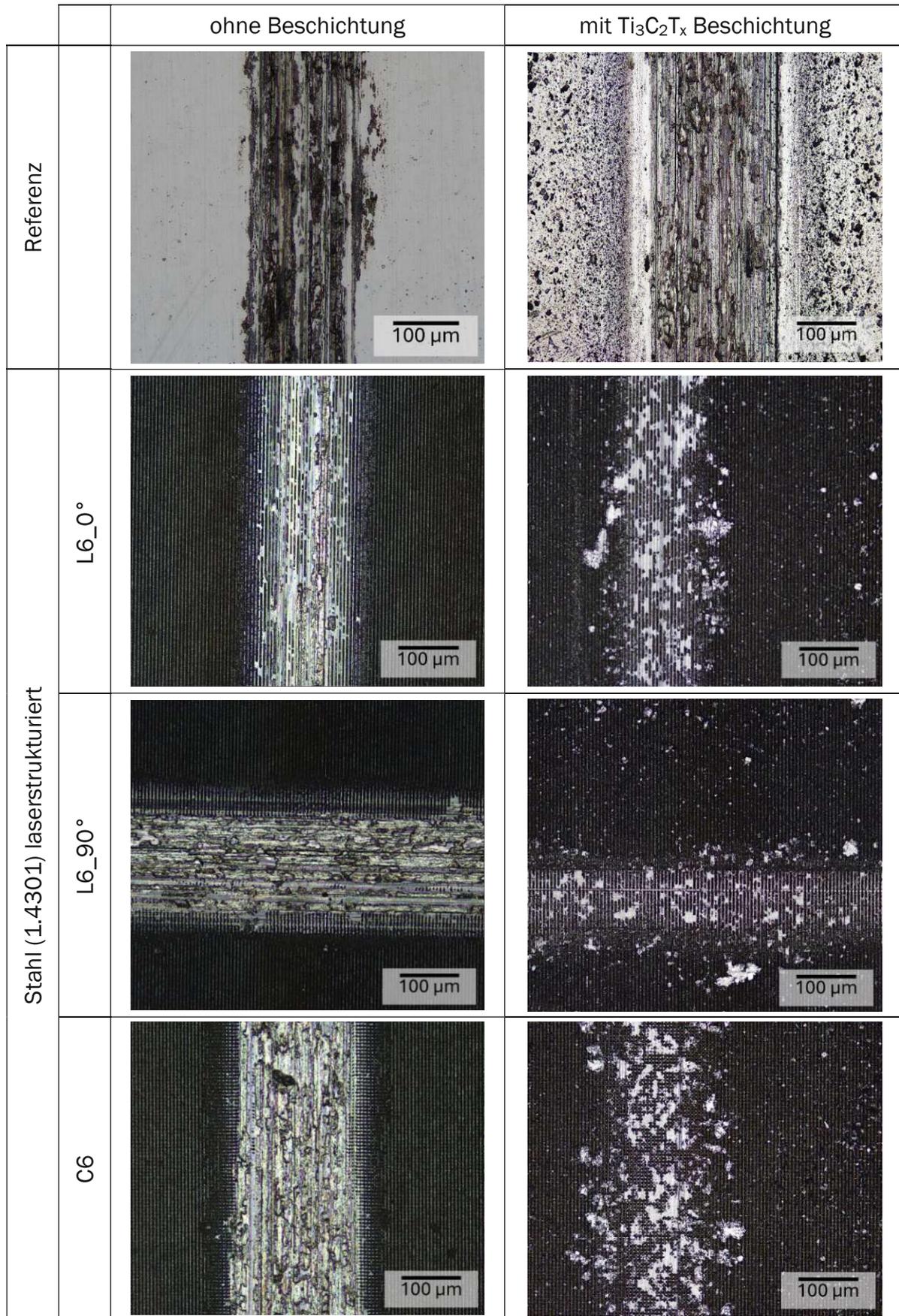


Abbildung 57: Mikroskopische Aufnahme mittig der Verschleißspuren, Stahlproben (1.4301), Periode 15  $\mu\text{m}$  (Top-view, 20-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)



**Abbildung 58:** Mikroskopische Aufnahme mittig der Verschleißspuren Stahlproben (1.4301), Periode 6  $\mu\text{m}$  (Top-view, 20-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)

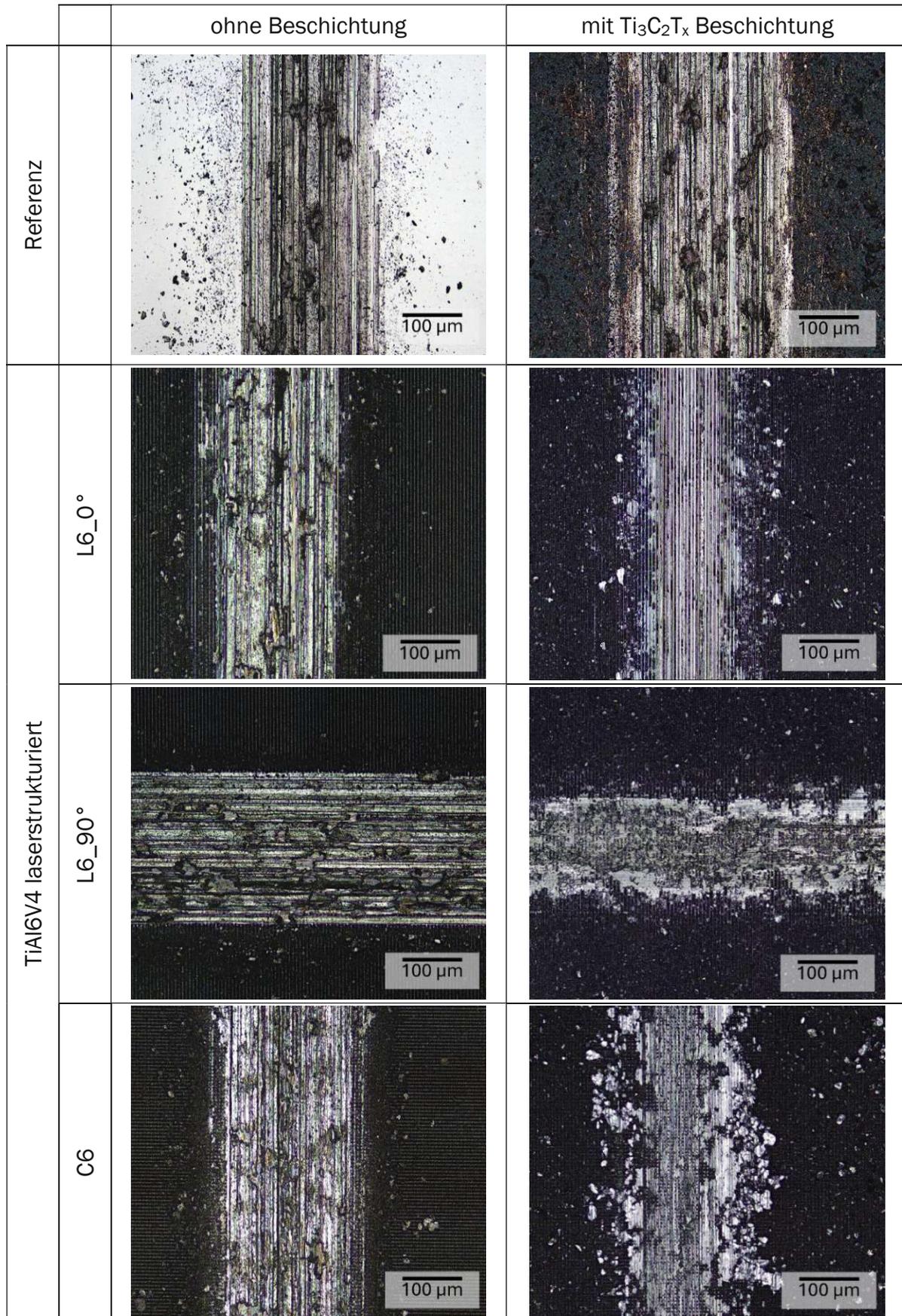
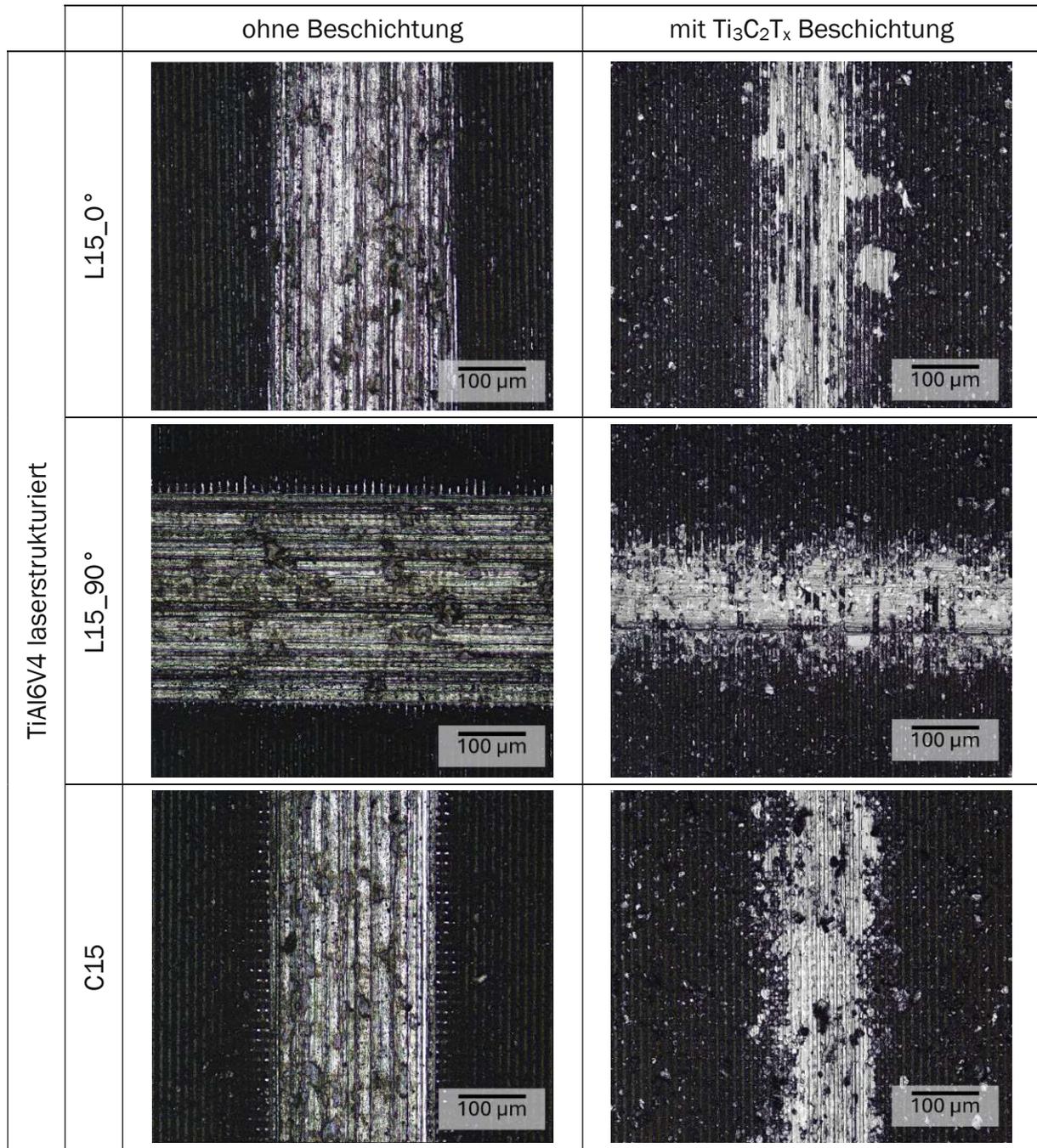
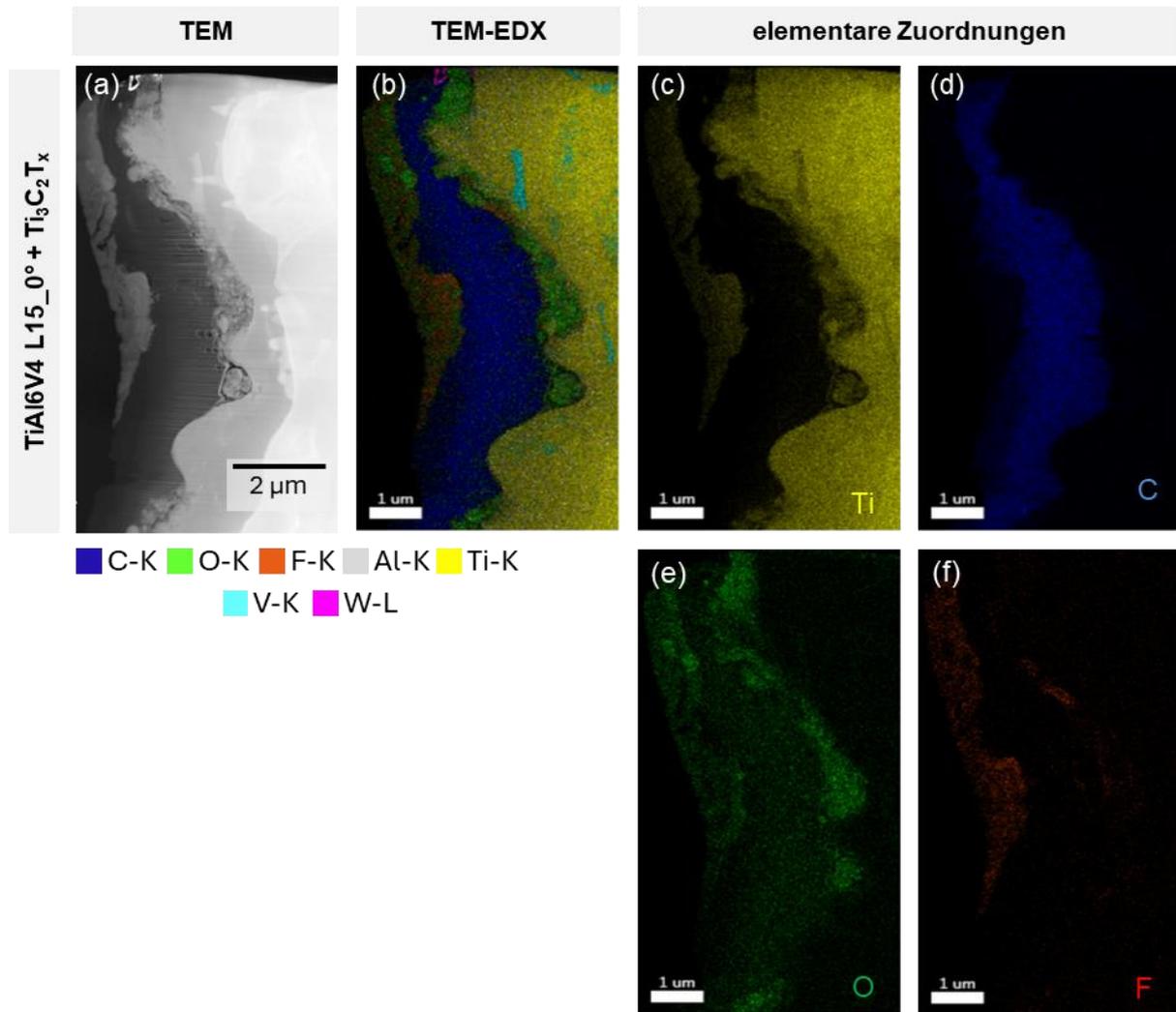


Abbildung 59: Mikroskopische Aufnahme mittig der Verschleißspuren TiAl6V4-Proben, Periode 6 µm (Top-view, 20-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)



**Abbildung 60:** Mikroskopische Aufnahme mittig der Verschleißspuren TiAl6V4-Proben, Periode 15 µm (Top-view, 20-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)

## 6.2 Ergänzung TEM-Analyse



**Abbildung 61:** TEM-EDX für Verschleißspur Tasche 2 laserstrukturierter TiAl6V4 Probe mit Linienmuster (Periode 15 μm) in Kombination mit Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (a). Bilder der Verschleißspur und den jeweiligen elementaren Zuordnungen sind in (b) bis (f) zu sehen.

## 6.3 Versuchsplan

Tabelle 12: Versuchsplan

Nr.	Versuchsbezeichnung	Zeit [min]	Anmerkung
1	steel_S1	60	Referenz
2	steel_S2	60	Referenz
3	steel_S3	60	Referenz
4	steel_LT_P1_line_S1	60	P=6 µm, L6_0°
5	steel_LT_P1_line_S2	60	P 6 µm, L6_0°
6	steel_LT_P1_line_S3	60	P=6 µm, L6_0°
7	steel_LT_P1_line_90_S1	60	P=6 µm, L6_90°
8	steel_LT_P1_line_90_S2	60	P=6 µm, L6_90°
9	steel_LT_P1_line_90_S3	60	P=6 µm, L6_90°
10	steel_LT_P1_line_90_S4	40	P=6 µm, L6_90°
11	steel_LT_P1_cross_S1	60	P=6 µm, C6
12	steel_LT_P1_cross_S2	60	P=6 µm, C6
13	steel_LT_P1_cross_S3	60	P=6 µm, C6
14	steel_LT_P2_line_S1	60	P=15 µm, L15_0°
15	steel_LT_P2_line_S2	60	P=15 µm, L15_0°
16	steel_LT_P2_line_S3	60	P=15 µm, L15_0°
17	steel_LT_P2_line_90_S1	60	P=15 µm, L15_90°
18	steel_LT_P2_line_90_S2	60	P=15 µm, L15_90°
19	steel_LT_P2_line_90_S3	40	P=15 µm, L15_90°
20	steel_LT_P2_line_90_S4	40	P=15 µm, L15_90°
21	steel_LT_P2_cross_S1	60	P=15 µm, C15
22	steel_LT_P2_cross_S2	60	P=15 µm, C15
23	steel_LT_P2_cross_S3	60	P=15 µm, C15
24	steel_MX_S1	60	Referenz, MXene-Beschichtung
25	steel_MX_S2	30	Referenz, MXene-Beschichtung
26	steel_MX_S3	30	Referenz, MXene-Beschichtung
27	steel_LT_P1_line_MX_S1	60	P=6 µm, L6_0°, MXene-Beschichtung
28	steel_LT_P1_line_MX_S2	30	P=6 µm, L6_0°, MXene-Beschichtung
29	steel_LT_P1_line_MX_S3	30	P 6 µm, L6_0°, MXene-Beschichtung
30	steel_LT_P1_line_90_MX_S1	60	P=6 µm, L6_90°, MXene-Beschichtung
31	steel_LT_P1_line_90_MX_S2	30	P=6 µm, L6_90°, MXene-Beschichtung
32	steel_LT_P1_line_90_MX_S3	30	P=6 µm, L6_90°, MXene-Beschichtung
33	steel_LT_P1_cross_MX_S1	30	P=6 µm, C6, MXene-Beschichtung
34	steel_LT_P1_cross_MX_S2	60	P=6 µm, C6, MXene-Beschichtung
35	steel_LT_P1_cross_MX_S3	30	P=6 µm, C6, MXene-Beschichtung
36	steel_LT_P2_line_MX_S1	30	P=15 µm, L15_0°, MXene-Beschichtung
37	steel_LT_P2_line_MX_S2	60	P=15 µm, L15_0°, MXene-Beschichtung
38	steel_LT_P2_line_MX_S3	30	P=15 µm, L15_0°, MXene-Beschichtung
39	steel_LT_P2_line_90_MX_S1	30	P=15 µm, L15_90°, MXene-Beschichtung
40	steel_LT_P2_line_90_MX_S2	30	P=15 µm, L15_90°, MXene-Beschichtung

41	steel_LT_P2_line_90_MX_S3	60	P=15 µm, L15_90°, MXene-Beschichtung
42	steel_LT_P2_cross_MX_S1	60	P=15 µm, C15, MXene-Beschichtung
43	steel_LT_P2_cross_MX_S2	30	P=15 µm, C15, MXene-Beschichtung
44	steel_LT_P2_cross_MX_S3	30	P=15 µm, C15, MXene-Beschichtung
45	TiAl6V4_S1	30	Referenz, linear
46	TiAl6V4_S2	60	Referenz, linear
47	TiAl6V4_S3	60	Referenz, linear
48	TiAl6V4_LT_P1_line_S1	60	P=6 µm, L6_0°
49	TiAl6V4_LT_P1_line_S2	30	P=6 µm, L6_0°
50	TiAl6V4_LT_P1_line_S3	30	P=6 µm, L6_0°
51	TiAl6V4_LT_P1_line_90_S1	60	P=6 µm, L6_90°
52	TiAl6V4_LT_P1_line_90_S1	30	P=6 µm, L6_90°
53	TiAl6V4_LT_P1_line_90_S1	30	P=6 µm, L6_90°
54	TiAl6V4_LT_P1_cross_S1	60	P=6 µm, C6
55	TiAl6V4_LT_P1_cross_S2	30	P=6 µm, C6
56	TiAl6V4_LT_P1_cross_S3	30	P=6 µm, C6
57	TiAl6V4_LT_P2_line_S1	60	P=15 µm, L15_0°
58	TiAl6V4_LT_P2_line_S2	30	P=15 µm, L15_0°
59	TiAl6V4_LT_P2_line_S3	30	P=15 µm, L15_0°
60	TiAl6V4_LT_P2_line_90_S1	60	P=15 µm, L15_90°
61	TiAl6V4_LT_P2_line_90_S2	30	P=15 µm, L15_90°
62	TiAl6V4_LT_P2_line_90_S3	30	P=15 µm, L15_90°
63	TiAl6V4_LT_P2_cross_S1	60	P=15 µm, C15
64	TiAl6V4_LT_P2_cross_S2	30	P=15 µm, C15
65	TiAl6V4_LT_P2_cross_S3	30	P=15 µm, C15
66	TiAl6V4_MX_S1	60	Referenz, MXene-Beschichtung
67	TiAl6V4_MX_S2	30	Referenz, MXene-Beschichtung
68	TiAl6V4_MX_S3	30	Referenz, MXene-Beschichtung
69	TiAl6V4_LT_P1_line_MX_S1	60	P=6 µm, L6_0°, MXene-Beschichtung
70	TiAl6V4_LT_P1_line_MX_S2	30	P=6 µm, L6_0°, MXene-Beschichtung
71	TiAl6V4_LT_P1_line_MX_S3	30	P=6 µm, L6_0°, MXene-Beschichtung
72	TiAl6V4_LT_P1_line_90_MX_S1	60	P=6 µm, L6_90°, MXene-Beschichtung
73	TiAl6V4_LT_P1_line_90_MX_S2	30	P=6 µm, L6_90°, MXene-Beschichtung
74	TiAl6V4_LT_P1_line_90_MX_S3	30	P=6 µm, L6_90°, MXene-Beschichtung
75	TiAl6V4_LT_P1_cross_MX_S1	60	P=6 µm, C6, MXene-Beschichtung
76	TiAl6V4_LT_P1_cross_MX_S2	30	P=6 µm, C6, MXene-Beschichtung
77	TiAl6V4_LT_P1_cross_MX_S3	30	P=6 µm, C6, MXene-Beschichtung
78	TiAl6V4_LT_P1_cross_MX_S4	60	P=6 µm, C6, MXene-Beschichtung
79	TiAl6V4_LT_P1_cross_MX_S5	30	P=6 µm, C6, MXene-Beschichtung
80	TiAl6V4_LT_P1_cross_MX_S6	30	P=6 µm, C6, MXene-Beschichtung
81	TiAl6V4_LT_P2_line_MX_S1	60	P=15 µm, L15_0°, MXene-Beschichtung
82	TiAl6V4_LT_P2_line_MX_S2	30	P=15 µm, L15_0°, MXene-Beschichtung
83	TiAl6V4_LT_P2_line_MX_S3	30	P=15 µm, L15_0°, MXene-Beschichtung
84	TiAl6V4_LT_P2_line_MX_S4	60	P=15 µm, L15_0°, MXene-Beschichtung
85	TiAl6V4_LT_P2_line_MX_S5	30	P=15 µm, L15_0°, MXene-Beschichtung

86	TiAl6V4_LT_P2_line_MX_S6	30	P=15 µm, L15_0°, MXene-Beschichtung
87	TiAl6V4_LT_P2_line_90_MX_S1	60	P=15 µm, L15_90°, MXene-Beschichtung
88	TiAl6V4_LT_P2_line_90_MX_S2	30	P=15 µm, L15_90°, MXene-Beschichtung
89	TiAl6V4_LT_P2_line_90_MX_S3	30	P=15 µm, L15_90°, MXene-Beschichtung
90	TiAl6V4_LT_P2_cross_MX_S1	60	P=15 µm, C15, MXene-Beschichtung
91	TiAl6V4_LT_P2_cross_MX_S2	30	P=15 µm, C15, MXene-Beschichtung
92	TiAl6V4_LT_P2_cross_MX_S3	30	P=15 µm, C15, MXene-Beschichtung
93	TiAl6V4_LT_P2_cross_MX_S4	60	P=15 µm, C15, MXene-Beschichtung
94	TiAl6V4_LT_P2_cross_MX_S5	30	P=15 µm, C15, MXene-Beschichtung
95	TiAl6V4_LT_P2_cross_MX_S6	30	P=15 µm, C15, MXene-Beschichtung
96	Ti_HAp10_car05_S1	60	10% HAp, 5 % CMC
97	Ti_HAp10_car05_S2	60	10% HAp, 5 % CMC
98	Ti_HAp10_car05_S3	60	10% HAp, 5 % CMC
99	Ti_HAp10_car10_S1	60	10% HAp, 10 % CMC
100	Ti_HAp10_car10_S2	60	10% HAp, 10 % CMC
101	Ti_HAp10_car10_S3	60	10% HAp, 10 % CMC
102	Ti_HAp10_car10_MX_S1	30	MXene-Beschichtung
103	Ti_HAp10_car10_MX_S2	30	MXene-Beschichtung
104	Ti_HAp10_car10_MX_S3	30	MXene-Beschichtung

# Literaturverzeichnis

- [1] K. Holmberg und A. Erdemir, „The impact of tribology on energy use and CO2 emission globally and in combustion engine and electric cars“, *Tribol. Int.*, Bd. 135, S. 389–396, Juli 2019, doi: 10.1016/j.triboint.2019.03.024.
- [2] M. Otto, J. Kriegsmann, T. Gehrke, und S. Bertz, „Abriebpartikel: Schlüssel der aseptischen Prothesenlockerung?“, *Pathol.*, Bd. 27, S. 447–460, Nov. 2006.
- [3] „Health at a Glance 2023 - OECD“. Zugegriffen: 26. Dezember 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.oecd.org/health/health-at-a-glance/>
- [4] U. Dapunt, B. Prior, J. P. Kretzer, G. M. Hänsch, und M. M. Gaida, „The effect of surgical suture material on osteoclast generation and implant-loosening“, *Int. J. Med. Sci.*, Bd. 18, Nr. 2, S. 295–303, 2021, doi: 10.7150/ijms.50270.
- [5] K. Bashandeh u. a., „MXene-aromatic thermosetting copolyester nanocomposite as an extremely wear-resistant biocompatible implant material for osteoarthritis applications“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 600, S. 154124, Okt. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.154124.
- [6] D. E. Giebaly, H. Twaij, M. Ibrahim, und F. S. Haddad, „Cementless Hip Implants: An Expanding Choice“, *HIP Int.*, Bd. 26, Nr. 5, S. 413–423, Sep. 2016, doi: 10.5301/hipint.5000423.
- [7] P. I. Brånemark u. a., „Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period“, *Scand. J. Plast. Reconstr. Surg. Suppl.*, Bd. 16, S. 1–132, 1977.
- [8] A. V. Lombardi, T. H. Mallory, B. K. Vaughn, und P. Drouillard, „Aseptic loosening in total hip arthroplasty secondary to osteolysis induced by wear debris from titanium-alloy modular femoral heads“, *J. Bone Joint Surg. Am.*, Bd. 71, Nr. 9, S. 1337–1342, Okt. 1989.
- [9] D. Apostu, O. Lucaciu, C. Berce, D. Lucaciu, und D. Cosma, „Current methods of preventing aseptic loosening and improving osseointegration of titanium implants in cementless total hip arthroplasty: a review“, *J. Int. Med. Res.*, Bd. 46, Nr. 6, S. 2104–2119, Juni 2018, doi: 10.1177/0300060517732697.
- [10] Y. Nakashima u. a., „Hydroxyapatite-coating on titanium arc sprayed titanium implants“, *J. Biomed. Mater. Res.*, Bd. 35, Nr. 3, S. 287–298, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(19970605)35:3<287::AID-JBM3>3.0.CO;2-D.
- [11] A. Rosenkranz, H. L. Costa, M. Z. Baykara, und A. Martini, „Synergetic effects of surface texturing and solid lubricants to tailor friction and wear – A review“, *Tribol. Int.*, Bd. 155, S. 106792, März 2021, doi: 10.1016/j.triboint.2020.106792.
- [12] H. Birkhofer und T. Kümmerle, *Feststoffgeschmierte Wälzlager*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. doi: 10.1007/978-3-642-16797-3.
- [13] M. Wakuda, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, und Y. Yasuda, „Effect of surface texturing on friction reduction between ceramic and steel materials under lubricated sliding contact“, *Wear*, Bd. 254, Nr. 3, S. 356–363, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00004-8.
- [14] H. Yamakiri, S. Sasaki, T. Kurita, und N. Kasashima, „Effects of laser surface texturing on friction behavior of silicon nitride under lubrication with water“, *Tribol. Int.*, Bd. 44, Nr. 5, S. 579–584, Mai 2011, doi: 10.1016/j.triboint.2010.11.002.
- [15] S. A. Fadl-allah, M. Quahtany, und N. S. El-Shenawy, „Surface Modification of Titanium Plate with Anodic Oxidation and Its Application in Bone Growth“, Bd. 2013, Jan. 2013, doi: 10.4236/jbnc.2013.41010.
- [16] Professor R. Stribeck, „Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager“, *Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure*, Sep. 1902.

- [17] T. W. Scharf und S. V. Prasad, „Solid lubricants: a review“, *J. Mater. Sci.*, Bd. 48, Nr. 2, S. 511–531, Jan. 2013, doi: 10.1007/s10853-012-7038-2.
- [18] C. Donnet und A. Erdemir, „Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 180–181, S. 76–84, März 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.022.
- [19] Carlton J. Reeves, Pradeep L. Menezes, Michael R. Lovell, und Tien-Chien Jen, „Chapter 13 Tribology of Solid Lubricants“, New York: Springer Science+Business, 2013, S. 447–494.
- [20] G. W. Stachowiak und A. W. Batchelor, Hrsg., „Chapter 9 - Solid Lubrication and Surface Treatments“, in *Engineering Tribology (Fourth Edition)*, Boston: Butterworth-Heinemann, 2014, S. 429–474. doi: 10.1016/B978-0-12-397047-3.00009-6.
- [21] T. Hu u. a., „Interlayer coupling in two-dimensional titanium carbide MXenes“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 18, Nr. 30, S. 20256–20260, Juli 2016, doi: 10.1039/C6CP01699E.
- [22] M. Chhattal u. a., „Unveiling the tribological potential of MXenes-current understanding and future perspectives“, *Adv. Colloid Interface Sci.*, Bd. 321, S. 103021, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.cis.2023.103021.
- [23] H. Lee, K. I. Kim, J. Kim, M.-W. Pin, K. H. Oh, und K. T. Kim, „Electron microscopy characterization of the tribolayer formation mechanism in sintered Cu-based composites under dry sliding“, *Mater. Today Commun.*, Bd. 30, S. 103154, März 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.103154.
- [24] P. G. Grützmacher u. a., „Solid lubricity of WS<sub>2</sub> and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> coatings deposited by plasma spraying and air spraying“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 446, S. 128772, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128772.
- [25] P. G. Grützmacher u. a., „Superior Wear-Resistance of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> Multilayer Coatings“, *ACS Nano*, Bd. 15, Nr. 5, S. 8216–8224, Mai 2021, doi: 10.1021/acsnano.1c01555.
- [26] R. F. Deacon, J. F. Goodman, und F. P. Bowden, „Lubrication by lamellar solids“, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, Bd. 243, Nr. 1235, S. 464–482, Jan. 1997, doi: 10.1098/rspa.1958.0013.
- [27] E. R. Braithwaite, *Solid lubricants and surfaces*. Oxford [u.a.]: Pergamon Press, 1964.
- [28] D. Ramadanoff und S. W. Glass, „High-altitude brush problem“, *Electr. Eng.*, Bd. 63, Nr. 11, S. 825–829, Nov. 1944, doi: 10.1109/EE.1944.6440571.
- [29] B. K. Yen, B. E. Schwickert, und M. F. Toney, „Origin of low-friction behavior in graphite investigated by surface x-ray diffraction“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 84, Nr. 23, S. 4702–4704, Juni 2004, doi: 10.1063/1.1760597.
- [30] I. L. Singer, „Solid Lubrication Processes“, in *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*, I. L. Singer und H. M. Pollock, Hrsg., in NATO ASI Series. , Dordrecht: Springer Netherlands, 1992, S. 237–261. doi: 10.1007/978-94-011-2811-7\_13.
- [31] L. E. Pope, L. L. Fehrenbacher, und W. O. Winer, „New materials approaches to tribology“, Art. Nr. CONF-8811278-, Jan. 1989, Zugegriffen: 11. März 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.osti.gov/biblio/7004569>
- [32] C. Aspell, „Polymer science V. R. Gowariker, N. V. Viswanathan and Jayadev Sreedhar, Halsted Press (John Wiley & Sons), New York, 1986. pp. xv + 505, price £38.50. ISBN 0-470-20322-6“, *Br. Polym. J.*, Bd. 20, Nr. 1, S. 88–88, 1988, doi: 10.1002/pi.4980200122.
- [33] Y. P. Khanna, „The melting temperature of polytetrafluoroethylene“, *J. Mater. Sci. Lett.*, Bd. 7, Nr. 8, S. 817–818, Aug. 1988, doi: 10.1007/BF00723770.
- [34] E. Dhanumalayan und G. M. Joshi, „Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE)—a review“, *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, Bd. 1, Nr. 2, S. 247–268, Juni 2018, doi: 10.1007/s42114-018-0023-8.

- [35] J. Bijwe und M. Sharma, „Nano and Micro PTFE for Surface Lubrication of Carbon Fabric Reinforced Polyethersulphone Composites“, 2012, S. 19–39. doi: 10.1007/978-3-642-33882-3\_2.
- [36] A. J. T. Teo, A. Mishra, I. Park, Y.-J. Kim, W.-T. Park, und Y.-J. Yoon, „Polymeric Biomaterials for Medical Implants and Devices“, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, Bd. 2, Nr. 4, S. 454–472, Apr. 2016, doi: 10.1021/acsbiomaterials.5b00429.
- [37] A. VahidMohammadi, J. Rosen, und Y. Gogotsi, „The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes)“, *Science*, Bd. 372, Nr. 6547, S. eabf1581, Juni 2021, doi: 10.1126/science.abf1581.
- [38] M. Naguib, M. W. Barsoum, und Y. Gogotsi, „Ten Years of Progress in the Synthesis and Development of MXenes“, *Adv. Mater.*, Bd. 33, Nr. 39, S. 2103393, 2021, doi: 10.1002/adma.202103393.
- [39] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, und Y. Gogotsi, „25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials“, *Adv. Mater.*, Bd. 26, Nr. 7, S. 992–1005, 2014, doi: 10.1002/adma.201304138.
- [40] F. Seidi *u. a.*, „MXenes Antibacterial Properties and Applications: A Review and Perspective“, *Small*, Bd. 19, Nr. 14, S. 2206716, 2023, doi: 10.1002/smll.202206716.
- [41] M. Naguib *u. a.*, „Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>“, *Adv. Mater.*, Bd. 23, Nr. 37, S. 4248–4253, 2011, doi: 10.1002/adma.201102306.
- [42] L. Verger, C. Xu, V. Natu, H.-M. Cheng, W. Ren, und M. W. Barsoum, „Overview of the synthesis of MXenes and other ultrathin 2D transition metal carbides and nitrides“, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, Bd. 23, Nr. 3, S. 149–163, Juni 2019, doi: 10.1016/j.cossms.2019.02.001.
- [43] K. Arole *u. a.*, „Water-dispersible Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tz MXene nanosheets by molten salt etching“, *iScience*, Bd. 24, Nr. 12, S. 103403, Dez. 2021, doi: 10.1016/j.isci.2021.103403.
- [44] Y. Wei, P. Zhang, R. A. Soomro, Q. Zhu, und B. Xu, „Advances in the Synthesis of 2D MXenes“, *Adv. Mater.*, Bd. 33, Nr. 39, 2021, doi: 10.1002/adma.202103148.
- [45] P. Urbankowski *u. a.*, „Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (MXene)“, *Nanoscale*, Bd. 8, Nr. 22, S. 11385–11391, Juni 2016, doi: 10.1039/C6NR02253G.
- [46] J. Chen *u. a.*, „Molten Salt-Shielded Synthesis (MS<sub>3</sub>) of MXenes in Air“, *ENERGY Environ. Mater.*, Bd. 6, Nr. 2, S. e12328, 2023, doi: 10.1002/eem2.12328.
- [47] F. Wang *u. a.*, „Advances in molten-salt-assisted synthesis of 2D MXenes and their applications in electrochemical energy storage and conversion“, *Chem. Eng. J.*, Bd. 470, S. 144185, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.144185.
- [48] A. VahidMohammadi, E. Kayali, J. Orangi, und M. Beidaghi, „Techniques for MXene Delamination into Single-Layer Flakes“, in *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes): Structure, Properties and Applications*, B. Anasori und Y. Gogotsi, Hrsg., Cham: Springer International Publishing, 2019, S. 177–195. doi: 10.1007/978-3-030-19026-2\_11.
- [49] F. Ming, H. Liang, G. Huang, Z. Bayhan, und H. Alshareef, „MXenes for Rechargeable Batteries Beyond the Lithium-Ion“, *Adv. Mater.*, Bd. 33, Nov. 2020, doi: 10.1002/adma.202004039.
- [50] L. Wu *u. a.*, „2D transition metal carbide MXene as a robust biosensing platform for enzyme immobilization and ultrasensitive detection of phenol“, *Biosens. Bioelectron.*, Bd. 107, S. 69–75, Juni 2018, doi: 10.1016/j.bios.2018.02.021.
- [51] S. Luo *u. a.*, „Tensile behaviors of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (MXene) films“, *Nanotechnology*, Bd. 31, Nr. 39, S. 395704, Juli 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab94dd.
- [52] S. Zhang, T. Ma, A. Erdemir, und Q. Li, „Tribology of two-dimensional materials: From mechanisms to modulating strategies“, *Mater. Today*, Bd. 26, S. 67–86, Juni 2019, doi: 10.1016/j.mattod.2018.12.002.

- [53] B. C. Wyatt, A. Rosenkranz, und B. Anasori, „2D MXenes: Tunable Mechanical and Tribological Properties“, *Adv. Mater.*, Bd. 33, Nr. 17, S. 2007973, 2021, doi: 10.1002/adma.202007973.
- [54] F. P. Bowden und D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*. in Part 1. Oxford University Press, 1954.
- [55] Y. Liu, X. Zhang, S. Dong, Z. Ye, und Y. Wei, „Synthesis and tribological property of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx nanosheets“, *J. Mater. Sci.*, Bd. 52, Nr. 4, S. 2200–2209, Feb. 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0509-0.
- [56] Y. Guo, X. Zhou, D. Wang, X. Xu, und Q. Xu, „Nanomechanical Properties of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Mxene“, *Langmuir*, Bd. 35, Nr. 45, S. 14481–14485, Nov. 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.9b02619.
- [57] M. Seredych u. a., „High-Temperature Behavior and Surface Chemistry of Carbide MXenes Studied by Thermal Analysis“, *Chem. Mater.*, Bd. 31, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b00397.
- [58] A. Rosenkranz, M. C. Righi, A. V. Sumant, B. Anasori, und V. N. Mochalin, „Perspectives of 2D MXene Tribology“, *Adv. Mater.*, Bd. 35, Nr. 5, S. 2207757, Feb. 2023, doi: 10.1002/adma.202207757.
- [59] K. Hantanasirisakul u. a., „Fabrication of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx MXene Transparent Thin Films with Tunable Optoelectronic Properties“, *Adv. Electron. Mater.*, Bd. 2, Apr. 2016, doi: 10.1002/aelm.201600050.
- [60] K. Maleski, V. N. Mochalin, und Y. Gogotsi, „Dispersions of Two-Dimensional Titanium Carbide MXene in Organic Solvents“, *Chem. Mater.*, Bd. 29, Nr. 4, S. 1632–1640, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b04830.
- [61] Z. Li u. a., „Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>“, *Mater. Sci. Eng. B*, Bd. 191, S. 33–40, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.mseb.2014.10.009.
- [62] M. Naguib u. a., „Two-Dimensional Transition Metal Carbides“, *ACS Nano*, Bd. 6, Nr. 2, S. 1322–1331, Feb. 2012, doi: 10.1021/nn204153h.
- [63] G. Yang u. a., „MXenes-based nanomaterials for biosensing and biomedicine“, *Coord. Chem. Rev.*, Bd. 479, S. 215002, März 2023, doi: 10.1016/j.ccr.2022.215002.
- [64] J. Zhang, Y. Fu, und A. Mo, „Multilayered Titanium Carbide MXene Film for Guided Bone Regeneration“, *Int. J. Nanomedicine*, Bd. 14, S. 10091–10103, Dez. 2019, doi: 10.2147/IJN.S227830.
- [65] G. P. Lim u. a., „Cytotoxicity of MXene-based nanomaterials for biomedical applications: A mini review“, *Environ. Res.*, Bd. 201, S. 111592, Okt. 2021, doi: 10.1016/j.envres.2021.111592.
- [66] A. M. Jastrzębska u. a., „In vitro studies on cytotoxicity of delaminated Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene“, *J. Hazard. Mater.*, Bd. 339, S. 1–8, Okt. 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.06.004.
- [67] Xiaoxia Han, Ju Huang, Han Lin, und Zhigang Wang, „2D Ultrathin MXene-Based Drug-Delivery Nanoplatfom for Synergistic Photothermal Ablation and Chemotherapy of Cancer - Han - 2018 - Advanced Healthcare Materials - Wiley Online Library“, Zugegriffen: 5. Februar 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adhm.201701394>
- [68] M. E. Marchwiany, M. Birowska, M. Popielski, J. A. Majewski, und A. M. Jastrzębska, „Surface-Related Features Responsible for Cytotoxic Behavior of MXenes Layered Materials Predicted with Machine Learning Approach“, *Materials*, Bd. 13, Nr. 14, Art. Nr. 14, Jan. 2020, doi: 10.3390/ma13143083.
- [69] M. Soleymaniha, M.-A. Shahbazi, A. R. Rafieerad, A. Maleki, und A. Amiri, „Promoting Role of MXene Nanosheets in Biomedical Sciences: Therapeutic and Biosensing Innovations“, *Adv. Healthc. Mater.*, Bd. 8, Nr. 1, 2019, doi: 10.1002/adhm.201801137.

- [70] A. M. Jastrzębska *u. a.*, „On tuning the cytotoxicity of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (MXene) flakes to cancerous and benign cells by post-delamination surface modifications“, *2D Mater.*, Bd. 7, Nr. 2, 2020, doi: 10.1088/2053-1583/ab6a60.
- [71] I. A. Vasyukova, O. V. Zakharova, D. V. Kuznetsov, und A. A. Gusev, „Synthesis, Toxicity Assessment, Environmental and Biomedical Applications of MXenes: A Review“, *Nanomaterials*, Bd. 12, Nr. 11, Art. Nr. 11, Jan. 2022, doi: 10.3390/nano12111797.
- [72] K. Rasool und K. A. Mahmoud, „Two-dimensional metal carbide antimicrobial membrane and antimicrobial agent“, US10399041B2, 3. September 2019  
Zugegriffen: 25. Januar 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://patents.google.com/patent/US10399041B2/en>
- [73] A. Arabi Shamsabadi, M. Sharifian Gh., B. Anasori, und M. Soroush, „Antimicrobial Mode-of-Action of Colloidal Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx MXene Nanosheets“, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, Bd. 6, Nr. 12, S. 16586–16596, Dez. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b03823.
- [74] J. Huang, Z. Li, Y. Mao, und Z. Li, „Progress and biomedical applications of MXenes“, *Nano Sel.*, Bd. 2, Feb. 2021, doi: 10.1002/nano.202000309.
- [75] X. Lin *u. a.*, „Fascinating MXene nanomaterials: emerging opportunities in the biomedical field“, *Biomater. Sci.*, Bd. 9, Nr. 16, S. 5437–5471, Aug. 2021, doi: 10.1039/D1BM00526J.
- [76] C. Dai *u. a.*, „Two-Dimensional Tantalum Carbide (MXenes) Composite Nanosheets for Multiple Imaging-Guided Photothermal Tumor Ablation“, *ACS Nano*, Bd. 11, Nr. 12, S. 12696–12712, Dez. 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b07241.
- [77] A. Rosenkranz *u. a.*, „Laser-Mediated antibacterial effects of Few- and Multi-Layer Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx MXenes“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 567, S. 150795, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150795.
- [78] M. Marian, D. Berman, D. Nečas, N. Emami, A. Ruggiero, und A. Rosenkranz, „Roadmap for 2D materials in biotribological/biomedical applications – A review“, *Adv. Colloid Interface Sci.*, Bd. 307, S. 102747, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.cis.2022.102747.
- [79] H. Li, R. Fan, B. Zou, J. Yan, Q. Shi, und G. Guo, „Roles of MXenes in biomedical applications: recent developments and prospects“, *J. Nanobiotechnology*, Bd. 21, Nr. 1, S. 73, März 2023, doi: 10.1186/s12951-023-01809-2.
- [80] Y. Wang, W. Feng, und Y. Chen, „Chemistry of two-dimensional MXene nanosheets in theranostic nanomedicine“, *Chin. Chem. Lett.*, Bd. 31, Nr. 4, S. 937–946, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.ccllet.2019.11.016.
- [81] A. Sundaram *u. a.*, „Engineering of 2D transition metal carbides and nitrides MXenes for cancer therapeutics and diagnostics“, *J. Mater. Chem. B*, Bd. 8, Nr. 23, S. 4990–5013, Juni 2020, doi: 10.1039/D0TB00251H.
- [82] C. Yang, Y. Luo, H. Lin, M. Ge, J. Shi, und X. Zhang, „Niobium Carbide MXene Augmented Medical Implant Elicits Bacterial Infection Elimination and Tissue Regeneration“, *ACS Nano*, Bd. 15, Nr. 1, S. 1086–1099, Jan. 2021, doi: 10.1021/acsnano.0c08045.
- [83] K. Huang, Z. Li, J. Lin, G. Han, und P. Huang, „Two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXenes) for biomedical applications“, *Chem. Soc. Rev.*, Bd. 47, Nr. 14, S. 5109–5124, Juli 2018, doi: 10.1039/C7CS00838D.
- [84] J. Yin *u. a.*, „Nb<sub>2</sub>C MXene-Functionalized Scaffolds Enables Osteosarcoma Phototherapy and Angiogenesis/Osteogenesis of Bone Defects“, *Nano-Micro Lett.*, Bd. 13, Nr. 1, S. 30, Jan. 2021, doi: 10.1007/s40820-020-00547-6.
- [85] H. Lin, Y. Wang, S. Gao, Y. Chen, und J. Shi, „Theranostic 2D Tantalum Carbide (MXene)“, *Adv. Mater.*, Bd. 30, Nr. 4, S. 1703284, 2018, doi: 10.1002/adma.201703284.

- [86] A. Szuplewska u. a., „Multilayered stable 2D nano-sheets of Ti<sub>2</sub>N<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene: Synthesis, characterization, and anticancer activity“, *J. Nanobiotechnology*, Bd. 17, Nr. 1, 2019, doi: 10.1186/s12951-019-0545-4.
- [87] Q. He, H. Hu, J. Han, und Z. Zhao, „Double transition-metal TiVCTX MXene with dual-functional antibacterial capability“, *Mater. Lett.*, Bd. 308, S. 131100, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2021.131100.
- [88] C. E. Shuck u. a., „Scalable Synthesis of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene“, *Adv. Eng. Mater.*, Bd. 22, Nr. 3, 2020, doi: 10.1002/adem.201901241.
- [89] M. Dadashi Firouzjaei, S. K. Nemani, M. Sadrzadeh, E. K. Wujcik, M. Elliott, und B. Anasori, „Life-Cycle Assessment of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene Synthesis“, *Adv. Mater.*, Bd. 35, Nr. 31, S. 2300422, 2023, doi: 10.1002/adma.202300422.
- [90] X. Zhou, Y. Guo, D. Wang, und Q. Xu, „Nano friction and adhesion properties on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>C MXene studied by AFM“, *Tribol. Int.*, Bd. 153, S. 106646, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.triboint.2020.106646.
- [91] *Materialbearbeitung mit Laser: Grundlagen und Verfahren | SpringerLink*. Zugegriffen: 2. Januar 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-658-41123-7>
- [92] M. Tanzer, S. Kantor, L. Rosenthal, und J. D. Bobyn, „Femoral remodeling after porous-coated total hip arthroplasty with and without hydroxyapatite-tricalcium phosphate coating: A prospective randomized trial“, *J. Arthroplasty*, Bd. 16, Nr. 5, S. 552–558, Aug. 2001, doi: 10.1054/arth.2001.23721.
- [93] P. O'Hare, B. J. Meenan, G. A. Burke, G. Byrne, D. Dowling, und J. A. Hunt, „Biological responses to hydroxyapatite surfaces deposited via a co-incident microblasting technique“, *Biomaterials*, Bd. 31, Nr. 3, S. 515–522, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.09.067.
- [94] A. Rakngarm und Y. Mutoh, „Characterization and fatigue damage of plasma sprayed HAp top coat with Ti and HAp/Ti bond coat layers on commercially pure titanium substrate“, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, Bd. 2, Nr. 5, S. 444–453, Okt. 2009, doi: 10.1016/j.jmbbm.2008.11.001.
- [95] A. Arifin, A. B. Sulong, N. Muhamad, J. Syarif, und M. I. Ramli, „Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review“, *Mater. Des.*, Bd. 55, S. 165–175, März 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.09.045.
- [96] „Full article: A review on the synthesis and properties of hydroxyapatite for biomedical applications“. Zugegriffen: 4. April 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09205063.2021.1980985>
- [97] N. A. S. Mohd Pu'ad, P. Koshy, H. Z. Abdullah, M. I. Idris, und T. C. Lee, „Syntheses of hydroxyapatite from natural sources“, *Heliyon*, Bd. 5, Nr. 5, S. e01588, Mai 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01588.
- [98] Y.-T. Huang, M. Imura, Y. Nemoto, C.-H. Cheng, und Y. Yamauchi, „Block-copolymer-assisted synthesis of hydroxyapatite nanoparticles with high surface area and uniform size“, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Bd. 12, Nr. 4, S. 045005, Aug. 2011, doi: 10.1088/1468-6996/12/4/045005.
- [99] I. Etsion und L. Burstein, „A Model for Mechanical Seals with Regular Microsurface Structure“, *Tribol. Trans.*, Bd. 39, S. 677–683, Juli 1996, doi: 10.1080/10402009608983582.
- [100] C. Gachot, A. Rosenkranz, S. M. Hsu, und H. L. Costa, „A critical assessment of surface texturing for friction and wear improvement“, *Wear*, Bd. 372–373, S. 21–41, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.wear.2016.11.020.
- [101] D. Gropper, L. Wang, und T. J. Harvey, „Hydrodynamic lubrication of textured surfaces: A review of modeling techniques and key findings“, *Tribol. Int.*, Bd. 94, S. 509–529, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.triboint.2015.10.009.

- [102] A. Rosenkranz, C. Gachot, E. Ramos-Moore, und F. Muecklich, „Laser Interference Patterning of Steel Surfaces - Influence on the Frictional Performance under Dry and Lubricated Sliding Conditions“, *Tribol. Online*, Bd. 11, März 2016, doi: 10.2474/trol.11.575.
- [103] G. S. Joshi u. a., „Effects of the micro surface texturing in lubricated non-conformal point contacts“, *Tribol. Int.*, Bd. 127, S. 296–301, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.triboint.2018.06.021.
- [104] S. Fang u. a., „Tribological Performance of Laser Patterned Cemented Tungsten Carbide Parts“, *Procedia CIRP*, Bd. 42, S. 439–443, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.procir.2016.02.228.
- [105] F. Mücklich, A. Lasagni, und C. Daniel, „Laser Interference Metallurgy – using interference as a tool for micro/nano structuring“, *Int. J. Mater. Res.*, Bd. 97, Nr. 10, S. 1337–1344, Okt. 2006, doi: 10.3139/146.101375.
- [106] A. Lasagni, M. D'Alessandria, R. Giovanelli, und F. Mücklich, „Advanced design of periodical architectures in bulk metals by means of Laser Interference Metallurgy“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 254, Nr. 4, S. 930–936, Dez. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.08.010.
- [107] G. A. Reider, *Photonik: Eine Einführung in die Grundlagen*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2022. doi: 10.1007/978-3-662-62163-9.
- [108] R. Vilar, *Laser surface modification of biomaterials: techniques and applications*. in Woodhead Publishing Series in Biomaterials ; Amsterdam, [Netherlands]: Woodhead Publishing, 2016.
- [109] „DLIP | Laserinterferenz“, SurFunction GmbH. Zugegriffen: 2. Januar 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://surfunction.com/technologie/laserinterferenz-dlip/>
- [110] A. F. Lasagni, „Advanced design of periodical structures by laser interference metallurgy in the micro/nano scale on macroscopic areas“, doctoralThesis, 2006. Zugegriffen: 18. März 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://publikationen.sulb.uni-saarland.de/handle/20.500.11880/22418>
- [111] S. Fang u. a., „Fabrication of Interference Textures on Cemented Carbides Using Nanosecond and Femtosecond Laser Pulses“, *Procedia CIRP*, Bd. 87, S. 216–221, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.procir.2020.02.063.
- [112] A. Rosenkranz, M. Hans, C. Gachot, A. Thome, S. Bonk, und F. Mücklich, „Direct Laser Interference Patterning: Tailoring of Contact Area for Frictional and Antibacterial Properties“, *Lubricants*, Bd. 4, Nr. 1, Art. Nr. 1, März 2016, doi: 10.3390/lubricants4010002.
- [113] A. I. Aguilar-Morales, S. Alamri, und A. F. Lasagni, „Micro-fabrication of high aspect ratio periodic structures on stainless steel by picosecond direct laser interference patterning“, *J. Mater. Process. Technol.*, Bd. 252, S. 313–321, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2017.09.039.
- [114] N. Prodanov, C. Gachot, A. Rosenkranz, F. Mücklich, und M. H. Müser, „Contact Mechanics of Laser-Textured Surfaces“, *Tribol. Lett.*, Bd. 50, Nr. 1, S. 41–48, Apr. 2013, doi: 10.1007/s11249-012-0064-z.
- [115] A. A. Voevodin, J. Bultman, und J. S. Zabinski, „Investigation into three-dimensional laser processing of tribological coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 107, Nr. 1, S. 12–19, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0257-8972(98)00543-X.
- [116] A. Rosenkranz und M. Marian, „Combining surface textures and MXene coatings—towards enhanced wear-resistance and durability“, *Surf. Topogr. Metrol. Prop.*, Bd. 10, Nr. 3, S. 033001, Sep. 2022, doi: 10.1088/2051-672X/ac7f4a.
- [117] D. M. Kraemer, A. J. S. Egea, D. Celentano, V. Martynenko, und M. Cruchaga, „Friction characterization when combining laser surface texturing and graphite-based lubricants“, *J. Mater. Res. Technol.*, Bd. 9, Nr. 2, S. 1759–1767, März 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.12.007.

- [118] M. A. Arenas, J. I. Ahuir-Torres, I. García, H. Carvajal, und J. de Damborenea, „Tribological behaviour of laser textured Ti6Al4V alloy coated with MoS<sub>2</sub> and graphene“, *Tribol. Int.*, Bd. 128, S. 240–247, Dez. 2018, doi: 10.1016/j.triboint.2018.07.031.
- [119] A. Kalkal u. a., „Air-brush spray coated Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-MXene-graphene nanohybrid thin film based electrochemical biosensor for cancer biomarker detection“, *Int. J. Biol. Macromol.*, Bd. 253, S. 127260, Dez. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127260.
- [120] Z. Zhou u. a., „Layer-by-layer assembly of MXene and carbon nanotubes on electrospun polymer films for flexible energy storage“, *Nanoscale*, Bd. 10, Nr. 13, S. 6005–6013, 2018, doi: 10.1039/C8NR00313K.
- [121] A. Sarycheva u. a., „Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) as Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate“, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 121, Nr. 36, S. 19983–19988, Sep. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b08180.
- [122] J. Bauch und R. Rosenkranz, „REM - Rasterelektronenmikroskopie“, in *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*, J. Bauch und R. Rosenkranz, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer, 2017, S. 6–7. doi: 10.1007/978-3-662-53952-1\_3.
- [123] J. Bauch und R. Rosenkranz, „EDX - Energiedispersive Röntgenspektroskopie“, in *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*, J. Bauch und R. Rosenkranz, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer, 2017, S. 60–61. doi: 10.1007/978-3-662-53952-1\_30.
- [124] S. Reyntjens und R. Puers, „A review of focused ion beam applications in microsystem technology“, *J. Micromechanics Microengineering*, Bd. 11, Nr. 4, S. 287, Juli 2001, doi: 10.1088/0960-1317/11/4/301.
- [125] J. Bauch und R. Rosenkranz, „TEM - Transmissionselektronenmikroskopie“, in *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*, J. Bauch und R. Rosenkranz, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer, 2017, S. 8–9. doi: 10.1007/978-3-662-53952-1\_4.
- [126] P. J. Blau, „On the nature of running-in“, *Tribol. Int.*, Bd. 38, Nr. 11, S. 1007–1012, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.triboint.2005.07.020.
- [127] M. M. Khonsari, S. Ghatrehsamani, und S. Akbarzadeh, „On the running-in nature of metallic tribo-components: A review“, *Wear*, Bd. 474–475, S. 203871, Juni 2021, doi: 10.1016/j.wear.2021.203871.
- [128] J. Bonse und S. Gräf, „Maxwell Meets Marangoni—A Review of Theories on Laser-Induced Periodic Surface Structures“, *Laser Photonics Rev.*, Bd. 14, Nr. 10, S. 2000215, 2020, doi: 10.1002/lpor.202000215.
- [129] J. Bonse, S. Höhm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, und J. Krüger, „Laser-Induced Periodic Surface Structures— A Scientific Evergreen“, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, Bd. 23, Nr. 3, Mai 2017, doi: 10.1109/JSTQE.2016.2614183.
- [130] C. Florian, S. V. Kirner, J. Krüger, und J. Bonse, „Surface functionalization by laser-induced periodic surface structures“, *J. Laser Appl.*, Bd. 32, Nr. 2, S. 022063, Mai 2020, doi: 10.2351/7.0000103.
- [131] M. Fleischer, „Plasmonische Nanostrukturen“, in *Vielfältige Physik: Wissenschaftlerinnen schreiben über ihre Forschung*, D. Duchardt, A. B. Bossmann, und C. Denz, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer, 2019, S. 163–172. doi: 10.1007/978-3-662-58035-6\_15.
- [132] B. Voisiat, S. Alamri, und A. F. Lasagni, „One-step fabrication of asymmetric saw-tooth-like surface structures on stainless steel using Direct Laser Interference Patterning“, *Mater. Lett.*, Bd. 245, S. 183–187, Juni 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.03.007.

- [133] M. Säglitz und J. Grosch, „Induktives Randschichtlegieren von TiA16V4 mit Stickstoff“, *HTM J. Heat Treat. Mater.*, Bd. 49, Nr. 5, S. 353–360, Sep. 1994, doi: 10.1515/htm-1994-490517.
- [134] Y. Ma u. a., „A highly flexible and sensitive piezoresistive sensor based on MXene with greatly changed interlayer distances“, *Nat. Commun.*, Bd. 8, Nr. 1, S. 1207, Okt. 2017, doi: 10.1038/s41467-017-01136-9.
- [135] A. Swidsinski u. a., „Bacterial Overgrowth and Inflammation of Small Intestine After Carboxymethylcellulose Ingestion in Genetically Susceptible Mice“, *Inflamm. Bowel Dis.*, Bd. 15, Nr. 3, S. 359–364, März 2009, doi: 10.1002/ibd.20763.
- [136] Y. Ogushi, S. Sakai, und K. Kawakami, „Synthesis of enzymatically-gellable carboxymethylcellulose for biomedical applications“, *J. Biosci. Bioeng.*, Bd. 104, Nr. 1, S. 30–33, Juli 2007, doi: 10.1263/jbb.104.30.

# Formelverzeichnis

(1)	.....	23
(2)	.....	31

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar  
 The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.