

Karl-Friedrich Berger,
Sandra Kiefer (Hrsg.)

JAHRBUCH 2021

Dichten. Kleben. Polymer.

ISGATEC®

Gummi vor Verschleiß schützen

Gleitlacke und DLC-Beschichtung – ein Kopf-an-Kopf-Rennen

AUTOMOTIVE, MASCHINEN- und ANLAGENBAU – Gummidichtungen kommen milliardenfach zum Einsatz. Durch Verschleiß fallen diese und damit die Maschinen, in denen sie eingesetzt werden, irgendwann aus. Neben der Optimierung von Mischungen bieten Oberflächenbehandlungen eine gute Verbesserungsmöglichkeit. Eine wesentliche Frage ist, wie lange eine Schutzbeschichtung überleben kann. Hier lohnt sich der Vergleich von Oberflächenbehandlungen.

Durch die zunehmende Verknappung fossiler Rohstoffe und dem daraus resultierenden Anstieg der Energiekosten sowie durch Emissionsgesetze zur Reduzierung des globalen CO₂-Ausstoßes, aber auch in der Elektromobilität werden große Anstrengungen unternommen, die Effizienz von Maschinen und Fahrzeugen zu steigern. Zur Reduzierung von Reibung und Verschleiß in technischen Systemen ist die tribologische Optimierung der Maschinenelemente notwendig. Dynamische Elastomerdichtungen kommen milliardenfach branchenübergreifend in technischen Systemen zum Einsatz. Ein erweiterter Verschleißschutz äußert sich in längeren Wartungsintervallen. Allein schon verbesserte Notlaufeigenschaften bei trockenem oder nur geringfügig geschmiertem Lauf bieten einen großen Vorteil.

Die benötigten Dichtungen verursachen Reibung und unerwünschte Energieverluste. Für bewegliche Teile werden häufig Schmiermittel verwendet. Klassische Schmiermittel finden trotz ihrer meist kurzlebigen Funktion und Begleitproblemen in vielen Bereichen weiterhin Verwendung. Sie haben eine lange Tradition. Moderne Oberflächenbehandlungen bringen hier viele Vorteile – auch aus wirtschaftlicher Sicht. In puncto Sauberkeit von Fertigungsbereichen bieten Gleitlacke und Plasmabeschichtungen aufgrund der Griffestigkeit erhebliche Vorteile, da eine Kontamination und Verschleppung von Schmiermitteln verhindert wird. Im Automobilssektor z.B. stellen lackbenetzungsstörende Substanzen viele Hersteller und Zulieferer vor große Probleme. Aus wirtschaftlicher Sicht kann der klassische Schmierprozess aufgrund der Möglichkeit von Batchfertigungen in die Supply Chain direkt zum Dichtungshersteller oder Händler ausgelagert werden. Die Prozessfähigkeit wird aufgrund computer-

 Von Dr. Dominik Paulkowski, wissenschaftlicher Mitarbeiter
Fraunhofer IFAM, Bremen | www.ifam.fraunhofer.de/tribologie und
 Carsten Ebert, Leiter Qualitätsmanagement
OVE Plasmatec GmbH | www.ove-plasmatec.de

 **Zum Lösungspartner**

gesteuerter Oberflächenbehandlungen deutlich sicherer und lässt eine maßgeschneiderte Optimierung der Oberfläche auf die Endanwendung zu. Entscheidender sind jedoch die Begleitprobleme klassischer Schmiermittel. Viele Elastomere, wie z.B. EPDM, zeigen ein Quellverhalten bei Ölen und verändern damit die physikalischen Eigenschaften der Bauteile. Die Haltbarkeit stellt ein weiteres Begleitproblem dar. Oft verflüchtigen sich klassische Schmierstoffe, da sie nicht eingebunden sind und somit einem Alterungsprozess unterliegen. Die Festigkeit und Haftung von Beschichtungen sorgt letztendlich auch dafür, dass die Reibreduzierung auch dort bleibt, wo sie benötigt wird und nicht durch Kraftschluss verdrängt wird. Der Vorteil von Beschichtungen zeigt sich final auch im CO_2 -Ausstoß. Mit Plasmatechnologie auf dynamische Dichtungen aufgetragene Beschichtungen können den CO_2 -Ausstoß im Antriebsstrang von Personenkraftwagen um $1,3 \text{ g CO}_2 / \text{km}$ reduzieren [1]. Eine Mikrostruktur der Dichtlippe bietet ein zusätzliches CO_2 -Einsparpotenzial von bis zu $1,0 \text{ g CO}_2 / \text{km}$ [2].

Experimentelle Beschreibung

Grundwerkstoffe

Zu diesem Zweck wurde ein Vergleichstest verschiedener vorhandener Beschichtungen durchgeführt. Die Elastomere wurden in Typ (EPDM, FKM, NBR) sowie in Art des Vernetzungssystems (Schwefel (s), Peroxid (p), Bisphenol (b)) variiert. Die Elastomere hatten ungefähr die gleiche Shore A-Härte (68 bis 77). Sie wurden als flache Elastomerplatten ausgestanzt und vorgereinigt. Das Plattenmaterial hatte eine Dicke von ca. 2 bis 3 mm.

Schichtherstellung

Zum einen kamen eine Plasmapolymerschichtung (siloxanartig) [3], eine diamantartige Kohlenwasserstoffbeschichtung (DLC, a-C:H:Si) [4, 5] und verschiedene Gleitlacke (inkl. Festschmierstoffen) zum Einsatz. Zum anderen wurden die Proben nur fluoriert.

Schichtherstellung – Gleitlacke

Die Gleitlacke sind klassifiziert in solche:

1. zur Erleichterung der Montage (Trennung/Vermeidung statischer Aufladung, automatische Zuführung),
 2. zur Montagehilfe (siehe 1 plus Zulassungen (FDA, DVGW)),
 3. für halbdynamische Anwendungen (geeignet für Kunststoffgegenflächen) und
 4. für dynamische Anwendungen (Metallgegenflächen, hydraulische Anwendungen).
- Die Herstellung erfolgt in einem mehrstufigen Prozess. Im ersten Schritt erfolgt eine gründliche Nassreinigung der Bauteile. Hierbei werden oberflächliche Verunreinigungen wie Formtrennmittel und Verarbeitungshilfen entfernt. Ihr kommt eine hohe

Bedeutung zu. Die Nassreinigung ist die Grundlage für eine erfolgreiche Umsetzung aller folgenden Prozessschritte. Auf die Nassreinigung folgt ein schonender Trocknungsprozess der Teile. Auf die Grundreinigung und Trocknung folgt die Tiefenreinigung der Bauteile und Aktivierung der Oberfläche mittels Niederdruckplasma. Mit Kammergrößen von 2,5 m³ und loser Schüttung der Bauteile in Körben, ist dieser Prozess für große Bauteilmengen wirtschaftlich attraktiv. Die Plasmazeit variiert je nach Elastomerart und Material-Compound. Die Lackhaftung der Gleitlacke wird durch die Oberflächenenergie des Bauteils beeinflusst. Die Plasmaaktivierung stellt die benötigte Oberflächenenergie her. Aufgrund der ständig stattfindenden Ausdunstung von Elastomeren und einer Rekombination der freien Bindungsplätze an der Oberfläche ist die Aktivierung endlich. Deshalb muss die Oberflächenenergie geprüft werden und eine zeitnahe Weiterverarbeitung der Bauteile erfolgen. Wahlweise kann im Anschluss vor der eigentlichen Beschichtung noch eine Konditionierung mit Halogenen wie Fluor erfolgen. Halogene wirken bei Dichtungen geräuschmindernd und erhöhen die Oberflächendichte, da die Halogene sich in die offenen Bindungen der Werkstoffe bis in Tiefen von ca. 5 µm unlöslich einfügen. Anschließend erfolgt die Beschichtung der Bauteile mit Gleitlacken – manuell mit Sprühpistolen oder in Trommelbeschichtungsanlagen. Dies ist ebenfalls ein Prozess mit loser Schüttung der Bauteile. Bei der Trommelbeschichtung fallen die Bauteile unter konstanter Drehung durch den Sprühstrahl mit Gleitlack. Die konstante Drehung sorgt für eine laufende Umwälzung der Bauteile und somit für eine homogene Schicht aller Bauteile in gleichem Maße. Im Anschluss erfolgt die Trocknung der Lackschicht mittels Umluftöfen für ca. 30 min. Nach weiteren 24 h ist die Beschichtung komplett ausgehärtet.

Die computergesteuerten Plasmaanlagen und Trommelbeschichtungsanlagen erlauben hier bauteilspezifische Rezepte für alle Parameter, wie z.B. Luftdruck, Temperatur, Drehzahl usw. Dadurch wird sichergestellt, dass wiederkehrende Aufträge reproduzierbar sind und alle Bemusterungsanforderungen und Anforderungen an Prozesssicherheiten von Automobil-, Medizin- und Luftfahrtunternehmen erfüllt werden. Die Beschichtung mit Gleitlack bietet den Vorteil, dass in loser Schüttung gefertigt werden kann, keine speziellen Warenträger notwendig sind und die Beschichtungsparameter sehr leicht und gezielt auf die Endanwendung angepasst werden können. Dies ermöglicht eine wirtschaftliche Reibungsreduzierung.

Bei der Beschichtung mit Gleitlacken entstehen keine hohen Temperaturen. Der Temperatureintrag bei der Reinigung beträgt ca. 90 °C. Im Niederdruckplasma entstehen ca. 70 °C. Die Trommelbeschichtung erfolgt bei ca. 40 °C. Je nach Gleitlack findet die Trocknung bei bis zu 125 °C statt. Dies ist für alle gängigen Elastomere unbedenklich,

Nr	Schmiermittel	Bindemittel	Einsatz	Verwendung	Besonderheit	Markenbezeichnung
1	PTFE	PUR	Halbdynamisch	Reibreduzierung Kunststoffe	Gut einfärbbar	OVE10T
2	PTFE / Talk / PA	PUR	Dynamisch	Reibreduzierung Metalle + Hydraulik		OVE12S
3	Silikonöl / Graphit	PUR	Halbdynamisch	Reibreduzierung Kunststoffe		OVE13T
4	PTFE	Acryl	Montageerleichterung	Vereinzelung	Leichte Anwendungen	OVE19T
5	Silikonharz	--	Montagehilfe	Zuführung / Montage	Wachsartige Erscheinung	OVE95T
6	PTFE / Talk / Keramik	PUR	Dynamisch	Reibreduzierung Metalle + Hydraulik		OVE14S
7	PTFE	Acryl	Montageerleichterung	Vereinzelung	Gut färbbar	OVE07T
8	PTFE	Resin	Montagehilfe	Zuführung / Montage in Lebensmittel, Kosmetik, Pharma Trinkwasser	FDA-konform DVGW + UBA Zulassung	OVE18M
9	PTFE / Xanthan / Betonit	PUR	Montagehilfe	Zuführung / Vereinzelung		OVE08T
10	PTFE	PUR	Halbdynamisch	Reibreduzierung „allrounder“	Geräuschmindernd	OVE71+10T

Tabelle 1: Gleitlacke im Vergleich (Quelle: OVE Plasmatec GmbH)

da sich die Angaben zu Gebrauchstemperaturen der Werkstoffe i.d.R. auf die Zeit von 1.000 h beziehen.

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die getesteten Gleitlacke. Die Schichtdicke der Gleitlacke variierte je nach Variante von 3,1 bis 9,4 μm und wurde im Querschnitt mithilfe eines Lichtmikroskops bestimmt. Die jeweilige Schichtdicke wurde zur späteren Berechnung der Verschleißrate herangezogen

Schichtherstellung – Fluorierung

Als weitere Referenz mit bekannter reibungsreduzierender Wirkung wurde eine Fluorierung ausgewählt. Hierbei handelt es sich um eine Oberflächenmodifikation, nicht um einen Schichtaufbau. Im Niederdruckplasma wird eine besondere Form von Fluorpropan als Prozessgas eingeleitet. Dabei dringen die Fluormoleküle bis in eine Tiefe von ca. 5 μm in die Elastomeroberfläche ein. In diesem Prozess werden die Moleküle in der Struktur des Elastomers verankert. Dabei entsteht eine Verdichtung/Verhärtung der Oberfläche. Einmal eingebunden sind die Moleküle nicht mehr lösbar.

Durch die geringe Tiefe verändern sich die physikalischen Eigenschaften des Dichtelements in der Anwendung nicht. Eine Beschichtung mit Gleitlack auf fluorierten Teilen erhöht dessen Wirkung und reduziert Geräusche. Gerade im Bereich Interior, Teile von E-Automobilen und in Scharnieren von Möbeln ist dies essenziell.

Eine maximale Wirtiefe von 5 μm in die Elastomeroberfläche hinein wurde zur späteren Berechnung der Verschleißrate angenommen. Ein Gradient ist möglich, wurde aber nicht betrachtet.

Schichtherstellung – Plasmabeschichtungen

Bei den Plasmabeschichtungen wurden zwei unterschiedliche Schichtsysteme zum Vergleich herangezogen. Die Abscheidung erfolgte in beiden Fällen mithilfe der plasma-unterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD). Dies ist ein Prozess, der ebenso eine Niederdruck-Kammer benötigt. Gereinigte Elastomere sind auch hier essenziell.

Die plasmapolymere Beschichtung ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$) entstand unter Verwendung von Sauerstoff (O_2) und Hexamethyldisiloxan (HMDSO, $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$). Die Substrattemperatur während des Depositionsprozesses betrug unter 37 °C. Produktionsnahe Bedingungen können mit speziell konstruierten Warenträgern geschaffen werden [6] oder es kann in einer Drehtrommel beschichtet werden.

Die diamantartige, amorphe Kohlenwasserstoffschicht (DLC, a-C:H:Si) wurde mit den schichtbildenden Gasen Toluol (C_7H_8) und Tetramethylsilan (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) erzeugt. Die häufig in der Literatur zu findende Bezeichnung DLC (Diamond-like Carbon) geht auf die in Anteilen vorliegenden diamantartigen sp^3 -Verbindungen zurück. Essenziell für die Erzeugung solcher Verbindungen ist bei der Schichtherstellung eine Beschleunigung der schichtbildenden Ionen in Richtung Probenoberfläche [5]. Der Beschuss der aufwachsenden Lagen führt zu einer kompakteren Schicht mit erhöhtem Anteil an Diamant-Bindungen [7]. Je nach Intensität der Beschleunigung lassen sich so weiche bis harte Beschichtungen erzeugen. Aufgrund der thermischen Stabilität des Elastomers ist dem eine natürliche Grenze hinsichtlich Härte gesetzt. Bei der hier untersuchten DLC-Schicht entstand für 10 min eine Substrattemperatur von bis zu 130 °C. Je nachdem, ob am Bauteil eine Beschichtung innen oder außen erwünscht ist, können auch hier dementsprechende Halterungen als Warenträger verwendet werden [5]. Bei einer Außenbeschichtung ist die thermische Belastung kleiner. Bei einer Innenbeschichtung hängt die maximal zulässige Härte aufgrund der Temperaturentwicklung vom Innendurchmesser des Bauteils ab.

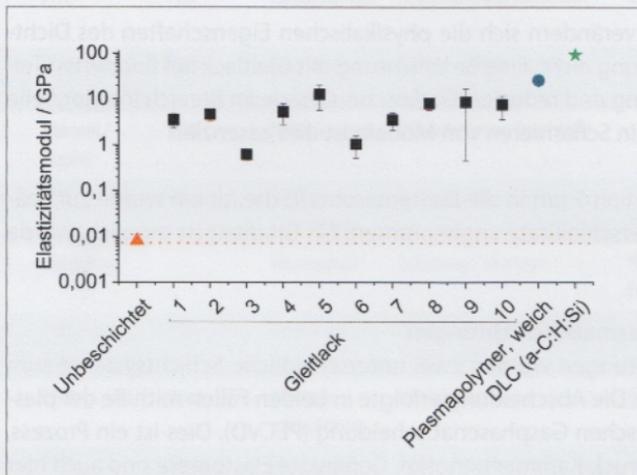


Bild 1: Elastizitätsmodul der verschiedenen Materialien

(Bild: Fraunhofer IFAM, Bremen)

Die Schichtdicke der vorliegenden Plasmabeschichtungen betrug $2,2 \mu\text{m}$ (Plasmapolymer) bzw. $1,8 \mu\text{m}$ (DLC) und wurde mit einem Reflektometer bzw. einem Ellipsometer auf einem mitbeschichteten Si-Wafer gemessen. Die jeweilige Schichtdicke wurde zur späteren Berechnung der Verschleißrate herangezogen.

Bestimmung des Elastizitätsmoduls

Der Elastizitätsmodul wird hier wie die Härte als ein Hinweis auf die Verschleißfestigkeit zum Vergleich herangezogen. In Bezug auf die Elastomersubstrate wurde eine Shore A-Härte von den Lieferanten angegeben. Mithilfe einer Umrechnungsformel kann hier ein Druckelastizitätsmodul angegeben werden [8]. Gleitlacke, plasmapolymere Beschichtung und DLC-Beschichtung wurden an Si-Wafern mittels Nanoindentierung gemessen [9]. Dazu wurde ein Berkovich-Eindringkörper aus Diamant (Spitzenradius ca. 100 nm) verwendet.

Bestimmung der Verschleißrate

Als tribologische Charakterisierungsmethode wurde ein oszillierender Ball-on-Plate-Aufbau verwendet. Gegenstück in den Tests war jeweils eine 100Cr6-Kugel mit einem Durchmesser von 10 mm . Die tribologischen Tests wurden unter Umgebungsbedingungen mit einer Geschwindigkeit von 200 mm/s , einer Hublänge von 11 mm und einer Normalkraft von 15 N ohne zusätzlichen Schmierstoff trocken durchgeführt. Bei der verwendeten Normalkraft liegt eine initiale Hertz'sche Flächenpressung von $2,63 \text{ MPa}$ vor. Der oszillierende Messaufbau wurde gewählt, um Testzeit durch vorzeitigen Verschleiß zu sparen. Unter diesen Versuchsbedingungen ist mit einem deut-

lichen Temperatureinfluss an der Elastomeroberfläche aufgrund der Geschwindigkeit aber auch der Belastung zu rechnen [10]. Dennoch dauerten die Versuche – gerade mit der Schutzbeschichtung – mehrere Stunden bis zum Schichtversagen. Nicht alle Elastomerplatten ließen sich mit der verwendeten Prüfmethode in vertretbarer Messzeit komplett durchreiben. Die Verschleißrate wurde über die Testzeit ermittelt, die benötigt wurde, um das Elastomer bzw. die Beschichtung darauf komplett durchzureiben. Der bekannte Dickenabtrag über die so festgestellte Wegstrecke ergibt eine als linear angenommene Verschleißrate.

Ergebnisse und Diskussion

Elastizitätsmodul

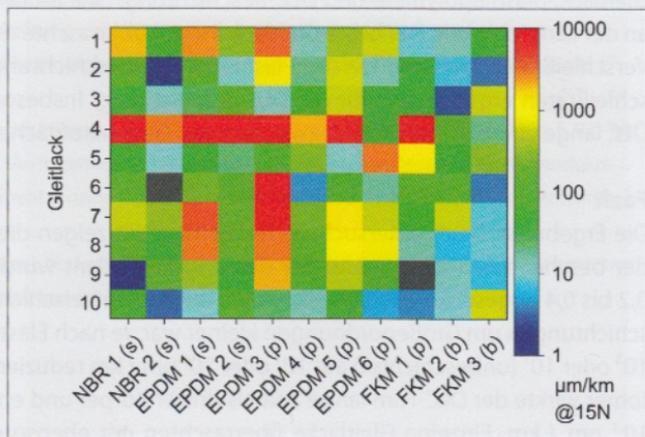
Bild 1 vergleicht die Elastizitätsmodule der verschiedenen Materialien. Die elastomeren Substrate sind sehr weich. Der niedrigste und der höchste Wert werden durch die gepunkteten Linien angegeben. Der Mittelwert ist mit einem Dreieck markiert. Alle verwendeten Beschichtungen sind um Größenordnungen steifer. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung aufgrund von Statistiken an. In Anbetracht der Gleitlacke können die eingearbeiteten Trockenschmierstoffpartikel manchmal getroffen werden oder nicht. Bei den homogenen Plasmabeschichtungen betragen die Fehlerbalken ca. 5% und sind auf dieser logarithmischen Skala nicht sichtbar.

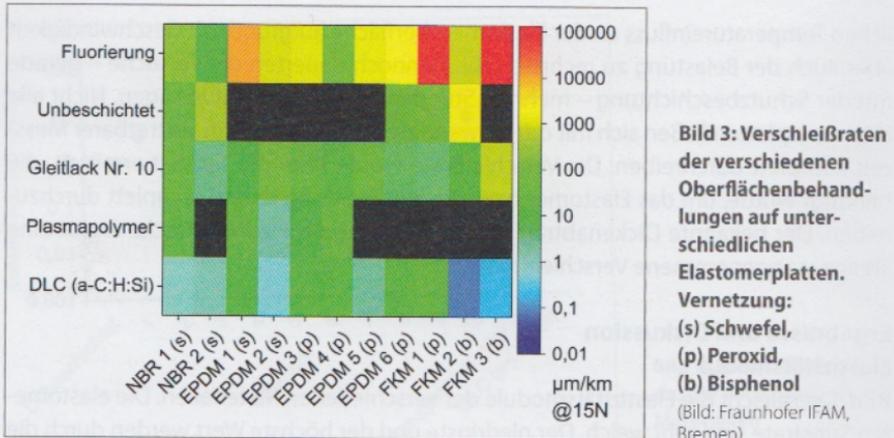
Gleitlackvariation

Bild 2 zeigt die Ergebnisse des Verschleißtests der unterschiedlichen Gleitlacke. Es zeigte sich, dass es keine Entsprechung zum Elastizitätsmodul der Gleitlacke gibt. Gleitlack Nr. 4 ist für geringe Reibung bei der Montage einer Anlage. Dement-

Bild 2:
Verschleißraten der
Gleitlackvariation auf
unterschiedlichen
Elastomerplatten.
Vernetzung:
(s) Schwefel,
(p) Peroxid, (
b) Bisphenol

(Bild: Fraunhofer IFAM,
Bremen)





sprechend zeigte sich, dass die Verschleißrate bei den meisten verschiedenen Elastomermaterialien am höchsten ist. Nr. 5 ist der einzige Gleitlack auf Lösungsmittelbasis. Alle anderen basieren auf Wasser. Es gibt jedoch keinen Unterschied zwischen diesen Eigenschaften. Nr. 10 wurde mit Fluorpropan vorbehandelt. Im Vergleich zu allen anderen Gleitlacken zeigt sich Nr. 10 als am besten geeignet für alle Probenmaterialien. Aus diesem Grund wird dieser zum weiteren Vergleich herangezogen.

Vergleich der Beschichtungen

Die Verschleißraten der verschiedenen Oberflächenbehandlungen erwiesen sich als unterschiedlich. **Bild 3** vergleicht Fluorierung, unbeschichtete Elastomere, besten Gleitlack, plasmapolymere und DLC-Beschichtung. Eine bloße Fluorierung scheiterte an der Langlebigkeit. Der beste Gleitlack (Nr. 10) überraschte mit so geringen linearen Verschleißraten wie eine weiche Plasmapolymerschichtung. Die niedrigsten Verschleißraten ergaben sich für die DLC-Beschichtung. Insbesondere auf FKM bildete DLC lange einen dritten Körper zwischen den Gegenläufflächen.

Fazit

Die Ergebnisse beim untersuchten Trockenkontakt zeigen die Notlaufeigenschaften der beschichteten Elastomere. Der Reibungskoeffizient wurde auf den Bereich von 0,2 bis 0,4 abgesenkt. Es zeigte sich, dass die lineare Verschleißrate aufgrund der Beschichtungen um Größenordnungen kleiner war. Je nach Elastomertyp wurde es von 10^3 oder 10^2 (unbeschichtet) auf 10^1 oder 10^0 $\mu\text{m} / \text{km}$ reduziert. Auf einem FKM-Elastomer wirkte der DLC-Film lange Zeit als dritter Körper und erreichte auf diese Weise 10^{-1} $\mu\text{m} / \text{km}$. Einzelne Gleitlacke überraschten mit ebenso geringen linearen Ver-

schleißraten wie die Plasmabeschichtungen. In Kombination mit Fluorierung mit einem speziellen Gleitlack konnten geringe Verschleißraten erzielt werden. Eine bloße Fluorierung scheiterte an der Langlebigkeit. Ergänzt man die Forschungsergebnissen um eine wirtschaftliche Betrachtung, zeigt sich, dass für Standardanwendungen der Kosten/Nutzen-Vorteil bei den Gleitlacken liegt. Für hochdynamische Anwendungen sind Gleitlacke jedoch keine Alternative zur DLC-Beschichtung.

Danksagung

Die Autoren danken der Förderung durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages. Das Förderkennzeichen des IGF-Vorhabens lautet 19772 N. Die zuständige AiF-Forschungsvereinigung ist die Deutsche Kautschuk Gesellschaft.

Literatur

- [1] Paulkowski, D., Vissing, K., Beschichtungsgerechte Dichtkante am Radialwellendichtring, Dichtungstechnik Jahrbuch 2018, 266-275
- [2] Paulkowski, D., Karpinski, S., Vissing, K., Reibungsreduzierung durch Schmierfilmerhöhung bei beschichteten, mikrostrukturierten Elastomeren, GetLub 2016, Würzburg, Germany
- [3] Schmidt, S., Paulkowski, D., Plasma-polymeric coating protects elastomers against wear, RFP 2/2017, Vol. 12, 87-91
- [4] Bayrak, S., Paulkowski, D., Low Friction and Wear of Elastomers by DLC Coating, Tribologie Fachtagung GfT, Göttingen, 2019, 45/1-45/7
- [5] Paulkowski, D., Bayrak, S., Bagdadi, M. Majd, Die Energieeffizienz von Maschinen steigern Diamantartige Plasmabeschichtungen auf Elastomeren, Dichtungstechnik Jahrbuch 2020, 191-201
- [6] Paulkowski, D., Vissing, K., Santos, M. Kostengünstige plasmapolymere Beschichtung von Radialwellendichtringen zur Reduzierung von Reibung und Verschleiß, ZVO Tagung 2015, Plasmapolymere Beschichtung reduziert Reibung und Verschleiß, Galvanotechnik 04/2016
- [7] Robertson, J., Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering R: Reports 37, 129-281 (2002)
- [8] Kunz, J. et al., Druck-Elastizitätsmodul über Shore A-Härte ermitteln, Kunststoffe, 6, 2006, S. 92-94
- [9] Oliver, W. C., Pharr, G. M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. In: Journal of Materials Research, 7 (6), 1992, 1564-1583
- [10] Le Gal, A., Yang, X., Klüppel, M., Evaluation of sliding friction and contact mechanics of elastomers based on dynamic-mechanical analysis, Journal of Chem. Physics 123, 014704 (2005)