

RÜBIG
DRIVING SUCCESS

Plasmatechnologien zur
**Steigerung von Korrosions- &
Verschleißbeständigkeit**

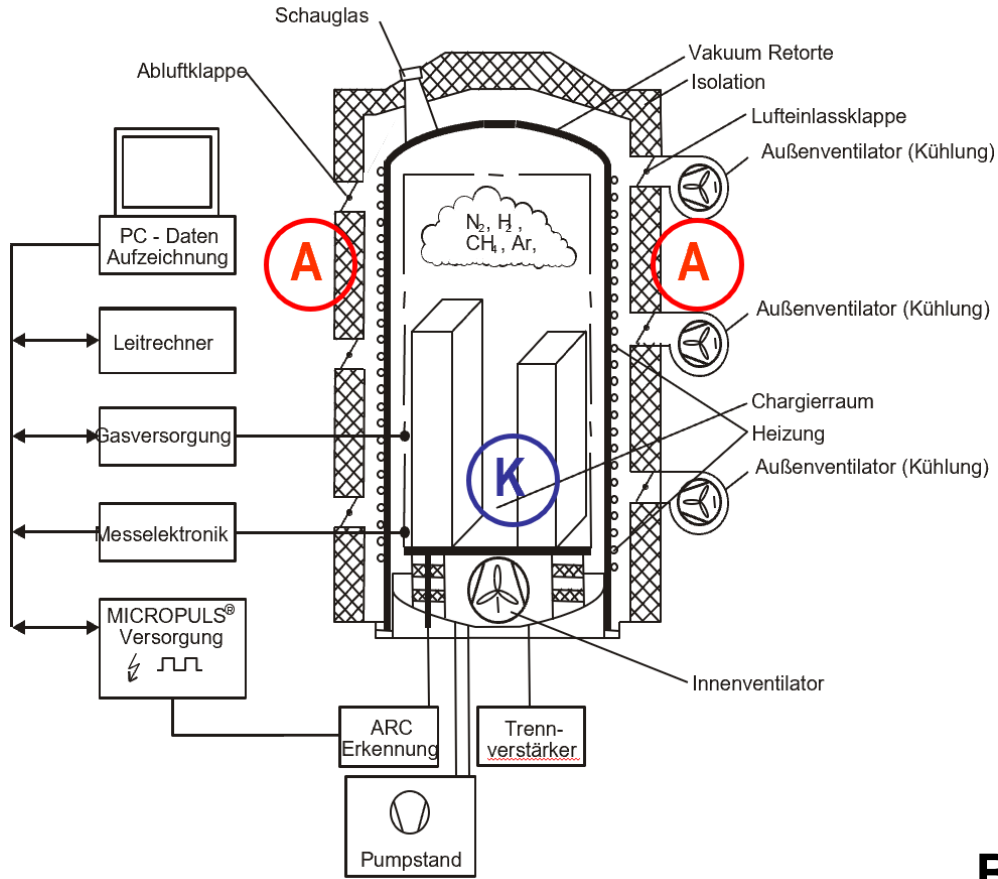


Volker Strobl

Inhalt

- Kurzeinleitung & Warm up
- Vergleich Hartchrom, DLC- und Nitrierverfahren für Kolbenstangen als Verschleiß- und Korrosionsschutz
- Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Hartchrom-Beschichtungen
- Tribologisches Verhalten: Zusammenspiel von Kolbenstangen-Oberfläche, Dichtung und Hydrauliköl
- Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

RÜBIG-Anlagen im Überblick



Schema einer PN-Anlage



PN- und Beschichtungsanlagen
Duplex DLC Xtended: Ofenraum bis zu d=150cm;h=240cm



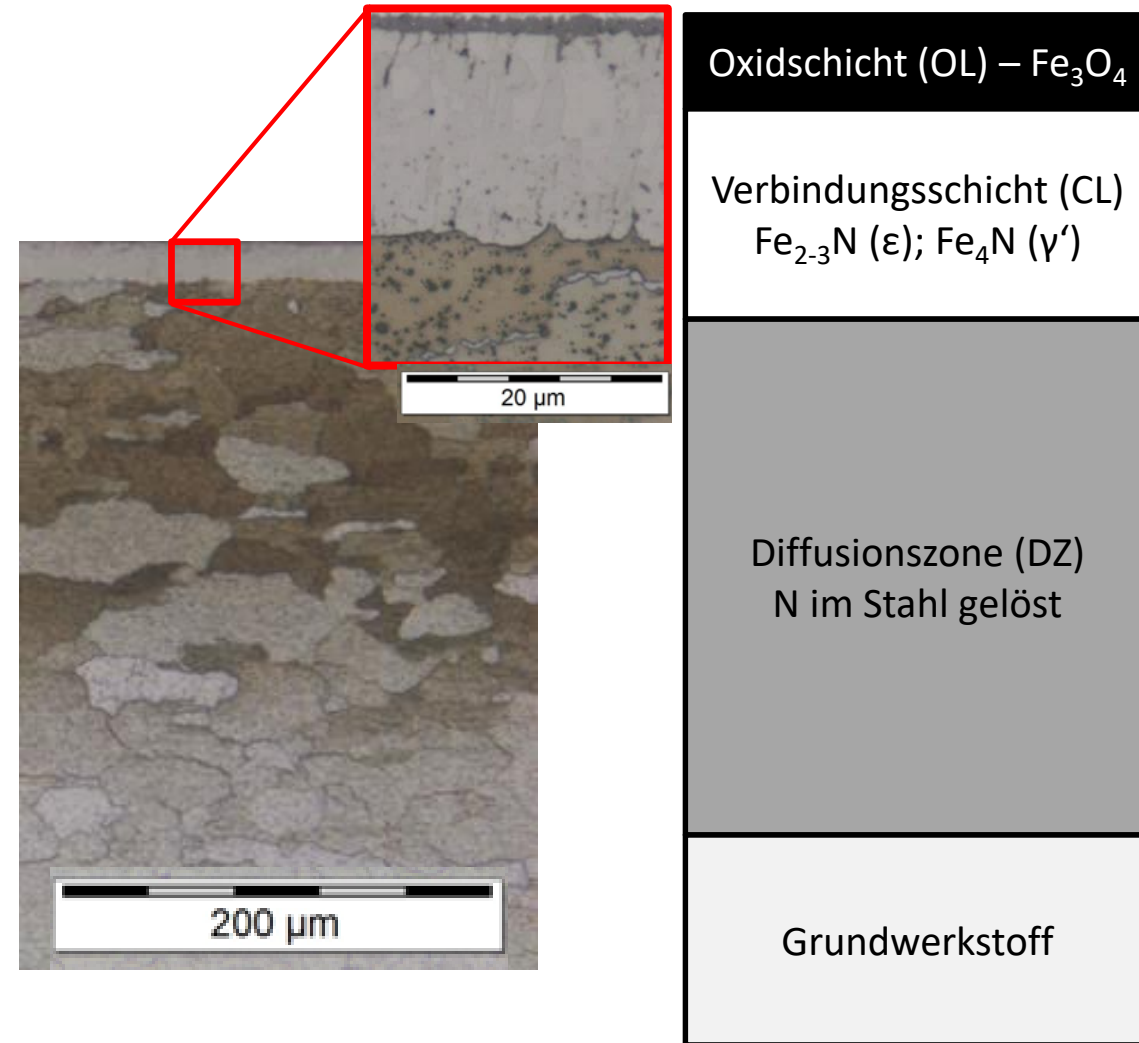
Gasnitrieranlage

Plasmanitrieren: Ofenraum bis zu d=150cm;h=600cm

Gasnitrieren: Ofenraum bis zu d=150cm;h=240cm

Grundlagen: Schichtaufbau Nitrieren (Beschichten)

Nitrieren = Aufbau von 2 ... 3 Schichten



Oxidschicht (OL) → 0 ... 3 µm (optional)

- ▲ Hoher Korrosionswiderstand
- ▲ Optimale Einlaufschicht
- ▲ „Schmierstoffspeicher“ → Notlaufeigenschaften bei Mangelschmierung
- ▲ Dekorativ

Verbindungsschicht (CL) → 0 ... 30 µm

- ▲ Schutz gegen abrasiven (dicke CL) und adhäsiven (dünne CL) Verschleiß
- ▲ Keramikähnliche Eigenschaften
- ▲ Niedriger Reibwert
- ▲ Erhöhter Korrosionswiderstand

Diffusionszone (DZ) → 0,05 ... 0,70 mm

- ▲ Stützschiicht für harte Verbindungsschicht
- ▲ Hohe Druckfestigkeit / Überwälzfestigkeit
- ▲ Hohe Dauerfestigkeit (hohe Druckeigenstressungen & hohe Festigkeit)

Grundwerkstoff

- ▲ Optimal: vergüteter Zustand ($T_{Anl} > T_{Nit}$!)
- ▲ Wird durch das Nitrieren nicht verändert

Eigenschaften nitrierter Bauteile

Hoher Verschleißwiderstand

▲ Abrasion:

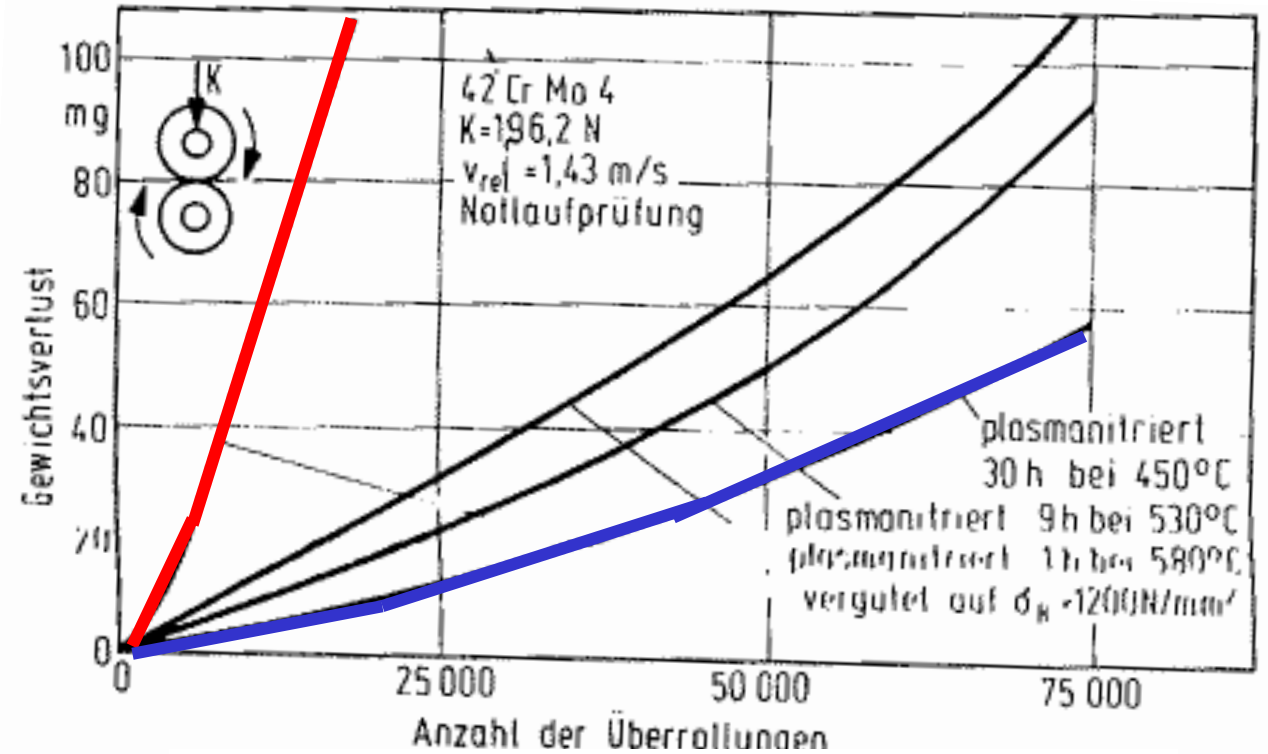
- Reduzierung der Reibung
- Harte Schicht (CLT)
- Harte Diffusionszone (Legierungselemente)
- Hohe Diffusionstiefen (Schutz durch Diffusionszone)

▲ Adhäsiv:

- Reduzierung der Reibung
- Chemisch reaktionsträger

▲ Tribooxidation:

- Reduzierung der Reibung
- Chemisch reaktionsträger

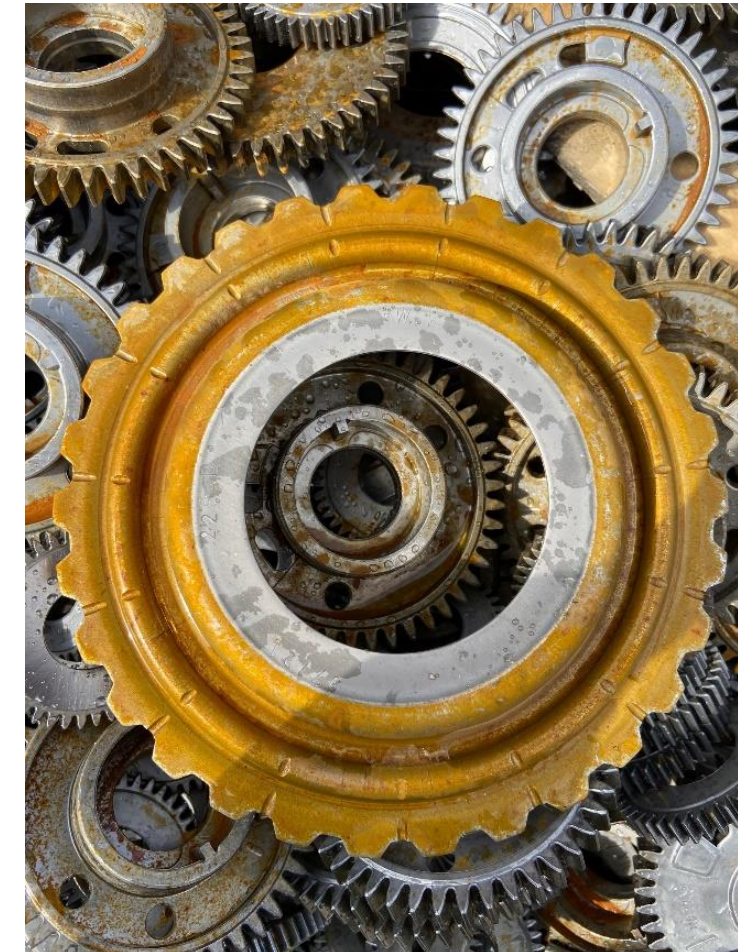
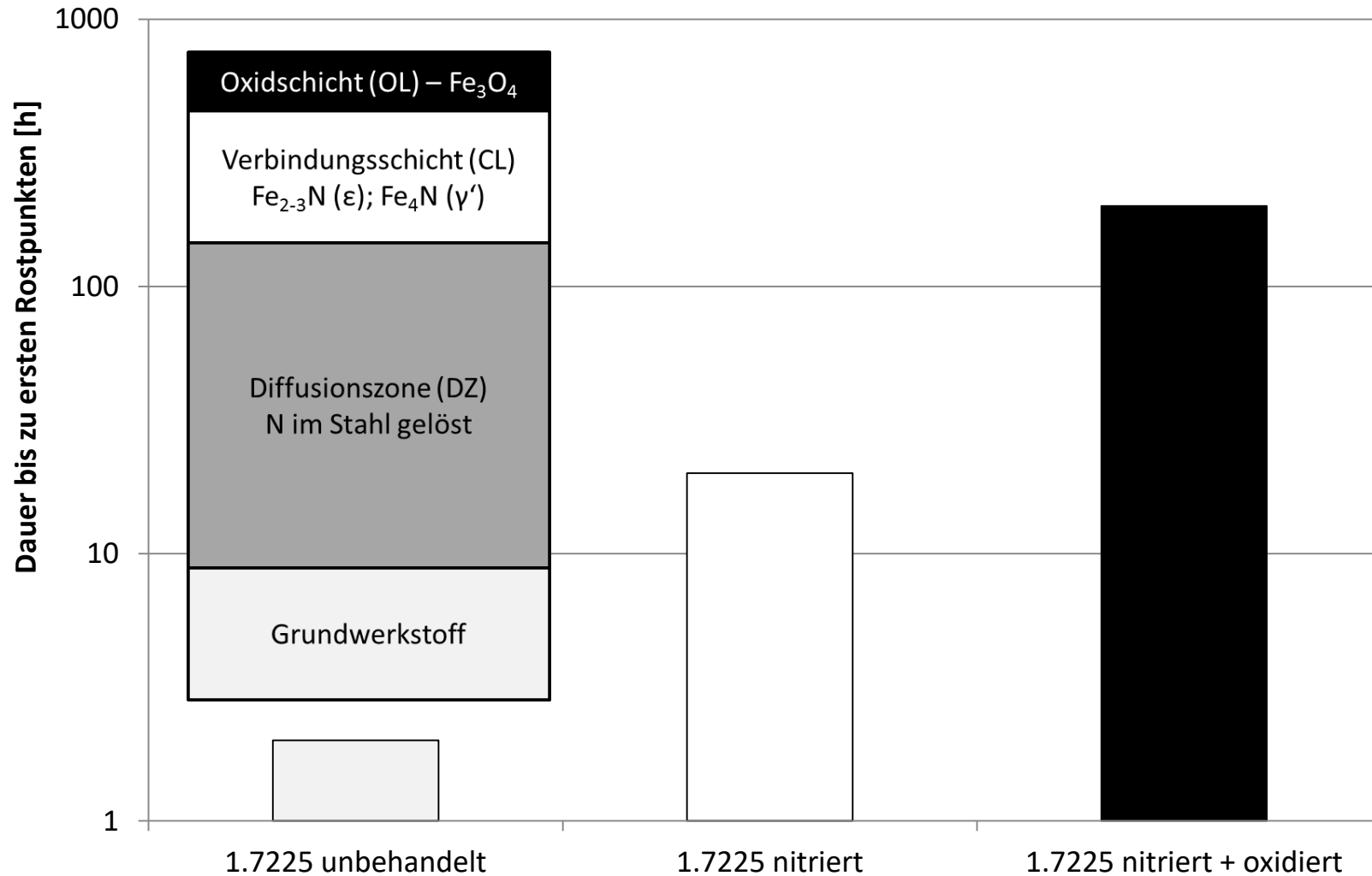


Beanspruchungsart	Zielgröße	Werkstoff	Verfahren
Adhäsions-Verschleiß („Fressen“)	VS	Stähle, Gusseisen, Sinterstähle	Nitrocarburieren (Nitrieren)
Abrasions-Verschleiß (Furchungverschleiß)	VS	Stähle, Gusseisen, Sinterstähle	Nitrocarburieren
	Nht	Nitrierstähle	Nitrieren
Wälzverschleiß	Nht	Nitrierstähle	Nitrieren
		Legierte Vergütungsstähle	Nitrieren (Nitrocarburieren)
Tribooxidation („Passungsrost“)	VS	Stähle, Gusseisen, Sinterstähle	Nitrocarburieren

Eigenschaften nitrierter Bauteile

Verbesserter Korrosionswiderstand

Einfluss von Nitrieren und Oxidieren auf den Korrosionswiderstand



Anwendungsbeispiel

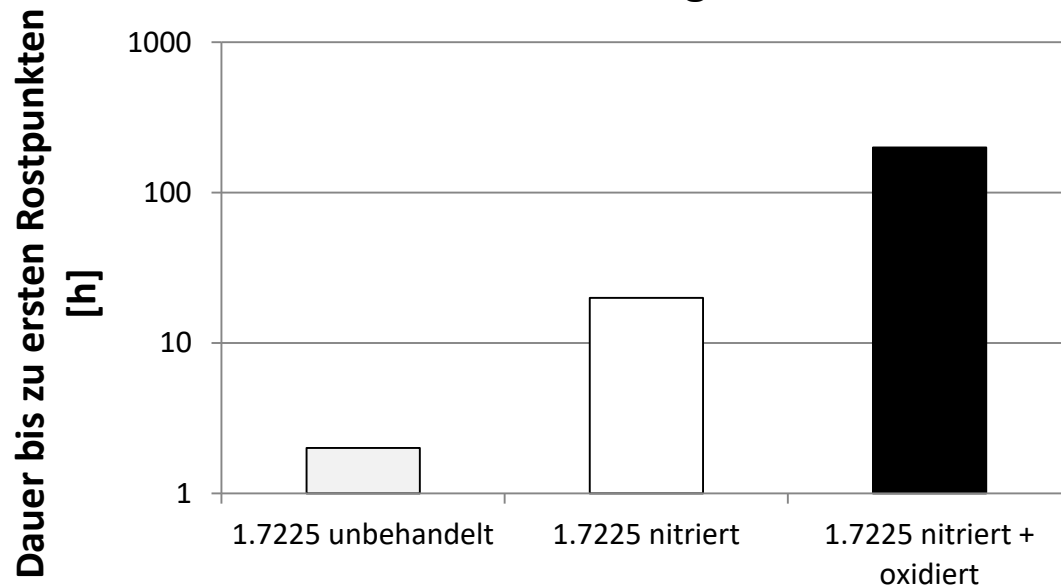
Lebensdauer: Korrosions- bzw. Verschleißwiderstand



LEBENSDAUER FAKTOR 5+

- ▲ Schaltwelle
- ▲ Anforderung > 196 h lt. DIN EN ISO 9227
- ▲ Wegen Verschleiß: Nitrieren
- ▲ Nach dem Nitrieren: ca. 40 h im SS-Test
- ▲ Nach dem Nitrieren und oxidieren konnten die 196 h reproduzierbar erreicht werden
- ▲ Neben Korrosion, ist auch der Verschleiß am Schalthebel und der Verzug relevant.

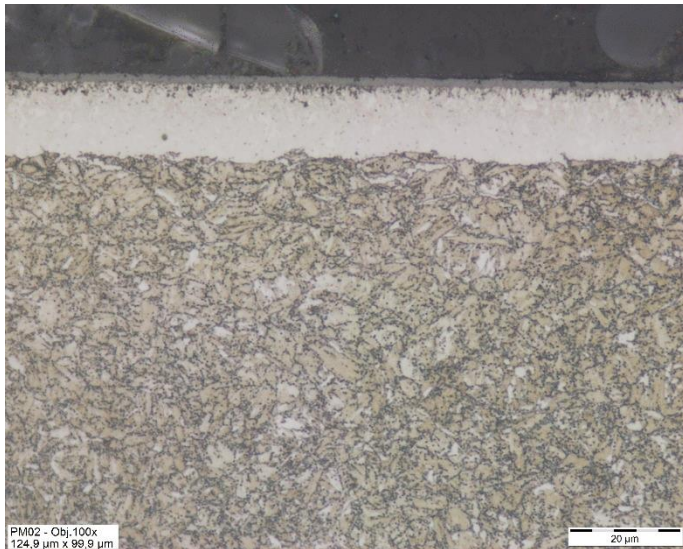
Einfluss Nitrieren und Oxidieren auf die Korrosionsbeständigkeit



Verfahrensübersicht – GasOx[®], PlasOx[®] Duplex DLC Xtended[®]

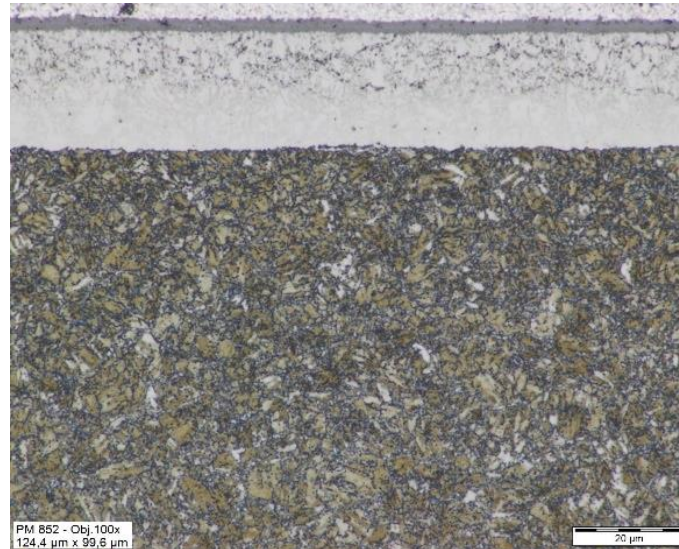
PlasOx

- Plasmanitrierverfahren + Nachoxidation in einem Prozess
- Keramische Verbindungsschicht und Oxidschicht – zusätzlicher Korrosionsschutz, Verbesserung Tribologie



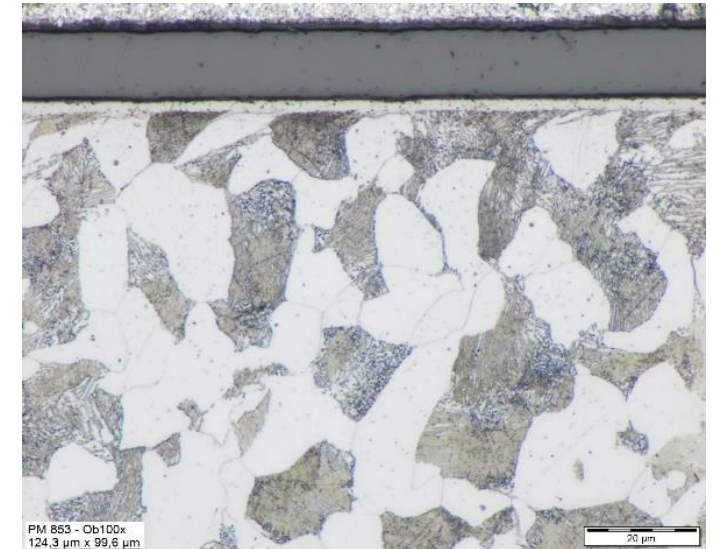
GasOx

- Gasnitrierverfahren + Nachoxidation in einem Prozess
- Keramische Verbindungsschicht und Oxidschicht – zusätzlicher Korrosionsschutz, Verbesserung Tribologie

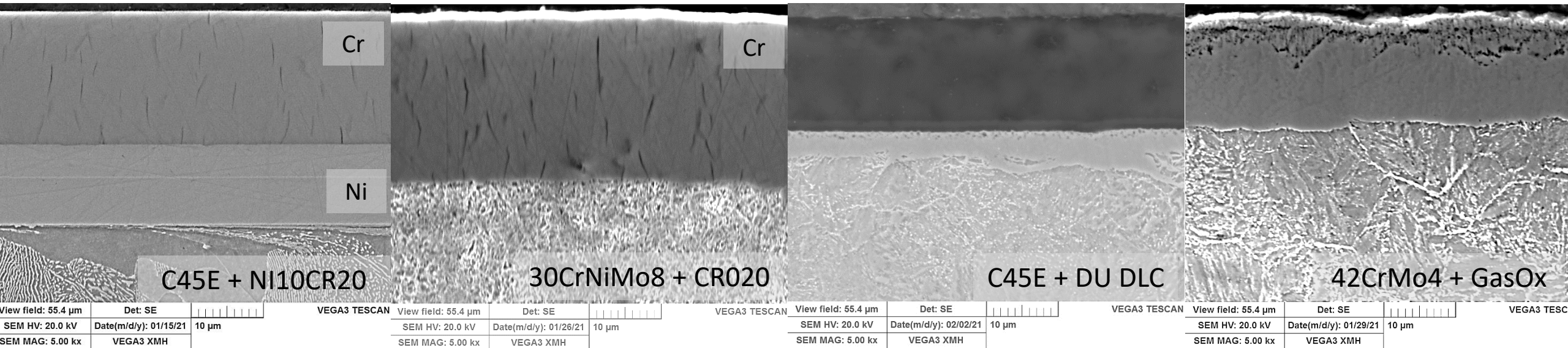


Duplex DLC Xtended

- Kombination aus Plasmanitrieren und DLC-Beschichtung in einem Prozess
- Si- dotierte amorphe Kohlenstoffbeschichtung
- Sehr gute Korrosionsbeständigkeit



Vergleich Mikrostruktur DLC-HCr-GasOx



Oberfläche:

- ▲ HCr: Durch Spannungen während dem Beschichten entstehen Mikrorisse
- ▲ GasOx/PlasOx: Verbindungsschicht mit Porensaum + Oxidschicht mit def. Porosität
- ▲ DLC: je nach Prozessvariante u. Dicke unterschiedliche Dichte bzw. Porosität; Minimierung v. Spannungen durch Prozessanpassungen möglich

Vergleich Oberflächenstruktur Hartchrom, Duplex DLC, GasOx

Hartchrom

- Rissige Oberfläche
- Kein glättender Effekt



Duplex DLC Xtended

- Kugelige Struktur an der Oberfläche
- Kein glättender Effekt



GasOx

- Feinporige Oxidschicht an der Oberfläche
- Wirkt als Reservoir für Schmierstoffe
- Kein glättender Effekt



Korrosionsbeständigkeit: GasOx[®], PlasOx[®], Duplex DLC Xtended[®] und Hartchrom im Vergleich

Material, Coating / Heat treatment	Properties	Exposure time NSS until minor changes	Exposure time NSS until red corrosion	Picture
42CrMo4 20µm chromium # samples: 4	20µm plated Cr, one layer SH: 1011 HV0.2 Picture: After 24h	4h	24h	
30CrNiMo8, 20µm chromium # samples: 4	20µm plated Cr, one layer SH: 1061 HV0.1 Picture: After 528h	528h	-	
C45E 10µm nickel, 20µm chromium # samples: 4	10µm plated Ni, 20µm plated Cr SH: 920 HV0.2 Picture: After 528h	48h	-	

[1] Wagner, A., Übleis, C., Krawinkler, M., Dipolt, C., Strobl, V., Corrosion Resistance and Tribological Behavior of PACVD Coated and Gas Nitrided Surfaces as Alternative to Hard Chromium for Piston Rod Coatings. *Berg Huettenmaenn Monatshefte* 166, 458–471 (2021)

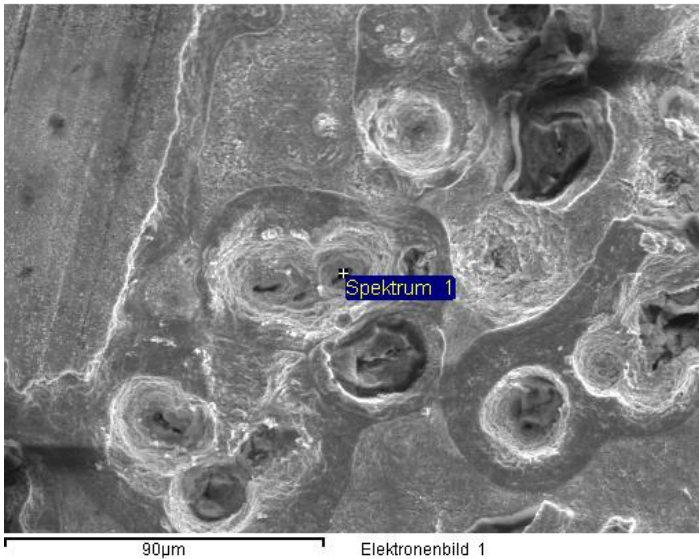
Korrosionsbeständigkeit:

GasOx[®], PlasOx[®], Duplex DLC Xtended[®] und Hartchrom im Vergleich

Material, Coating / Heat treatment	Properties	Exposure time NSS until minor changes	Exposure time NSS until red corrosion	Picture
42CrMo4 Duplex DLC Xtended # samples: 2	CLT: 3µm Si-IL: 1.3µm a-CH:Si: 8.7µm NHD: 0.10mm SH: 1307 HV 30mN, 20s Picture: After 500h	264h	500h	
42CrMo4 GasOx V2 # samples: 3	CLT: 22µm OLT: 2µm NHD: 0.51mm SH: 697 HV1 Picture: After 192h	120-192h	264h	
42CrMo4 / 30CrNiMo8 PlasOx # samples: 2	CLT: 6-8µm OLT: 2µm NHD: 0.32-0.36mm SH: 727 / 848 HV1 Picture: 42CrMo4 (left) after 48h 30CrNiMo8 (right) after 168h	48-120h	48-168h	

[1] Wagner, A., Übleis, C., Krawinkler, M., Dipolt, C., Strobl, V., Corrosion Resistance and Tribological Behavior of PACVD Coated and Gas Nitrided Surfaces as Alternative to Hard Chromium for Piston Rod Coatings. *Berg Huettenmaenn Monatsh* **166**, 458–471 (2021)

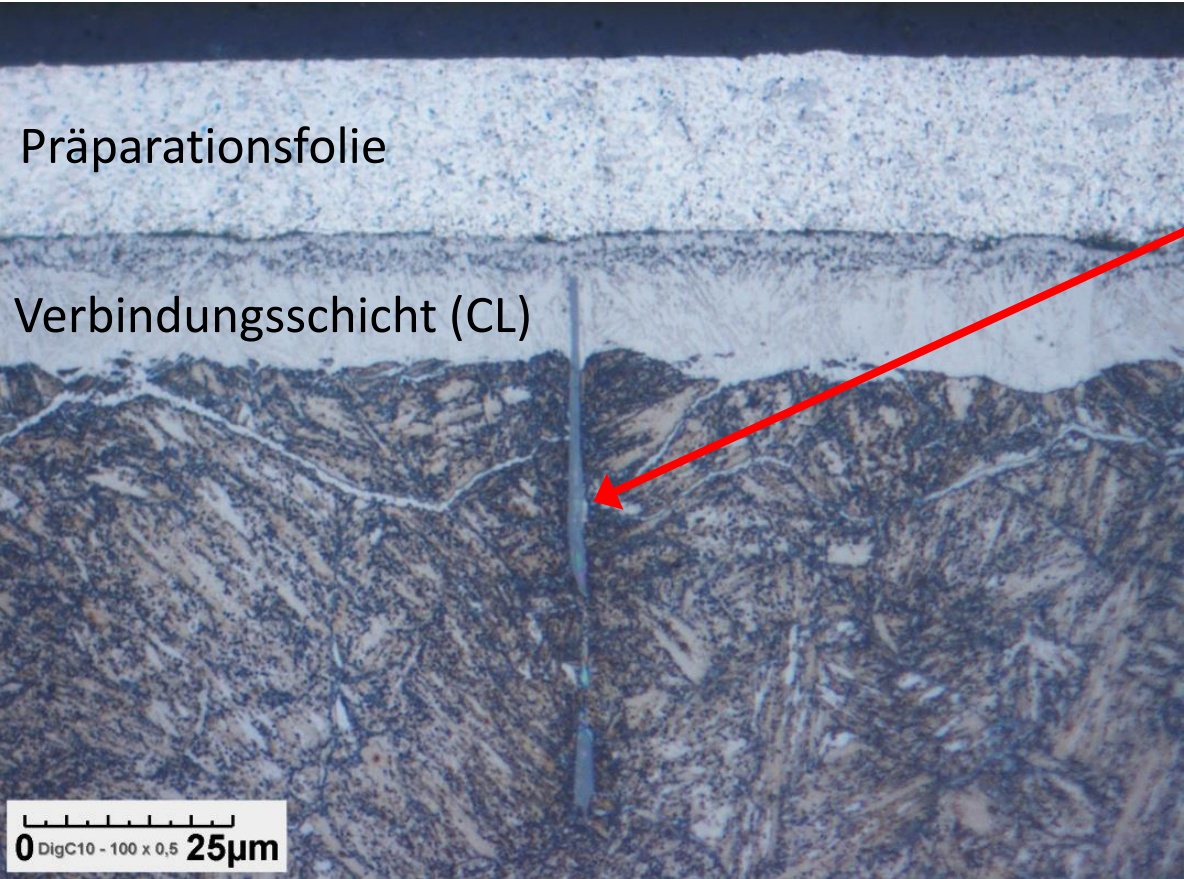
Korrosionsmechanismus: Einfluss Stahlqualität



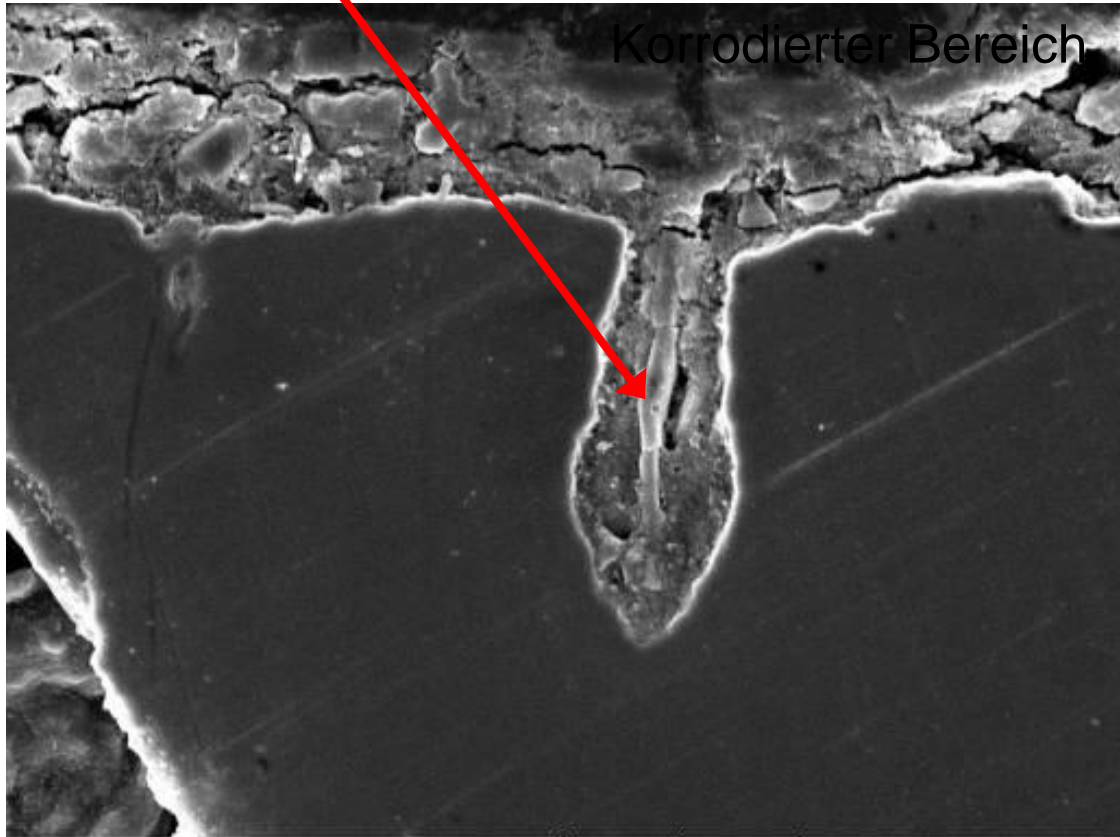
Korrosionsmechanismus

- Elektrolyt dringt über Kanäle in die Oberfläche der Probe ein
- In den Kanälen kann der Elektrolyt ansäuern → pH Wert sinkt
- Korrosion schreitet stärker voran bis Verbindungsschicht durchdrungen ist → Rotrost beginnt
- Die Dauer der Diffusion des Elektrolyten durch die Kanäle bis zum Grundmaterial ist abhängig von der VS Dicke
- Kann prozesstechnisch nicht verhindert werden
- Kanäle sind Porensaum und NME wie MnS

Korrosionsmechanismus: Einfluss Stahlqualität



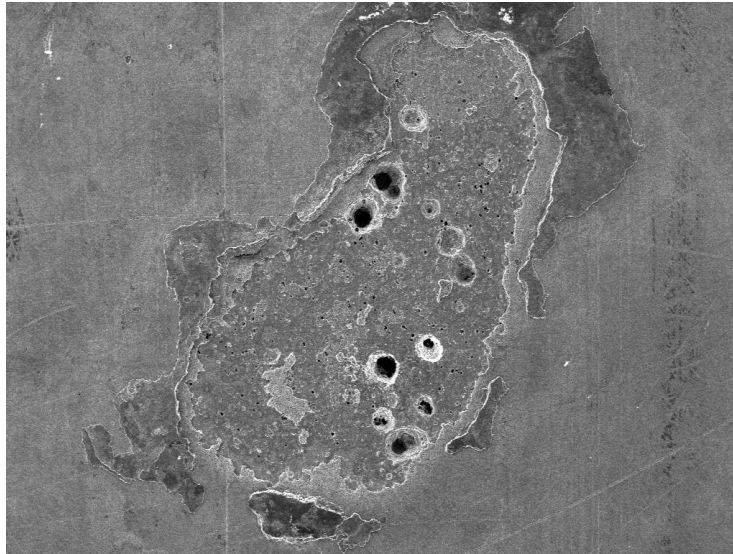
MnS



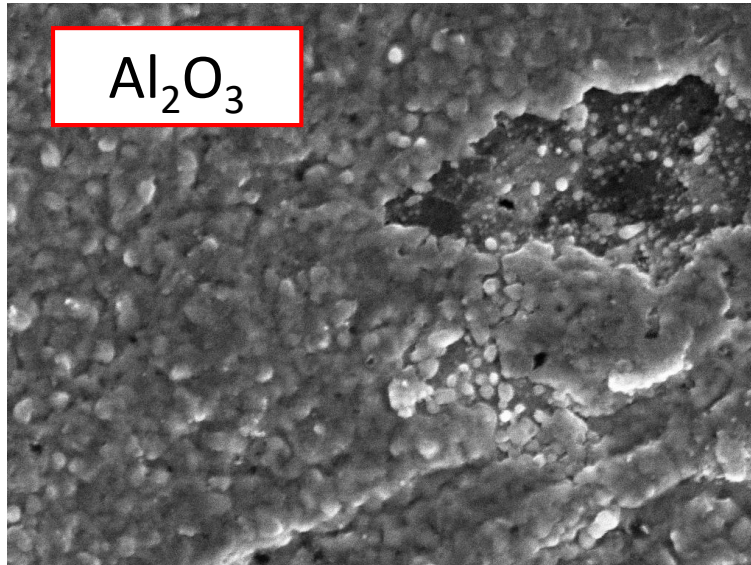
Ab einer VS Dicke von ca. 20µm wird Effekt von MnS irrelevant

View field: 94.22 µm DET: SE Detector
HV: 20.0 kV DATE: 03/05/14 20 µm
SEM MAG: 3.00 kx Device: TS5130XL
Vega ©Tescan
RÜBIG

Korrosionsmechanismus: Einfluss Fertigung / Bearbeitung



View field: 3.45 mm DET: SE Detector
HV: 20.0 kV DATE: 05/06/14
SEM MAG: 82 x Device: TS5130XL
Vega ©Tescan
RÜBIG

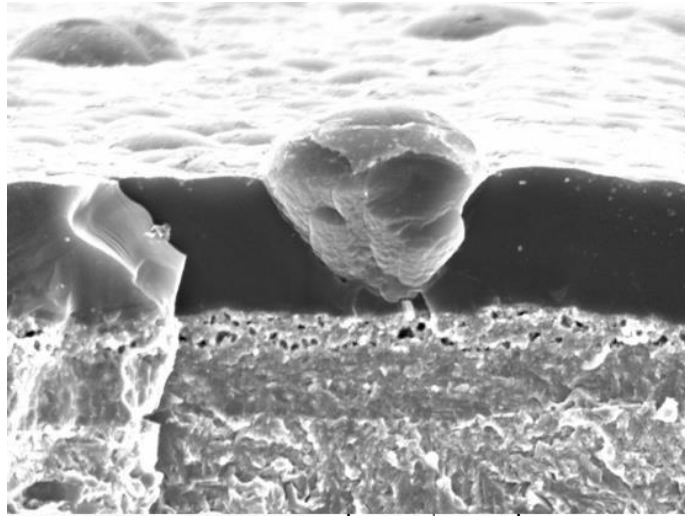


View field: 47.10 μm DET: SE Detector
HV: 20.0 kV DATE: 11/28/13
SEM MAG: 6.00 kx Device: TS5130XL
Vega ©Tescan
RÜBIG

Korrosionsmechanismus

- Korrosion tritt lokal an einzelnen Punkten auf
- Kein Zusammenhang mit MnS
- Es wurden Einschlüsse aus der Fertigung (Al_2O_3 , SiO_2) gefunden
- Diese Einschlüsse müssen $>5\mu\text{m}$ groß sein damit sie von der Oxidschicht nicht umwachsen werden
- Entlang von Kanten kann Elektrolyt eindringen und Korrosion kann starten
- Erst in weiterer Folge dringt der Elektrolyt über den Porensaum in einen Bereich mit MnS vor und kann das Grundmaterial erreichen

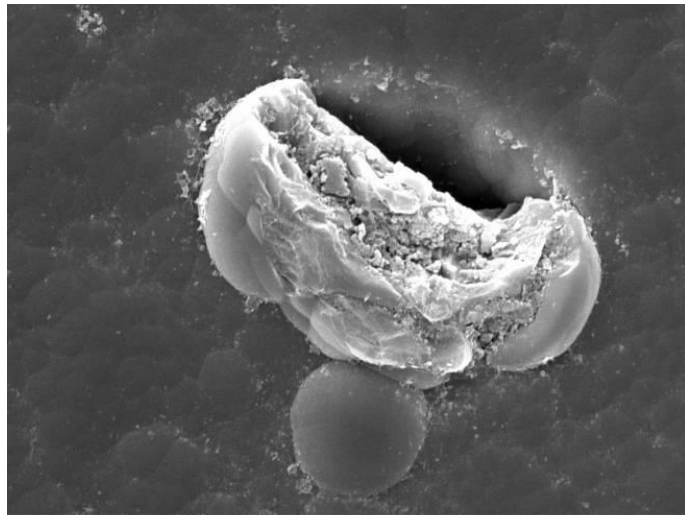
Korrosionsmechanismus: Einfluss Verunreinigungen



View field: 80.26 um DET: SE Detector
HV: 20.0 kV DATE: 04/17/13
SEM MAG: 3.52 kx Device: TS5130XL
Vega ©Tescan
RÜBIG

Korrosionsmechanismus

- Defekte in der DLC Schicht stellen eine Verbindung zwischen Umgebung und Verbindungsschicht her
- Elektrolyt dringt ein, säuert an und Korrosion schreite voran
- MnS haben keinen Einfluss



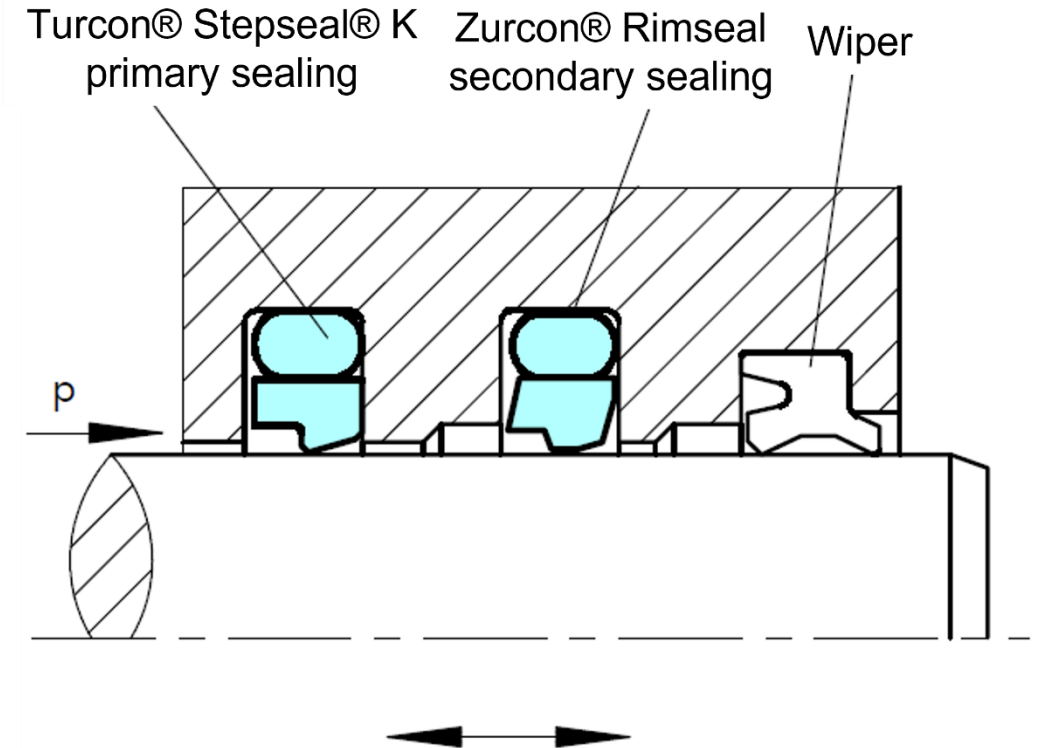
View field: 72.29 um DET: SE Detector
HV: 20.0 kV DATE: 01/24/12
SEM MAG: 4.48 kx Device: TS5130XL
Vega ©Tescan
RÜBIG

Fazit Korrosionseigenschaften

- **GasOx- und PlasOx** Oberflächen erfüllen die Anforderungen von **24h-120h NSS**
 - Eine dichte und dicke Verbindungsschicht erhöht die Korrosionsbeständigkeit und verhindert lokale Korrosion
- **Duplex DLC Xtended** Dickschichten erfüllen die höheren Anforderungen von **500h NSS**
 - Eine weitgehend defektfreie Oberfläche verhindert lokale Korrosion
 - Die darunterliegende Verbindungsschicht schützt zusätzlich vor Korrosion

Oberflächenanforderungen für Kolbenstangen – Tribologie

- **Primärdichtung:** „Stepseal“ PTFE mit O-Ring als Druckaufbringer
- **Sekundärdichtung:** PTFE Compound oder thermoplastischem Kunststoff mit O-Ring
- **Abstreifer:** zum Abstreifen von Öl nach innen und Schmutz / Wasser nach außen



[1] Trelleborg sealing solutions: Turcon® Stepseal® K, <https://www.trelleborg.com/en/seals/products-and-solutions/aircraft-seals/aircraft-mil-grooves-rod-and-bore/turcon-stepseal-k>

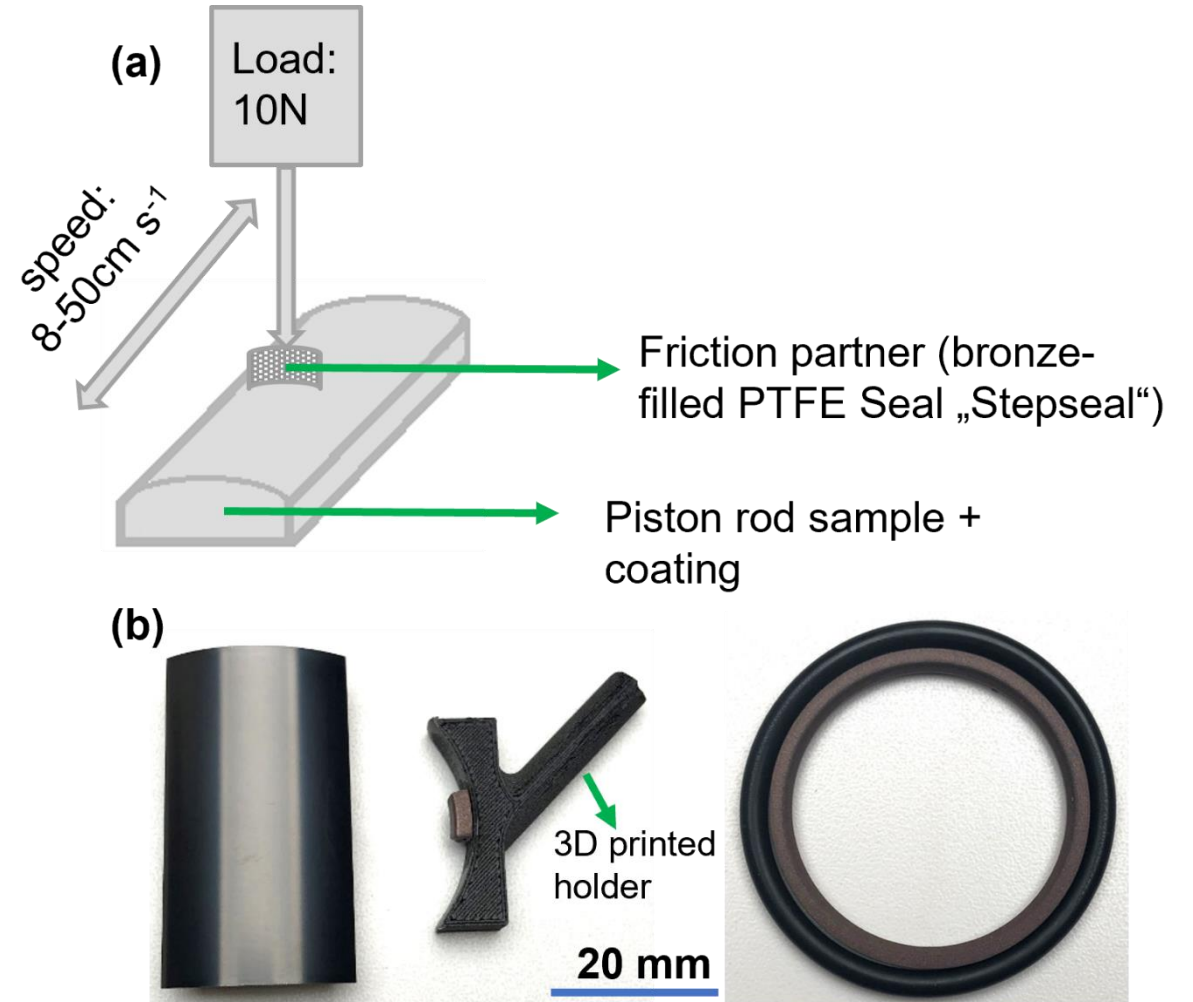
Oberflächenanforderungen für Kolbenstangen – Tribologie

- **Verwendete Kenngrößen für Oberflächengüte:**
 - **Ra**: arithmetische mittlere Rauheit entlang einer bestimmten Messstrecke
 - Anforderung: $Ra = 0,05-0,3\mu\text{m}$
 - **Rt**: Rautiefe (Differenz zwischen minimalem und maximalem Wert des Profils)
 - Anforderung: $Rt \leq 3,0\ \mu\text{m}$
 - **Oberflächenhärte SH**
 - Anforderung: $SH = 850-1200\ \text{HV}$
- **Tribologische Tests:**
 - Dichtungsverschleiß (optisch)
 - Schichtverschleiß (optisch)

Tribologie:

GasOx[®], PlasOx[®], Duplex DLC Xtended[®] und Hartchrom im Vergleich

- Tribologische Tests im Linearmodus mit Dichtungen als Gegenkörper
- Hydrauliköl (HLPD32 oder HVI Extra 380NF) als Schmiermittel
- Charakterisierung:
 - Schichtverschleiß (mikroskopisch)
 - Dichtungsverschleiß (mikroskopisch)

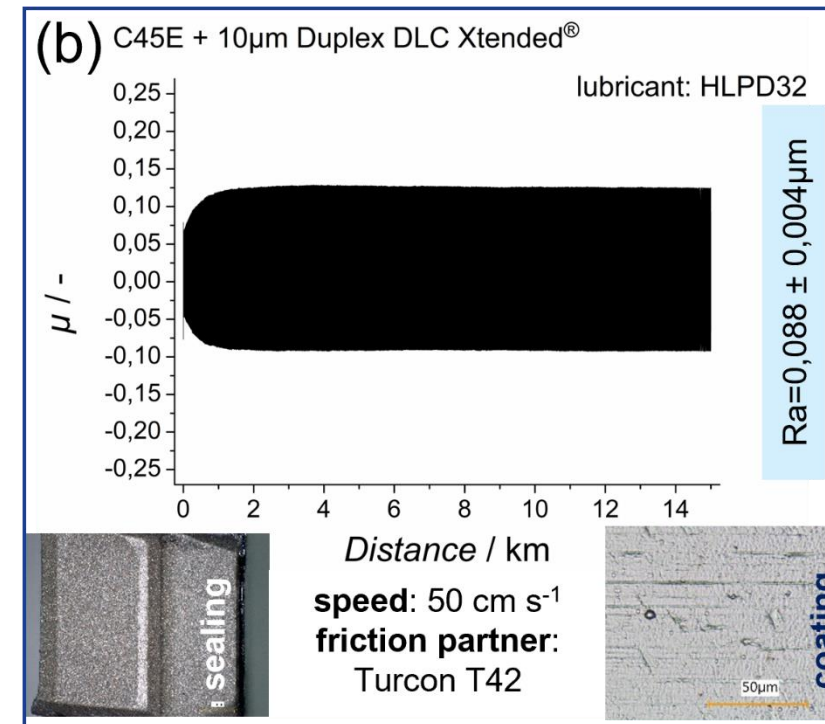
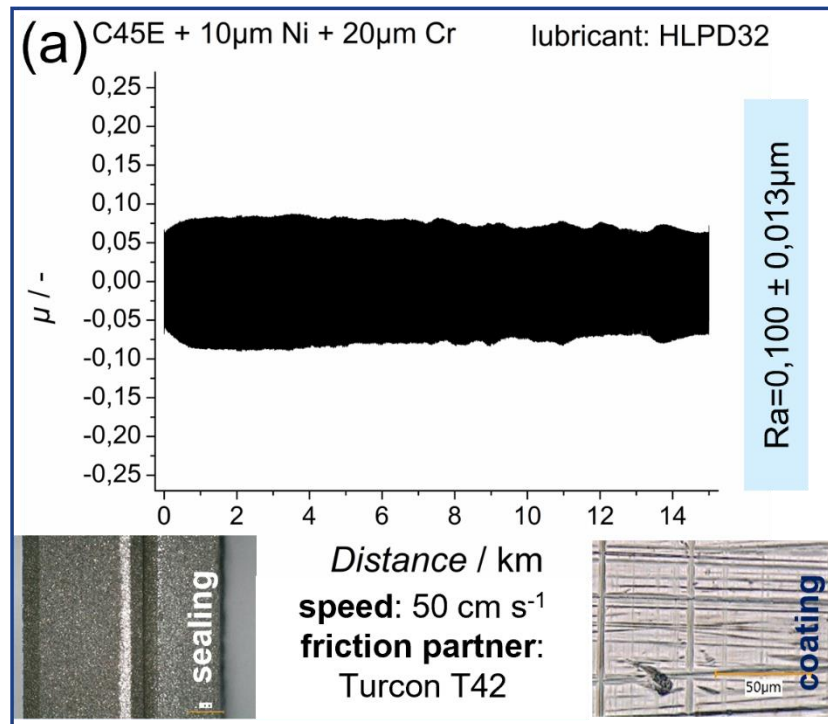


[1] Wagner, A., Übleis, C., Krawinkler, M., Dipolt, C., Strobl, V., Corrosion Resistance and Tribological Behavior of PACVD Coated and Gas Nitrided Surfaces as Alternative to Hard Chromium for Piston Rod Coatings. *Berg Huetttenmaenn Monatsh* 166, 458–471 (2021)

Tribologie:

GasOx[®], PlasOx[®], Duplex DLC Xtended[®] und Hartchrom im Vergleich

- Tribologische Tests im Linearmodus mit Dichtungen als Gegenkörper und Hydrauliköl
- Anwendung für schnell fahrende Zylinder mit max. 50 cm s^{-1}

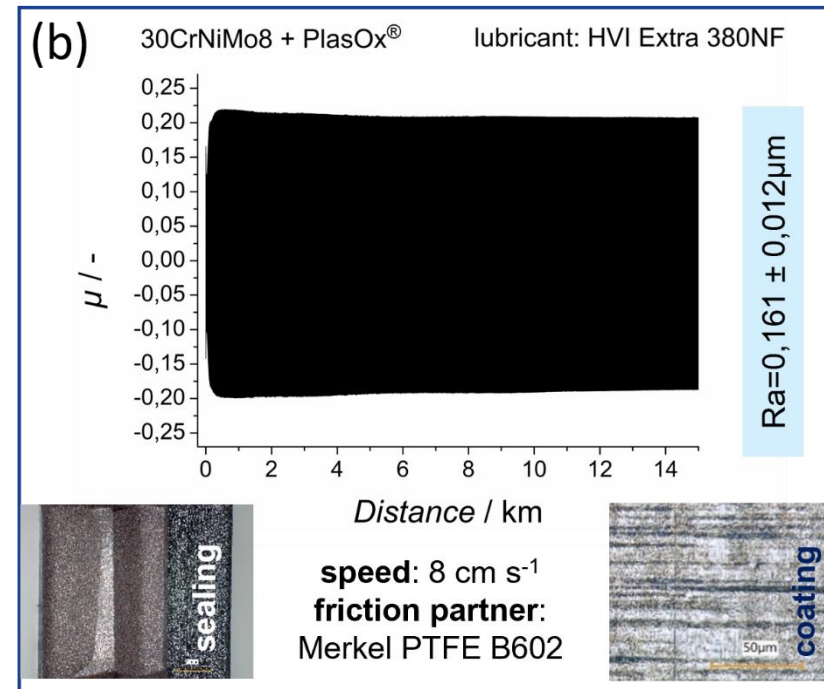
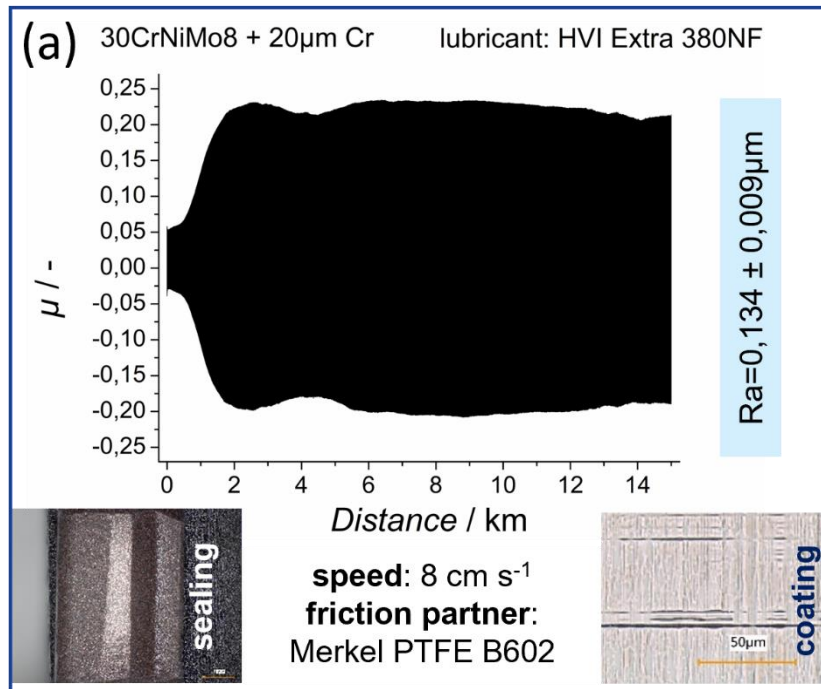


[1] Wagner, A., Übleis, C., Krawinkler, M., Dipolt, C., Strobl, V., Corrosion Resistance and Tribological Behavior of PACVD Coated and Gas Nitrided Surfaces as Alternative to Hard Chromium for Piston Rod Coatings. *Berg Huetttenmaenn Monatsh* 166, 458–471 (2021)

Tribologie:

GasOx[®], PlasOx[®], Duplex DLC Xtended[®] und Hartchrom im Vergleich

- Tribologische Tests im Linearmodus mit Dichtungen als Gegenkörper und Hydrauliköl
- Anwendung für langsam fahrende Zylinder mit $\text{max. } 8 \text{ cm s}^{-1}$

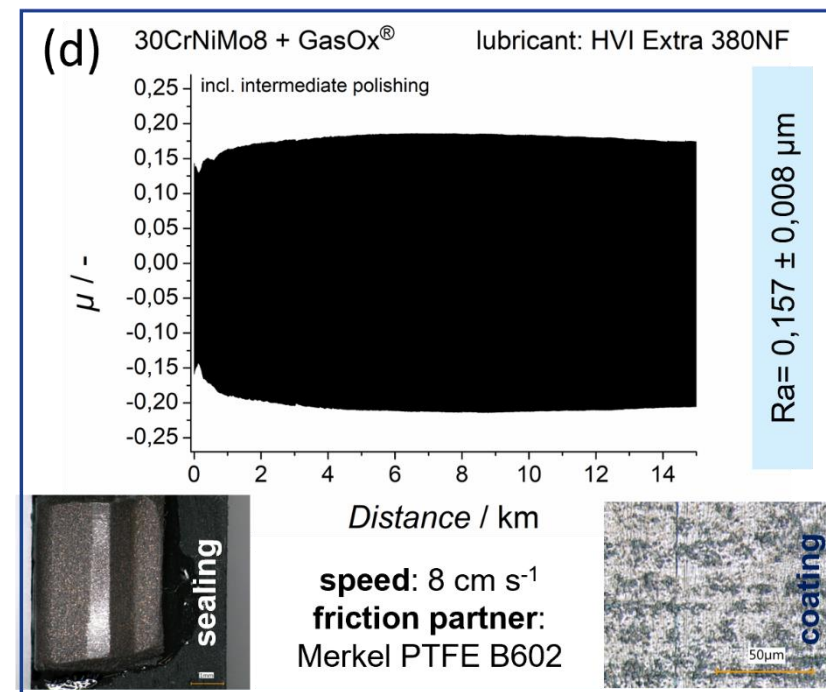
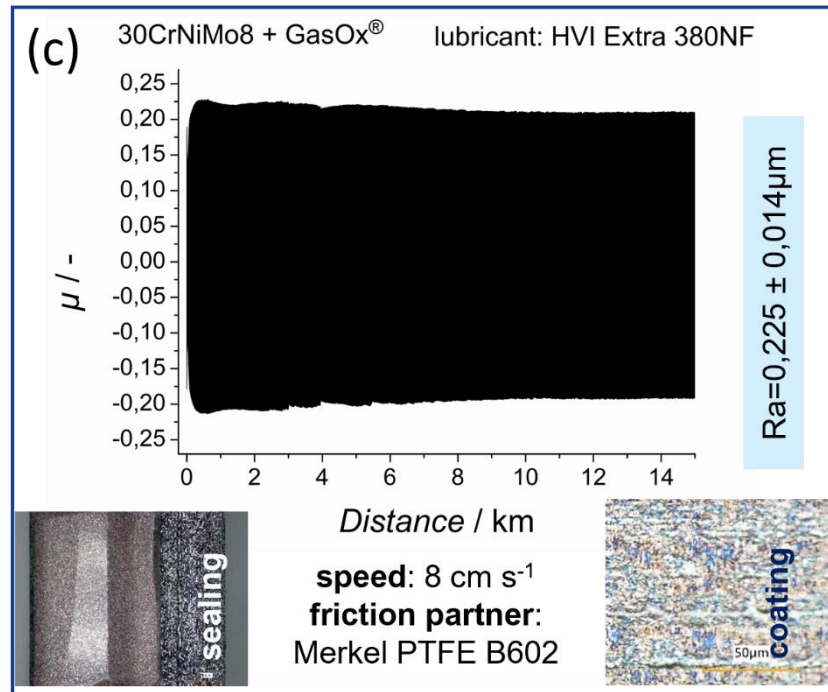


[1] Wagner, A., Übleis, C., Krawinkler, M., Dipolt, C., Strobl, V., Corrosion Resistance and Tribological Behavior of PACVD Coated and Gas Nitrided Surfaces as Alternative to Hard Chromium for Piston Rod Coatings. *Berg Huettenmaenn Monatsh* **166**, 458–471 (2021)

Tribologie:

GasOx[®], PlasOx[®], Duplex DLC Xtended[®] und Hartchrom im Vergleich

- Tribologische Tests im Linearmodus mit Dichtungen als Gegenkörper und Hydrauliköl
- Anwendung für langsam fahrende Zylinder mit max. 8 cm s^{-1}



[1] Wagner, A., Übleis, C., Krawinkler, M., Dipolt, C., Strobl, V., Corrosion Resistance and Tribological Behavior of PACVD Coated and Gas Nitrided Surfaces as Alternative to Hard Chromium for Piston Rod Coatings. *Berg Huettenmaenn Monatsh* **166**, 458–471 (2021)

Fazit tribologische Charakterisierung

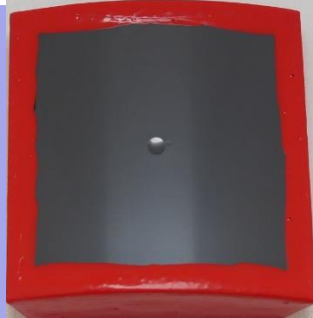
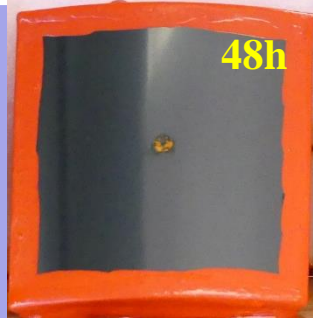
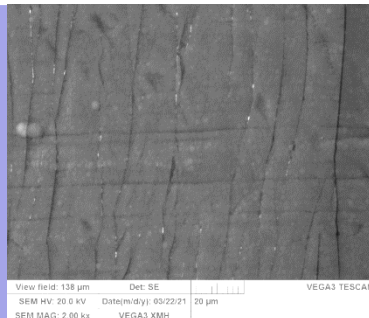




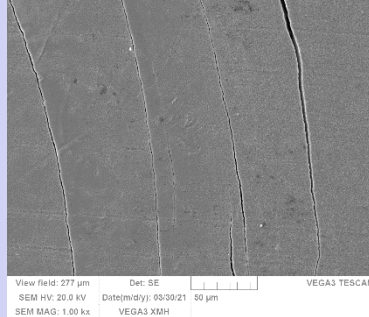


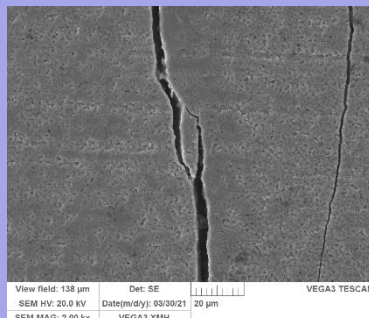
- **Duplex DLC Xtended Beschichtung erfüllt** mit niedrigerem (mikroskopisch kaum sichtbaren) Schichtverschleiß und vergleichbaren **Dichtungsverschleiß wie die Nickel-Chrom Beschichtung** die tribologischen Anforderungen
- Die **GasOx- und PlasOx behandelten Oberflächen** führen im Vergleich zu **einlagigen Chromschichten** bei geeigneter Rauigkeit zu **ähnlichem Dichtungsverschleiß bei etwas niedrigerem Schichtverschleiß**

Ergebnisse Beschusstest Hartchrom

Probe	Beschreibung	Start Rotrost	Vor NSS	Nach NSS	Detail Beschusstelle
C45E+NI10CR20	C45E, Ni-Cr Beschichtung Geometrie: zylindrisch, Ø 105mm	-			
30CrNiMo8 + CR020	30CrNiMo8, 20µm Cr Beschichtung Geometrie: zylindrisch, Ø 36mm	2h			

- Aufbau: Beschuss m. Stahlkugel (100Cr6, d=9mm, 2 bar, Abstand 60 cm)
- Untersuchungen nach Beschusstest: REM, NSS

Ergebnisse Beschusstest RÜBIG Technologien

Probe	Beschreibung	Start Rotrost	Vor NSS	Nach NSS	Detail Beschusstelle
C45E + Duplex DLC Xtended®, 10µm E66-12	C45E Geometrie: zylindrisch, Ø 105mm	24-48h		 48h	
42CrMo4 + PlasOx®	42CrMo4 + PlasOx Geometrie: zylindrisch, Ø 36mm	unbeölt: 2h beölt: 48h	 Nicht beölt  beölt	 2h  48h	
42CrMo4 + GasOx®	42CrMo4 + GasOx Geometrie: zylindrisch, Ø 36mm	2h		 2h	

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

- GasOx- und PlasOx-behandelte Oberflächen bieten einen guten Korrosions- und Verschleißschutz für Kolbenstangen (Kombination aus Nitrieren und Nachoxidieren in einem Prozess)
- Für hohe Korrosions-Anforderungen (500h NSS) ist eine Duplex DLC Xtended Beschichtung verwendet werden (Kombination aus Plasmanitrieren und DLC Beschichtung in einem Prozess)
- Als chromfreie Alternativen für die Beschichtung von Kolbenstangen bieten GasOx, PlasOx – oder DLC Beschichtungen einen sehr guten Verschleißschutz mit guter Oberflächenbeschaffenheit (Rauheitskennwerte, Benetzbarkeit) sowie guter bis sehr guter Korrosionsbeständigkeit.