

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 601/2010
(22) Anmeldetag: 15.04.2010
(43) Veröffentlicht am: 15.09.2011

(51) Int. Cl. : **C22C 9/02** (2006.01)
C22C 9/04 (2006.01)
C22C 9/06 (2006.01)
C22C 9/08 (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01)
C25D 7/10 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
EP 0107775A1 EP 0521319A1
DE 1294028B1 DE 2106918A1
DE 19852265A1

(73) Patentanmelder:
MIBA GLEITLAGER GMBH
A-4663 LAAKIRCHEN (AT)

(72) Erfinder:
ZIDAR JAKOB
ALTMÜNSTER (AT)

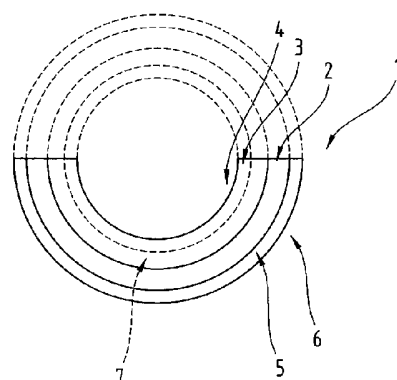
(54) **ANTIFRETTINGSCHICHT**

(57) Die Erfindung betrifft eine Antifrettingschicht (5) für ein Mehrschichtgleitlager (1) bestehend aus einer Kupferbasislegierung, die neben Kupfer als Hauptlegierungselement zumindest ein Element aus der Gruppe Germanium, Zinn, Indium, Zink, Nickel, Kobalt, Bismut, Blei, Silber, Antimon sowie aus der Herstellung stammende unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wobei der Summenanteil dieser Legierungselemente mindesten 1 Gew.-% und maximal 30 Gew.-% beträgt, und wobei in der Kupferlegierung aus Kupfer und dem zumindest einem Element gebildete Kupfer-Mischkristall-Körner vorliegen, wobei die Kupfer-Mischkristall-Körner in der Art orientiert sind, dass ein Orientierungsindex $M\{hkl\}$ gemäß der Formel

$$M\{hkl\} = \frac{I\{hkl\} \sum I^0\{hkl\}}{I^0\{hkl\} \sum I\{hkl\}}$$

jede der Netzebenenscharen $\{hkl\}$ einen Wert von kleiner 3,0 aufweist, wobei $I\{hkl\}$ die Röntgenbeugungsintensitäten für die $\{hkl\}$ Netzebenen der Antifrettingschicht und $I^0\{hkl\}$ die Röntgenbeugungsintensitäten der völlig unorientierten Kupfer-Pulverprobe darstellen.

Fig.1



Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Antifrettingschicht (5) für ein Mehrschichtgleitlager (1) bestehend aus einer Kupferbasislegierung, die neben Kupfer als Hauptlegierungselement zumindest ein Element aus der Gruppe Germanium, Zinn, Indium, Zink, Nickel, Kobalt, Bismut, Blei, Silber, Antimon sowie aus der Herstellung stammende unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wobei der Summenanteil dieser Legierungselemente mindesten 1 Gew.-% und maximal 30 Gew.-% beträgt, und wobei in der Kupferlegierung aus Kupfer und dem zumindest einem Element gebildete Kupfer-Mischkristall-Körner vorliegen, wobei die Kupfer-Mischkristall-Körner in der Art orientiert sind, dass ein Orientierungsindex $M\{hkl\}$ gemäß der Formel

$$M\{hkl\} = \frac{I\{hkl\} \sum I^0\{hkl\}}{I^0\{hkl\} \sum I\{hkl\}}$$

jede der Netzebenenscharen $\{hkl\}$ einen Wert von kleiner 3,0 aufweist, wobei $I\{hkl\}$ die Röntgenbeugungsintensitäten für die $\{hkl\}$ Netzebenen der Antifrettingschicht und $I^0\{hkl\}$ die Röntgenbeugungsintensitäten der völlig unorientierten Kupfer-Pulverprobe darstellen.

Fig. 1

Die Erfindung betrifft eine Antifrettingschicht für ein Mehrschichtgleitlager bestehend aus einer Kupferlegierung, die neben Kupfer als Hauptlegierungselement zumindest ein Element aus der Gruppe Germanium, Zinn, Indium, Zink, Nickel, Kobalt, Bismut, Blei, Silber, Antimon sowie aus der Herstellung stammende unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wobei der Summenanteil dieser Legierungselemente mindestens 1 Gew.-% und maximal 30 Gew.-% beträgt, und wobei in der Kupferlegierung aus Kupfer und dem zumindest einem Element gebildete Kupfer-Mischkristall-Körner vorliegen, weiters ein Mehrschichtgleitlager mit einer, einem zum lagernden Element zuwendbaren Vorderseite und einer dieser gegenüberliegenden Rückseite, umfassend eine Stützschrift, eine auf der Vorderseite angeordnete Gleitschicht sowie eine auf der Rückseite angeordnete Antifrettingschicht, sowie ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung dieser Antifrettingschicht auf dem Rücken einer Stützschrift eines Mehrschichtgleitlagers, wobei die Antifrettingschicht aus einer Kupferlegierung hergestellt wird, die neben Kupfer als Hauptlegierungselement zumindest ein Element aus der Gruppe Germanium, Zinn, Indium, Zink, Nickel, Kobalt, Bismut, Blei, Silber, Antimon sowie aus der Herstellung stammende unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wobei der Summenanteile dieser Legierungselemente mindestens 1 Gew.-% und maximal 30 Gew.-% beträgt und in Form von Salzen im Elektrolyt eingesetzt werden, wobei die Abscheidung der Antifrettingschicht bei einer Temperatur unterhalb von 85 °C und bei einer maximalen Stromdichte von 6 A/dm² durchgeführt wird.

Die Rückenbeschichtung eines Gleitlagers mit einer Antifrettingschicht ist bereits aus dem Stand der Technik bekannt. Durch diese Beschichtung soll die Reibverschweißung bzw. Reibkorrosion und damit das „Festfressen“ des Gleitlagers im Lagergehäuse aufgrund ungewollter Relativbewegungen der Bauteile zueinander vermieden werden. Als Folge der Reibkorrosion entstehen häufig auch Reibdauerbrüche. Die Reibkorrosion wird wesentlich auch bestimmt durch die Werkstoffpaarung. Harte Werkstoffe bzw. Bauelemente mit harten Oberflächenschichten neigen eher zu einem Abtrag durch Reibkorrosion als

weiche Werkstoffe, die mehr zum Festfressen tendieren. Im letzteren Fall ist dann zwar die Relativbewegung unterbunden, allerdings liegt auch dann ein Schaden vor.

Um diesem Problem zu begegnen wurden im Stand der Technik bereits unterschiedlichste Werkstoffe zur Herstellung einer Antifrettingschicht beschrieben. So beschreibt z.B. die von der Anmelderin stammende AT 506 641 A1 eine Silberlegierung für diese Verwendung. Aus der ebenfalls von der Anmelderin stammenden AT 399 544 B ist eine Korrosionsschutzschicht aus einer Sn-Legierung bekannt. Ni-, Cr- bzw. Co-Legierungen für Antifrettingschichten sind aus der GB 2315301 A1 bekannt. Gemäß der WO 02/48563 A1 wird eine Zinnbronze als Antifrettingschicht eingesetzt. Eine als Antifrettingschicht galvanisch auf Stahl abgeschiedene Cu-Sn-Legierung mit einem Zinnanteil zwischen 10 % und 15 % ist aus der GB 556,248 A bzw. der GB 554,355 A bekannt.

Es ist die Aufgabe der Erfindung ein verbessertes Mehrschichtgleitlager, insbesondere eine verbesserte Antifrettingschicht auf Kupferbasis, anzugeben.

Diese Aufgabe wird gelöst jeweils unabhängig mit der eingangs genannten Antifrettingschicht, bei der die Kupfer-Mischkristall-Körner in der Art orientiert sind, dass ein Orientierungsindex $M\{hkl\}$ gemäß der Formel

$$M\{hkl\} = \frac{I\{hkl\} \sum I^0\{hkl\}}{I^0\{hkl\} \sum I\{hkl\}}$$

jede der Netzebenenscharen $\{hkl\}$ einen Wert von kleiner 3,0 aufweist, wobei $I\{hkl\}$ die Röntgenbeugungsintensitäten für die $\{hkl\}$ Netzebenen der Antifrettingschicht und $I^0\{hkl\}$ die Röntgenbeugungsintensitäten der völlig unorientierten Kupfer-Pulverprobe (ICDD PDF 00-004-0836) darstellen, weiters durch das die Antifrettingschicht aufweisende Mehrschichtgleitlager, sowie durch das eingangs genannte Verfahren, bei dem der Elektrolyt neben den Salzen für die abzuscheidenden Metalle auch organische Verbindungen ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Polycarbonsäuresalze, Naphthol, Naphtholderivate, Thioverbindungen enthält, gelöst.

Zur Berechnung des Orientierungsindex werden dabei auf Grund ihrer relativ höheren Intensität nur die Reflexe $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ und $\{311\}$ herangezogen. Die Messung der Röntgenbeugungsintensität erfolgt in der Bragg-Brentano-Diffraktometeranordnung mit Cu-Ka-Strahlung, wobei Netzebenen beugen, die parallel zur Oberfläche liegen. Durch die Bildung von Substitutionsmischkristallen und die entsprechende Änderung der Gitterpa-

parameter können die Positionen der Beugungsreflexe, entsprechend der Vengardschen Regel, um 0° bis 5° , meist $0,2^\circ$ bis 2° , verschoben sein. Weiters muss die Summenbildung der Beugungsintensitäten $\Sigma I\{hkl\}$ bzw. $\Sigma I_0\{hkl\}$ über denselben Bereich erfolgen.

Die Berechnung des Orientierungsindex erfolgt zweckmäßigerweise über die $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ und $\{311\}$ Reflexe also über einen 2θ -Bereich von ca. $43 - 90^\circ$, da diese im Vergleich zu den folgenden $\{222\}$, $\{331\}$ und $\{420\}$ intensiver und daher genauer bestimmbar sind. Für Vergleichszwecke muss daher die Auswertung der Röntgenbeugungsintensitäten für dieselben Reflexe erfolgen, die unter gleichen Bedingungen erhalten wurden.

Auf der Suche nach einer Antifrettingschicht mit verbesserten Eigenschaften hat die Anmelderin neben den bereits voranstehend erwähnten Silberlegierungsschichten unter anderem auch Kupferbasislegierungen mit einem Gehalt an zumindest einem weiteren Legierungselement, wie z.B. Zinn, untersucht und überraschend festgestellt, dass manche dieser Kupferbasislegierungen deutlich bessere Verschleißigenschaften und/oder eine deutlich höhere Dauerfestigkeit, jedenfalls aber einen verbesserten Schutz vor Schäden durch Fretting aufwiesen als andere.

Durch Untersuchungen der Struktur dieser Kupferbasislegierungen mittels Röntgendiffraktometrie konnte aus den Beugungsmustern festgestellt werden, dass die Kupfer-Mischkristall-Körner in diesen Kupferbasislegierungen eine deutliche Orientierung von symmetriebedingt äquivalenten Ebenen in eine Richtung aufwiesen. Es wird vermutet, dass die besseren Eigenschaften bedingt sind durch die orientierten Kupfer-Mischkristall-Körner, da Kupferbasislegierungen mit denselben Zusammensetzungen aber anderen Orientierungen der Kupfer-Mischkristall-Körner schlechtere Eigenschaften aufwiesen.

Vorzugsweise ist der Wert des Orientierungsindex $M\{hkl\}$ jeder Netzebenenschar gemäß Miller Index kleiner 2,75, insbesondere kleiner 2,5.

Dieser Effekt der verbesserten Verschleißigenschaften trat insbesondere auf, wenn zumindest einer der folgenden Bedingungen erfüllt ist:

- der Orientierungsindex des $\{220\}$ Reflexes unterschreitet den Wert 1,0 und/oder
- die Röntgenbeugungsintensität der $\{200\}$ -Netzebenen beträgt zwischen 50 % und 200 % der Röntgenbeugungsintensität der $\{111\}$ -Netzebenen und/oder

- die Summe der Röntgenbeugungsintensität von $I\{111\}$ und $I\{200\}$ beträgt zumindest 70%, bevorzugt zumindest 80%, der gesamten Röntgenbeugungsintensität und/oder
- die Röntgenbeugungsintensität $I\{111\}$ beträgt zumindest 70%, bevorzugt zumindest 85%, der gesamten Röntgenbeugungsintensität.

Nach einer Ausführungsvariante der Antifrettingschicht ist vorgesehen, dass der Zinngehalt zwischen 5 Gew.-% und 25 Gew.-%, bevorzugt zwischen 8 Gew.-% und 19 Gew.-%, insbesondere zwischen 10 Gew.-% und 16 Gew.-%, beträgt. Es wird damit die Härte der Antifrettingschicht erhöht, wodurch einerseits die Neigung zum „Festfressen“ verringert wird und andererseits damit auch die Verschleißbeständigkeit weiter erhöht wird. Oberhalb von 25 Gew.-% bilden sich überwiegend intermetallische Phasen, die sehr spröde sind, wodurch die Verschleißbeständigkeit wieder sinkt. Unterhalb von 5 Gew.-% sind hingegen geringfügige Verbesserungen zu beobachten, die für sich allein allerdings nicht die gewünschten Verbesserungen erbrachten.

Der Zinkgehalt kann zwischen 0,5 Gew.-% und 25 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-%, betragen. Es wird damit die Dauerstandsfestigkeit und die Dehnbarkeit der Antifrettingschicht verbessert. Zudem wird die Korrosionsbeständigkeit der Kupferlegierung verbessert. Oberhalb von 25 Gew.-% verringert sich der Schutz vor Fretting. Unterhalb von 0,5 Gew.-% konnte keine wesentliche Verbesserung der Eigenschaften der Kupferlegierung beobachtet werden.

Es ist weiters möglich, dass die Antifrettingschicht einen Gehalt an einem oder mehreren der Elemente Germanium, Indium, Zink, Nickel, Kobalt, Bismut, Blei und Antimon enthält, wobei deren Summenanteil zwischen 0,2 Gew.-% und 20 Gew.-% beträgt. Es ist damit eine weitere Anpassung der Antifrettingschicht an hochbeanspruchte Lager möglich.

Durch Nickel und Kobalt wird die Korrosionsbeständigkeit der Antifrettingschicht verbessert.

Zur Verbesserung der Gleitfähigkeit der Antifrettingschicht kann neben der Kupfer-Mischkristallphase eine gleitfähige Weichphase in der Matrix vorliegen, die insbesondere durch Blei, Bismut, Silber oder zumindest einen Festschmierstoff wie MoS_2 , Graphit, WS_2 etc gebildet wird.

Germanium, Indium und Antimon verbessern die Anpassungsfähigkeit und/oder die Korrosionsfestigkeit der Antifrettingschicht an das das Gleitlager aufnehmende Gehäuse.

Gemäß einer Ausführungsvariante der Antifrettingschicht ist vorgesehen, dass diese eine Schichtdicke zwischen 2 μm und 100 μm , bevorzugt zwischen 3 μm und 30 μm , insbesondere zwischen 4 μm und 15 μm aufweist. Durch Einhaltung der unteren Grenze von 2 μm für die Schichtdicke wird erreicht, dass die Antifrettingschicht auch nach Verschleiß der Rauheitsspitzen eine zusammenhängende Schicht bildet. Bei Schichtdicken von über 100 μm wurde eine verschlechterte Haftung der Antifrettingschicht am Untergrund durch Spannungen am Interface beobachtet.

Die Antifrettingschicht weist bevorzugt eine Mikrohärte nach Vickers bei einer Prüflast von 3 Pond zwischen HV 200 und HV 500, bevorzugt zwischen HV 230 und HV 400, insbesondere zwischen HV 250 und HV 350, auf, wodurch der Abrieb aufgrund von Mikrobewegungen des Gleitlagers im Gehäuse reduziert werden kann und somit die Reibkorrosion der Antifrettingschicht weiter reduziert werden kann. Über 500 HV ist die plastische Verformbarkeit meist so gering, dass einwirkende Kräfte lokal zur Rissbildung und zu Brüchen der Schicht führen. Unter 200 HV wird die Verschleißfestigkeit nicht in dem gewünschten Maße erreicht.

Vorzugsweise weisen die Kupfer-Mischkristall-Körner in der Antifrettingschicht eine Korngröße von größer 5 nm, bevorzugt von größer 10 nm, insbesondere von größer 50 nm, aufweisen. Es ist damit der kristalline Charakter der Kupferbasislegierung stärker ausgeprägt, wodurch in der Folge auch die von der voranstehend beschriebenen Orientierung abhängigen Eigenschaften stärker zu Ausdruck kommen.

Gemäß einer Ausführungsvariante ist die Antifrettingschicht bevorzugt im Wesentlichen frei von intermetallischen Phasen und erscheint in der XRD-Messung als Mischkristall mit Kupfer-Kristallgitter, wobei gemäß einer bevorzugten Ausführungsvariante diese aus Kupfer-Mischkristallen mit einer Gitterkonstante zwischen 0,3630 nm und 0,3750 nm besteht. Es wird dadurch die Ausbildung der bevorzugten Ausrichtung der Kupfer-Mischkristall-Körner in der Schicht aus der Kupferbasislegierung unterstützt bzw. zumindest nicht behindert, sodass die Antifrettingschicht ein homogeneres Eigenschaftsprofil aufweist.

Gemäß einer Ausführungsvariante des Mehrschichtgleitlagers ist vorgesehen, dass die Antifrettingschicht eine Schichtdicke von mindestens 50 %, insbesondere mindestens 150 %, und maximal 1000 %, bevorzugt maximal 300 %, der Rauigkeit R_z der Stützschrift bzw. einer gegebenenfalls zwischen der Stützschrift und der Antifrettingschicht angeordneten Zwischenschicht aufweist. Es wird damit ein „Einebnungseffekt“ der unter der Antifrettingschicht liegenden Schicht erreicht, wobei gleichzeitig durch die vorhandene Rau-

higkeit eine bessere Haftung zwischen dieser Schicht und der Antifrettingschicht erzielt werden kann. Insbesondere wird damit ein Abrieb, der durch Profilsitzen des Rauheitsprofils der unterhalb der Antifrettingschicht angeordneten Schicht entstehen könnte, besser vermieden.

Zur Erhöhung der Anpassungsfähigkeit des Mehrschichtgleitlagers an eine dieses aufnehmende Oberfläche des Gehäuses kann vorgesehen werden, dass die Antifrettingschicht eine Beschichtung aufweist, die weicher ist als die Antifrettingschicht. Bevorzugt besteht dabei diese Beschichtung aus einem Werkstoff besteht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Zinn, Blei, Bismut, polymerbasierte Gleitlacke.

Zum besseren Verständnis der Erfindung wird diese anhand der nachfolgenden Figuren näher erläutert.

Es zeigen teilweise in schematisch vereinfachter Darstellung:

- Fig. 1 ein Mehrschichtgleitlager in Form einer Gleitlagerhalbschale in Seitenansicht;
- Fig. 2 bis 7 die Röntgendiffraktogramme von erfindungsgemäßen Antifrettingschichten;
- Fig. 8 und 9 die Röntgendiffraktogramme von Antifrettingschichten gemäß GB 556, 248 A;
- Fig. 10 das Röntgendiffraktogramm einer Antifrettingschicht gemäß WO 02/48563 A1;
- Fig. 11 ein Diagramm mit den Orientierungsindizes verschiedener Antifrettingschichten.

Einführend sei festgehalten, dass in der Beschreibung gewählten Lageangaben, wie z.B. oben, unten, seitlich usw. auf die unmittelbar beschriebene sowie dargestellte Figur bezogen sind und sind diese bei einer Lageänderung sinngemäß auf die neue Lage zu übertragen. Weiters können auch Einzelmerkmale oder Merkmalskombinationen aus den gezeigten und beschriebenen unterschiedlichen Ausführungsbeispielen für sich eigenständige, erfindungsgemäße Lösungen darstellen.

Fig. 1 zeigt ein Mehrschichtgleitlager 1 in Form einer Gleitlagerhalbschale. Dargestellt ist eine dreischichtige Variante des Mehrschichtgleitlagers 1, bestehend aus einer Stützschiicht 2, einer Gleitschiicht 3, die auf einer Vorderseite 4 des Mehrschichtgleitlagers 2, die einem zu lagernden Bauteil zuwendbar ist angeordnet ist, und einer Antifrettingschiicht 5, die auf einer Rückseite 6 des Mehrschichtgleitlagers 1 und auf der Stützschiicht 2 angeordnet ist. Gegebenenfalls kann eine Lagermetallschiicht 7 zwischen der Gleitschiicht 4 und der Stützschiicht 2 angeordnet sein, wie dies in Fig. 1 strichliert angedeutet ist.

Der prinzipielle Aufbau derartiger Mehrschichtgleitlager 1, wie sie z.B. in Verbrennungskraftmaschinen Verwendung finden, ist aus dem Stand der Technik bekannt, sodass sich weitere Ausführungen hierzu erübrigen. Es sei jedoch erwähnt, dass weitere Schichten angeordnet werden können, also beispielsweise zwischen der Gleitschiicht 4 und der Lagermetallschiicht 3 und/oder zwischen der Antifrettingschiicht 5 und der Stützschiicht 2 eine Haftvermittlerschiicht und/oder eine Diffusionssperrschicht, ebenso kann zwischen der Lagermetallschiicht 3 und der Stützschiicht 2 eine Haftvermittlerschiicht angeordnet werden.

Im Rahmen der Erfindung kann das Mehrschichtgleitlager 1 auch anders ausgeführt sein, beispielsweise als Lagerbuchse, wie dies in Fig. 1 strichliert angedeutet ist. Ebenso sind Ausführungen wie Anlaufringe, axial laufende Gleitschuhe, oder dergleichen möglich.

Daneben besteht im Rahmen der Erfindung die Möglichkeit, dass auf die Lagermetallschiicht 3 verzichtet wird, sodass die Gleitschiicht 4 entweder direkt oder unter Zwischenanordnung eines Haftvermittlers und/oder einer Diffusionssperrschicht auf die Stützschiicht 2 aufgebracht sein kann.

Die Stützmetallschiicht 2 besteht bevorzugt aus Stahl, kann aber auch aus einem Werkstoff, der dem Mehrschichtgleitlager 1 die erforderliche Strukturfestigkeit verleiht, bestehen. Derartige Werkstoffe sind aus dem Stand der Technik bekannt.

Für die Lagermetallschiicht 3 bzw. die Gleitschiicht 4 sowie die Zwischenschichten können die aus dem einschlägigen Stand der Technik bekannten Legierungen bzw. Werkstoffe verwendet werden, und sei diesbezüglich darauf verwiesen.

Erfindungsgemäß besteht die Antifrettingschiicht 5 aus einer Kupferbasislegierung, die zumindest ein Element aus der Gruppe Germanium, Zinn, Indium, Zink, Nickel, Kobalt, Bismut, Blei, Silber, Antimon sowie aus der Herstellung stammende unvermeidbare Ver-

unreinigungen enthält, wobei der Summenanteile dieser Legierungselemente mindesten 1 Gew.-% und maximal 30 Gew.-% beträgt, und wobei in der Kupferlegierung aus Kupfer und dem zumindest einem Element gebildete Kupfer-Mischkristall-Körner vorliegen.

Der Zinngehalt kann zwischen 5 Gew.-% und 25 Gew.-%, bevorzugt zwischen 8 Gew.-% und 19 Gew.-%, insbesondere zwischen 10 Gew.-% und 16 Gew.-%, betragen.

Der Zinkgehalt kann zwischen 0,5 Gew.-% und 25 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-%, betragen.

Der Gehalt an Germanium kann zwischen 3 Gew.-% und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 4 Gew.-% und 10 Gew.-%, betragen.

Der Gehalt an Indium kann zwischen 0,2 Gew.-% und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 2 Gew.-% und 4 Gew.-%, betragen.

Der Gehalt an Nickel kann zwischen 0,2 Gew.-% und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 Gew.-% und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 Gew.-% und 3 Gew.-%, betragen.

Der Gehalt an Kobalt kann zwischen 0,2 Gew.-% und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 Gew.-% und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 Gew.-% und 3 Gew.-%, betragen.

Der Gehalt an Bismut kann zwischen 1 Gew.-% und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 Gew.-% und 15 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 Gew.-% und 10 Gew.-%, betragen.

Der Gehalt an Blei kann zwischen 1 Gew.-% und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 Gew.-% und 15 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 Gew.-% und 10 Gew.-%, betragen.

Der Gehalt an Antimon kann zwischen 0,2 Gew.-% und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 Gew.-% und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-%, betragen.

Der Anteil an Silber in der Kupferbasislegierung kann zwischen 1 Gew.-% und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 2 Gew.-% und 10 Gew.-%, betragen.

Vorzugsweise beträgt der Gehalt an einem oder mehreren der Elemente Germanium, Indium, Zink, Nickel, Kobalt, Bismut, Blei, Silber und Antimon in Summe zwischen 0,2 Gew.-% und 20 Gew.-%.

Durch Zink, Indium, Germanium und Sb wird weiters die Neigung des Kupferwerkstoffes mit dem Stahl zu verschweißen vermindert. Die Anmelderin vermutet, dass einerseits die gegenseitige Löslichkeit, also des Gehäusewerkstoffes in dem Beschichtungsmaterial und umgekehrt, und damit ein Materialübertrag reduziert, die Korrosionsfestigkeit und mechanische Widerstandsfähigkeit gegen Verschleiß und Ermüdung durch Bildung eines Substitutionsmischkristalls verbessert und dass durch die Legierungspartner die Bildung von dünnen fest haftenden, die Oberflächen von einander trennenden, Oxidschichten und/oder Reaktionsschichten mit Öladditiven erleichtert wird.

Durch Kombinationen dieser Elemente können die Eigenschaften der Beschichtung gezielt eingestellt werden bzw. auf den jeweiligen Anwendungsfall maßgeschneidert werden.

Es wurde dabei beobachtet, dass unter einem gewissen Gehalt der Effekt zu gering ist, über einem gewissen Wert und insbesondere über dem Summenwert von 30 Gew.-% sich große Mengen harter, spröder intermetallischer Phasen bilden, die sich negativ auf die Antifrettingschicht auswirken.

So wird beispielsweise eine Cu-Sn oder Cu-Ge Legierung durch Zusatz von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% Zn oder 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% Indium deutlich unempfindlicher gegen den korrosiven Angriff, insbesondere schwefelhaltiger, Öladditive.

Eine Cu-Al Legierung wird durch Zusatz von 0,2 Gew.-% bis 15 Gew.-% Antimon deutlich verschleißfester, da ein Teil der Legierungselemente als feindisperse AlSb-Hartphase ausgeschieden wird.

Durch Zulegieren von Nickel und/oder Kobalt kann die mechanische Festigkeit der Beschichtung und deren Korrosionsbeständigkeit stark erhöht werden. Insbesondere durch Nickel wird auch die Verformbarkeit verbessert. Leider wird durch diese Elemente die Verschweißneigung mit dem Gehäusematerial erhöht. Dieser Effekt wurde besonders bei Gehalten über 5 Gew.-%, insbesondere über 10 Gew.-%, beobachtet.

Durch Zulegieren eines oder mehrerer Elemente aus der Gruppe Blei, Bismut und Silber oder durch Zusatz von Festschmierstoffen wie Graphit, MoS₂, WS₂ wird eine weitere Phase in das Gefüge eingebracht, die besonders gute Gleiteigenschaften aufweist. Dadurch kann eine Schädigung durch Fretting weiter vermindert werden oder eine Schädigung unter extremen Betriebszuständen (vergleichbar mit den Notlaufeigenschaften eines Lagermetalls) reduziert werden.

Blei, Bismut und Festschmierstoffe sind besonders weiche Materialien, die potenziell die Belastbarkeit der Beschichtung schwächen könnten, daher ist ihr Gehalt nach oben zu begrenzen.

Silber wird von vielen, insbesondere schwefelhaltigen Öladditiven, stark angegriffen. Dieser unerwünschte Effekt tritt besonders ausgeprägt bei Gehalten über 20 Gew.-% auf.

Diese Kupferbasislegierungen werden bevorzugt galvanisch auf der Rückseite 6 auf dem jeweiligen Substrat, also beispielsweise der Stützsicht 2, abgeschieden. Der Elektrolyt hierfür kann cyanidhaltig oder bevorzugt cyanidfrei sein. Bevorzugte Parameter für die Abscheidung sowie bevorzugte Badzusammensetzungen sind in den folgenden Beispielen wiedergegeben.

Beispiel 1: cyanidhaltiger Elektrolyt

Kupfer (I).....0,25 mol/l – 0,35 mol/l

Zinn (IV).....0,10 mol/l – 0,20 mol/l

Freies Cyanid.....0,30 mol/l – 0,45 mol/l

Freie Alkalität.....0,20 mol/l – 0,30 mol/l

Tartrat.....0,10 mol/l – 0,20 mol/l

Additiv.....0,5 g/l – 5 g/l

Temperatur.....55 °C – 65 °C

Stromdichte.....1 A/dm² – 4 A/dm²

Beispiel 2: cyanidfreier Elektrolyt auf Methansulfonsäure- oder Tetrafluoroborsäurebasis

Kupfer (II).....0,25 mol/l – 0,35 mol/l

Zinn (II).....0,10 mol/l – 0,20 mol/l

Freie Säure.....0,8 mol/l – 2 mol/l

Additiv.....5 g/l – 50 g/l

Temperatur.....20 °C – 30 °C

Stromdichte.....0,5 A/dm² – 3 A/dm²

Beispiel 3: cyanidfreier Elektrolyt auf Pyrophosphat- oder Phosphonatbasis

Kupfer (II).....0,10 mol/l – 0,40 mol/l

Zinn (II).....0,05 mol/l – 0,50 mol/l

pH-Wert.....8 – 10

Additiv.....0,5 g/l – 50 g/l

Temperatur.....40 °C – 80 °C

Stromdichte.....0,5 A/dm² – 5 A/dm²

In der bevorzugten Ausführung des Elektrolyts enthält dieser neben den Salzen für die abzuscheidenden Metalle auch organische Verbindungen. Insbesondere sind dies im Falle cyanidischer Elektrolyte Polycarbonsäuresalze wie Citrat oder Tartrat, im Falle der nicht cyanidischen sauren Elektrolyte Naphthol oder Naphtholderivate oder Thioverbindungen. Dadurch wird erreicht, dass die erfindungsgemäße Ausrichtung über einen weiteren Bereich an Badparametern erhalten wird.

Folgende Salze können zur Abscheidung der Metalle verwendet werden:

Kupfer kann als Kupfer(II)tetrafluoroborat, Kupfer(II)methansulfonat, Kupfer(II)sulfat, Kupfer(II)pyrophosphat, Kupfer(I)cyanid, Kupfersalze von Hydroxy- und/oder Ami-

nophosphonsäuren eingesetzt werden. Generell kann die Konzentration an Kupfer im Elektrolyt zwischen 0,05 mol/l und 1 mol/l betragen.

Zinn kann als Zinn(II)tetrafluoroborat, Zinn(II)methansulfonat, Zinn(II)sulfat, Zinn(II)pyrophosphat, Natriumstannat, Kaliumstannat, Zinn(II)salze von Hydroxy- und/oder Aminophosphonsäuren eingesetzt werden. Generell kann die Konzentration an Zinn im Elektrolyt bis zu 0,5 mol/l betragen.

Zink kann als Zink(II)tetrafluoroborat, Zink(II)methansulfonat, Zink(II)sulfat, Zink(II)pyrophosphat, Zinkoxid, Zinkcyanid, Zink(II)salze von Hydroxy- und/oder Aminophosphonsäuren eingesetzt werden. Generell kann die Konzentration an Zink im Elektrolyt bis zu 0,5 mol/l betragen.

Germanium kann als Germaniumoxid oder Natrium- oder Kaliumgermanat eingesetzt werden. Generell kann die Konzentration an Germanium im Elektrolyt bis zu 0,5 mol/l betragen.

Indium kann als Indiumoxid, Indiumcyanid, Indiumsulfat, Indiumfluoroborat, Indiummethansulfonat eingesetzt werden. Generell kann die Konzentration an Indium im Elektrolyt bis zu 0,5 mol/l betragen.

Nickel kann als Nickel(II)tetrafluoroborat, Nickel(II)methansulfonat, Nickel(II)sulfat, Ammonium-Nickel-Sulfat, Nickel(II)chlorid, Nickel(II)pyrophosphat, Nickel(II)oxid eingesetzt werden. Generell kann die Konzentration an Nickel im Elektrolyt bis zu 1 mol/l betragen.

Cobalt kann in der gleichen Form und Konzentration wie Nickel eingesetzt werden.

Bismut kann als Bismuttrifluorid, Bismut(III)methansulfonat, Bismut(III)sulfat, Bismut(III)pyrophosphat, Bismutoxid, Natrium- oder Kaliumbismutat eingesetzt werden. Generell kann die Konzentration an Bismut im Elektrolyt bis zu 0,5 mol/l betragen.

Blei kann als Blei(II)tetrafluoroborat, Blei(II)methansulfonat, Blei(II)pyrophosphat, Bleiacetat, Blei(II)oxid, Natrium- oder Kaliumplumbat eingesetzt werden. Generell kann die Konzentration an Blei im Elektrolyt bis zu 0,3 mol/l betragen.

Silber kann als Cyanid, Alkalisilbercyanid, Silbermethansulfonat, Silbernitrat eingesetzt werden. Generell kann die Konzentration an Antimon im Elektrolyt bis zu 0,5 mol/l betragen.

Antimon kann als Antimon(III)tetrafluoroborat, Antimontrifluorid, Antimon(III)oxid, Kaliumantimonatrat eingesetzt werden. Generell kann die Konzentration an Antimon im Elektrolyt bis zu 0,2 mol/l betragen.

Mögliche Stabilisatoren bzw. Grundelektrolyte, Leitsalze oder Komplexbildner sind: Alkali-cyanide, Alkalihydroxide, Tetrafluoroborsäure, Flusssäure, Methansulfonsäure, Weinsäure und deren Alkali- und Ammoniumsalze, Citronensäure und deren Alkali- und Ammoniumsalze, Ammonium- und Alkalipyrophosphate, Phosphonsäure und deren Alkali- und Ammoniumsalze, 2,2-Ethylendithiodiethanol, Hydantion und dessen Derivate, Succinimid und dessen Derivate, Phenol - und Kresolsulfonsäuren, in einer Gesamtkonzentration zwischen 0,1 mol/l und 2 mol/l.

Mögliche Oxidationsinhibitoren in cyanidfreien Elektrolyten sind: Resorcin, Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol, Formaldehyd, Methanol, in einer Gesamtkonzentration zwischen 0,03 mol/l und 0,3 mol/l.

Mögliche Additive sind: Phenolphthalein, Thioverbindungen und deren Derivate, Thioharnstoff und dessen Derivate, Alpha- oder Beta-Naphtol und deren Ethoxylate, Alpha- und Beta-Naphtholsulphonsäure und deren Ethoxylate, o-Toluidin, Hydroxychinolin, Ligninsulfonat, Butindiol, in einer Gesamtkonzentration zwischen 0,0005 mol/l und 0,05 mol/l, bevorzugt 0,002 mol/l und 0,02 mol/l und Gelatine, Leim, nichtionische und kationische Tenside, Aminoverbindungen, beispielsweise C8-C20-amidopropylamine und deren Derivate, Polyethylenglycol und dessen funktionalisierte Derivate, Pepton, Glycin, in einer Gesamtkonzentration zwischen 0 g/l – 50 g/l.

Es können jeweils auch Mischungen aus den voranstehend genannten Bestandteilen der Elektrolyte verwendet werden, also z.B. zumindest zwei Salze eines bzw. des jeweiligen Metalls und/oder zumindest zwei Stabilisatoren und/oder zumindest zwei Oxidationsinhibitoren und/oder zumindest zwei Additive.

Zu beachten ist, dass aus Sicherheitsgründen cyanidhaltige Elektrolyte nur aus alkalischen Salzen oder Vormischungen hergestellt werden dürfen.

Die Legierungselemente können in Form der oben genannten, löslichen Verbindungen oder Komplexe einem entsprechenden Elektrolyten zugesetzt und aus diesem mit abgeschieden werden. Ebenso ist eine Legierungsbildung durch Eindiffusion der Elemente in die Schicht oder Mitabscheidung von im Elektrolyten suspendierten Partikeln möglich.

Die Abscheidung der jeweiligen Antifrettingschicht 5 kann auf einem bereits vorgeformten Mehrschichtgleitlager 1 erfolgen, also z.B. auf einer Gleitlagerhalbschale. Ebenso ist es im Rahmen der Erfindung möglich, dass die Antifrettingschicht 5 auf einem eben Substratstreifen, beispielsweise einem Stahlstreifen, abgeschieden wird, und die mechanische Umformung zum fertigen Mehrschichtgleitlager 1, beispielsweise durch Pressen, etc., erst in einem daran anschließenden Herstellungsschritt durchgeführt wird.

Die Antifrettingschicht kann auch nach Auftragung einer Zwischenschicht bzw. Haftvermittlungsschicht, beispielsweise aus Kupfer oder Nickel, auf dem Substrat aufgetragen werden. Solche Zwischenschichten weisen üblicherweise eine Dicke von $0\ \mu\text{m} - 4\ \mu\text{m}$, bevorzugt $0\ \mu\text{m} - 2\ \mu\text{m}$ auf. Ebenso ist die Ausführung der Antifrettingschicht als Mehrfachsicht mit unterschiedlichen Zusammensetzungen oder als Gradientenschicht möglich. Im Fall einer Gradientenschicht kann ein Konzentrationsgradient für Kupfer ausgebildet werden, wobei die Konzentration an Kupfer an der Grenzschicht zur Stützsicht 2 in der Antifrettingschicht 5 am größten ist. Der Gradient kann linear oder nichtlinear ausgebildet sein, ebenso besteht die Möglichkeit eines kontinuierlichen oder eines diskontinuierlichen Konzentrationsgradienten.

Es wurden auf diese Weise Antifrettingschichten 5 folgender Zusammensetzungen in Tabelle 1 hergestellt. Die Angaben zur Zusammensetzung beziehen sich dabei auf Gew.-%.

Tabelle 1: Zusammensetzungen von Antifrettingschichten 5

	Si	Ge	Sn	In	Zn	Ni	Co	Bi	Pb	Sb	Cu
1	2					2					Rest
2	5			2							Rest
3		4			5						Rest
4		10									Rest
5		15		1		5					Rest
6			10	3							Rest
7			15	2							Rest

8			20		3						Rest
9			10		5		0,5				Rest
10			13		1						Rest
11			10		1				10		Rest
12			10					15			Rest
13			5		5				15		Rest
14			5							2	Rest
15		2	10								Rest
16			17		2			10			Rest
17			12						9		Rest
18	1	2	5		5						Rest
19			11	3							Rest
20			24				5				Rest

Für Vergleichszwecke wurden weiters folgende CuSn-Legierungen hergestellt, wobei in Tabelle 2 die Beispiele 21 bis 24 eine Antifrettingschicht entsprechend der GB 2315301 A1 auf Stahl und die Beispiele 25 bis 39 sowie 41 bis 44 erfindungsgemäße Antifrettingschichten 5 auf Stahl zeigen. Für das Beispiel 40 wurde dabei entsprechend der WO 02/48563 A1 eine CuSn6-Legierung auf ein Ti-Pleuel aufgebracht. Die Sn-Anteile in Tabelle 2 sind wiederum in Gew.-% angegeben. Den Rest auf 100 Gew.-% bildet jeweils Cu. Für die erfindungsgemäßen Beispiele 25 bis 39 wurden die CuSn-Legierungen aus einem cyanidhaltigen Elektrolyt, jene der Beispiele 41 bis 44 aus einem cyanidfreien Elektrolyt abgeschieden.

Tabelle 2: CuSn-Legierungen

Nr.	Sn	Nr.	Sn	Nr.	Sn	Nr.	Sn
21	11	27	17	33	10,8	39	9
22	8,4	28	12,5	34	16	40	6
23	15	29	9	35	10	41	10
24	13	30	10	36	18	42	12
25	12	31	13	37	15	43	14
26	14	32	15	38	16	44	16

Auf dem Prüfstand zeigte sich, dass die erfindungsgemäßen CuSn-Legierungen deutlich bessere Eigenschaften aufwiesen als die CuSn-Legierungen nach dem Stand der Technik. Es wurde dabei ein zylindrischer Stempel (die Gehäusebohrung darstellend) mit einem Druck von 10 MPa auf eine mit den entsprechenden Materialien beschichtete Platte (den Lagerrücken darstellend) gedrückt. Der Kontaktbereich wurde geölt. Stempel und Platte wurden einer Relativbewegung von 0,1 mm Amplitude bei einer Frequenz von 10 Hz ausgesetzt. Alle Versuche wurden bei 120°C über 1.000.000 Relativbewegungen durchgeführt. Nach Beendigung des Versuches wurden die Kontaktpunkte auf Platte und Stempel untersucht. Bei allen Proben bildete sich auf den Kontaktflächen Ölkohle. Der Grad der Schädigung wurde zwischen 1, keine Schädigung und 10, starker Frettingangriff eingestuft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Prüfergebnisse zu den Beispielen 21 bis 44

Nr.		Nr.		Nr.		Nr.	
21	10	27	5	33	3	39	3
22	8	28	5	34	2	40	6
23	9	29	2	35	4	41	3

24	7	30	2	36	3	42	3
25	3	31	4	37	2	43	4
26	2	32	3	38	3	44	4

Die Versuche wurden mit unterschiedlichen Stempelmaterien (z.B. Stahl Gusseisen, Aluminium, Titan) und Oberflächenzuständen (Geschliffen, Kugelgestrahlt, etc.) und auch mit Platten ohne Beschichtung und mit unterschiedlichen Oberflächenzuständen durchgeführt, wobei sich die oben dargestellten Ergebnisse bestätigen. Auch die Versuchsparameter wie Pressung, Amplitude, Temperatur, Schmieröl wurden variiert. Die Ergebnisse wurden mit Ergebnissen aus Motorenversuchen und Untersuchungsergebnissen an Teilen aus dem Feld korreliert. Mit erfindungsgemäßen Antifrettingschichten 5 im Vergleich zu den Schichten nach dem Stand der Technik konnte eine weitere, deutliche Verminderung der Schädigung durch Fretting erzielt werden kann.

Um diese Unterschiede zu verifizieren wurde die Röntgenstruktur der Antifrettingschichten 5 untersucht. Die Fig. 2 bis 10 zeigen hierzu die Röntgendiffraktogramme der Beispiele 30 (Fig. 2), 35 (Fig. 3), 33 (Fig. 4), 31 (Fig. 5), 43 (Fig. 6), 42 (Fig. 7), 23 (Fig. 8), 22 (Fig. 9), 40 (Fig. 10). Auf die Wiedergabe der Röntgendiffraktogramme der übrigen Beispiele wurde verzichtet, da sie zum Verständnis der Erfindung nichts über die aus den Fig. 2 bis 10 gewonnenen Erkenntnissen hinausgehendes beitragen.

Obwohl diese Röntgendiffraktogramme im direkten Vergleich an sich schon aussagekräftig sind, wurde zum besseren Vergleich aus den relativen Intensitäten der Beugungsmuster der CuSn-Legierungen nach den Beispielen 21 bis 44 der Orientierungsindex der Kupfer-Mischkristall-Körner berechnet. Das Ergebnis ist in Fig. 11 grafisch aufgetragen und in Tabelle 3 numerisch wiedergegeben, wobei in Tabelle 4 auch die Werte für eine völlig unorientierte Cu-Pulver Probe wiedergegeben sind.

Die Berechnung der Orientierungsindizes erfolgt nach der Formel

$$M\{hkl\} = \frac{I\{hkl\} \sum I^0\{hkl\}}{I^0\{hkl\} \sum I\{hkl\}}$$

wobei $I\{hkl\}$ die Röntgenbeugungsintensitäten für die $\{hkl\}$ Netzebenen der Antifretting-schicht und $I^0\{hkl\}$ die Röntgenbeugungsintensitäten der völlig unorientierten Kupfer-Pulverprobe darstellen.

Tabelle 4: Orientierungsindices

	Relative Intensität $I\{hkl\}$					Orientierungsindex $M\{hkl\}$			
	$\{111\}$	$\{200\}$	$\{220\}$	$\{311\}$	Sum.	$\{111\}$	$\{200\}$	$\{220\}$	$\{311\}$
Beispiel									
Cu-Pulver (00-004-0836)	100	46	20	17	183,0	1	1	1	1
21	17,1	3,7	100	6,5	127,3	0,25	0,12	7,19	0,6
22	79,4	62,3	100	36,4	278,1	0,5	0,9	3,3	1,4
23	57,3	11,9	100	9,5	178,7	0,6	0,3	5,1	0,6
24	77,4	20,6	100	13	211,0	0,7	0,4	4,3	0,7
25	100	56	3,1	4	163,1	1,1	1,4	0,2	0,3
26	99,1	100	2,5	5,1	206,7	0,9	1,9	0,1	0,3
27	52,4	100	2	3,8	158,2	0,6	2,5	0,1	0,3
28	65,5	100	1,7	3,1	170,3	0,7	2,3	0,1	0,2
29	100	27	11,5	6,9	145,4	1,3	0,7	0,7	0,5
30	100	47,8	11,8	21,6	181,2	1,0	1,1	0,6	1,3
31	57,2	100	5,2	4,4	166,8	0,6	2,4	0,3	0,3

32	97,9	100	2,5	3,6	204,0	0,9	2,0	0,1	0,2
33	100,0	78,9	3,9	5,2	188,0	1,0	1,7	0,2	0,3
34	100,0	41,1	5,1	5,9	152,1	1,2	1,1	0,3	0,4
35	100,0	96,1	9,2	8,8	214,1	0,9	1,8	0,4	0,4
36	100,0	14,9	5,0	4,3	124,2	1,5	0,5	0,4	0,4
37	100,0	20,3	8,1	8,7	137,1	1,3	0,6	0,5	0,7
38	83,5	100,0	2,4	3,8	189,7	0,8	2,1	0,1	0,2
39	100,0	77,9	16,1	13,0	207,0	0,9	1,5	0,7	0,7
40	100,0	46,8	92,6	30,9	270,3	0,7	0,7	3,1	1,3
41	100,0	6,7	7,9	6,0	120,6	1,5	0,2	0,6	0,5
42	100,0	3,1	3,0	1,7	107,8	1,7	0,1	0,3	0,2
43	100	1,5	0,3	0,3	102,1	1,8	0,1	0,1	0,1
44	100	1	0,1	0,4	101,5	1,8	0,1	0,0	0,1

In Fig. 11 sind die jeweiligen Orientierungsindices für die einzelnen Netzebenenscharen aus Tabelle 4 auf der Ordinate und die zugehörigen Netzebenenscharen auf der Abszisse aufgetragen. Wie aus Fig. 11 ersichtlich ist, zeigen die Proben nach dem Stand der Technik entsprechen den Verläufen 21 bis 24 und 40 eine deutliche Ausprägung des Orientierungsindex $M\{220\}$. Zum Unterschied dazu tritt $M\{220\}$ bei den erfindungsgemäßen Proben im Vergleich zu $M\{200\}$ deutlich in den Hintergrund. Erfindungsgemäß weist jede der Netzebenenscharen $\{hkl\}$ einen Wert von kleiner 2,75 auf, insbesondere der Orientierungsindex des $\{220\}$ Reflexes unterschreitet. Vorzugsweise beträgt die Röntgenbeugungsintensität der $\{200\}$ -Netzebenen zwischen 50 % und 200 % der Röntgenbeugungsintensität der $\{111\}$ -Netzebenen, bzw. beträgt die Summe der Röntgenbeugungsintensität

von $I\{111\}$ und $I\{200\}$ zumindest 70%, bevorzugt zumindest 80%, der gesamten Röntgenbeugungsintensität.

Aus Fig. 11 ist weiters ersichtlich, dass bei aus cyanidfreien Elektrolyten abgeschiedenen CuSn-Legierungen der Orientierungsindex $M\{200\}$ deutlich kleiner ist als bei aus cyanidhaltigen Elektrolyten abgeschiedenen CuSn-Legierungen, hingegen der Orientierungsindex $M\{111\}$ einen größeren Wert annimmt. Diese cyanidfreien Elektrolyten haben alle zumindest eine organische Verbindung entsprechend voranstehenden Angaben enthalten. In einer bevorzugten Ausführung der Antifrettingschicht 5 beträgt daher die Röntgenbeugungsintensität $I\{111\}$ zumindest 70%, bevorzugt zumindest 85%, der gesamten Röntgenbeugungsintensität beträgt.

Ähnliche Ergebnisse zeigen Kupferbasislegierungen mit den bzw. zumindest einem der weiteren voranstehend genannten Legierungselemente(n) Si, Ge, In, Zn, Ni, Co, Bi, Pb und Sb, sodass auf die Wiedergabe dieser Ergebnisse verzichtet wurde, um den Rahmen der Beschreibung nicht zu sprengen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsvariante der Antifrettingschicht 5 weist diese eine Schichtdicke zwischen 2 μm und 100 μm , bevorzugt zwischen 3 μm und 30 μm , insbesondere zwischen 4 μm und 15 μm auf, wie dies bereits voranstehend ausgeführt wurde.

Wie bereits voranstehend ausgeführt, weist die Antifrettingschicht 5 eine Schichtdicke von mindestens 50 %, insbesondere mindestens 150 %, und maximal 1000 %, bevorzugt maximal 300 %, der Rauigkeit R_z der Stützschiicht bzw. einer gegebenenfalls zwischen der Stützschiicht und der Antifrettingschicht angeordneten Zwischenschicht auf.

Insbesondere weist die Antifrettingschicht 5 aus voranstehend genannten Gründen eine Mikrohärtigkeit nach Vickers bei einer Prüflast von 3 Pond zwischen HV 200 und HV 500, bevorzugt zwischen HV 230 und HV 400, insbesondere zwischen HV 250 und HV 350, auf.

Auswertungen von Schliffbildern haben gezeigt, dass eine Verbesserung der Eigenschaften der Antifrettingschicht 5 auftritt, wenn die Kupfer-Mischkristall-Körner eine Korngröße von größer 5 nm, bevorzugt von größer 10 nm, insbesondere von größer 50 nm, aufweisen.

XRD-Messungen der Antifrettingschicht 5 haben zudem gezeigt, dass Kupferbasislegierungen bessere Eigenschaften aufweisen, wenn diese im Wesentlichen frei von intermetallischen Phasen sind und als Mischkristall mit Kupfer-Kristallgitter erscheint, wobei be-

sonders bevorzugt ist, wenn diese Kupferbasislegierungen aus Kupfer-Mischkristallen mit einer Gitterkonstante zwischen 0,3630 nm und 0,3750 nm bestehen.

Die Antifrettingschicht 5 kann zudem aus voranstehenden Gründen eine Beschichtung aufweisen, die weicher ist als die Antifrettingschicht 5, wobei die Beschichtung bevorzugt aus einem Werkstoff besteht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Zinn, Blei, Silber, Bismut, polymerbasierte Gleitlacke. Prinzipiell sind sämtliche Gleitlacke verwendbar, die im Bereich von Gleitlagern bekannt sind. Bevorzugt wird jedoch ein Gleitlack verwendet, der in trockenem Zustand aus 40 Gew.-% bis 45 Gew.-% MoS₂, 20 Gew.-% bis 25 Gew.-% Graphit und 30 Gew.-% bis 40 Gew.-% Polyamidimid besteht, wobei gegebenenfalls noch Hartpartikel, wie z.B. Oxide, Nitride oder Carbide, im dem Gleitlack in einem Anteil von in Summe maximal 20 Gew.-% enthalten sein können, die einen Anteil der Festschmierstoffe ersetzen.

Der Ordnung halber sei abschließend darauf hingewiesen, dass zum besseren Verständnis des Aufbaus Mehrschichtgleitlagers 1 dieses bzw. dessen Bestandteile teilweise unmaßstäblich und/oder vergrößert und/oder verkleinert dargestellt wurden.

Bezugszeichenaufstellung

1	Mehrschichtgleitlager	41	Verlauf
2	Stützschrift	42	Verlauf
3	Gleitschicht	43	Verlauf
4	Vorderseite	44	Verlauf
5	Antifrettingschicht		
6	Rückseite		
7	Lagermetallschicht		
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21	Verlauf		
22	Verlauf		
23	Verlauf		
24	Verlauf		
25	Verlauf		
26	Verlauf		
27	Verlauf		
28	Verlauf		
29	Verlauf		
30	Verlauf		
31	Verlauf		
32	Verlauf		
33	Verlauf		
34	Verlauf		
35	Verlauf		
36	Verlauf		
37	Verlauf		
38	Verlauf		
39	Verlauf		
40	Verlauf		

Patentansprüche

1. Antifrettingschicht (5) für ein Mehrschichtgleitlager (1) bestehend aus einer Kupferbasislegierung, die neben Kupfer als Hauptlegierungselement zumindest ein Element aus der Gruppe Germanium, Zinn, Indium, Zink, Nickel, Kobalt, Bismut, Blei, Silber, Antimon sowie aus der Herstellung stammende unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wobei der Summenanteil dieser Legierungselemente mindesten 1 Gew.-% und maximal 30 Gew.-% beträgt, und wobei in der Kupferlegierung aus Kupfer und dem zumindest einem Element gebildete Kupfer-Mischkristall-Körner vorliegen, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupfer-Mischkristall-Körner in der Art orientiert sind, dass ein Orientierungsindex $M\{hkl\}$ gemäß der Formel

$$M\{hkl\} = \frac{I\{hkl\} \sum I^0\{hkl\}}{I^0\{hkl\} \sum I\{hkl\}}$$

jede der Netzebenenscharen $\{hkl\}$ einen Wert von kleiner 3,0 aufweist, wobei $I\{hkl\}$ die Röntgenbeugungsintensitäten für die $\{hkl\}$ Netzebenen der Antifrettingschicht und $I^0\{hkl\}$ die Röntgenbeugungsintensitäten der völlig unorientierten Kupfer-Pulverprobe darstellen.

2. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Orientierungsindex des $\{220\}$ Reflexes den Wert 1,0 unterschreitet.

3. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Röntgenbeugungsintensität der $\{200\}$ -Netzebenen zwischen 50 % und 200 % der Röntgenbeugungsintensität der $\{111\}$ -Netzebenen beträgt.

4. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Röntgenbeugungsintensität von $I\{111\}$ und $I\{200\}$ zumindest 70%, bevorzugt zumindest 80%, der gesamten Röntgenbeugungsintensität beträgt.

5. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Röntgenbeugungsintensität $I\{111\}$ zumindest 70%, bevorzugt zumindest 85%, der gesamten Röntgenbeugungsintensität beträgt.
6. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Zinngehalt zwischen 5 Gew.-% und 25 Gew.-%, bevorzugt zwischen 8 Gew.-% und 19 Gew.-%, insbesondere zwischen 10 Gew.-% und 16 Gew.-%, beträgt.
7. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Zinkgehalt zwischen 0,5 Gew.-% und 25 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-%, beträgt.
8. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an einem oder mehreren der Elemente Germanium, Indium, Zink, Nickel, Kobalt, Bismut, Blei, Silber und Antimon in Summe zwischen 0,2 Gew.-% und 20 Gew.-% beträgt.
9. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Schichtdicke zwischen 2 μm und 100 μm , bevorzugt zwischen 3 μm und 30 μm , insbesondere zwischen 4 μm und 15 μm aufweist.
10. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Mikrohärte nach Vickers bei einer Prüflast von 3 Pond zwischen HV 200 und HV 500, bevorzugt zwischen HV 230 und HV 400, insbesondere zwischen HV 250 und HV 350, aufweist.
11. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupfer-Mischkristall-Körner eine Korngröße von größer 5 nm, bevorzugt von größer 10 nm, insbesondere von größer 50 nm, aufweisen.
12. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass diese im Wesentlichen frei von intermetallischen Phasen ist und in der XRD-Messung als Mischkristall mit Kupfer-Kristallgitter erscheint.

13. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Kupfer-Mischkristallen mit einer Gitterkonstante zwischen 0,3630 nm und 0,3750 nm besteht.

14. Mehrschichtgleitlager (1) mit einer, einem zum lagernden Element zuwendbaren Vorderseite (4) und einer dieser gegenüberliegenden Rückseite (6), umfassend eine Stützschrift (2), eine auf der Vorderseite (4) angeordnete Gleitschicht (3) sowie eine auf der Rückseite (6) angeordnete Antifrettingschicht (5), dadurch gekennzeichnet, dass die Antifrettingschicht (5) entsprechend einem der vorhergehenden Ansprüche gebildet ist.

15. Mehrschichtgleitlager (1) nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Antifrettingschicht (5) eine Schichtdicke von mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 50 %, insbesondere mindestens 150 %, und maximal 1000 %, bevorzugt maximal 300 %, der Rauigkeit R_z der Stützschrift (5) bzw. einer gegebenenfalls zwischen der Stützschrift (2) und der Antifrettingschicht (5) angeordneten Zwischenschicht aufweist.

16. Mehrschichtgleitlager (1) nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Antifrettingschicht (5) eine Beschichtung aufweist, die weicher ist als die Antifrettingschicht (5).

17. Mehrschichtgleitlager (1) nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung aus einem Werkstoff besteht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Zinn, Blei, Bismut, Silber, polymerbasierte Gleitlacke.

18. Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer Antifrettingschicht (5) auf dem Rücken einer Stützschrift eines Mehrschichtgleitlager (1), wobei die Antifrettingschicht (5) aus einer Kupferlegierung hergestellt wird, die neben Kupfer als Hauptlegierungselement zumindest ein Element aus der Gruppe Germanium, Zinn, Indium, Zink, Nickel, Kobalt, Bismut, Blei, Silber, Antimon sowie aus der Herstellung stammende unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wobei der Summenanteile dieser Legierungselemente mindestens 1 Gew.-% und maximal 30 Gew.-% beträgt und in Form von Salzen im Elektrolyt eingesetzt werden, wobei die Abscheidung der Antifrettingschicht (5) bei einer

Temperatur unterhalb von 85 °C und bei einer maximalen Stromdichte von 6 A/dm² durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt neben den Salzen für die abzuscheidenden Metalle auch organische Verbindungen ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Polycarbonsäuresalze, Naphthol, Naphtholderivate, Thioverbindungen enthält.

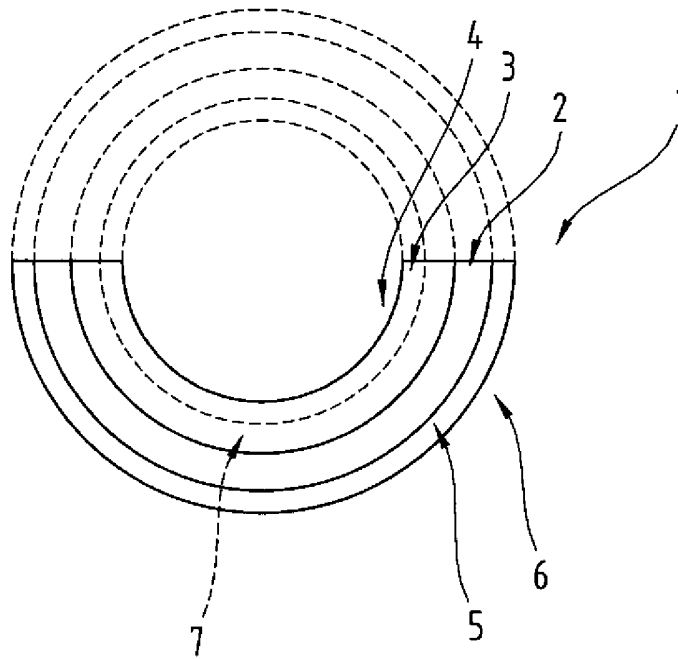
Miba Gleitlager GmbH

durch



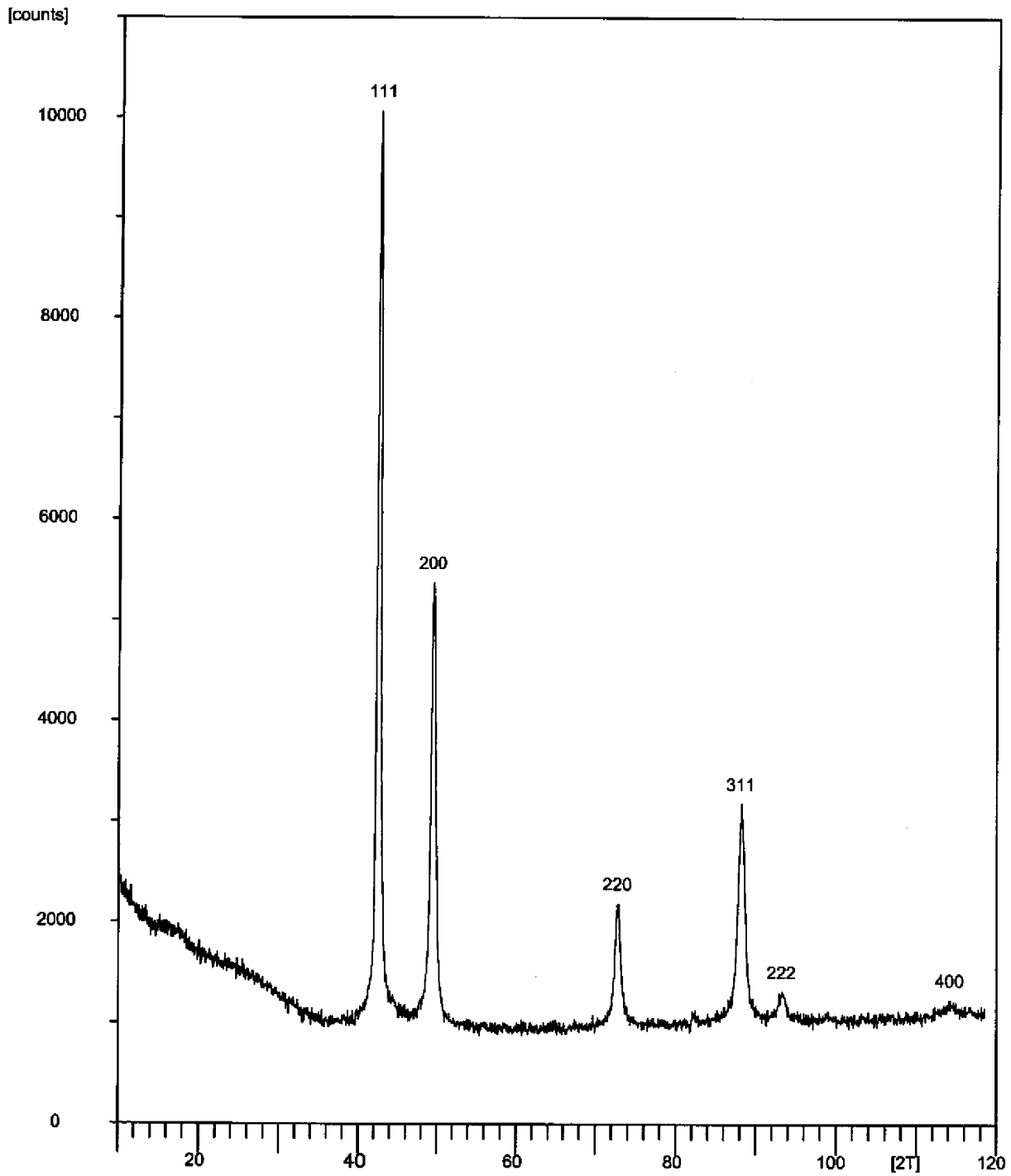
Anwälte Burger & Partner

Rechtsanwalt GmbH

Fig.1

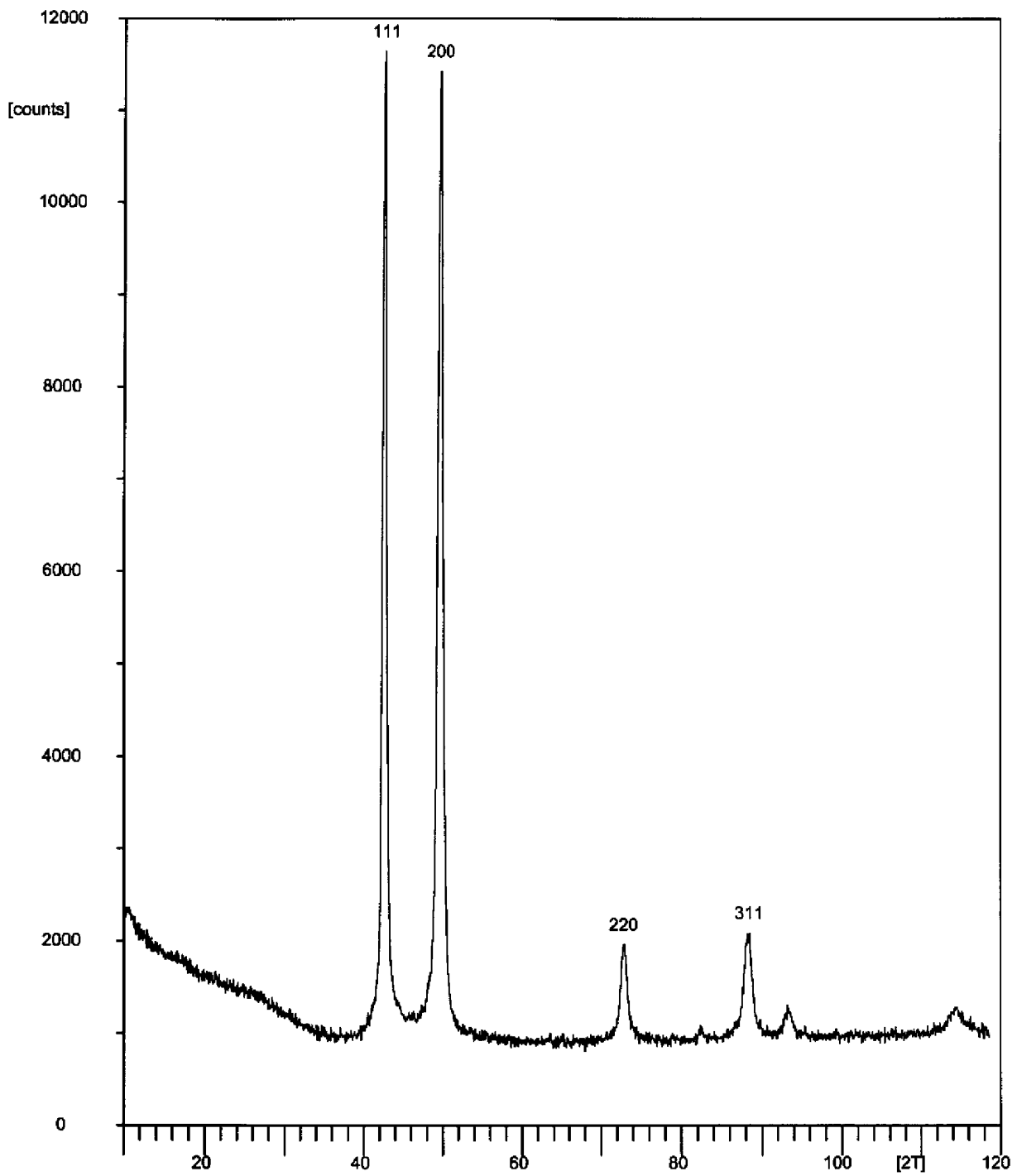
003873

Fig.2



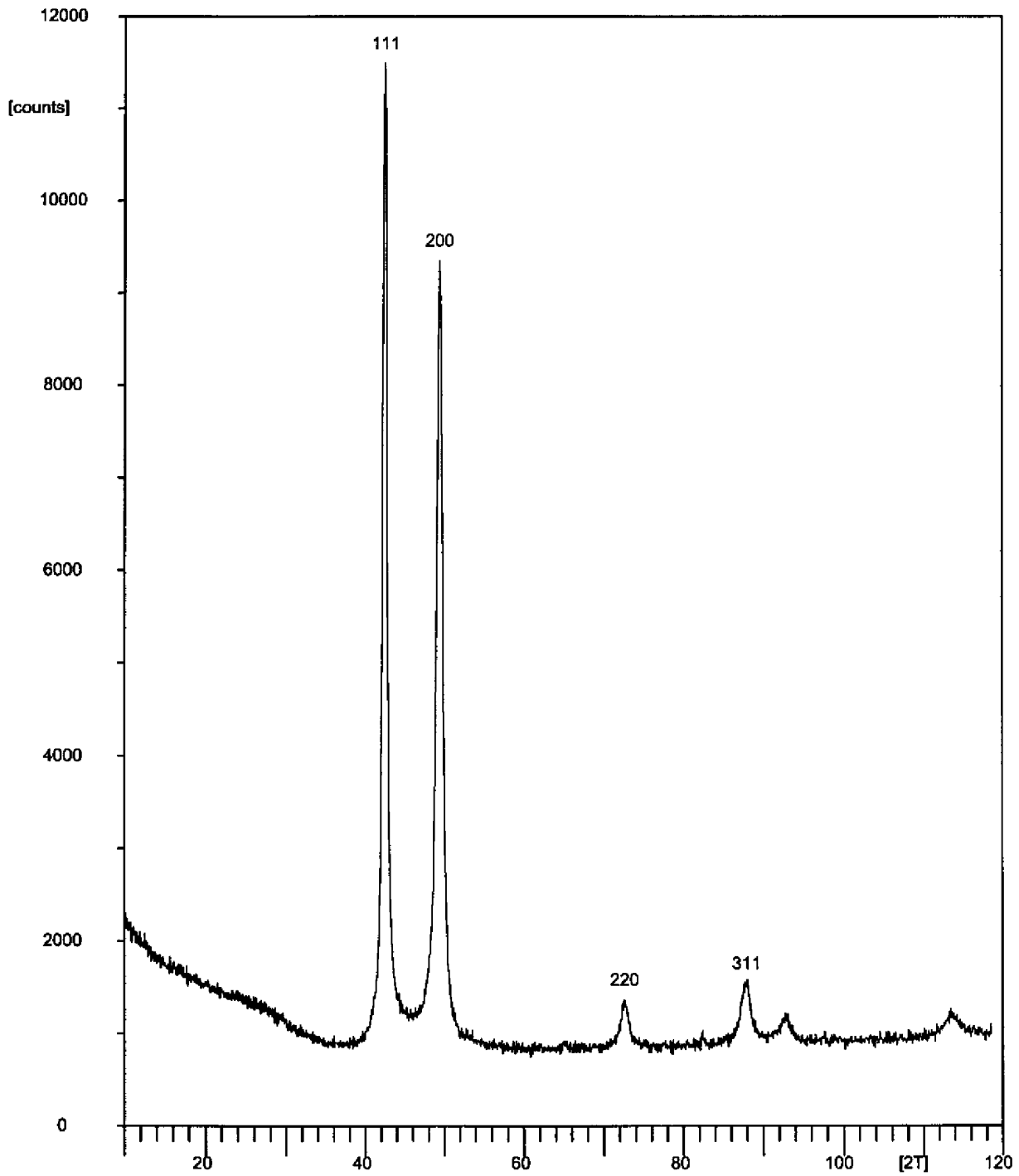
003873

Fig.3



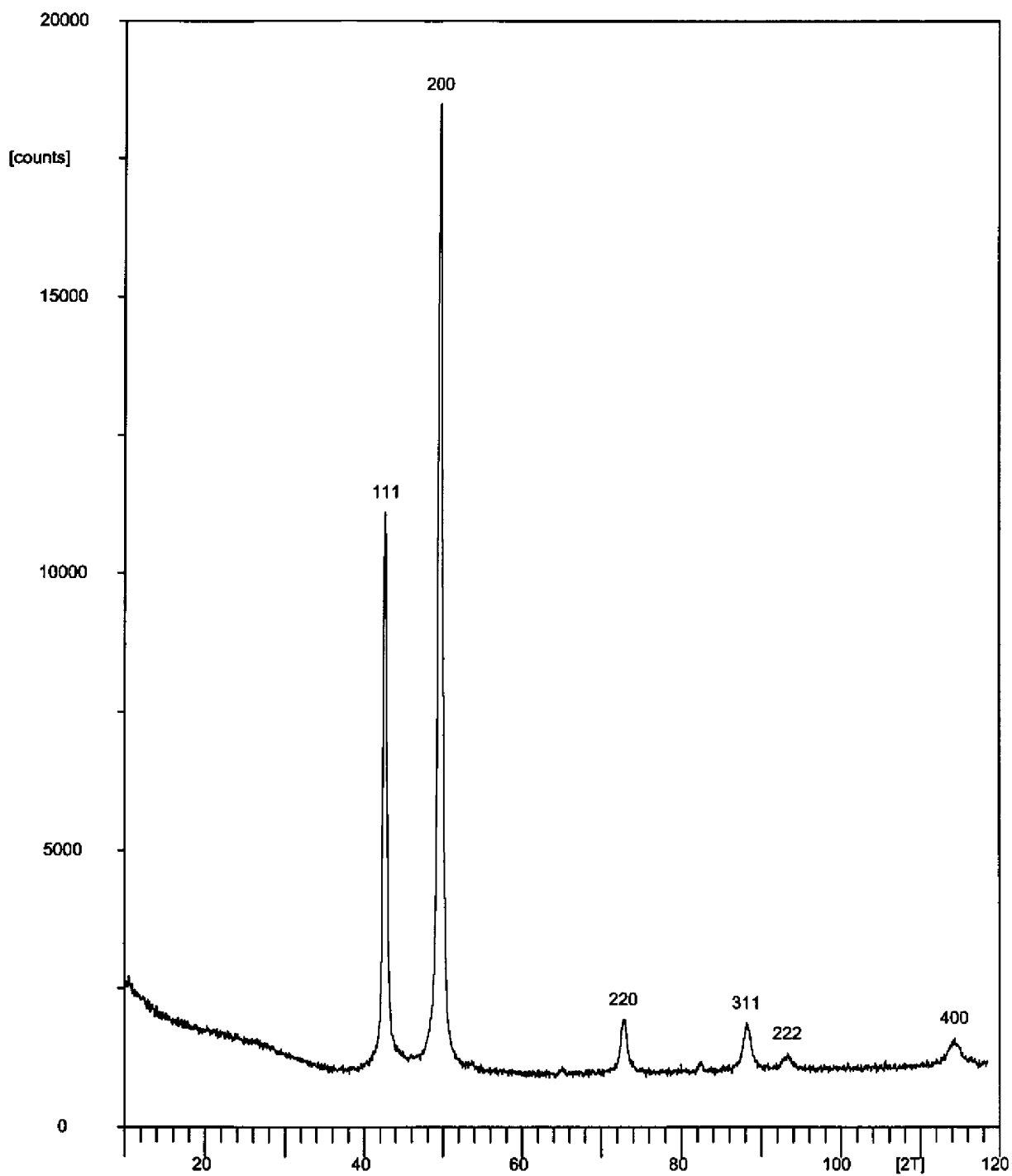
003873

Fig.4



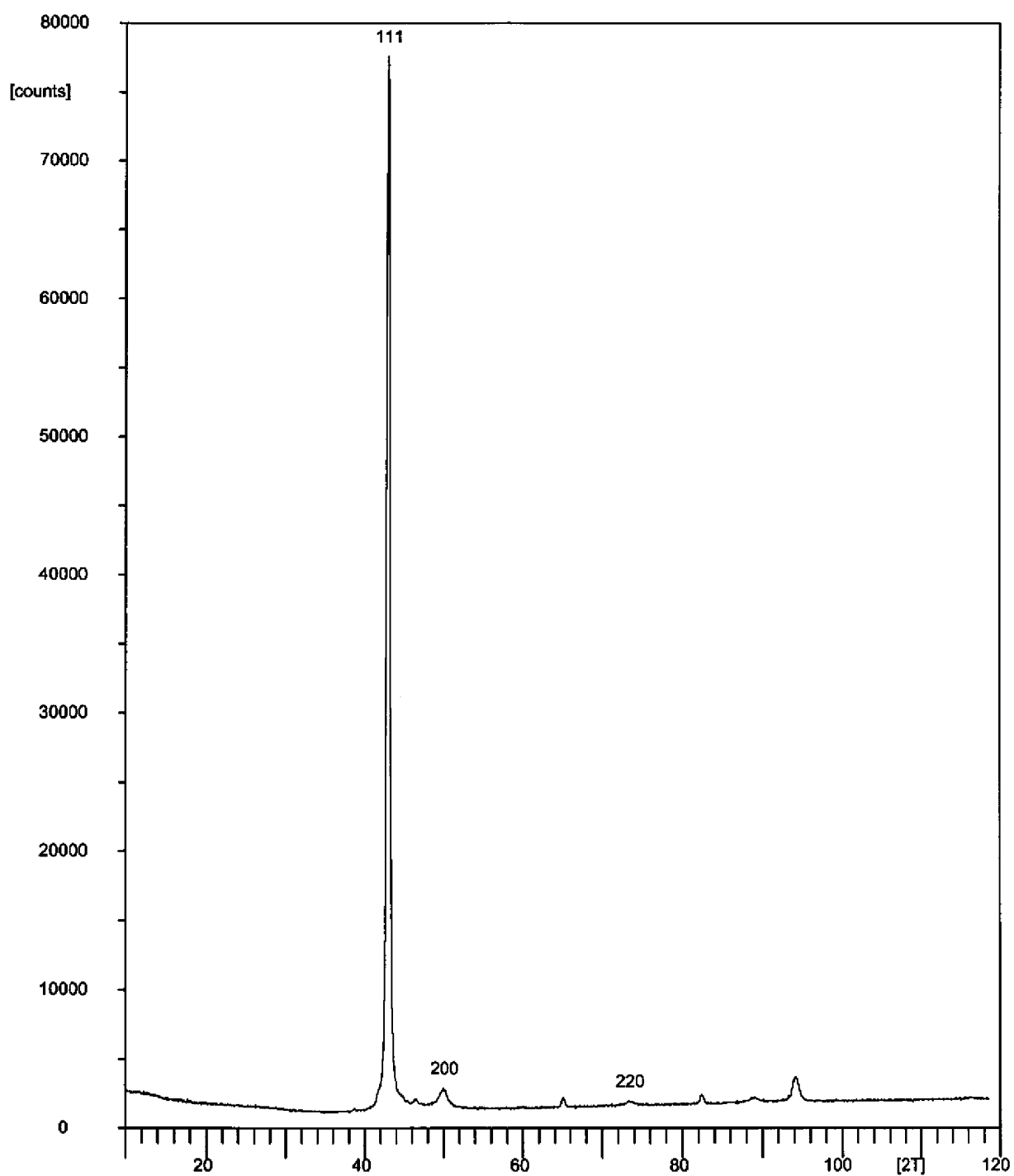
003873

Fig.5



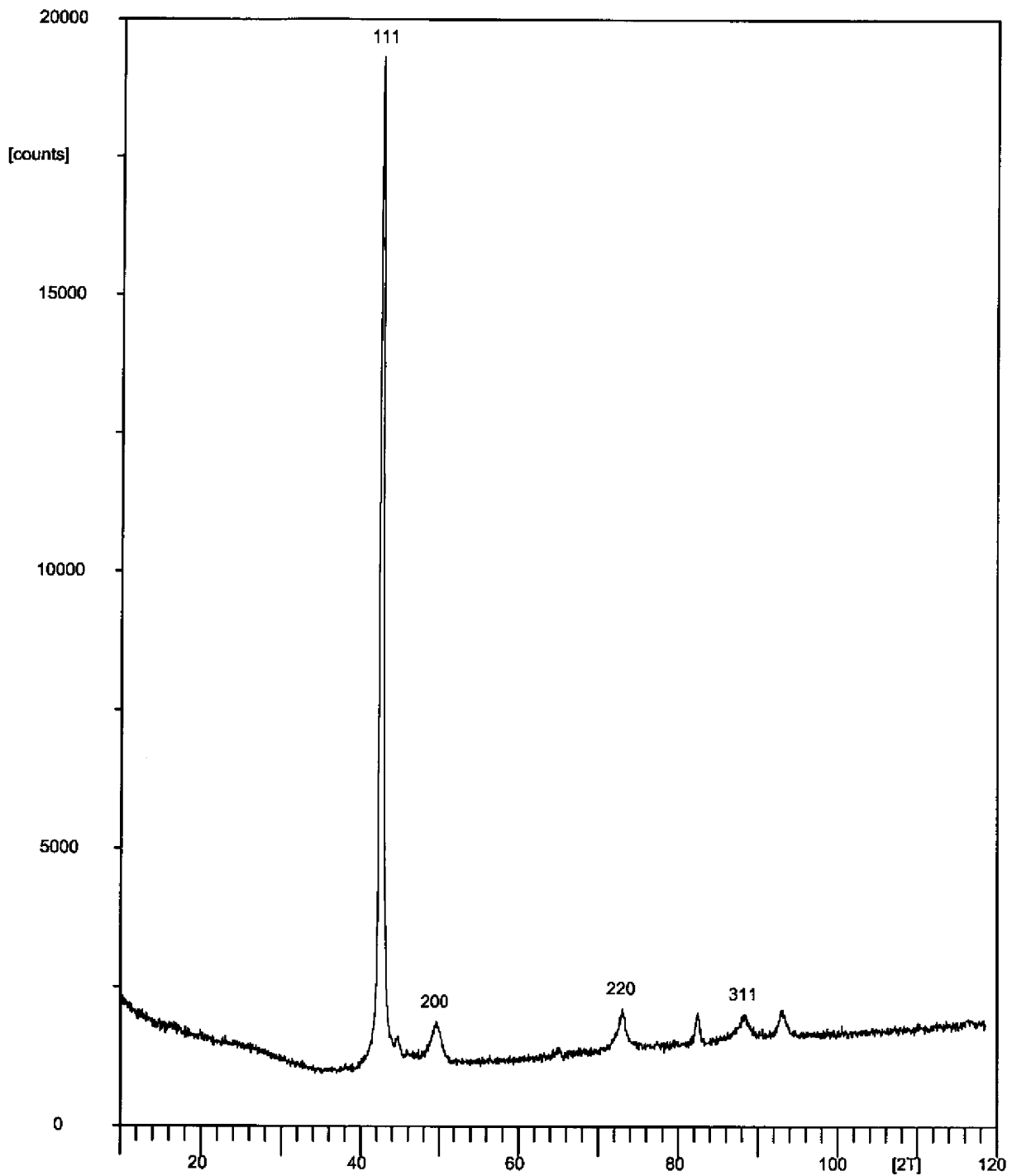
003873

Fig.6



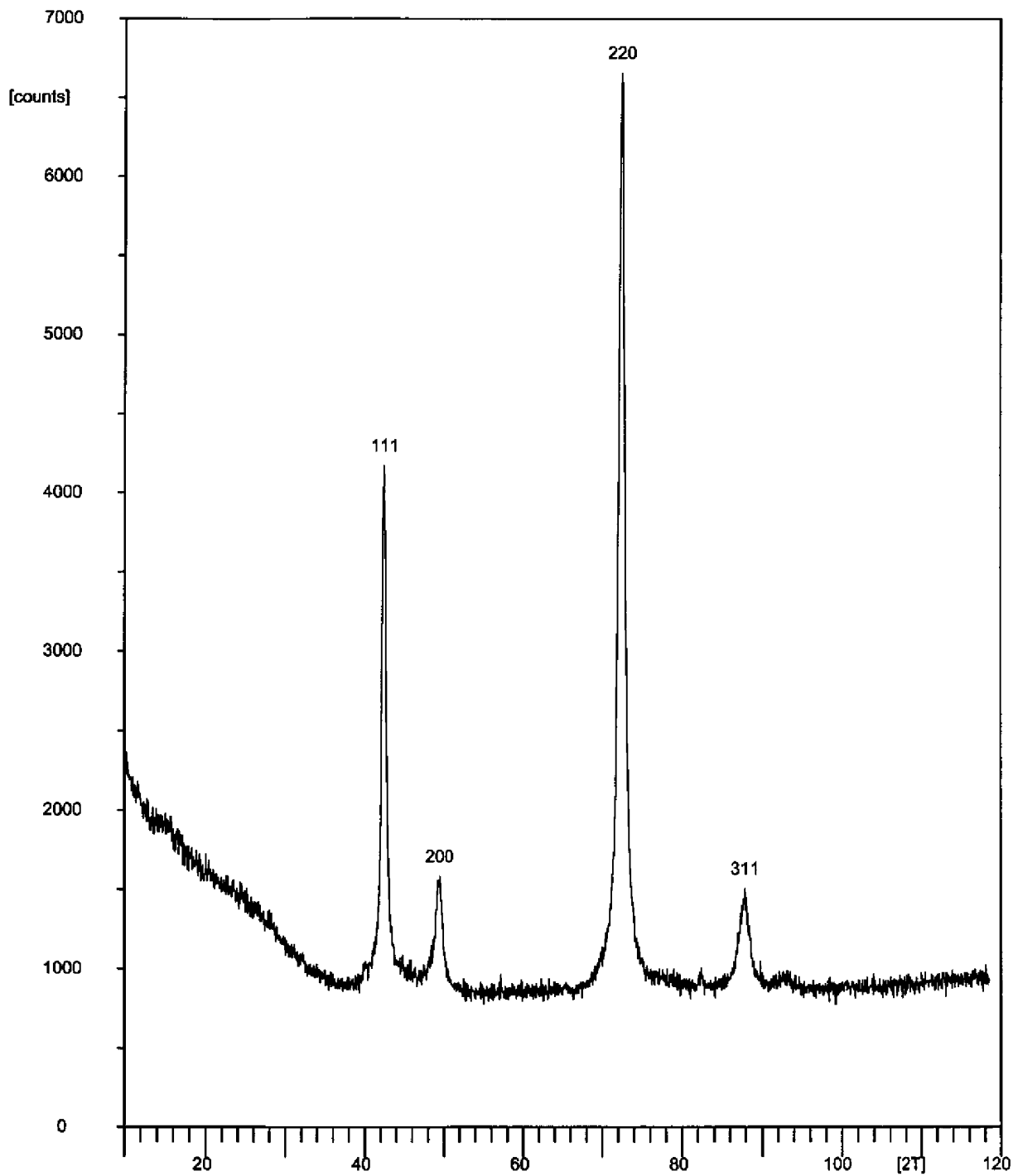
003873

Fig.7



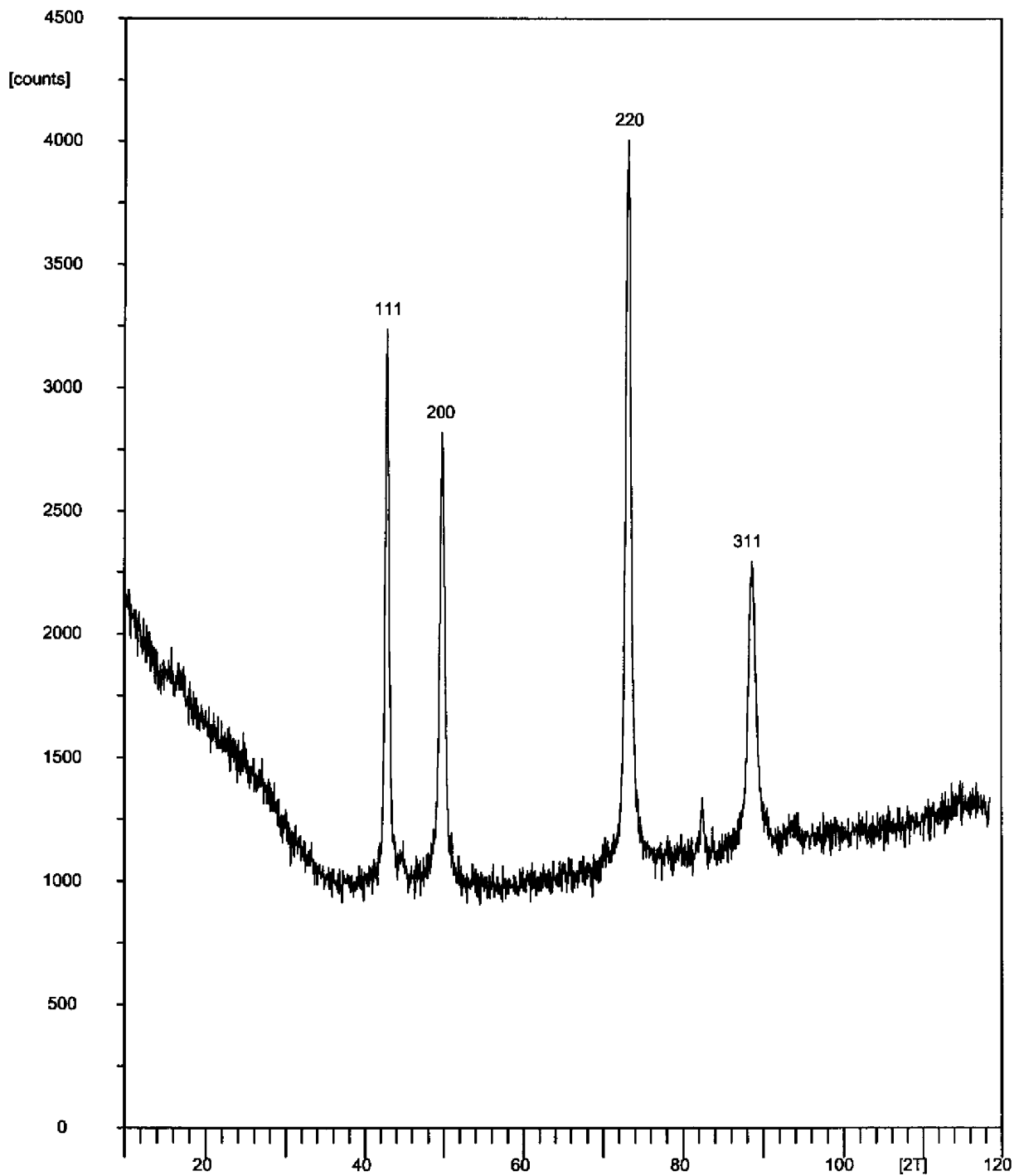
003873

Fig.8



003873

Fig.9



003873

Fig.10

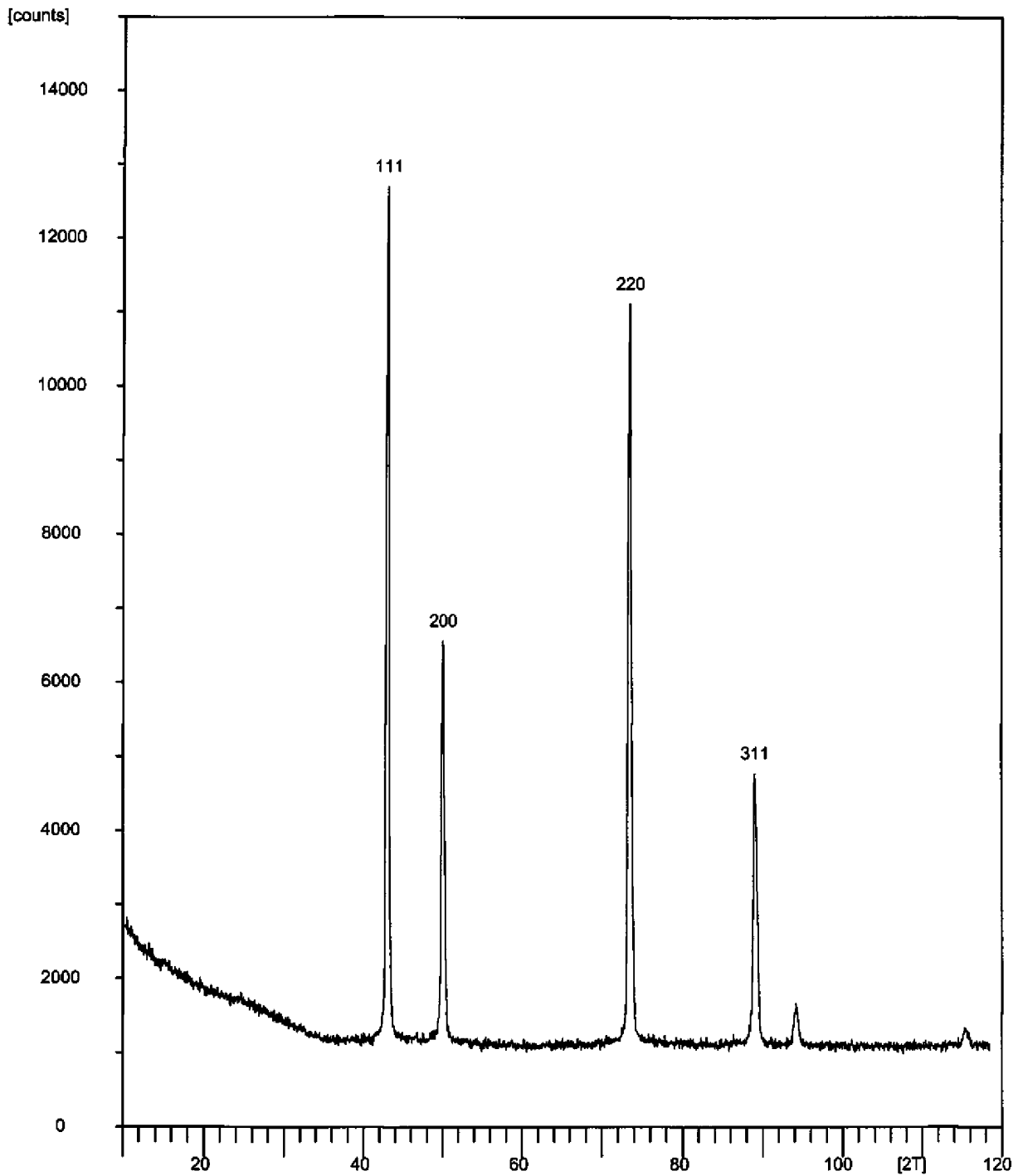
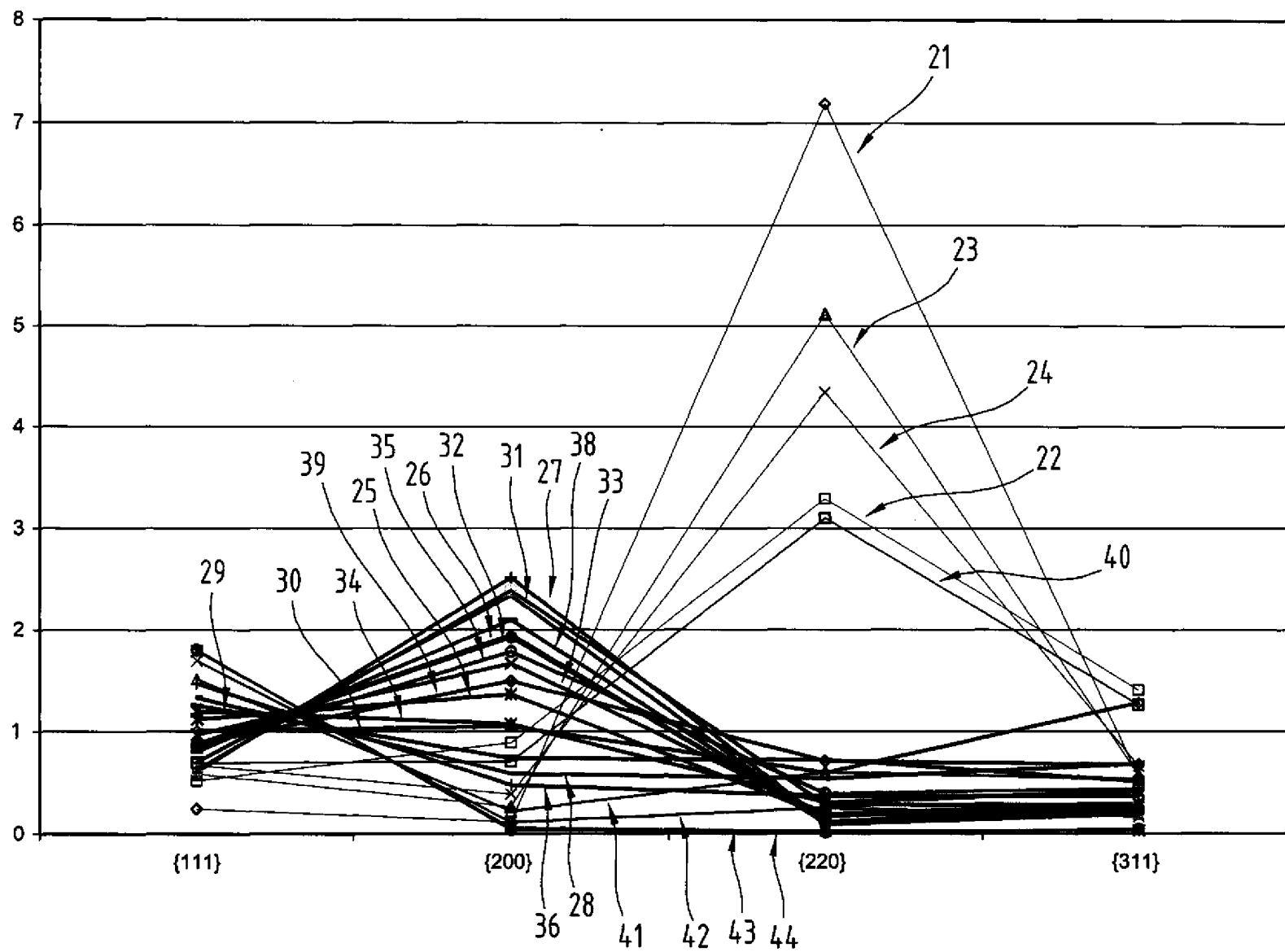


Fig.11



(Neue) Patentansprüche

1. Antifrettingschicht (5) für ein Mehrschichtgleitlager (1) bestehend aus einer Kupferbasislegierung, die neben Kupfer als Hauptlegierungselement zumindest ein Element aus der Gruppe Germanium, Zinn, Indium, Zink, Nickel, Kobalt, Bismut, Blei, Silber, Antimon sowie aus der Herstellung stammende unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wobei der Summenanteil dieser Legierungselemente mindesten 1 Gew.-% und maximal 30 Gew.-% beträgt, und wobei in der Kupferlegierung aus Kupfer und dem zumindest einem Element gebildete Kupfer-Mischkristall-Körner vorliegen, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupfer-Mischkristall-Körner in der Art orientiert sind, dass ein Orientierungsindex $M\{hkl\}$ gemäß der Formel

$$M\{hkl\} = \frac{I\{hkl\} \sum I^0\{hkl\}}{I^0\{hkl\} \sum I\{hkl\}}$$

jede der Netzebenenscharen $\{hkl\}$ einen Wert von kleiner 3,0 aufweist, wobei $I\{hkl\}$ die Röntgenbeugungsintensitäten für die $\{hkl\}$ Netzebenen der Antifrettingschicht und $I^0\{hkl\}$ die Röntgenbeugungsintensitäten der völlig unorientierten Kupfer-Pulverprobe darstellen.

2. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Orientierungsindex des $\{220\}$ Reflexes den Wert 1,0 unterschreitet.

3. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Röntgenbeugungsintensität der $\{200\}$ -Netzebenen zwischen 50 % und 200 % der Röntgenbeugungsintensität der $\{111\}$ -Netzebenen beträgt.

4. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Röntgenbeugungsintensität von $I\{111\}$ und $I\{200\}$ zumindest 70%, bevorzugt zumindest 80%, der gesamten Röntgenbeugungsintensität beträgt.

NACHGEREICHT

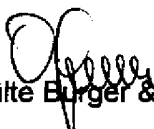
5. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Röntgenbeugungsintensität $I\{111\}$ zumindest 70%, bevorzugt zumindest 85%, der gesamten Röntgenbeugungsintensität beträgt.
6. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Zinngehalt zwischen 5 Gew.-% und 25 Gew.-%, bevorzugt zwischen 8 Gew.-% und 19 Gew.-%, insbesondere zwischen 10 Gew.-% und 16 Gew.-%, beträgt.
7. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Zinkgehalt zwischen 0,5 Gew.-% und 25 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-%, beträgt.
8. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an einem oder mehreren der Elemente Germanium, Indium, Zink, Nickel, Kobalt, Bismut, Blei, Silber und Antimon in Summe zwischen 0,2 Gew.-% und 20 Gew.-% beträgt.
9. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Germanium zwischen 3 Gew.-% und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 4 Gew.-% und 10 Gew.-%, beträgt.
10. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Indium zwischen 0,2 Gew.-% und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 2 Gew.-% und 4 Gew.-%, beträgt.
11. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Nickel zwischen 0,2 Gew.-% und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 Gew.-% und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 Gew.-% und 3 Gew.-%, beträgt.
12. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Kobalt kann zwischen 0,2 Gew.-% und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 Gew.-% und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 Gew.-% und 3 Gew.-%, beträgt.

13. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Bismut zwischen 1 Gew.-% und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 Gew.-% und 15 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 Gew.-% und 10 Gew.-%, beträgt.
14. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Blei zwischen 1 Gew.-% und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 Gew.-% und 15 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 Gew.-% und 10 Gew.-%, beträgt.
15. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Antimon zwischen 0,2 Gew.-% und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 Gew.-% und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-%, beträgt.
16. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Silber in der Kupferbasislegierung zwischen 1 Gew.-% und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 2 Gew.-% und 10 Gew.-%, beträgt.
17. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Schichtdicke zwischen 2 μm und 100 μm , bevorzugt zwischen 3 μm und 30 μm , insbesondere zwischen 4 μm und 15 μm aufweist.
18. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Mikrohärtigkeit nach Vickers bei einer Prüflast von 3 Pond zwischen HV 200 und HV 500, bevorzugt zwischen HV 230 und HV 400, insbesondere zwischen HV 250 und HV 350, aufweist.
19. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupfer-Mischkristall-Körner eine Korngröße von größer 5 nm, bevorzugt von größer 10 nm, insbesondere von größer 50 nm, aufweisen.
20. Antifrettingschicht (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass diese im Wesentlichen frei von intermetallischen Phasen ist und in der XRD-Messung als Mischkristall mit Kupfer-Kristallgitter erscheint.

21. Antifrettingschicht (5) nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Kupfer-Mischkristallen mit einer Gitterkonstante zwischen 0,3630 nm und 0,3750 nm besteht.
22. Mehrschichtgleitlager (1) mit einer, einem zum lagernden Element zuwendbaren Vorderseite (4) und einer dieser gegenüberliegenden Rückseite (6), umfassend eine Stützschrift (2), eine auf der Vorderseite (4) angeordnete Gleitschicht (3) sowie eine auf der Rückseite (6) angeordnete Antifrettingschicht (5), dadurch gekennzeichnet, dass die Antifrettingschicht (5) entsprechend einem der vorhergehenden Ansprüche gebildet ist.
23. Mehrschichtgleitlager (1) nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Antifrettingschicht (5) eine Schichtdicke von mindestens 50 %, insbesondere mindestens 150 %, und maximal 1000 %, bevorzugt maximal 300 %, der Rauigkeit Rz der Stützschrift (5) bzw. einer gegebenenfalls zwischen der Stützschrift (2) und der Antifrettingschicht (5) angeordneten Zwischenschicht aufweist.
24. Mehrschichtgleitlager (1) nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Antifrettingschicht (5) eine Beschichtung aufweist, die weicher ist als die Antifrettingschicht (5).
25. Mehrschichtgleitlager (1) nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung aus einem Werkstoff besteht, der ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Zinn, Blei, Bismut, Silber, polymerbasierte Gleitlacke.
26. Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer Antifrettingschicht (5) auf dem Rücken einer Stützschrift eines Mehrschichtgleitlager (1), wobei die Antifrettingschicht (5) aus einer Kupferlegierung hergestellt wird, die neben Kupfer als Hauptlegierungselement zumindest ein Element aus der Gruppe Germanium, Zinn, Indium, Zink, Nickel, Kobalt, Bismut, Blei, Silber, Antimon sowie aus der Herstellung stammende unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wobei der Summenanteile dieser Legierungselemente mindestens 1 Gew.-% und maximal 30 Gew.-% beträgt und in Form von Salzen im Elektrolyt eingesetzt werden, wobei die Abscheidung der Antifrettingschicht

(5) bei einer Temperatur unterhalb von 85 °C und bei einer maximalen Stromdichte von 6 A/dm² durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt neben den Salzen für die abzuscheidenden Metalle auch organische Verbindungen ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Polycarbonsäuresalze, Naphthol, Naphtholderivate, Thioverbindungen enthält.

Miba Gleitlager GmbH
durch


Anwälte Bürger & Partner
Rechtsanwalt GmbH