



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer:

AT 410 224 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 9113/99
DE99/003607
(22) Anmeldetag: 10.11.1999
(42) Beginn der Patentdauer: 15.07.2002
(45) Ausgabetaag: 25.03.2003

(51) Int. Cl.⁷: **C25D 7/10**
F16C 33/12

(30) Priorität:
13.11.1998 DE 19852481 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:
DE 4103117A1 US 5525203A US 5666644A

(73) Patentinhaber:
FEDERAL-MOGUL WIESBADEN GMBH & CO. KG.
D-65201 WIESBADEN (DE).

(72) Erfinder:
STASCHKO KLAUS
TAUNUSSTEIN-SEITZENHAHN (DE).
GRÜNTHALER K.H. DR.
USINGEN (DE).

(54) SCHICHTVERBUNDWERKSTOFF FÜR GLEITELEMENTE UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Schichtverbundwerkstoffen beschrieben, die während ihrer gesamten Laufdauer optimale Eigenschaften aufweisen. Der Schichtverbundwerkstoff weist eine Trägerschicht, eine Lagermetallschicht, eine Zwischenschicht und eine galvanisch aufgebrachte Gleitschicht auf, die eine von ihrer Oberfläche in Richtung Lagermetallschicht kontinuierlich zunehmende Härte aufweist. Das Verfahren sieht vor, dass als Gleitschicht eine bleifreie Legierung mit mindestens einer harten und einer weichen Komponente galvanisch abgeschieden wird, wobei die Stromdichte innerhalb des Bereichs von 0,3 bis 20 A/dm² während des Abscheidevorgangs verändert wird und/oder die Temperatur des Galvanikbades innerhalb des Bereichs von 15 Grad C bis 80 Grad C verändert wird.

AT 410 224 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtverbundwerkstoffes für Gleitelemente, bei dem auf eine Trägerschicht eine Lagermetallschicht sowie eine Zwischenschicht aufgebracht wird und auf der Zwischenschicht eine Gleitschicht galvanisch abgeschieden wird. Die Erfindung bezieht sich auch auf einen entsprechenden Schichtverbundwerkstoff für Gleitelemente.

5 Die bekannten Schichtverbundwerkstoffe bestehen aus einer stabilen Trägerschicht, in der Regel aus Stahl, mit einer aufgegossenen, aufgesinterten oder aufgewalzten Lagermetallschicht, die in der Regel auf der Basis von Kupfer oder Aluminium hergestellt wird, und einer darauf abgeschiedenen Gleitschicht, z.B. einer Blei-Zinn-Kupfer-Legierung. Meistens ist zwischen der Gleitschicht und dem Lagermetall eine Diffusionssperrsicht, z.B. aus Nickel, angeordnet. Solche 10 Schichtverbundwerkstoffe sind beispielsweise aus der DE-PS 830 269 bekannt.

Die Gleitschicht übernimmt multifunktionelle Aufgaben. Sie kann harte abrasiv wirkende Teilchen durch Einbettung unschädlich machen und sie dient während der Einlaufphase der Anpassung an die Welle. Sie übernimmt einen gewissen Korrosionsschutz für das Lagermetall und weist Notlaufeigenschaften bei Ölängel auf.

15 Der Lebenszyklus der Gleitschicht besteht aus folgenden Phasen:

- Einlaufphase mit höherem Verschleiß
- Dauerlaufphase mit konstanter niedrigerer Verschleißrate
- Phase nach Erreichen des totalen Schichtverschleißes mit erhöhter Fressempfindlichkeit.

20 Die Härte der üblichen Gleitschichten ist ein Kompromiss zwischen der Einbettfähigkeit bzw. dem Notlaufverhalten, d.h. geringe Schichthärte, und dem Verschleißwiderstand, d.h. hoher Schichthärte.

Zur Optimierung der Leistungsfähigkeit von Gleitschichten wurde z.B. eine spezielle Struktur entwickelt, die aus alternierenden Schichten eines weicheren Materials mit Schichten eines härteren Materials aufgebaut ist. Eine solche Gleitschicht ist beispielsweise aus der DE 39 36 498 A1 25 bekannt. Im Galvanikbad wird ein elektrischer Strom einer Dichte von 0-80 A/dm² und einem Potential von -1,5 bis +0,5 Volt eingestellt. Aus einem Blei-Zinn-Kupfer-Bad werden alternierende Schichten aus CuSnPb (weiche Schicht) und Cu oder CuSn (harte Schicht) abgeschieden. Die Abscheidung erfolgt durch Änderung der Abscheideparameter aus einem einzigen fluoroborathaltigen Bad.

30 Diese Schichtanordnung, die bis zu mehreren 100 Schichten umfassen kann, wobei die einzelnen Schichten lediglich eine Dicke von einigen µm aufweisen, hat den gravierenden Nachteil, dass eine Interdiffusion von Kupfer und Zinn auftritt, so dass spröde intermetallische Phasen entstehen, die ungünstige tribologische Eigenschaften aufweisen und außerdem zu Sprödbruch neigen.

Aus der DE 41 03 117 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung von Gleitelementen mit einer Gleitschicht aus ternärer oder binärer Weißmetall-Legierung bekannt, das auf der Diffusionsglühung basiert. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass die Konzentration der weichen Komponente bzw. der harten Komponente nicht beliebig über die Schichtdicke variiert werden kann, weil sich aufgrund des Diffusionsgesetzes immer eine Konzentrationsverteilung entsprechend einer e-Funktion einstellt. Insbesondere bei einer steil abfallenden e-Funktion erhält man im tieferliegenden Gleitschichtbereich überhaupt keine Härteänderung mehr. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass ein weiterer Verfahrensschritt zur Einstellung des Konzentrationsgradienten nach der galvanischen Abscheidung der Gleitschicht erforderlich ist.

45 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem es möglich ist, einen Schichtverbundwerkstoff zu schaffen, der während seiner gesamten Laufdauer optimale Eigenschaften aufweist.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, dass optimale Eigenschaften insbesondere dann vorliegen, wenn die Gleitschicht während der Lebensdauer des aus dem Schichtverbundwerkstoff gefertigten Gleitelementes immer die optimale Härte besitzt. Dies wird dadurch erreicht, dass bei dem erfindungsgemäßen Schichtverbundwerkstoff die Gleitschicht eine von ihrer Oberfläche in 50 Richtung Lagermetallschicht kontinuierlich zunehmende Härte aufweist.

55 Die Gleitschicht und somit der erfindungsgemäße Schichtverbundwerkstoff besitzen eine Schichthärte, die an die jeweilige Betriebsphase angepasst ist: geringe Härte während der Einlaufphase, zunehmende Härte während der Dauerlaufphase, so dass damit insgesamt die Lebensdauer erheblich gesteigert werden kann. Im Gegensatz zu herkömmlichen Gleitschichten konnte die Lebensdauer um den Faktor 1,5 bis 2 erhöht werden.

Eine solche Gleitschicht erfordert ein Verfahren, mit dem die Härte über die Schichtdicke gezielt eingestellt werden kann.

Die Aufgabe wird verfahrensmäßig dadurch gelöst, dass als Gleitschicht eine bleifreie Legierung mit mindestens einer harten und einer weichen Komponente abgeschieden wird, wobei die Stromdichte innerhalb des Bereichs von $0,3\text{--}20 \text{ A/dm}^2$ während des Abscheidevorgangs verändert wird und/oder die Temperatur des Galvanikbades innerhalb des Bereiches von 15°C bis 80°C verändert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet mehrere Alternativen.

Gemäß einer ersten Verfahrensvariante wird mit konstanter Temperatur gearbeitet und die Stromdichte wird während des Abscheidevorganges verändert, vorzugsweise gesteigert. Dies hat zur Folge, dass mit zunehmender Stromdichte die Abscheidung der weichen Komponente bevorzugt wird, was zu einem größeren Anteil der weichen Komponente in der Gleitschicht führt.

Gemäß einer zweiten Verfahrensvariante wird die Stromdichte auf einen bestimmten Wert eingestellt und die Temperatur verändert. Es hat sich herausgestellt, dass eine Korrelation zwischen Temperatur und Abscheideverhalten der harten und weichen Komponente in der Weise besteht, dass mit zunehmender Temperatur die Abscheidung der harten Komponente begünstigt wird. Um den gewünschten Härtegradienten einzustellen, ist es gemäß einer ersten Ausführungsform dieser zweiten Verfahrensvariante erforderlich, während der Abscheidung die Temperatur von einem hohen Wert herunterzufahren. Dies bedeutet, dass das Galvanikbad gekühlt werden muss.

Da anlagetechnisch eine Erwärmung des Galvanikbades einfacher durchführbar ist, wird gemäß einer zweiten Ausführungsform dieser zweiten Verfahrensvariante dem Galvanikbad vorzugsweise ein Polarisator zugesetzt. Es hat sich herausgestellt, dass hierfür ein Zusatz auf der Basis ungesättigter Karbonsäure geeignet ist. Vorzugsweise enthält der Polarisator ca. 30% Karbonsäure und bis zu einem Drittel Arylpolyglykolether und/oder Alkylpolyglykolether, wobei der Rest aus Wasser besteht. Dieser Zusatz wird vorzugsweise in Mengen bis 10% bezogen auf die Gesamtmenge des Galvanikbades zugesetzt.

Dieser als Polarisator bezeichnete Zusatz bewirkt eine Veränderung des Potentials der härteren Komponente mit der Folge, dass mit zunehmender Temperatur die Abscheidung der härteren Komponente verringert wird.

Die Verfahrensvarianten können auch miteinander kombiniert werden, indem sowohl die Stromdichte als auch die Temperatur während des Abscheidevorganges verändert werden.

Das Verfahren bietet den Vorteil, dass eine Erzeugung der Schicht mit den jeweiligen Laufeigenschaften durch eine galvanische Abscheidung aus einem einzigen Bad möglich ist. Die Verwendung mehrerer Galvanikbäder z.B. mit unterschiedlicher Temperatur ist nicht ausgeschlossen.

Stromdichte und/oder Temperatur können stufenweise verändert werden, so dass sich eine Schichtstruktur innerhalb der galvanisch abgeschiedenen Gleitschicht einstellt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass bezüglich der Laufeigenschaften sprunghafte Änderungen in der Härte nicht immer von Vorteil sind. Es wird daher einer kontinuierlichen Härteänderung, d.h. einem Härtegradienten der Vorzug gegeben. Dementsprechend wird die Stromdichte und/oder die Temperatur vorzugsweise kontinuierlich verändert.

Vorzugsweise wird die Stromdichte mit einer Rate von $0,1$ bis $0,5 \text{ A}/(\text{dm}^2 \text{ min})$ gesteigert.

Die Temperatur wird vorzugsweise mit einer Rate von 1° bis $5^\circ\text{C}/\text{min}$ verändert.

Der Stromdichtebereich, der während der Abscheidung durchfahren wird, richtet sich nach der verwendeten Legierung. Wenn eine binäre Legierung aus Zinn und Kupfer abgeschieden wird, wird die Stromdichte vorzugsweise im Bereich von $0,5\text{--}10 \text{ A/dm}^2$ verändert. Als binäre Legierungen kommen insbesondere CuAg, AgCu, SnCu, CuSn, SnBi oder SnAg in Frage.

Die Abscheidung wird vorzugsweise aus einem fluorboratfreien Galvanikbad vorgenommen.

Über das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, die Härte der Gleitschicht im Bereich von 10 HV bis 150 HV ansteigend einzustellen.

Die Bad-Zusammensetzung ist so gewählt, dass Legierungen hoher und geringer Härte abgeschieden werden können.

Der Anteil der harten Komponente steigt vorzugsweise von der Gleitschichtoberfläche in Richtung Lagermetallschicht von 1 Gew.-% auf 20 Gew.-% an. Die Gleitschichtlegierung kann zusätzlich noch 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt enthalten. Dieser Zusatz wirkt diffusionsstabilisierend in den binären Systemen.

Eine Zwischenschicht dient als Diffusionsbarriere, als Haftvermittler und zur Verbesserung der Verschleiß- und Ermüdungsfestigkeiten. Sie besteht vorzugsweise aus Nickel, SnNi, Ni + SnNi (zwei Schichten), Co oder Fe. Der Zinnanteil in der SnNi-Legierungsschicht beträgt vorzugsweise 65 bis 75%.

- 5 Die Zwischenschicht kann ebenfalls galvanisch oder stromlos (autokatalytisch) abgeschieden werden. Die Lagermetallschicht kann gesintert oder gegossen sein.

Beispiel 1: Gleitschicht SnCu

10 Es wurden Galvanikschichten auf einem Bleibronzesubstrat mit Nickelzwischenschicht hergestellt.

Die Zusammensetzung konnte im Bereich Zinn mit Kupferanteilen von 1 bis 20% eingestellt werden. Der Kupferanteil nahm kontinuierlich von der Schichtoberfläche zum Lagermetall zu. Der Härteverlauf entsprach diesem Cu- Konzentrationsverlauf und ergab 10 HV (Gleitschichtoberfläche) bis zu 80 HV (Nähe Lagermetall).

15 Die Schicht wurde aus einem methansulfonsauren Bad mit Zinn- und Kupfermethansulfonat sowie Zusätzen von organischen Netz- und Glättungsmitteln abgeschieden. Die Schichtdicke der Gleitschicht konnte in einem Bereich zwischen 8 und 50 µm eingestellt werden.

20 Die Erzeugung des Kupferkonzentrationsprofiles gelang durch Abscheidung mit Stromdichten von 3 bis 5 A/dm² mit zusätzlicher Veränderung der Badtemperatur im Bereich von 20°C bis 60°C.

Beispiel 2: Gleitschicht SnAg

Abscheidung auf Lagermetall CuSn mit Zwischenschicht aus Ni.

25 Die Gleitschicht wurde aus einem methansulfonsauren Zinn-Silber-Bad mit Silberanteilen von 1 bis 20% abgeschieden.

Der Konzentrationsgradient des Silbers von der Gleitschichtoberfläche zum Lagermetall konnte durch Änderung der Stromdichte von 0,3 bis 10 A/dm² erzeugt werden. Die Härte der Gleitschicht lag zwischen 10 HV (zinnreiche Oberfläche) und bis zu 150 HV (silberreiche Phase).

30

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung eines Schichtverbundwerkstoffes für Gleitelemente, bei dem auf eine Trägerschicht eine Lagermetallschicht sowie eine Zwischenschicht aufgebracht wird und auf der Zwischenschicht eine Gleitschicht galvanisch abgeschieden wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Gleitschicht eine bleifreie Legierung mit mindestens einer harten und einer weichen Komponente abgeschieden wird, wobei die Stromdichte innerhalb des Bereichs von 0,3 bis 20 A/dm² während des Abscheidevorgangs verändert wird und/oder die Temperatur des Galvanikbades innerhalb des Bereiches von 15°C bis 80°C verändert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Temperatur nicht verändert wird und dass die Stromdichte erhöht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Stromdichte nicht verändert wird und dass die Temperatur erniedrigt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Galvanikbad ein Polarisator zugesetzt wird, dass die Stromdichte nicht verändert wird und dass die Temperatur erhöht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Polarisator auf der Basis ungesättigter Karbonsäure zugesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Polarisator in einer Menge bis zu 10% zugesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Stromdichte und/oder die Temperatur kontinuierlich verändert wird/werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Strom-

- dichte mit einer Rate von 0,1 bis 0,5 A/(dm² min) gesteigert wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Temperaturen mit einer Rate von 1°C bis 5°C/min verändert werden.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine binäre Legierung aus Zinn und Kupfer abgeschieden wird, wobei die Stromdichte im Bereich von 0,5 bis 10 A/dm² gesteigert wird.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine binäre Legierung aus CuAg, AgCu, SnCu, CuSn, SnBi oder SnAg abgeschieden wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein fluoroboratfreies Galvanikbad verwendet wird.
- 15 13. Schichtverbundwerkstoff für Gleitelemente mit einer Trägerschicht, einer Lagermetallschicht, einer Zwischenschicht und einer galvanisch aufgebrachten Gleitschicht, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gleitschicht eine von ihrer Oberfläche in Richtung Lagermetallschicht kontinuierlich zunehmende Härte aufweist.
14. Schichtverbundwerkstoff nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zwischenschicht aus Ni, Ni + SnNi, Co oder Fe besteht, wobei die Legierung SnNi 65 bis 75% Sn enthält.
- 15 15. Schichtverbundwerkstoff nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Härte im Bereich von 10 HV auf 150 HV ansteigt.
16. Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gleitschicht aus einer bleifreien binären Legierung mit einer weichen und einer harten Komponente, wie CuAg, AgCu, SnCu, CuSn, SnBi oder SnAg besteht.
- 20 17. Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil der harten Komponente von der Gleitschichtoberfläche in Richtung Lagermetallschicht von 1 Gew.-% auf 20 Gew.-% ansteigt.
- 25 18. Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Legierung 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt enthält.

30

KEINE ZEICHNUNG

35

40

45

50

55