



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication :

**0 069 701
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
18.09.85

(51) Int. Cl.⁴ : **C 23 C 14/02, C 23 C 14/06,
C 23 C 14/12**

(21) Numéro de dépôt : 82810275.6

(22) Date de dépôt : 28.06.82

(54) Procédé pour réaliser un revêtement lubrifiant solide résistant à la corrosion.

(30) Priorité : 30.06.81 CH 4311/81
18.03.82 CH 4311/81
12.10.81 CH 6509/81
24.03.82 CH 6509/81

(43) Date de publication de la demande :
12.01.83 Bulletin 83/02

(45) Mention de la délivrance du brevet :
18.09.85 Bulletin 85/38

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(56) Documents cités :
EP-A- 0 010 070
CH-A- 365 921
CH-A- 397 377
FR-A- 2 311 102
FR-A- 2 441 444
GB-A- 1 299 308
US-A- 3 767 559

(73) Titulaire : Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères
2 rue Bréguet
CH-2000 Neuchâtel (CH)

(72) Inventeur : Niederhaeuser, Paul
Chemin de Sagnes 23
CH-2022 Bevaix (CH)
Inventeur : Maillat, Michel
Eglise 6
CH-2000 Neuchâtel (CH)
Inventeur : Hintermann, Hans-Erich
Fluhweg 18
CH-3232 Ins (CH)

(74) Mandataire : Vuille, Roman et al
c/o KIRKER & Cie S.A. 14, rue du Mont-Blanc Case
Postale 872
CH-1211 Genève 1 (CH)

EP 0 069 701 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

On a déjà utilisé avec succès des composés chalcogénés lamellaires, tels que le sulfure de molybdène, comme lubrifiants solides, dans un environnement contenant très peu d'oxygène et d'humidité, par exemple sous vide (équipements spatiaux) et dans des atmosphères de gaz inerte (centrales nucléaires). Cependant, les tentatives d'utiliser de tels lubrifiants solides dans l'atmosphère terrestre, en présence d'oxygène et d'humidité, n'ont pas abouti, car ces lubrifiants solides se corrodent en formant des produits d'oxydation, ainsi que dans l'anhydride sulfureux et de l'hydrogène sulfuré dans le cas du sulfure de molybdène.

Pour améliorer l'efficacité des lubrifiants solides, on a proposé dans la demande publiée de brevet allemand DE 25 30 002 de greffer sur la surface des lubrifiants solides des polymères ou d'autres composés organiques ou inorganiques possédant des sites réactionnels appropriés.

D'autre part, un article de T. Spalvins (Thin Solid Films, 53, 285-300 (1978)), décrit la déposition de couches de lubrifiant solide par pulvérisation cathodique. Les lubrifiants solides ainsi déposés séparément comprennent le sulfure de molybdène et des polymères solides hydrophobes, notamment les polyimides et le polytétrafluoroéthylène, dit « PTFE » en abrégé.

Cependant, ces méthodes connues ne permettent pas d'obtenir des revêtements de lubrifiants solides qui soient suffisamment durables en atmosphère terrestre et qui adhèrent suffisamment à leur support.

Le but de l'invention est de remédier à ces inconvénients et, à cet effet, l'invention a pour objet un procédé pour réaliser un revêtement lubrifiant solide, résistant à la corrosion, sur une surface résistante à la corrosion et constituée d'un métal formateur de sulfure, caractérisé en ce que l'on soumet la surface à un plasma dans une atmosphère contenant de l'hydrogène sulfuré afin de former un sulfure adhérent sur cette surface et en ce que l'on expose la surface sulfurée à une pulvérisation cathodique simultanée d'au moins un lubrifiant solide, choisi parmi les composés chalcogénés lamellaires, et au moins un polymère solide hydrophobe, afin de former un revêtement composite dans lequel les particules du composé chalcogéné sont protégées par le polymère hydrophobe, les atmosphères dans lesquelles ont lieu la sulfuration et le dépôt du revêtement étant exemptes d'oxygène libre ou lié.

Normalement, le traitement de sulfuration de la surface à revêtir est effectué dans l'appareil de pulvérisation cathodique utilisé pour le dépôt du lubrifiant solide composite. Pour cette sulfuration, on maintient une atmosphère d'un gaz inerte, tel que de l'argon, contenant de l'hydrogène sulfuré en proportion pouvant varier entre 0,5 et 20 % en volume, sous une pression généralement comprise entre 0,1 millibar et 0,000 1 millibar, plus particulièrement entre 0,06 millibar et 0,001 millibar, et on entretient une décharge électrique entre la pièce à revêtir fonctionnant comme anode, et une cathode. L'hydrogène sulfuré, probablement sous forme ionisée, réagit efficacement avec le métal formateur de sulfure.

Par « métal formateur de sulfure » on entend ici un métal ou un métalloïde qui est sulfurable lorsqu'il est exposé en tant qu'électrode à un plasma électrique dans une atmosphère contenant de l'hydrogène sulfuré. Le métal formateur de sulfure peut être choisi parmi le nickel, le cobalt, le chrome, le molybdène, le cuivre, l'argent, le rhodium, le ruthénium, le tungstène, le palladium, le silicium, le hafnium, le niobium, le titane, le tantale, le rhénium, l'osmium, l'iridium, le platine et leurs alliages. Le plus souvent, la pièce à revêtir n'est pas faite d'un métal formateur de sulfure résistant à la corrosion et elle doit donc préalablement être revêtue d'un tel métal, le dépôt de ce dernier ayant une épaisseur d'au moins 0,1 μm , de préférence de 0,5 à 5 μm . A cet effet, on utilise avantageusement la technique de pulvérisation cathodique en utilisant une cathode constituée du métal formateur de sulfure, par exemple de cobalt. Pour la pulvérisation cathodique du métal formateur de sulfure, de même que pour la pulvérisation cathodique ultérieure du lubrifiant solide composite, on peut utiliser une tension électrique continue ou alternative à haute fréquence, généralement supérieure à 1 MHz, par exemple de 13,56 MHz, avec une densité de puissance comprise entre 2 W/cm² et 17 W/cm², notamment entre 3 W/cm² et 7 W/cm².

Après le traitement de sulfuration, dont le but est de faire adhérer solidement le revêtement lubrifiant composite à son support, on peut effectuer le dépôt simultané du composé chalcogéné lamellaire et du polymère solide hydrophobe, lequel peut être parmi les fluorocarbures, notamment le polytétrafluoroéthylène, les polyimides et les silicones, par pulvérisation cathodique dans le même appareil que celui utilisé pour la sulfuration. Le composé chalcogéné lamellaire et le polymère solide hydrophobe pouvant être placés dans des cathodes distinctes connectées en parallèle, mais il est préférable de placer les deux composants dans une cathode commune, de préférence sous forme d'un mélange de poudres pressé à froid sous une pression de 100 à 10 000 bar, de préférence de 3 000 à 7 000 bar. Les particules des poudres ont avantageusement une taille moyenne inférieure à 4 μm , de préférence inférieure à 1 μm . Les proportions relatives entre le composé chalcogéné lamellaire et le polymère solide hydrophobe sont normalement choisies de manière à obtenir un revêtement lubrifiant composite dans lequel la proportion du polymère solide hydrophobe est comprise entre 1 et 80 %, plus particulièrement entre 5 et 40 %, en poids, du revêtement composite.

La pulvérisation cathodique simultanée du composé chalcogéné lamellaire et du polymère solide hydrophobe, et la pulvérisation cathodique préliminaire éventuelle du métal formateur de sulfure, sont maintenues pendant des temps conduisant à des couches d'épaisseur suffisante, c'est-à-dire des

couches d'épaisseur généralement égale à 1,5 à 2 fois la hauteur de sa rugosité, mesurée entre sommets et creux.

Les surfaces revêtues par le procédé selon l'invention peuvent appartenir à des organes mécaniques de toute nature qui sont destinés à frotter sur d'autres surfaces, par exemple des arbres, des paliers, des roulements à billes ou à rouleaux, en particulier des organes d'instruments microtechniques ou de pièces d'horlogerie, par exemple des arbres et des pivots de mécanismes de montres, notamment des arbres de balancier et des roues d'engrenage de montres.

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans la limiter.

10

Exemple I

On utilise un appareil de pulvérisation cathodique à vide poussé dans lequel la pression peut être réglée entre 0,1 millibar et 0,000 1 millibar. Les porte-cathodes peuvent être portés à un potentiel alternatif de plusieurs kV à une fréquence de 13 MHz et les porte-anodes peuvent être portés à un potentiel négatif continu de plusieurs kV. Des pièces à revêtir en acier, en l'occurrence des disques pour l'essai d'usure bille/disque, sont fixés à un porte-anode, face à deux porte-cathodes, dont l'un est constitué de nickel par exemple, et l'autre est constitué d'un mélange MoS₂/PTFE dans le rapport de 80/20 en poids, en particules de dimensions inférieures à 1 µm et qui a été comprimé à froid sous une pression de 5 000 bar. Avant la pulvérisation, on décape les disques en les soumettant à un bombardement ionique dans un gaz rare. Pour des raisons économiques, on utilise de préférence l'argon comme gaz rare. Pendant ce traitement de décapage, les cathodes de pulvérisation sont masquées par un écran, la pression d'argon est de 0,01 millibar l'anode a un potentiel négatif par rapport à la masse de 800 V. La puissance spécifique cathodique est de 3,3 W/cm² pendant le décapage, alors qu'elle est de 5,4 W/cm² dans les opérations subséquentes.

Une fois le décapage achevé, on découvre la cathode, de nickel dans l'exemple présent, on maintient la pression d'argon à 0,01 millibar, on abaisse la tension de l'anode par rapport à la masse à - 100 V et on laisse le métal de la cathode se déposer sur l'acier par pulvérisation cathodique pour former la couche de métal sulfurable. Une fois cette couche déposée, on ajoute à l'argon de l'hydrogène sulfuré sous une pression partielle de 0,001 millibar, la pression totale restant de 0,01 millibar et on laisse la tension de l'anode inchangée à - 100 V, pendant que la couche de nickel se sulfure. Ensuite on interrompt l'arrivée de H₂S, on connecte l'anode à la masse, on démasque la cathode de MoS₂/PTFE et on pulvérise cette dernière cathodiquement afin de déposer la couche de lubrifiant solide composite sur les disques.

Les durées des différents traitements sont en général 10 min. pour le décapage, 1 h pour le dépôt du métal sulfurable, 30 sec. pour la sulfuration et 30 min. pour le dépôt du lubrifiant solide composite.

Des essais ont montré que l'argon ne devrait pas contenir plus de 0,01 % d'impuretés résiduelles. Dans cet exemple, le nickel peut être remplacé par le cobalt, le rhodium, le ruthénium, le chrome, le tungstène, le palladium, le cuivre, le silicium, le hafnium, le niobium, le titane, le molybdène, le tantale et leurs alliages en tant que métaux sulfurables.

Les résultats des essais d'usure sont donnés dans le tableau I ci-après.

Les conditions des essais d'usure ont été les suivantes :

Disque : en acier

Charge : 5 N

Vitesse : 0,6 m/min.

Humidité de l'air : 52 %.

45

Tableau I

Type de lubrifiant sur le disque	Durée de vie du lubrifiant	
	$\mu < 0,3$ (tours)	MTUF* (min.)
MoS ₂	510 (a)	106 (a)
MoS ₂ + PTFE sans couche porteuse	4'800 (a)	275 (a)
MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de Ni sulfuré	8 100 (a)	400 (a)
MoS ₂	1 700 (b)	50 (b)

65

Tableau I (suite)

5	Type de lubrifiant sur le disque	Durée de vie du lubrifiant	
		μ $\angle 0,3$ (tours)	MTUF* (min.)
10	MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de Co sulfuré	39 800 (b)	1 360 (b)
15	MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de Rh sulfuré	1 043 000 (b)	28 200 (b)
	MoS ₂	350 (c)	9 (c)
20	MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de Ni sulfuré	63 000 (c)	1 880 (c)
	MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de Ru sulfuré	350 000 (b)	4 000 (b)
25	MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de Cr sulfuré	13 000 (b)	300 (b)
30	MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de W sulfuré	37 000 (b)	720 (b)
35	MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de Pd sulfuré	> 600 000 (b)	>15 800 (b)
	MoS ₂ + PTFE sur substrat de Cu sulfuré	5 500 (b)	450 (b)
40	MoS ₂ + PTFE sur substrat de Si sulfuré	8 000 (b)	206 (b)
	MoS ₂ + PTFE sur substrat de Hf sulfuré	16 000 (b)	420 (b)
45	MoS ₂ + PTFE sur substrat de Nb sulfuré	21 550 (b)	650 (b)
50	MoS ₂ + PTFE sur substrat de Ti sulfuré	32 000 (b)	1 180 (b)
	MoS ₂ + PTFE sur substrat de Mo sulfuré	58 420 (b)	1 680 (b)
55	MoS ₂ + PTFE sur substrat de Ta sulfuré	58 100 (b)	1 500 (b)
60	MoS ₂ + PTFE sur substrat de W sulfuré	19 400 (b)	540 (b)

(a) Bille en acier

(b) Bille en rubis

(c) Bille en acier recouverte de TiC

* Temps moyen jusqu'à la défaillance, défini comme l'augmentation de 10 % du coefficient de frottement.

Exemple II

Le procédé de revêtement décrit dans l'exemple précédent a été appliqué à des bagues de roulements à billes et les roulements ont été soumis à des déterminations comparatives du nombre de tours requis pour dépasser la valeur de 20 g.cm pour le couple de roulement M.

Les roulements traités sont du type RMB-RA 6190X-J 630/1* sans cage. Les bagues interne et externe ont été revêtues de MoS₂ + PTFE sur couche porteuse de cobalt sulfuré et, à titre de comparaison, de MoS₂ seul. Les billes étaient en acier AISI 440C, respectivement en acier AISI 52100 (DIN 100Cr6) revêtu de TiC.

Les mesures ont été effectuées dans une humidité relative de 50 %. La vitesse de rotation était de 60 tours/min.

Les résultats sont les suivants :

Tableau II

	B a g u e s r e v ê t u e s d e	
	MoS ₂	MoS ₂ + PTFE sur Co sulfuré
Billes	Nombre de tours jusqu'à M > 20 g.cm	Nombre de tours jusqu'à M > 20 g.cm
Acier	12 000	82 000
Acier + TiC	560 000	> 870 000

L'amélioration de la durée de vie du lubrifiant solide obtenue grâce à l'invention ressort clairement des résultats ci-dessus.

Exemple III

Des axes (en acier) de balancier de montre mécanique du calibre MST 522 ont été traités de la manière décrite dans l'exemple précédent afin de recevoir successivement une couche porteuse de cobalt sulfuré et un revêtement lubrifiant composite de MoS₂ et PTFE. Les balanciers munis des axes ainsi traités ont été soumis à un essai au moyen du Balisomètre du Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères d'une durée totale de 90 jours au cours desquels l'amplitude de l'oscillation des balanciers en position horizontale a été mesurée périodiquement. Pendant l'essai, les axes étaient exposés à une atmosphère d'humidité relative de 40 à 50 % et d'une température de 20 à 22 °C. A titre comparatif, le même essai a été appliqué à des balanciers dont les axes étaient revêtus d'une couche de MoS₂ seul. Les résultats sont donnés dans le tableau III ci-après, où chaque valeur est la moyenne des mesures réalisées sur 5 pièces.

(Voir Tableau III page 6)

* roulements miniatures de la maison Roulements Miniatures SA, CH-2500 Bienne (RMB).

Tableau III

5	10	Degrés d'amplitude	
		Jours	MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de Co sulfuré
		0	257
		10	238
		30	230
		60	234
		90	219

25 L'amplitude de l'oscillation des balanciers dont les axes étaient traités conformément à l'invention est restée supérieure à celle des balanciers dont les axes étaient pourvus d'un revêtement de MoS₂ seul pendant toute la durée de l'essai. En position verticale des balanciers, une amélioration relative semblable a été obtenue.

30 Revendications

1. Procédé pour réaliser un revêtement lubrifiant solide, résistant à la corrosion, sur une surface résistante à la corrosion et constituée d'un métal formateur de sulfure, caractérisé en ce que l'on soumet la surface à un plasma dans une atmosphère contenant de l'hydrogène sulfuré afin de former un sulfure adhérent sur cette surface et en ce que l'on expose ladite surface sulfurée à une pulvérisation cathodique simultanée d'au moins un lubrifiant solide, choisi parmi les composés chalcogénés lamellaires, et d'au moins un polymère solide hydrophobe, afin de former un revêtement composite dans lequel les particules du composé chalcogéné sont protégées par le polymère hydrophobe, les atmosphères dans lesquelles ont lieu la sulfuration et le dépôt du revêtement étant exemptes d'oxygène libre ou lié.

40 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal formateur de sulfure est choisi parmi le nickel, le cobalt, le chrome, le molybdène, le cuivre, l'argent, le rhodium et leurs alliages.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal formateur de sulfure est le ruthénium et ses alliages.

45 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal formateur de sulfure est le tungstène, le palladium, le silicium, le hafnium, le niobium, le titane, le tantale, le rhénium, l'osmium, l'iridium, le platine et leurs alliages.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé chalcogéné est le sulfure de molybdène.

50 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère solide hydrophobe est choisi parmi les fluorocarbures, notamment le polytétrafluoroéthylène, les polyimides et les silicones.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé chalcogéné et le polymère solide hydrophobe destinés à être pulvérisés sont mélangés dans une cathode commune.

55 8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on utilise une cathode obtenue par pressage à froid d'un mélange de poudres du composé chalcogéné et du polymère solide hydrophobe, avec application d'une pression de 100 à 10 000 bar, de préférence de 3 000 à 7 000 bar.

9. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que les poudres ont une taille moyenne des particules inférieure à 4 µm, de préférence inférieure à 1 µm.

60 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on conduit le procédé de manière à former un revêtement lubrifiant contenant de 1 à 80 %, de préférence de 5 à 40 %, de polymère solide hydrophobe.

65 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on forme un revêtement lubrifiant ayant une épaisseur égale à 1,5 à 2 fois la hauteur de sa rugosité, mesurée entre sommets et creux.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la surface constituée d'un métal formateur de sulfure est obtenue par pulvérisation cathodique du métal sur un substrat.

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la pulvérisation cathodique du métal formateur de sulfure est réalisée au moyen d'une tension électrique continue ou alternative à haute fréquence.

14. Procédé selon l'une des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que l'on forme une couche du métal formateur de sulfure ayant une épaisseur d'au moins 0,1 μm , de préférence de 0,5 à 5 μm .

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que le dépôt du métal formateur de sulfure, sa sulfuration et la formation du revêtement composite sont effectués dans une même enceinte.

Claims

1. A method for producing a solid lubricating coating resistant to corrosion on a surface resistant to corrosion and composed of a metal capable of forming a sulfide, characterized in that the surface is subjected to a plasma in an atmosphere containing hydrogen sulfide to form a sulfide adhering to said surface, and in that said sulfidized surface is submitted to a cathode sputtering with at least one solid lubricant selected from the group of lamellar chalcogenides and at least one solid hydrophobic polymer to form a composite coating where the particles of the chalcogenide are protected by the hydrophobic polymer, the atmosphere in which the sulfidization and the coating is carried out being devoid of free or bound oxygen.

2. A method according to Claim 1, characterized in that the sulfide forming metal is selected from the group comprising nickel, cobalt, chromium, molybdenum, copper, silver, rhodium and their alloys.

3. A method according to Claim 1, characterized in that the sulfide forming metal is ruthenium and its alloys.

4. A method according to Claim 1, characterized in that the sulfide forming metal is selected from the group comprising wolfram, palladium, silicium, hafnium, niobium, titanium, tantalum, rhenium, osmium, iridium, platinum and their alloys.

5. A method according to one of the preceding Claims, characterized in that the chalcogenide is molybdenum sulfide.

6. A method according to one of the preceding Claims, characterized in that the solid hydrophobic polymer is selected from the group comprising fluorocarbons, in particular polytetrafluoroethylene, polyimides and silicones.

7. A method according to one of the preceding Claims, characterized in that the chalcogenide and the solid polymer which are to be spluttered are mixed together in a common cathode.

8. A method according to Claim 6, characterized in that a cathode is used which is obtained by cold-pressing a powder mixture of the chalcogenide and of the solid hydrophobic polymer under a pressure ranging from 10 to 10 000 bars, and preferably from 3 000 to 7 000 bars.

9. A method according to Claim 6 or 7, characterized in that the particles of the powder have an average size lower than 4 μ , and preferably lower than 1 μ .

10. A method according to one of the preceding Claims, characterized in that it is carried out in such a manner as to form a lubricating coating containing 1 to 80 %, and preferably 5 to 40 % of solid hydrophobic polymer.

11. A method according to one of the preceding Claims, characterized in that a lubricating coating is formed which has a thickness exceeding by a factor of 1.5 to 2 the height of its rugosity, measured between the tops and the hollows of said coating.

12. A method according to one of the preceding Claims, characterized in that the surface composed of a metal capable of forming a sulfide is obtained by a cathode sputtering of said metal on a substrate.

13. A method according to Claim 11, characterized in that the cathode sputtering of the sulfide forming metal is carried out using a direct current or a high frequency alternating current.

14. A method according to one of the Claims 11 and 12, characterized in that a coating of a metal capable of forming a sulfide is formed which has a thickness of at least 0.1 μ , and preferably comprised between 0.5 μ and 5 μ .

15. A method according to one of the Claims 11 to 13, characterized in that the deposition of the metal capable of forming a sulfide, its sulfidization and the formation of a composite coating are all performed in the same enclosure.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines festen schmierenden, korrosionsfesten Ueberzugs auf einer korrosionsfesten Oberfläche, die aus einem Sulfid bildenden Metall besteht, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche in einer Schwefelwasserstoff enthaltenden Atmosphäre einem Plasma aussetzt,

um ein auf dieser Oberfläche haftendes Sulfid zu bilden, und dass man diese mit Schwefel gesäuerte Oberfläche einer gleichzeitigen kathodischen Zerstäubung von mindestens einem festen Schmiermittel, welches unter den lamellenförmigen schwefelhaltigen Zusammensetzungen gewählt ist, und von mindestens einem soliden hydrophoben Polymer aussetzt um einen zusammengesetzten Ueberzug zu bilden, in welchem die Partikel der schwefelhaltigen Zusammensetzung durch das hydrophobe Polymer geschützt sind, wobei die Atmosphären, in welchen die Sulfurierung und die Anbringung des Ueberzugs stattfinden, ohne freien oder gebundenen Sauerstoff sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Sulfid bildende Metall unter dem Nickel, dem Kobalt, dem Chrom, dem Molybdän, dem Kupfer, dem Silber, dem Rhodium und ihren Legierungen gewählt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Sulfid bildende Metall aus Ruthenium und seinen Legierungen besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Sulfid bildende Metall Wolfram, Palladium, Silizium, Hafnium, Niob, Titan, Tantal, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin und ihre Legierungen ist.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die schwefelhaltige Zusammensetzung Molybdänsulfid ist.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das feste hydrophobe Polymer unter den Fluorkarbenen, insbesondere dem Polytetrafluorethylen, den Polyimiden und den Silikonen gewählt wird.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die schwefelhaltige Zusammensetzung und das feste hydrophobe Polymer, die für die Zerstäubung vorgesehen sind, in einer gemeinsamen Kathode gemischt werden.

8. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kathode verwendet, die durch Kaltpressung einer Mischung der Pulver der schwefelhaltigen Zusammensetzung und des festen hydrophoben Polymers unter Anwendung eines Druckes von 100 bis 10 000 bar erhalten wurde, wobei der bevorzugte Pressdruck zwischen 3 000 und 7 000 bar liegt.

9. Verfahren gemäss Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulver eine mittlere Partikelgrösse unter 4 µm aufweisen, wobei die bevorzugte mittlere Grösse unter 1 µm liegt.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es derart abgewickelt wird, dass ein schmierender Ueberzug gebildet wird, der 1 bis 80 % festes hydrophobes Polymer enthält, wobei das bevorzugte Verhältnis 5 bis 40 % beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein schmierender Ueberzug gebildet wird, dessen Dicke 1,5 bis 2 mal die Höhe seiner zwischen Spitzen und Vertiefungen gemessener Rauheit aufweist.

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aus Sulfid bildendem Metall bestehende Oberfläche durch kathodische Zerstäubung des Metalls auf eine Auflage erhalten wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kathodische Zerstäubung des Sulfid bildenden Metalls mittels einer kontinuierlichen oder wechselnden elektrischen Hochfrequenz-Spannung ausgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lage von Sulfid bildendem Metall mit einer Dicke von mindestens 0,1 µm gebildet wird, wobei die bevorzugte Dicke 0,5 µm beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Ablage des Sulfid bildenden Metalls, seine Schwefelung und die Bildung des zusammengesetzten Ueberzugs im gleichen geschützten Raum ausgeführt werden.