

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 063 323 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.12.2000 Patentblatt 2000/52

(51) Int. Cl.⁷: **C25D 5/48**, C25D 3/04,
C25D 7/10

(21) Anmeldenummer: **00104754.7**

(22) Anmeldetag: **04.03.2000**

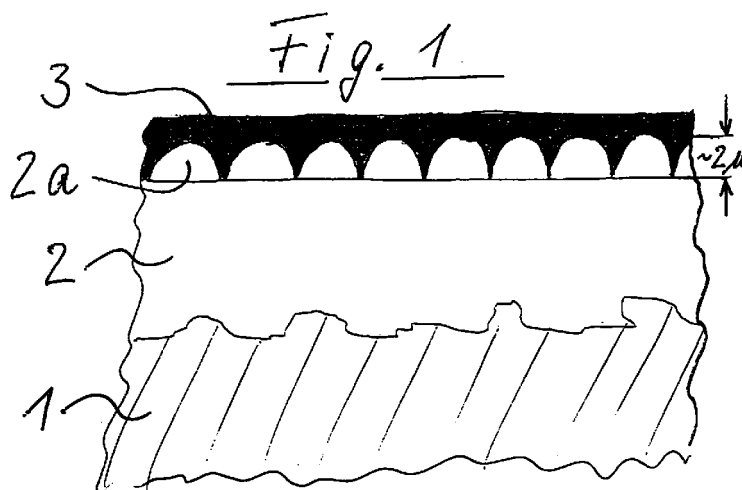
(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI
(30) Priorität: **24.06.1999 DE 19929090**
(71) Anmelder: **Duralloy AG
4623 Härkingen (CH)**

(72) Erfinder: **Santini, Marco
78052 VS-Villingen (DE)**
(74) Vertreter:
**Brommer, Hans Joachim, Dr.-Ing. et al
Lemcke, Brommer & Partner
Patentanwälte
Postfach 11 08 47
76058 Karlsruhe (DE)**

(54) **Verfahren zur Beschichtung eines Werkstückes mit einem Schmierstoff**

(57) Verfahren zur Beschichtung eines Werkstückes mit einem Schmierstoff auf Molybdändisulfid-Basis. Dabei wird das Werkstück vor der Beschichtung einem galvanischen Verchromungsbad ausgesetzt, damit sich ein Hartchrom-Überzug einer Härte von zumindest 600

HV mit perl- oder säulenstrukturartiger Oberfläche bildet. Diese strukturierte Oberfläche wird anschließend durch den Schmierstoff auf Molybdändisulfid-Basis ausgefüllt und geglättet.



EP 1 063 323 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung eines Werkstückes mit einem Schmierstoff auf Molybdänsulfid-Basis.

[0002] Molybdädisulfid (MoS_2) ist ein graphitähnlicher Stoff, der durch seine hervorragenden Gleiteigenschaften als Trockenschmierstoff und in zusammengesetzten Schmierstoffen Anwendung findet. Meist wird das Molybdädisulfid in einem Lösungsmittelgemisch in flüssiger Form aufgebracht. Die sich nach dem Trocken einstellende Schichtdicke liegt bei tribologischer Beanspruchung zwischen etwa 5μ bis 15μ . Es ist für hohe Druck- und Temperaturbeanspruchungen geeignet und wird vor allem zur Einlaufverbesserung verwendet.

[0003] Es ist auch bekannt, die Molybdädisulfid-Beschichtung zu einem kombinierten Schichtsystem zu modifizieren. Solche Schichtsysteme sind für TiN und Al_2O_3 realisiert worden, vergleiche Bae, Y.W. u. a. „Synthesis and frictions behaviour of chemically vapor deposited composite coatings containing discrete TiN and MoS_2 phases“, J. of the American Ceramic Society, 79 (1996) Vol4, 819 bis 824 bzw. Srivata, A. u. a. „The role of MoS_2 in hard overlay coatings of Al_2O_3 in dry sliding“, Wear, 1955 (1992) 229 - 236.

[0004] Mit der vorliegenden Erfindung wird ein längerfristiger Einsatz von Schmierstoffen auf Molybdädisulfidbasis angestrebt. Insbesondere soll die Haftung des Schmierstoffes auf dem Werkstück entscheidend verbessert werden, damit die durch das Molybdädisulfid gebildete Gleitfläche eine wesentlich höhere Lebensdauer aufweist als bisher. Dabei sollen die bereits bekannten positiven Eigenschaften dieses Schmierstoffes in vollem Umfang gewahrt bleiben.

[0005] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Werkstück vor der Beschichtung mit Molybdädisulfid in an sich bekannter Weise gereinigt und aktiviert wird und daß es sodann einem galvanischen Verchromungsbad ausgesetzt wird zur Bildung eines Überzuges aus Hartchrom einer Härte von zumindest 600 HV mit perl- oder säulenstrukturartiger Oberfläche und daß diese perl- oder säulenstrukturartige Oberfläche durch den anschließend aufgetragenen Schmierstoff auf Molybdädisulfid-Basis ausgefüllt und geglättet wird.

[0006] Es hat sich überraschend gezeigt, daß die perl- oder säulenstrukturartige Oberfläche der Hartchromunterschicht eine außerordentlich hohe Haftwirkung auf das Molybdädisulfid ausübt. Hinzu kommt, daß das Molybdädisulfid, soweit es die untere Hartchromschicht überragt, im praktischen Betrieb in einer Art Einlaufvorgang innerhalb kurzer Zeit je nach Einsatz und Belastung verdichtet wird, derart, daß die oberen Enden der Perl- oder Säulenstruktur mehr oder weniger freigelegt werden und als hochbelastbare Tragflächen für das zu lagernde Gegenstück fungieren. Demgegenüber sind die Zwischenräume, die mindestens 80 % der

Reibfläche ausmachen, mit Molybdädisulfid gefüllt, woraus eine dauerhafte Reduzierung des Reibungswiderstandes resultiert.

[0007] Derartig beschichtete Werkstücke haben bei Versuchen ohne zusätzliche Schmierstoffe eine bis zu 5 siebzugfache Standzeit gegenüber Werkstücken mit MoS_2 auf glatter gehärteter Oberfläche erbracht.

[0008] Die Herstellung des Hartchromüberzuges mit perl- oder säulenstrukturartiger Oberfläche erfolgt zweckmäßig gemäß dem deutschen Patent 25 02 284. Dort wird ein Verchromungsbad beschrieben, mit dem sich glänzende bis metallgraue Chromüberzüge mit perlstrukturartiger Oberfläche einer Härte bis etwa 1500 HV erzielen lassen. Diese Chromüberzüge mit dem Handelsname „Duralloy“ zeichnen sich durch hohe Verschleißfestigkeit aus.

[0009] Zwar ist es durch die DE 195 29 843 desselben Anmelders bekannt, diesen Hartchromüberzug durch galvanisch aufgetragenes Schwarzchrom zu beschichten, wodurch sich ebenfalls sehr gute Gleiteigenschaften ergeben. Man konnte aus dieser Schwarzchrom-Beschichtung allerdings keine Anregung ableiten, statt dessen eine nicht galvanische Beschichtung aus Molybdädisulfid vorzusehen.

[0010] Hinsichtlich der erfindungsgemäßen Beschichtung mit Molybdädisulfid ist eine galvanische Abscheidung ungeeignet. Statt dessen empfiehlt es sich, den Schmierstoff mit einer Trägerflüssigkeit zu vermischen und flüssig aufzubringen, etwa aufzuspinseln oder aufzusprühen. Das Molybdädisulfid kann dabei in einem lufttrocknenden Lösungsmittel vorliegen, wobei dieses Lösungsmittel insbesondere Esther, Butylacetat und gegebenenfalls ein anorganisches Bindemittel enthält.

[0011] Der Schmierstoff sollte dabei in einer solchen Dicke aufgetragen werden, daß das nach der Trocknung verbleibende Molybdädisulfid eine Schichtdicke von 5μ bis 15μ erreicht.

[0012] Zur Erzielung einer guten Haftung empfiehlt es sich, daß der Schmierstoff gasförmig im Vakuum aufgedampft oder mittels Sputtertechnik oder Gasentladungstechnik aufgebracht wird. Neben den sogenannten physical waver deposition-Verfahren (PVD-Verfahren) kommt auch eine chemische Gasphasenabscheidung (CVD-Verfahren) in Betracht. Bei diesen Verfahren wird entweder reines Molybdädisulfid beschichtet oder - was noch zweckmäßiger ist - die Molybdädisulfidbeschichtung erfolgt gemeinsam mit Titan, wobei der Titananteil maximal etwa 10 % beträgt. Ebenso kann das Molybdädisulfid auch gemeinsam mit Chrom, Nickel und oder Gold aufgebracht werden.

[0013] Es liegt auch im Rahmen der Erfindung, die Beschichtung durch die sogenannte Arctechnik vorzunehmen: Dabei werden durch einen elektrischen Lichtbogen Molybdädisulfid- und andere Ionen aus einer Quelle herausgeschleudert, so daß sie sich auf dem zu beschichtenden Werkstück abscheiden.

[0014] Die Erfindung wird nachstehend anhand

eines Ausführungsbeispiels mit Zeichnungen näher erläutert; dabei zeigt

- Figur 1 einen Querschnitt durch das Werkstück nach dem Aufbringen der Hartchrom- und der Schwarzschrömschicht und
 Figur 2 den gleichen Querschnitt nach dem Einlaufen des Werkstückes.

[0015] Ausgegangen wird von einem metallischem Werkstück, das zunächst thermisch mit maximal 70° C und elektrolytisch entfettet und sodann durch eine 5 %ige Schwefelsäurebeize vom basischen in den sauren Zustand überführt wird, um es für die anschließende galvanische Behandlung zu aktivieren. Sodann wird das Werkstück in ein Verchromungsbad getaucht, das 400 bis 500 g/l Chromtrioxid, 2 bis 4 g/l Strontiumsulfat, 4 bis 26 g/l Kaliumsilikofluorid, 2 bis 8 g/l Kaliumdichromat und 4 bis 50 g/l technische 2.2-Dichlormalonsäure enthält. Hinsichtlich der übrigen Behandlungsparameter sei auf das bereits genannte deutsche Patent 25 02 284 verwiesen.

[0016] Das Werkstück 1 (vergl. Figur 1 und 2) enthält dadurch einen Hartchrom-Überzug 2 mit einer Schichtdicke von zumindest 2 µ, vorzugsweise etwa 4 - 6 µ oder mehr. Die Badparameter werden so eingestellt, daß sich an der Oberfläche der Hartchromschicht eine mehr oder weniger regelmäßige Perlstruktur 2a mit einer Rauhtiefe von zumindest etwa 1 µ, vorzugsweise etwa 1,5 µ bis etwa 5 µ einstellt.

[0017] Nach dieser Behandlung wird das Werkstück gespült, um die Reste des Chrombades zu entfernen.

[0018] Sodann wird Molybdändisulfid, das in einem Lösungsmittelgemisch mit anorganischem Bindemittel in flüssiger Form vorliegt, durch Pinseln oder durch Sprühen auf die Perlstruktur 2a aufgebracht. Der Auftrag sollte in solcher Menge erfolgen, daß die Perlstruktur 2a der Hartchromschicht zumindest ausgefüllt und geebnet wird, zweckmäßig auch eine gewisse Überdeckung erhält, wie dies bei der in Figur 1 dargestellten Molybdändisulfidschicht 3 der Fall ist.

[0019] Die Aushärtung der Schicht 3 erfolgt in etwa 30 Minuten bei Raumtemperatur.

[0020] Alternativ kann das Molibdändisulfid auch durch Zerstäubung im Vakuum auf die Perlstruktur aufgebracht werden.

[0021] Figur 2 zeigt den Endzustand des erfindungsgemäßen Zweischichtsystems, wie es sich nach einer kurzen Einlaufphase einstellt. Dabei ist die erwähnte Überdeckung der Molybdändisulfidschicht soweit abgetragen und in die Perlstruktur hinein verdichtet worden, daß sie etwa bündig mit den oberen Enden der Perlstruktur 2a verläuft. Man erhält somit eine zusammenhängende Molybdändisulfidphase, die von einer Vielzahl von Hartchrominseln durchsetzt ist. Sie weist keinerlei Poren oder Risse auf und ist dadurch auch hochgradig korrosionsbeständig.

[0022] Erfindungsgemäß beschichtete Werkstücke sind für alle Gleit- und Rollagerungen, auch Spindeln oder dergleichen geeignet, bei denen es auf niedrige Reibung bei hoher Lebensdauer ankommt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung eines Werkstückes (1) mit einem Schmierstoff (3) auf Molybdändisulfid-Basis, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück (1) vor der Beschichtung zunächst gereinigt und aktiviert wird und sodann einem galvanischen Verchromungsbad ausgesetzt wird zur Bildung eines Überzuges (2) aus Hartchrom mit einer Härte von zumindest 600 HV und mit perl- oder säulenstrukturartiger Oberfläche (2a) und daß diese perl- oder säulenstrukturartige Oberfläche durch den anschließend aufgetragenen Schmierstoff (3) auf Molybdändisulfid-Basis ausgefüllt und geglättet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß spätestens nach dem Einlaufen des Werkstückes (1) die oberen Enden der Perl- oder Säulenstruktur (2a) freigelegt werden und als Tragstruktur für das zu lagernde Gegenstück fungieren.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die oberen Enden der Perl- oder Säulenstruktur (2a) maximal 20 %, vorzugsweise weniger als 12 % der fiktiven planen Werkstückoberfläche ausmachen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmierstoff (3) beim Aufbringen oder danach in die Vertiefungen der Perl- oder Säulenstruktur (2a) hinein verdichtet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmierstoff (3) mit einer Trägerflüssigkeit vermischt und flüssig aufgebracht, insbesondere aufgespritzt oder aufgesprüht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Molybdändisulfid in einer lufttrocknenden Trägerflüssigkeit bereitgestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerflüssigkeit Esther, Buthylacetat und gegebenenfalls ein anorganisches Bindemittel enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Schmierstoff (3) in einer Schichtdicke von
etwa 5 μ bis etwa 15 μ aufgetragen wird. 5
9. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Schmierstoff (3) gasförmig im Vakuum auf-
gedampft oder mittels Sputtertechnik oder Gasent-
ladungstechnik aufgebracht wird. 10
10. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Schmierstoff (3) in nahezu reinem Molyb-
dändisulfid vorliegt. 15
11. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Schmierstoff (3) aus einer Mischung von
Molibdändisulfid mit anderen Metallen, insbesond- 20
ere Titan, Chrom, Nickel und/oder Gold besteht.
12. Werkstück beschichtet nach dem Verfahren gemäß
einem der vorhergehenden Ansprüche. 25

30

35

40

45

50

55

