



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.01.2023 Patentblatt 2023/01

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C23C 22/60 (2006.01) **C23C 22/62** (2006.01)
C23C 22/78 (2006.01) **C23C 22/80** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **22178174.3**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C23C 22/60; C23C 22/62; C23C 22/78; C23C 22/80

(22) Anmeldetag: **09.06.2022**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

• **DEWE Brünofix GmbH**
91126 Rednitzhembach (DE)

(72) Erfinder:
• **VON SCHLEINITZ, Thilo**
97422 Schweinfurt (DE)
• **BRUCKHAUS, Christina**
91126 Rednitzhembach (DE)

(30) Priorität: **29.06.2021 DE 102021206711**

(74) Vertreter: **Seifert, Ruth**
Patentquadrat
Fasanenweg 1
82061 Neuried bei München (DE)

(71) Anmelder:
• **Aktiebolaget SKF**
415 50 Göteborg (SE)

(54) **BAUTEIL MIT BRÜNIERUNGSSCHICHT**

(57) Offenbart wird ein Bauteil (1), welches eine Brünierschicht (10) aufweist, wobei metallische Zusatzelemente (4) in der Struktur der Brünierschicht (10) eingebunden sind. Des Weiteren wird ein Verfahren zum Herstellen eines solchen Bauteils (1) offenbart, wobei das Verfahren die Schritte aufweist: Anlagern von metallischen Zusatzelementen (4) auf dem Bauteil (1) und Eintauchen des Bauteils (1) mit den angelagerten metallischen Zusatzelementen (4) in eine Brünierlösung (6), wobei die metallischen Zusatzelemente (4) in der Struktur der Brünierschicht (10) eingebunden werden.

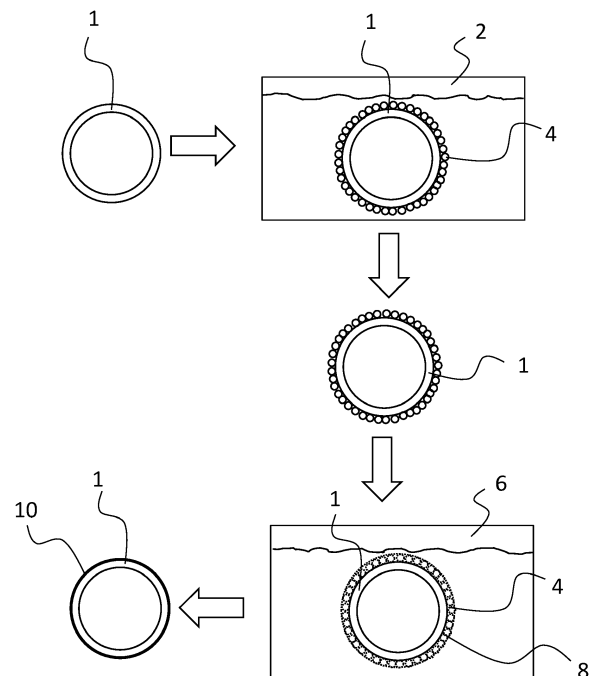


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bauteil mit einer Brünierschicht gemäß dem Oberbegriff von Patentanspruch 1. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines solchen Bauteils gemäß Patentanspruch 8.

[0002] Es ist bekannt, auf Bauteilen Brünierungen aufzubringen, um einen Schutz der Bauteile vor verschiedenen an der Oberfläche auftretenden Schäden, die durch gleitende Bewegungen entstehen, zu erreichen. Dabei wird das Eisen der Oberfläche des Bauteils in ein oder mehrere oxidierende Bäder getaucht. Hierdurch entsteht eine fest mit dem Grundwerkstoff verbundene Konversionsschicht, die die Abmessungen des Bauteils im Wesentlichen nicht beeinflusst.

[0003] Der Verschleißwiderstand einer solchen Brünierung ist bei sehr verschleißintensiven Anwendungen teilweise zu gering, so dass die Brünierung schon nach einem Probelauf oder Einlauf geschwächt oder abgetragen wird, während sie aber in anderen günstigeren Anwendungen über Jahre standfest ist. Der beobachtete Abtrag der Schicht steht oftmals in Zusammenhang mit Gleitanteilen. Ist die Schicht in Gleitkontakt mit einer Gegenfläche, kann sie nach kürzester Zeit entfernt sein, da sie eine geringere Härte aufweist als der üblicherweise gehärtete Stahl der Gegenfläche.

[0004] Es ist deshalb eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Bauteil mit einem erhöhter Verschleißwiderstand bereitzustellen.

[0005] Diese Aufgabe wird durch ein Bauteil gemäß Patentanspruch 1 sowie ein Verfahren zum Herstellen eines Bauteils gemäß Patentanspruch 8 gelöst.

[0006] Allgemein können Beschichtungen durch Einlagern von zusätzlichen Stoffen günstig beeinflusst werden. Bislang war bekannt, eine Brünierschicht auf einem Bauteil herzustellen und anschließend eine weitere Schicht mit verschiedenen Zusatzelementen, wie beispielsweise Wolframverbindungen, oder auch Polymeren, auf der Brünierschicht aufzubringen, um diese zu verstärken oder durch die Schicht weitere Eigenschaften bereitzustellen. Dies hat jedoch den Nachteil, dass die zusätzlichen Elemente eine separate Schicht darstellen, die nicht in der Lage ist, Eigenschaften der Brünierschicht selbst, wie z.B. den Verschleißwiderstand, zu verbessern.

[0007] Es wurde nun jedoch durch den Erfinder festgestellt, dass es möglich ist, die Eigenschaften der Brünierschicht zu verbessern, indem eine Art Legierung der Brünierschicht vorgenommen wird. Durch eine solche Legierung können die Eigenschaften der bei der Brünierung entstehenden Schicht angepasst, insbesondere verbessert, werden.

[0008] Es wird daher ein Bauteil vorgeschlagen, welches eine Brünierschicht aufweist. Bei dem Bauteil, das kein Lagerbauteil ist, kann es sich insbesondere um ein Bauteil handeln, das einer gleitenden Bewegung unterworfen wird, wie beispielsweise Führungsstangen, Kol-

benstangen, Lenkungsbauteile, Linearführungen und Schlitten. Auch Waffenverschlüsse an brünierten Waffen unterliegen einem Gleitverschleiß.

[0009] Um eine widerstandsfähige Brünierschicht bereitzustellen, werden metallische Zusatzelemente in die Struktur der Brünierschicht eingebunden. Die metallischen Zusatzelemente sind dabei nicht als separate Schicht vorgesehen, die eigene Eigenschaften bereitstellt, sondern sie sind direkt in die Brünierschicht eingebettet, d.h. in der Struktur der Brünierschicht integriert. Auf diese Weise passen sie die Eigenschaften der Brünierschicht an, anstatt weitere Eigenschaften der Zusatzelemente hinzuzufügen.

[0010] Die legierte Brünierschicht ist dabei auf einem wälzkontaktfreien Bereich des Bauteils angeordnet. Dieser Bereich kann beispielsweise einer gleitenden Bewegung unterworfen sein, wie es bei Kolbenstangen etc. der Fall ist.

[0011] Durch die Herstellung als legierte Brünierschicht sind die metallischen Zusatzelemente im Wesentlichen über die radiale Erstreckung der Brünierschicht oder zumindest über einen signifikanten Teil der radialen Schichterstreckung eingebunden. Im Gegensatz zu bisherigen Herstellungsverfahren, bei denen additive Elemente nur in den radialen Randbereichen der Brünierschicht, d.h. auf der Brünierschicht oder in ihren oberflächenoffenen Kavitäten und Poren, vorhanden sind, sind die hier vorgesehenen metallischen Zusatzelemente in der radialen Erstreckung der Brünierschicht zu finden, d.h. innerhalb der Schichtstruktur und nicht nur auf der Schicht. Auf diese Weise tragen die metallischen Zusatzelemente über die radiale Erstreckung der Brünierschicht zu einer Verbesserung von deren Eigenschaften bei.

[0012] Eine Brünierschicht verliert bei Wälzlager im Rahmen des Einlaufens notwendig und beabsichtigt etwa 50 % ihrer Oxidationstiefe, während die verbleibenden 50 % dann üblicherweise stabil und langfristig als verbleibende Schicht die Oberfläche schützen. Somit ist es nur notwendig, eine Veränderung der Schichteigenschaften bis in mehr als 50 % der Oxidationstiefe zu erreichen, um die nach dem Einlauf verbleibende Schicht in ihren Eigenschaften zu modifizieren. Eine Veränderung der Schichteigenschaften über die vollständige Oxidationstiefe der Brünierschicht ist wünschenswert und idealerweise vorhanden, ist aber für die verbesserte Standfestigkeit der Schicht nicht zwingend erforderlich.

[0013] Gemäß einer Ausführungsform sind die metallischen Zusatzelemente mit einem Anteil zwischen 0,1 und 1%, insbesondere zwischen 0,3 und 0,7% (Masseprozent), der Brünierschicht vorgesehen. Durch diese geringen Anteile von metallischen Zusatzelementen kann erreicht werden, dass diese nicht durch ihre eigenen Eigenschaften als Werkstoff die Gesamteigenschaften der Brünierschicht verändern, sondern stattdessen die Eigenschaften der eigentlichen Brünierschicht anpassen. Die verwendeten Massenprozent haben Ähnlichkeit mit diversen Legierungselemente-Anteilen in

Stahl, bei denen ebenfalls, trotz geringer Konzentration deutlich unter 1 %, wesentliche Eigenschaftsveränderungen erreicht werden.

[0014] Die geringe Konzentration der Zusatzelemente erlaubt einerseits einen ressourcensparenden Beschichtungsprozess ohne hohen Chemikalieneinsatz, ohne hohe Verluste, und ohne hohe Kosten. Andererseits ist auch die Pflege des Brünierbads und Analytik einfach.

[0015] Würde man Zusatzelemente als "Inseln" in eine Schicht einlagern, um durch die spezifischen Eigenschaften der Zusatzelemente die Gesamteigenschaften der Schicht signifikant zu verändern, müsste man mehrere Masseprozent an Zusatzelementen in die Schicht einbringen. Solche massiven Inselbildungen könnten die homogenen Eigenschaften der Schicht stören, die innere Stabilität gefährden, und würden einen hohen Materialeinsatz an Zusatzelementen im Beschichtungsprozess erfordern.

[0016] Wenn man Zusatzelemente nicht auf einer Schicht, sondern in einer Schicht positionieren will, ist es daher ideal, wenn sich die Zusatzelemente in der Schicht durch strukturelle Verbindungen, beispielsweise im Kristallgitteraufbau, oder durch chemische Reaktionen verteilen und nicht als inselförmig getrennte Agglomerate vorliegen. Dies wird durch das hier beschriebene Bauteil erreicht. Gleichzeitig ermöglicht es der Einbau der metallischen Zusatzelemente in die Grundstruktur der Schicht, trotz sehr niedriger Konzentrationen, relevante Eigenschaftsverbesserungen zu erzielen.

[0017] Gemäß einer weiteren Ausführungsform sind die metallischen Zusatzelemente mit einem nach radial außen ansteigenden Anteil in der Brünierschicht eingebunden.

[0018] Eine Brünierung entsteht durch Eintauchen des Bauteils in ein oder mehrere Brünierbäder. Während des Eintauchens erfolgt eine andauernde Anlösung von Eisen bzw. Eisenoxiden, die in und auf dem Material des Bauteils, z.B. Stahl, enthalten sind, und deren ständige Wiederanlagerung und Umstrukturierung. Im Unterschied zu einer Zweischichtlackierung, bei der eine zweite Schicht auf die unveränderlich statische erste Schicht aufgebracht würde, formt bei einer Zweibadbrünierung das zweite Bad auch die bereits abgeschiedene erste Oxidationstiefe nochmals um. Die Oxidschicht wird dichter und stabiler, der Anteil an freiem FeO sinkt zugunsten von Fe₃O₄. Je tiefer die Schichtbereiche liegen, desto langsamer erfolgt die Umformung, bis sie zum Erliegen kommt und meist ihren final gewünschten Oxidationszustand erreicht hat.

[0019] Die metallischen Zusatzelemente, die beispielsweise durch eine Vortauchlösung auf das Bauteil aufgebracht werden, werden nicht nur in der Brünierschicht eingelagert, sondern unterliegen auch einer Auflösungsreaktion. Das bedeutet, dass sie bei der Umstrukturierung des Bereiches, in den sie eingelagert sind, teilweise wieder ins Brünierbad verloren gehen können.

[0020] Wird das Bauteil während der Schichtbildung erneut in eine Suspension mit metallischen Zusatzele-

menten getaucht, insbesondere zwischen den Brünierbädern, erhöht sich die Konzentration der metallischen Zusatzelemente von der Schichtoberfläche her wieder und die metallischen Zusatzelemente diffundieren in die im weiteren Umbau befindliche Brünierschicht ein. Hierbei ergibt sich ein Konzentrationsgefälle, denn je tiefer ein Schichtbereich liegt, umso schlechter kann er mit metallischen Zusatzelementen "wiederaufgefüllt" werden. Im Endergebnis ergibt sich eine Brünierung mit einem messbaren Konzentrationsgefälle. Die tiefsten Bereiche der Schicht weisen einen geringeren Gehalt an metallischen Zusatzelementen auf, zur Oberfläche hin wird es immer mehr. Hierbei liegen die metallischen Zusatzelemente jedoch nicht auf der Oberfläche auf, sondern sie befinden sich in der Brünierschicht, vorwiegend in den oberen Bereichen, mit einem Konzentrationsgefälle nach innen.

[0021] Dies unterscheidet sich von einer herkömmlichen brünierten Oberfläche, bei der additive Elemente nur auf der Oberfläche aufliegen und höchstens im Betrieb in diese eingedrückt werden oder sich in den nach außen offenen Poren der Brünierschicht ablagern. Im Gegensatz dazu sind die metallischen Zusatzelemente bei dem hier vorgeschlagenen Bauteil nachweislich in die Gefügestruktur der Brünierschicht eingebracht, mit einer maximalen Konzentration nahe der Brünierschichtoberfläche, aber nicht oberhalb von dieser.

[0022] Gemäß einer weiteren Ausführungsform sind die metallischen Zusatzelemente dazu ausgebildet, die Eigenschaften der Brünierschicht anzupassen. Wie bereits oben erläutert, werden die Eigenschaften der Zusatzelemente nicht direkt verwendet, sondern die metallischen Zusatzelemente dienen dazu, die bereits vorhandenen Eigenschaften der Brünierschicht anzupassen, insbesondere zu verbessern.

[0023] In Versuchen hat sich gezeigt, dass weder bei der Farbe noch bei der rasterelektronenmikroskopischen Oberflächenstruktur oder Porosität die mit metallischen Zusatzelementen legierte Schicht einen relevanten Unterschied zu einer herkömmlichen Brünierschicht zeigt. Auch der Korrosionsschutz war ebenfalls im Rahmen der Ermittlungsgenauigkeit identisch, genau wie die Reibung. Im Rollkontakt zeigte sich kein signifikanter Unterschied der Verschleißspur. Bei Gleittests hingegen zeigten sich wiederholbare und signifikante Unterschiede zwischen dem hier beschriebenen Bauteil und einem Bauteil mit einer herkömmlichen Brünierschicht.

[0024] So hat sich gezeigt, dass sich die Verschleißspur für das hier beschriebene Bauteil bei allen Belastungen im zugrunde gelegten Versuchsaufbau erheblich reduzierte:

- bei 0,9 GPa von 0,85 µm auf 0,50 µm (-41 %)
- bei 1,1 GPa von 1,50 µm auf 0,85 µm (-43 %)
- bei 1,4 GPa von 2,15 µm auf 1,20 µm (-44 %)

[0025] Bei der Untersuchung mittels Nanoindentationsversuchen haben sich folgende Verbesserungen der

hier beschriebenen legierten Brünierschicht im Vergleich zu herkömmlichen Brünierschichten ergeben:

- Härtezunahme der legierten Brünierung an glatten polierten Oberflächen auf 227 %
- Härtezunahme der legierten Brünierung an geschliffenen rauen Oberflächen auf 192 %
- Zunahme des Elastizitätsmodules an glatten polierten Oberflächen auf 220 %
- Zunahme des Elastizitätsmodules an geschliffenen rauen Oberflächen auf 229 %

[0026] Zusammengefasst kann durch die hier beschriebene Brünierschicht, die mit metallischen Zusatzelementen legiert wurde, die doppelte Härte, der doppelte Elastizitätsmodul und der halbe Gleitverschleiß gegenüber herkömmlichen Brünierschichten erreicht werden. Hierbei wird jedoch, wie bereits erläutert, keine separate Schicht durch die metallischen Zusatzelemente bereitgestellt, sondern die "weiche" Brünierschicht, die unter Gleitbedingungen zu einer schnellen Abnutzung tendiert, wird in ihrer relativ geringen Härte und Widerstandsfähigkeit verdoppelt. Die sonstigen benötigten Eigenschaften werden dabei nicht beschädigt.

[0027] Die legierte Brünierschicht zeigt insbesondere verbesserte Eigenschaften bei vorliegenden Gleitanteilen. Da bei vielen Bauteilen, wie z.B. Führungsstangen oder Kolbenstangen, je nach Bauart und Anwendung mehr oder weniger hohe Gleitanteile vorliegen, ist der verbesserte Verschleißwiderstand bei gleitender Bewegung relevant für diese Bauteile.

[0028] Gemäß einer weiteren Ausführungsform können die metallischen Zusatzelemente Titan aufweisen. Insbesondere weisen die metallischen Zusatzelemente ein Metalloxid, insbesondere Titanoxid oder Titaneisenoxid, auf.

[0029] Bei einer Brünierung handelt es sich um Fe_3O_4 (Magnetit), dessen Kristallstruktur eine kubische Symmetrie hat. Bei der Wahl der metallischen Zusatzelemente sollte insbesondere beachtet werden, eine dem Magnetit möglichst ähnliche, insbesondere eisenoxidbasierende, Verbindung hinzuzufügen oder entstehen zu lassen. Diese sollte etwa die gleiche Härte und Eigenschaften haben, jedoch keine kubische, sondern beispielsweise eine trigonale Gitterstruktur aufweisen. Haben die Zusatzelemente zwar ähnliche Eigenschaften, aber eine andere Gitterstruktur, führt die Zusammenführung der unterschiedlichen Gitterstrukturen zu einer neuen und zwangsläufig leicht verzerrten Anordnung. Die Störungen in der Gitterstruktur und den verfügbaren Gleitebenen können die Härte und den Elastizitätsmodul der Gesamtschicht erheblich verschieben. Die tatsächliche Struktur einer nur vereinfacht als Fe_3O_4 beschriebenen Brünierung ist ein wesentlich größeres Strukturgebilde der ungefähren Beschreibung $\text{Fe}_{11}\text{O}_{16}$ und kann daher durch Anlagerung sehr geringer Anteile anderer verwandter Gitterstrukturen besonders an der Fe-Fehlstelle effektiv verspannt werden. Ähnliche Effekte sind aus der

Kombination von Fe_3O_4 mit einem Fe_2O_3 -Überschuss messbar.

[0030] Als Zusatz in der Schichtstruktur kann beispielsweise Ilmenit (FeTiO_3) verwendet werden, das alle gewünschten Eigenschaften besitzt. Es ist schwarz, wie es bei einer Brünierung üblich ist. Es hat eine ähnliche Mohs-Härte wie Magnetit. Es ist ebenfalls ein Eisenoxid. Es hat eine trigonale Struktur und damit das Potential, eine kubisch aufgebaute Schicht im Gitter zu verspannen und zu härten. Es hat Ti als gut detektierbares Element, das Aufschluss gibt über den Ilmenit-Gehalt der Schicht. Da Ilmenit nur ein Fe-Atom in seiner Struktur verwendet, kann es in allen denkbaren Konzentrationen die parallel ablaufende Fe_3O_4 -Bildung nicht behindern. Der Sauerstoffüberschuss aus dem Nitrit des Brünierbads kann jederzeit den Bildungsbedarf des Ilmenits decken.

[0031] Es sind weitere Mischoxide vorstellbar. Über das Ilmenit (FeTiO_3) hinaus sind auch FeTiO_4 (Eisen-II-Titanat) und FeTiO_5 in der Brünierschicht möglich. Es kann somit bei Sauerstoffüberschuss zusätzlich zu den drei Eisenoxiden FeO , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 eine Dreiergruppe von Eisentitanoxiden vorliegen, nämlich FeTiO_3 , FeTiO_4 und FeTiO_5 .

[0032] Bevorzugt können Mischoxide mit Mischoxiden kombiniert werden. Hierdurch wird bei nicht genau eingehaltenem Sauerstoffverhältnis im Brünierbad ein eng verwandtes Eisentitanoxid erzeugt, statt die Reaktion in unerwünschte andere Richtungen abdriften zu lassen.

[0033] Jedes der Eisentitanoxide ist geeignet, das Magnetit der Brünierschicht strukturell zu verzerren.

[0034] Es können verschiedene Titanverbindungen für das Vortauchen verwendet werden. Diese sind alle wasserunlöslich, weshalb über Luftfeinblasung eine Suspension im Tauchbad für die metallischen Zusatzelemente erzeugt wird, wie es bei z.B. Aktivierungen vor dem Phosphatieren (mit teils anderen Feststoffen) üblich ist. Analog zu einer solche Aktivierung wird mindestens ein Vortauchbad mit einer wässrigen Suspension in der Beschichtungsanlage vorgehalten, in welches die Werkstücke vor dem ersten Brünierschritt und eventuell wiederholt als kurze Unterbrechung während der Brünierdauer eingetaucht werden.

[0035] Eine extrem kostengünstige und ungiftige Titanverbindung mit hoher weltweiter Marktverfügbarkeit ist Titandioxid, welches zudem reaktionsträge ist und zu keinen unerwünschten Nebenreaktionen führt. Bei der Anwendung in einer Suspension besteht keine Gefährdung hinsichtlich Inhalation. Für die Zubereitung der Suspension werden geeignete Partikelgrößen spezifiziert, insbesondere KA 100 (0,25-0,35 mm).

[0036] Titandioxid liegt wahlweise in den Strukturen Rutil, Anatas und Brookit vor, die nicht gleichwertig in der Anwendung sind. Industriell wird das Pigment üblicherweise über die Farbstärke und den Weissgrad definiert. Bevorzugt kann für die Suspension Rutil verwendet werden, welches gleichzeitig die höchste Farbstärke hat und die weitest verbreitete Struktur im Handel darstellt. Somit wird für den Vortauchprozess vorzugsweise ein Rohstoff

mit Farbstärke mind. 1280 definiert. Weitere zu spezifizierende Rohstoffeigenschaften für eine erfolgreiche Anwendung können beispielsweise die Ölzahl (vorzugsweise max. 25g/100g), der Siebrückstand 45 (vorzugsweise <0,015 %) und der Reinheitsgehalt (vorzugsweise >98 %) sein.

[0037] Da Titandioxid einen Einfluss auf das Oxidationsverhalten von Eisen hat, kann dieses bevorzugt als metallisches Zusatzelement verwendet werden. Titandioxid (TiO₂) verändert vorteilhaft die ionische Diffusion des Sauerstoffanions O mit Eisen und Eisenoxid. Hierbei wird eine äußere Fe-Kation-Diffusion durch eine innere O-Anion-Diffusion ersetzt. Dies bedeutet, dass die Zugabe von TiO₂ nicht nur die Diffusionsfähigkeit des Sauerstoffanions in Substrat und Brünierschicht verbessert und die Schichtbildung unterstützt, sondern dass der dominierende Ionentransfermechanismus für die Oxidation von Eisen zugunsten einer effizienteren Variante ausgetauscht wird.

[0038] Es wurde festgestellt, dass der Einbau von Titanverbindungen in die Brünierschicht einem natürlichen Masseverhältnis folgt. Die Brünierschicht lagert typischerweise etwa 0,4-0,7 % Titan ein. Wird die Vortauchsuspension mit stark erhöhter Titandioxid-Konzentration betrieben, zum Beispiel mit doppelter Konzentration, ergibt sich dennoch das gleiche Ergebnis. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Einbau von Titanmischoxiden in die strukturelle Fe₁₁₀₁₆-Matrix einem bestimmten Verhältnis folgt, wie auch eine chemische Reaktion nur bestimmte Anteile der Reaktionspartner verarbeiten kann. Diese Tatsache erlaubt eine besonders einfache und stabile Badführung der Vortauchsuspension, da diese mit einem Konzentrationsüberschuss als chemischer Vorrat gefahren werden kann und trotz veränderlicher Konzentration immer das gleiche Ergebnis erzielt wird.

[0039] Während die nominelle ideale Konzentration von Titandioxid in der Vortauchsuspension auf 10 g/Liter festgelegt wurde, konnte der ebenso funktionsfähige Toleranzbereich auf 5-20 g/Liter gelegt werden, ohne dass es zu Ergebnisvariationen gekommen wäre.

[0040] Die Temperatur der Vortauchsuspension führt ebenfalls nicht zu Veränderungen im Ergebnis. Raumtemperatur ebenso wie eine beheizte erhöhte Temperatur produzieren die gleiche adhäsive Keimanlagerung mit gleicher Intensität und ähnlicher Haftung. Um die Prozess-Stabilität des Vortauchens sicherzustellen, sollte neben einer stabilen Suspension durch ständige und hinreichende Lufteinblasung über Düsenrohre am Behälterboden zum Zwecke der intensiven Umwälzung und des In-Schwebe-Haltens, auf einen Badansatz mit VE-Wasser oder anderweitig entmineralisiertem Wasser sowie eine ausreichende Verweildauer der Werkstücke in der Suspension geachtet werden. Für die erste adhäsive Keimanlagerung auf blanker Stahloberfläche wird eine untergetauchte Verweildauer von typischerweise 2 bis 5 Minuten benötigt. Bei einer bereits bestehenden Brünierschicht liegt eine veränderte Oberflächenenergie und -struktur vor und die Zwischentauchvorgänge können

kürzer ausfallen. Durch die Möglichkeit kürzerer Zwischentauchvorgänge kann vermieden werden, dass hierbei die Kerntemperatur der Werkstücke relevant absinkt, was den Gesamtprozess im Ablauf verlängern würde.

[0041] Gemäß einem weiteren Aspekt wird ein Verfahren zum Herstellen eines Bauteils, wie es oben beschrieben ist, vorgeschlagen. Das Verfahren weist die folgenden Schritte auf: Anlagern von metallischen Zusatzelementen auf dem Bauteil und Eintauchen des Bauteils mit den angelagerten metallischen Zusatzelementen in eine Brünierlösung, wobei die metallischen Zusatzelemente in der Struktur der Brünierschicht und vorzugsweise über die annähernd komplette radiale Erstreckung der Brünierschicht eingebunden werden.

[0042] Insbesondere kann das Anlagern der metallischen Zusatzelemente durch Eintauchen in eine Vortauchlösung erfolgen. Wird Titandioxidpulver als metallisches Zusatzelement verwendet, kann dieses mit einer Partikelgröße von 0,25-0,35 mm in Vortauchlösung als Suspension vorliegen. Wie sich herausgestellt hat, sind dabei etwa 10 g/Liter ausreichend. Höhere Konzentrationen sind möglich, aber nicht nötig.

[0043] Durch eine solche einfache und kostengünstige Vortauchlösung kann zuverlässig eine legierte Brünierung erzeugt werden kann, die trotz sehr geringen Gehaltes an Legierungsbestandteilen, d.h. Bestandteilen von metallischen Zusatzelementen, in mehreren Eigenschaften eine Verdopplung ihrer Fähigkeiten zeigt, wie oben beschrieben ist. Dies führt dazu, dass mit einer solchen legierten Brünierschicht in Anwendungen mit erhöhten Gleitanteilen keine frühzeitigen Verluste der Brünierschicht auftreten.

[0044] Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden die Schritte des Anlagerns von metallischen Zusatzelementen und Eintauchens in die Brünierlösung wiederholt, wobei das Eintauchen in die Brünierlösung jeweils der auf ein Anlagern folgende Schritt ist. Des Weiteren kann vor dem Anlagern der metallischen Zusatzelemente zunächst ein (mehrstufiges) Entfetten und Spülen des Bauteils erfolgen.

[0045] Ein beispielhaftes Verfahren mit mehreren Vortauch- bzw. Zwischentauch- und Brüniervorgängen, kann wie folgt ablaufen:

- Entfetten, Reinigen und Spülen der Werkstoffoberflächen, ggfs. mit weiteren Aktivierungshilfsmitteln
- Vortauchen in eine Titandioxidsuspension, die bei Raumtemperatur ebenso wie bei erhöhter Temperatur vorgehalten werden kann,
- Überführen ins erste Brünierbad,
- optional während des ersten Brünierens eine Unterbrechung, z.B. nach 10 Minuten, zum erneuten Abschrecken und Zwischentauchen in derselben Titandioxidsuspension, mit sofortigem Zurückheben und Weiterbrünieren,
- nach Abschluss des ersten Brünierens, Abschrecken in möglichst kühlem Wasser,

- Vortauchen in eine weitere Titandioxidsuspension, die bei Raumtemperatur ebenso wie bei erhöhter Temperatur vorgehalten werden kann. Dies kann ein zweiter Vortauchbehälter sein, um den Anlagen nicht zu behindern,
- Überführen in ein zweites Brünierbad,
- optional während des zweiten Brünierens eine Unterbrechung, z.B. nach 10 Minuten, zum erneuten Abschrecken und Zwischentauchen in derselben Titandioxidsuspension, mit sofortigem Zurückheben und Weiterbrünieren,
- nach Abschluss des zweiten Brünierens, Abschrecken in möglichst kühlem Wasser,
- abschließend diverse kalte und heiße Spülbäder, dann Bearbeiten mit Entwässerungsfluid und Konservieröl.

[0046] Das Verfahren kann bei Bedarf um einen dritten Vortauchbehälter und ein drittes Brünierbad sowie eine dritte Abschreckspüle erweitert werden.

[0047] Gegenüber einer Brünieranlage zum tribologischen Zweibad-Brünieren werden für das legierte Brünieren lediglich zwei weitere Behälter benötigt, welche außer einer Lufteinblasung keine besondere zwingende Ausstattung benötigen, insbesondere keine Heizungen oder Kühlungen, keine Schutzabdeckungen, und keine besonders hochwertigen Werkstoffe. Das Anfahren dieser Zusatzbehälter kann im Ablaufprogramm für die individuelle Werkstücktype wahlweise zu- oder abgeschaltet sein, ohne dass zwischen den Chargen mit legierter und unlegierter Brünierung irgendwelche Umstellungen oder Änderungen nötig wären.

[0048] Die oben genannten Vortauchbecken können eine Titandioxid-Wasser-Suspension aufweisen, deren TiO_2 unter kontinuierlicher Lufteinblasung in Schwebelage gehalten wird. Wird das Bauteil hier eingetaucht, wird die Oberfläche des Bauteils mit Titandioxid bekeimt. Das Bauteil wird dann auf direktem Wege ohne Spülen ins erste Brünierbad gefahren. Dort findet die sofortige Schichtreaktion unter Verwendung des anwesenden Titandioxids statt. Wie bei Bekeimungen vom Phosphatieren bekannt, löst sich auch diese Bekeimung nicht von der Oberfläche, wenn direkt übergehoben wird, während Zwischenspülschritte vermieden werden. Überschüssige Mengen an Titandioxid, welche sich beim Eintauchen ins Brünierbad lösen können, gehen in den Brünierbadschlamm und sind nicht schädlich. Es wurde festgestellt, dass Titandioxid im siedenden Brünierbad nicht in Schwebelage gehalten werden kann, sondern sofort ausfällt. Dieses kann dann zusammen mit dem Brünierbadschlamm entsorgt werden.

[0049] Somit wird das Brünierbad in keiner Weise kontaminiert oder verschlechtert und kann jederzeit ebenso für normales Brünieren verwendet werden, ohne dass die damit erzeugte Schicht irgendwelches Ti enthalten würde. Dies hat den Vorteil, dass dasselbe Brünierbad für unterschiedliche Brüniervorgänge, mit oder ohne metallischen Zusatzelementen aus einem vorherigen Vor-

tauchschritt, verwendet werden kann. Je nach Produkt und sonstigen Anforderungen kann dieselbe Anlage somit im Wechsel unlegierte tribologische Brünierschichten oder legierte tribologische Brünierschichten erzeugen, ohne dass sich diese Prozesse gegenseitig stören würden.

[0050] Bei einem tribologischen Brünieren, wie es hier beschrieben ist, ist die Gesamtbrünierdauer auf mehrere Brünierschritte verteilt. Bei besonders langen Brünierdauern in einem Brünierbad wird der Prozess üblicherweise durch ein Zwischenabschrecken im Wasserbad unterbrochen, um sauerstoffaffine Elemente abzusättigen und die Oberfläche neu zu aktivieren. Daher kann, wie oben beschrieben, vor jedem Brünierbad und jedem Brünierschritt ein eigenes Vortauchen in einer Titandioxidsuspension, oder einer anderen Vortauchlösung mit metallischen Zusatzelementen, erfolgen. Es ist somit keine Komplizierung oder Verzögerung des Beschichtungsablaufes. Dieses Zwischentauchen führt zu einer erneuten Anreicherung auf der Oberfläche des Bauteils, um Verluste des Titandioxids auszugleichen und den natürlichen Ti-Gehalt der Schicht von etwa 0,5 % wiederherzustellen.

[0051] Die in Zusammenhang mit dem Verfahren beschriebenen Merkmale gelten ebenso für das Bauteil und andersherum.

[0052] Weitere Vorteile und vorteilhafte Ausführungsformen sind in der Beschreibung, den Zeichnungen und den Ansprüchen angegeben. Dabei sind insbesondere die in der Beschreibung und in den Zeichnungen angegebenen Kombinationen der Merkmale rein exemplarisch, so dass die Merkmale auch einzeln oder anders kombiniert vorliegen können.

[0053] Im Folgenden soll die Erfindung anhand von in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispielen näher beschrieben werden. Dabei sind die Ausführungsbeispiele und die in den Ausführungsbeispielen gezeigten Kombinationen rein exemplarisch und sollen nicht den Schutzbereich der Erfindung festlegen. Dieser wird allein durch die anhängigen Ansprüche definiert.

[0054] Es zeigt:

Fig. 1: einen schematischen Ablauf eines Verfahrens zum Herstellen eines Bauteils.

[0055] Im Folgenden werden gleiche oder funktionell gleichwirkende Elemente mit denselben Bezugszeichen gekennzeichnet.

[0056] Fig. 1 zeigt einen möglichen schematischen Ablauf eines Verfahrens zum Herstellen eines Bauteils 1 mit einer Brünierschicht 10. Das Bauteil 1 ist hier beispielhaft als ein Ring oder Zylinder dargestellt, es kann jedoch auch jede beliebige andere Form mit einer solchen Brünierschicht 10 versehen werden.

[0057] Das Bauteil 1 wird zunächst in eine Vortauchlösung 2 eingetaucht, in der metallische Zusatzelemente vorliegen. Diese metallischen Zusatzelemente können beispielsweise Titandioxid sein, das in einer Titandioxidsuspension in der Vortauchlösung 2 vorliegt. Durch das Eintauchen des Bauteils 1 in die Vortauchlösung 2 wer-

den die metallischen Zusatzelemente an der Oberfläche des Bauteils 1 angelagert, wie hier beispielhaft durch Kügelchen 4 dargestellt ist.

[0058] Das Bauteil 1 wird dann in ein Brünierbad 6 überführt. In diesem erfolgt eine Umwandlung der Bauteiloberfläche in eine Brünierschicht 8. Dabei erfolgt eine Anlösung von Eisen und Eisenoxiden, die in dem Material des Bauteils 1 enthalten sind, und deren ständige Wiederanlagerung und Umstrukturierung. Die metallischen Zusatzelemente 4, die bereits auf dem Bauteil 1 angelagert sind, werden dabei in der Brünierschicht 8 eingelagert. Insbesondere werden die metallischen Zusatzelemente in der Struktur der Brünierschicht 8 eingebettet.

[0059] Das Vortauchen und Brünieren in der Vortauchlösung 2 und dem Brünierbad 6 kann dabei beliebig oft, vorzugsweise zwei bis dreimal, wiederholt werden. Des Weiteren kann nach jedem Brünierbad 6 ein Abschrecken des Bauteils 1 erfolgen.

[0060] Nach Abschluss des Brünierens liegt dann ein Bauteil 1 vor, welches eine homogene legierte Brünierschicht 10 aufweist. In dieser sind die metallischen Zusatzelemente 4 über die komplette radiale Erstreckung eingebettet und nicht als separate Elemente erkennbar. Lediglich ein eventueller Zusatzelement-Überschuss könnte sich als lokaler Konzentrationspeak zeigen, jedoch ohne funktional nachteilig zu sein. Die metallischen Zusatzelemente 4 dienen insbesondere einer Anpassung der Eigenschaften der Brünierschicht 8 und tragen nicht mit eigenen Eigenschaften bei.

[0061] Durch diese legierte Brünierschicht 10 kann insbesondere erreicht werden, dass die Eigenschaften einer Brünierschicht in Bezug auf Verschleißwiderstand und Abnutzungsgrad verbessert werden.

Bezugszeichenliste

[0062]

- 1 Bauteil
- 2 Vortauchlösung
- 4 metallische Zusatzelemente
- 6 Brünierlösung
- 8 Brünierschicht
- 10 legierte Brünierschicht

Patentansprüche

- 1. Bauteil (1), welches eine Brünierschicht (10) aufweist,
dadurch gekennzeichnet, dass metallische Zusatzelemente (4) in der Struktur der Brünierschicht (10) eingebunden sind.
- 2. Bauteil nach Anspruch 1, wobei die metallischen Zusatzelemente (4) mit einem Anteil zwischen 0,1 und 1%, insbesondere zwischen 0,3 und 0,7%, der Brünierschicht (10) vorgesehen sind.

3. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die metallischen Zusatzelemente (4) mit einem nach radial außen ansteigenden Anteil in der Brünierschicht (10) eingebunden sind.

4. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die metallischen Zusatzelemente (4) dazu ausgebildet sind, die Eigenschaften der Brünierschicht (10) anzupassen.

5. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die metallischen Zusatzelemente (4) Titan aufweisen.

6. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die metallischen Zusatzelemente (4) ein Metalloxid, insbesondere Titanoxid und/oder Titaneisenoxid, aufweisen.

7. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Brünierschicht (10) auf einem wälzkontaktfreien Bereich des Bauteils (1) angeordnet ist.

8. Verfahren zum Herstellen eines Bauteils (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verfahren die Schritte aufweist:

Anlagern von metallischen Zusatzelementen (4) auf dem Bauteil (1) und
Eintauchen des Bauteils (1) mit den angelagerten metallischen Zusatzelementen (4) in eine Brünierlösung (6), wobei die metallischen Zusatzelemente (4) in der Struktur der Brünierschicht (10) eingebunden werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Anlagern der metallischen Zusatzelemente (4) durch Eintauchen in eine Vortauchlösung (2) erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, wobei die Schritte des Anlagerns von metallischen Zusatzelementen (4) und Eintauchens in die Brünierlösung (6) wiederholt werden, wobei auf das Anlagern das Eintauchen in die Brünierlösung (6) folgt.

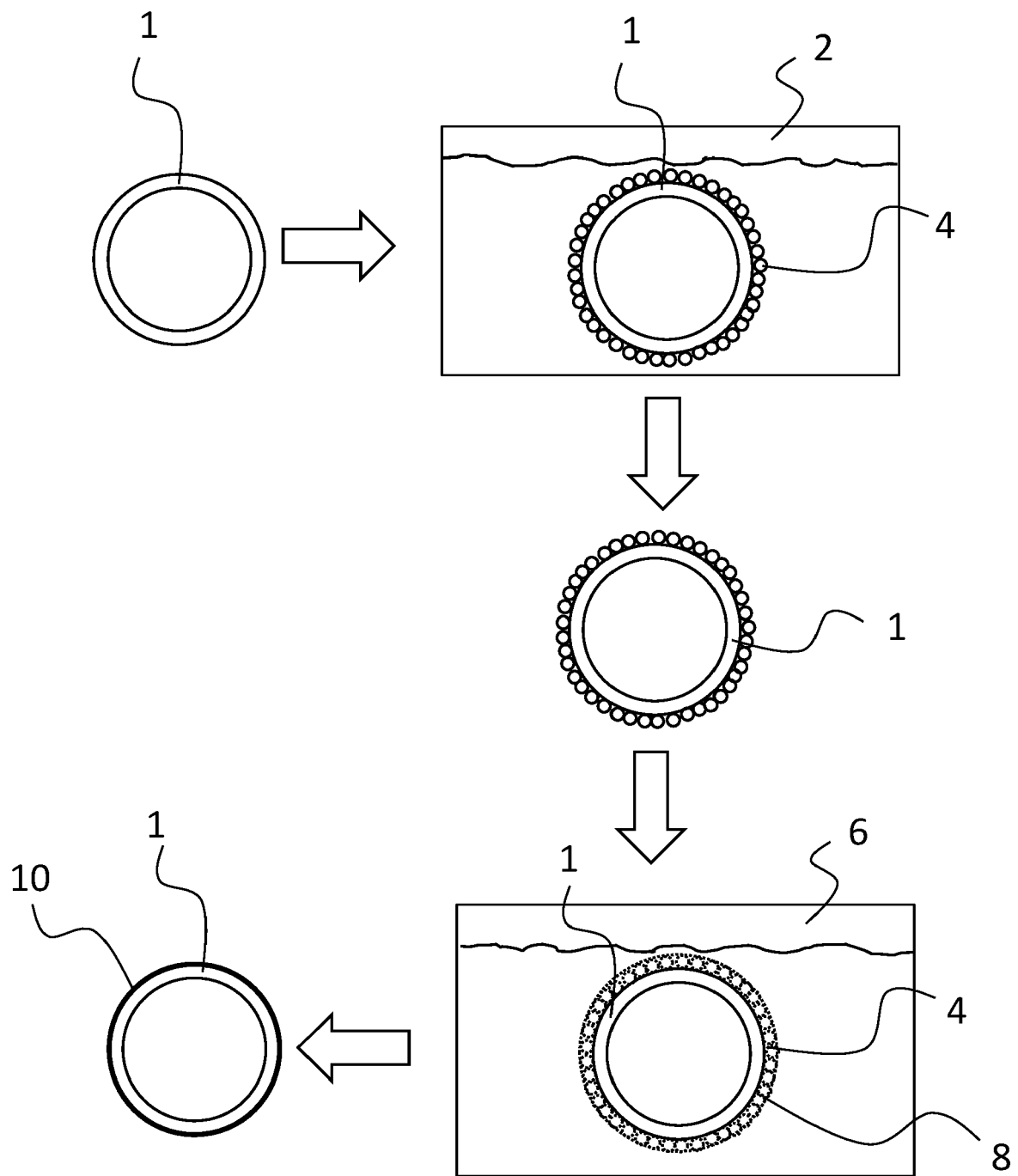


Fig. 1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 17 8174

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 8 318 256 B2 (ISHII HITOSHI [JP]; NAGASHIMA YASUHIKO [JP] ET AL.) 27. November 2012 (2012-11-27)	1, 4-7	INV. C23C22/60 C23C22/62
A	* Spalte 21, Zeile 64 - Spalte 22, Zeile 16; Ansprüche 1-14 *	2, 3, 8-10	C23C22/78 C23C22/80

X	DE 10 2008 060955 A1 (DURFERRIT GMBH [DE]) 18. Juni 2009 (2009-06-18)	1, 4, 7	
A	* Absatz [0035]; Ansprüche 1-10 *	2, 3, 5, 6, 8-10	

X	DE 613 762 C (BERARDO GUERINI) 24. Mai 1935 (1935-05-24)	1, 4, 7	
A	* Anspruch 1 *	2, 3, 5, 6, 8-10	

X	BE 552 779 A (L. MIRANDA) 15. Januar 1960 (1960-01-15)	1, 4, 7	
A	* das ganze Dokument *	2, 3, 5, 6, 8-10	

X, P	WO 2021/139973 A1 (SKF AB [SE]) 15. Juli 2021 (2021-07-15)	1, 3, 4, 8, 9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C
A, P	* Ansprüche 1-10; Abbildung 1 *	2, 5-7, 10	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 22. Oktober 2022	Prüfer Pircher, Ernst
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 22 17 8174

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-10-2022

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
15	US 8318256 B2	27-11-2012	CN	101970723 A	09-02-2011	
			EP	2280094 A1	02-02-2011	
			JP	5166912 B2	21-03-2013	
			JP	2009203519 A	10-09-2009	
			US	2011076505 A1	31-03-2011	
			WO	2009116376 A1	24-09-2009	
20	-----					
	DE 102008060955 A1	18-06-2009	KEINE			

	DE 613762 C	24-05-1935	KEINE			

	BE 552779 A	15-01-1960	KEINE			

25	WO 2021139973 A1	15-07-2021	DE 102020200146 A1	08-07-2021		
			WO 2021139973 A1	15-07-2021		

30						
35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82