

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁷ : C25D 7/10, F16C 33/12		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/29647 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Mai 2000 (25.05.00)		
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/03607		(81) Bestimmungsstaaten: AT, BR, CZ, HU, JP, KR, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).			
(22) Internationales Anmeldedatum: 10. November 1999 (10.11.99)					
(30) Prioritätsdaten: 198 52 481.1 13. November 1998 (13.11.98) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FEDERAL-MOGUL WIESBADEN GMBH [DE/DE]; Stielstrasse 11, D-65201 Wiesbaden (DE).					
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STASCHKO, Klaus [DE/DE]; Talstrasse 26 a, D-65232 Taunusstein-Seitzenhahn (DE). GRUENTHALER, Karl-Heinz [DE/DE]; Mozartstrasse 6 a, D-61250 Usingen (DE).					
(54) Title: STRATIFIED COMPOSITE MATERIAL FOR SLIDING ELEMENTS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF					
(54) Bezeichnung: SCHICHTVERBUNDWERKSTOFF FÜR GLEITELEMENTE UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG					
(57) Abstract					
Disclosed is a method for producing stratified composite materials that exhibit optimum properties during their entire service life. The stratified composite material has a carrier layer, a bearing metal layer, an intermediate layer and an electroplated sliding layer that continually increases in hardness from the surface thereof in the direction of the bearing metal layer. According to the inventive method, a lead-free alloy with at least one hard component and one soft component is electrodeposited, whereby the current density is modified within a range of 0.3 20 A/dm ² during the deposition process and/or the temperature of the galvanic bath is modified within a range of 15 °C – 80 °C.					
(57) Zusammenfassung					
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/dm ² während des Abscheidevorgangs verändert wird und/oder die Temperatur des Galvanikbades innerhalb des Bereichs von 15 °C bis 80 °C verändert wird.					

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Schichtverbundwerkstoff für Gleitelemente und Verfahren
zu seiner Herstellung**

Beschreibung

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.

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 Diffusionssperrschicht, z.B. aus Nickel, angeordnet. Solche 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 Öl mangel auf.

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.

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 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.

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.

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 Schichtverbundwerkstoffs gefertigten Gleitelementes immer die optimale Härte besitzt. Dies wird dadurch erreicht, daß bei dem erfindungsgemäßen Schichtverbundwerkstoff die Gleitschicht eine von ihrer Oberfläche in Richtung Lagermetallschicht kontinuierlich zunehmende Härte aufweist.

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 - 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.

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 den 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 A/(dm² min) gesteigert.

Die Temperatur wird vorzugsweise mit einer Rate von 1° bis 5°C/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 - 10 A/dm² verändert. Als binäre Legierungen kommen insbesondere CuAg, AgCu, SnCu, CuSn, SnBi oder SnAg in Frage.

Die Abscheidung wird vorzugsweise aus einem fluoroboratfreien 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 %.

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

Beispiel 1: Gleitschicht SnCu

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).

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.

Die Erzeugung des Kupferkonzentrationsprofiles gelang durch Abscheidung mit Stromdichten von 3 bis 5 A/dm^2 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.

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/dm^2 erzeugt werden. Die Härte der Gleitschicht lag zwischen 10 HV (zinnreiche Oberfläche) und bis zu 150 HV (silberreiche Phase).

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 Stromdichte 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.
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.
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.
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. 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.
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.
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.