



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 026 626 B3** 2008.09.11

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 026 626.1**

(22) Anmeldetag: **07.06.2007**

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **11.09.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C23C 18/00** (2006.01)
F16N 15/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Siemens AG, 80333 München, DE

(72) Erfinder:

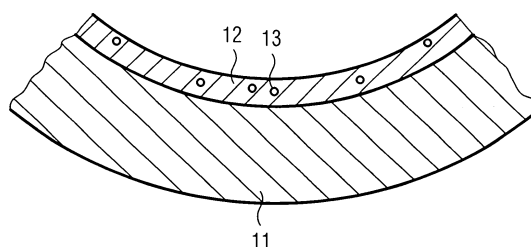
**Jensen, Jens Dahl, Dr., 14050 Berlin, DE; Krüger,
Ursus, Dr., 14089 Berlin, DE; Winkler, Gabriele,
13587 Berlin, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 32 25 382 A1
US2002/00 86 111 A1
US2002/00 41 928 A1
WO 04/1 04 261 A1
WO 04/0 13 378 A1
WO 03/0 21 004 A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Erzeugen einer Trockenschmierstoff-Schicht**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen einer Trockenschmierstoff-Schicht. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass diese durch einen Beschichtungsstoff gebildet wird, der zunächst auf ein Substrat aufgebracht wird, auf dem die Trockenschmierstoff-Schicht entstehen soll. Der Beschichtungsstoff enthält erfindungsgemäß ein Lösungsmittel wie z.B. Ethanthiol und die Vorstufen eines Metallsulfids, insbesondere eines Metalloxysulfids, wie z.B. ein Molybdänsalz der Dithiocarbonsäure. Nachdem der Beschichtungsstoff auf das Substrat aufgebracht wurde, wird dieser einer Wärmebehandlung unterworfen, wobei das Lösungsmittel verdampft und die Vorstufen des Metallsulfids unter Ausbildung der Trockenschmierstoff-Schicht miteinander reagieren. Hierdurch lassen sich vorteilhaft Trockenschmierstoff-Schichten mit einem hohen Anteil an Metallsulfid erzeugen, so dass diese Schichten verbesserte Gleitreibungseigenschaften aufweisen. Die gebildeten Oxysulfid-Schichten sind zusätzlich vorteilhaft besonders stabil gegenüber einer Oxidation.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen einer Trockenschmierstoff-Schicht aus einem Metallsulfid, bei dem die Trockenschmierstoff-Schicht auf einem Substrat aufgebracht wird.

[0002] Ein Verfahren der eingangs angegebenen Art kann der DE 32 25 382 A1 entnommen werden. Hierbei handelt es sich um die Beschichtung einer Schiebehülse eines Kraftfahrzeug-Kupplungsaustrückers mit einer Trockenschmierstoff-Schicht, um bei diesem Bauteil eine fortwährende gleitende Beanspruchung zu gewährleisten. Als Trockenschmierstoff kann ein pulverförmiges Molybdändisulfid zum Einsatz kommen, welches in einer Kunststoffmatrix gebunden wird. Die Kunststoffmatrix wird zusammen mit dem Pulver auf die Schiebehülse aufgetragen, und dort ausgehärtet.

[0003] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren für verbesserte Trockenschmierstoff-Schichten aus einem Metallsulfid anzugeben, mit dem sich vergleichsweise gute Trockenschmiereigenschaften erzeugen lassen.

[0004] Diese Aufgabe wird mit dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass auf das Substrat zunächst ein Beschichtungsstoff, bestehend aus einem Lösungsmittel und gelösten Vorstufen des Metallsulfids, aufgetragen wird und dass mit dem Beschichtungsstoff versehene Substrat einer Wärmebehandlung unterworfen wird, bei der das Lösungsmittel verdampft und die Vorstufen des Metallsulfids unter Ausbildung der Trockenschmierstoffschicht in das Metallsulfid umgewandelt werden. Mittels des genannten Herstellungsverfahrens lassen sich vorteilhaft Trockenschmierstoff-Schichten erzeugen, die einen verhältnismäßig hohen Anteil an Metallsulfid aufweisen und daher besonders gute Gleiteigenschaften ausweisen.

[0005] Das Verfahren des Auftragens von keramischen Vorstufen auf metallische Bauteile zwecks Ausbildung keramischer Schichten auf diesen Bauteilen ist an sich bekannt, und wird beispielsweise in der US 2002/0086111 A1, der WO 2004/013378 A1, der US 2002/0041928 A1, der WO 03/021004 A1 und der WO 2004/104261 A1 beschrieben. Die in diesen Dokumenten beschriebenen Verfahren beschäftigen sich mit der Herstellung von keramischen Beschichtungen auf Bauteilen im allgemeinen, wobei zur Schichterzeugung keramische Vorstufen der zu erzeugenden Keramiken verwendet werden, die nach einem Aufbringen durch eine Wärmebehandlung zu der auszubildenden Keramik umgewandelt werden.

[0006] Die Vorstufen für die Keramik, die häufig auch als Precursor bezeichnet werden, beinhalten die Stoffe, aus denen sich der keramische Werkstoff

der auszubildenden Schicht zusammensetzt und weisen weiterhin Bestandteile auf, die im Rahmen der bei der Wärmebehandlung des Beschichtungsstoffes ablaufenden chemischen Umwandlung zu einer Vernetzung des keramischen Werkstoffes führen. Beispiele für keramische Vorstufen lassen sich den aufgeführten Dokumenten aus dem Stand der Technik entnehmen und müssen in Abhängigkeit des Anwendungsfalles ausgewählt werden.

[0007] Es ist beispielsweise möglich, dass die zu bildende Keramik aus einem Oxid und/oder einem Nitrid und/oder einem Oxinitrid besteht. Durch die Bildung von Oxiden, Nitriden oder Oxinitriden lassen sich vorteilhaft besonders stabile Schichten erzeugen. Die Vorstufen solcher Keramiken müssen die Elemente N bzw. O zur Ausbildung der oxidischen, nitridischen oder oxinitridischen Keramik zur Verfügung stellen.

[0008] Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass als Vorstufe ein Metallsulfid, insbesondere Molybdändisulfid und als Lösungsmittel eine Monothiocarbonsäure oder eine Dithiocarbonsäure, insbesondere Dithioameisensäure, verwendet wird. Alternativ ist es auch möglich, dass als Vorstufe ein Metallsalz einer Dithiocarbonsäure, insbesondere Dithioessigsäure oder Dithiopropionsäure, und als Lösungsmittel ein Thiol, insbesondere Ethanthiol oder Propanthiol, verwendet wird. Vorteilhaft lassen sich die Schichten auf diese Weise mit handelsüblichen Substanzen herstellen, die am Markt leicht erhältlich sind.

[0009] Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass als Metallsulfid ein Metalloxysulfid hergestellt wird. Dies hat den Vorteil, dass die Trockenschmierstoff-Schicht, die normalerweise bei Verwendung von reinen Sulfiden eine gewissen Anfälligkeit gegen Oxidation aufweist und durch diesen Vorgang in ihrer Funktion beeinträchtigt wird, durch gezieltes Herstellen von Oxysulfid gegen einen Sauerstoffangriff geschützt wird. Hierdurch lassen sich insbesondere in oxidierender Atmosphäre bessere Standzeiten der Trockenschmierstoff-Schicht erreichen.

[0010] Es ist vorteilhaft, wenn das Metalloxysulfid aus einer Sulfonsäure, insbesondere Methänsulfonsäure und dem Salz und einer Carbonsäure, insbesondere Molybdändiacetat hergestellt wird. Die Verwendung dieser handelsüblichen Substanzen führt vorteilhaft zu einer kostengünstigen Herstellbarkeit der Trockenschmierstoff-Schicht. Weiterhin eignet sich Molybdän insbesondere als Metallkomponente der herzustellenden (Oxy)Sulfid-Keramik, da diese aufgrund einer laminaren Gefügeausbildung besonders gute Gleiteigenschaften aufweist.

[0011] Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, dass der Beschichtungsstoff zusätzlich

mindestens eine Carbonsäure enthält. Durch Zugabe einer Carbonsäure kann insbesondere die Viskosität des Beschichtungsstoffes eingestellt werden, so dass der Beschichtungsstoff in geeigneter Weise für das favorisierte Beschichtungsverfahren vorbereitet werden kann. Der Beschichtungsstoff kann je nach eingestellter Viskosität durch Spritzen, Rakeln, Rollen, Streichen, Tauchen, Schleudern oder andere Verfahren aufgetragen werden.

[0012] Eine letzte Ausgestaltung der Erfindung wird erhalten, wenn in dem Beschichtungsstoff Partikel, insbesondere Nanopartikel, enthalten sind, die in die Trockenschmierstoff-Schicht eingebaut werden. Hierbei ist die Wahl unterschiedlicher Arten von Partikeln möglich, beispielsweise können Partikel eines UV-Lichtabsorbers, z. B. Titanoxid oder Zinkoxid eingebaut werden. Damit kann eine Wärmebehandlung der Schicht mittels UV-Lichteinstrahlung erfolgen oder zumindest unterstützt werden. Durch die UV-Lichtabsorber wird der Energiegehalt des Lichtes in dem Beschichtungsstoff in Wärme umgesetzt.

[0013] Zusätzlich können weitere Feststoffe (Oxide, Nitride, Boride, Carbide und Metalle) dem Beschichtungsstoff zugesetzt werden. Außerdem können Farbstoffe in Form von Pigmenten zugesetzt werden, um der Trockenschmierstoff-Schicht eine bestimmte Farbe zu verleihen. Dies ist z. B. vorteilhaft, um den Verschleiß der Trockenschmierstoff-Schicht durch einen Farbumschlag der Oberfläche nachweisbar zu machen. Die Feststoffpartikel können weiterhin zu einer weiteren Verbesserung der Gleiteigenschaften der Oberfläche beitragen.

[0014] Weitere Einzelheiten der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnung beschrieben, deren einzige [Fig. 1](#) den Schnitt durch eine Lagerschale mit einer Trockenschmierstoff-Beschichtung zeigt, die nach einem Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt ist.

[0015] Eine Lagerschale gemäß der [Fig. 1](#) bildet ein Substrat **11**, welches mittels einer Trockenschmierstoff-Schicht **12** beschichtet ist. In diese Trockenschmierstoff-Schicht **12** sind Nanopartikel **13** eingebettet, welche beispielsweise bevorzugt an der Oberfläche angeordnet sein können (Ausbildung der Trockenschmierstoff-Schicht als Gradientenschicht). Sind die Nanopartikel durch einen Farbstoff gebildet, so wird die Einfärbung der Trockenschmierstoff-Schicht bei fortschreitendem Verschleiß verschwinden, da in den tieferen Regionen der Trockenschmierstoff-Schicht keine Farbstoff-Nanopartikel **13** vorgesehen sind.

[0016] Alternativ zu einer Gradientenschicht könnte in der Lagerschale (Substrat **11**) auch eine mehrlagige Schicht gebildet werden, wobei die Farbstoffpartikel nur in der untersten Lage enthalten sind (nicht

dargestellt). Ein Farbumschlag hin zum verwendeten Farbstoff zeigt dann die Notwendigkeit eines Auswechselns der Lagerschale an.

[0017] Besonders bevorzugt ist die Trockenschmierstoff-Schicht **12** als Metalloxysulfid ausgebildet – insbesondere als Molybdänoxysulfid. Das Oxysulfid hat den Vorzug, dass die molekulare Gleitbewegung, die die positiven Eigenschaften als Trockenschmierstoff-Schicht hervorrufen und vom Sulfid allgemein bekannt sind, auch in der Schichtstruktur des Oxysulfids möglich sind. Mit dem gleichzeitigen Einbau von Sauerstoff- und Schwefelatomen bei der Schichtbildung verringert sich vorteilhaft jedoch auch die Affinität der Molybdänatome zum Luftsauerstoff, weswegen die Oxysulfidschicht eine geringere Anfälligkeit gegen Korrosion aufweist.

[0018] Die mit Sulfid vergleichbaren Gleiteigenschaften des Oxysulfids sind darauf zurückzuführen, dass Schwefel und Sauerstoff homologe Elemente sind. Daher kann der Sauerstoff in den im Beschichtungsstoff als Vorstufen zum Einsatz kommenden Alkoholen und Carbonsäuren ohne weiteres durch Schwefel ersetzt werden. Als entsprechende Verbindungen ergeben sich Alkanthiole (Mercaptane), bzw. Mono- und Dithiocarbonsäuren. Die Alkanthiole reagieren stärker sauer als die analogen Alkohole, so dass die Anätzung der Werkstückoberfläche, die für die Bildung der Festschmierstoff-Schicht **12** aus Metallsulfiden bzw. Metalloxysulfiden erforderlich ist, auch durch diese Alkanthiole erfolgen kann. Die zum Einsatz kommenden Carbonsäuren, Mono- und Dithiocarbonsäuren sowie Alkanthiole beinhalten weiterhin Kohlenstoffketten, die zwischen einem und 24 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Kohlenwasserstoffketten können gerade verzweigt oder ringförmig aufgebaut sein. Es können neben Einfachbindungen auch Zwei- und Dreifachbindungen vorliegen. Genauso ist es möglich, dass ein Benzolring enthalten ist. Weiterhin können Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffkette durch Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder Alkthiogruppen ersetzt sein. Beispielhaft werden für die im Beschichtungsstoff zum Einsatz kommenden Lösungsmittel exemplarisch folgende Summenformeln angegeben.

Monothiocarbonsäuren: R-COSH

Dithiocarbonsäuren: R-CSSR

Carbonsäuren: R-COOH

Alkanthiole: R-CH₂SH

[0019] Hierbei steht R für einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder Arylrest, der seinerseits wiederum verzweigt sein kann.

[0020] Für die Bildung der Metallsulfide sind die im Beschichtungsstoff vorhandenen organischen und metallorganischen Flüssigkeiten verantwortlich, die anstelle des Sauerstoffs Schwefel enthalten. Dieser ist bevorzugt Teil einer Thiol-Gruppe.

[0021] Aus einem Beschichtungsstoff mit organischen und metallorganischen Verbindungen, die sowohl Sauerstoff als auch Schwefel in den funktionellen Gruppen enthalten (z. B. Molybdändiacetat und Ethanthiol oder Methylsulfonsäure) lassen sich Oxy-sulfid-Verbindungen, wie z. B. Molybdänoxysulfid herstellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen einer Trockenschmierstoff-Schicht (**12**) aus einem Metallsulfid, bei dem die Trockenschmierstoff-Schicht (**12**) auf einem Substrat (**11**) aufgebracht wird,

dadurch gekennzeichnet, dass

– auf das Substrat (**11**) zunächst ein Beschichtungsstoff, bestehend aus einem Lösungsmittel und gelösten Vorstufen des Metallsulfids, aufgetragen wird und
– das mit dem Beschichtungsstoff versehene Substrat (**11**) einer Wärmebehandlung unterworfen wird, bei der das Lösungsmittel verdampft und die Vorstufen des Metallsulfids unter Ausbildung der Trockenschmierstoff-Schicht (**12**) in das Metallsulfid umgewandelt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorstufe ein Metallsulfid, insbesondere Molybdändisulfid, und als Lösungsmittel eine Monothiocarbonsäure oder eine Dithiocarbonsäure, insbesondere Dithioameisensäure, verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorstufe ein Metallsalz einer Dithiocarbonsäure, insbesondere Dithioessigsäure oder Dithiopropionsäure, und als Lösungsmittel ein Thiol, insbesondere Ethanthiol oder Propanthiol, verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallsulfid ein Metalloxysulfid hergestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxysulfid aus einer Sulfonsäure, insbesondere Methansulfonsäure, und dem Salz einer Carbonsäure, insbesondere Molybdändiacetat, hergestellt wird.

6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff zusätzlich mindestens eine Carbonsäure enthält.

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Beschichtungsstoff Partikel, insbesondere Nanopartikel (**13**) enthalten sind, die in die Trockenschmierstoff-Schicht eingebaut werden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG 1

