



(19) österreichisches
patentamt

(10) **AT 413 216 B 2005-12-15**

(12)

Patentschrift

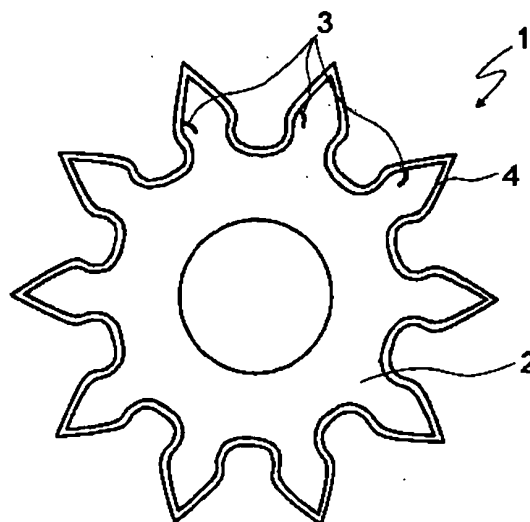
(21) Anmeldenummer: A 1114/2004 (51) Int. Cl.⁷: **C23C 22/08**
(22) Anmeldetag: 2004-07-01 C23C 22/78
(42) Beginn der Patentdauer: 2005-05-15
(45) Ausgabetag: 2005-12-15

(30) Priorität:
02.07.2003 DE 10329729 beansprucht.
(56) Entgegenhaltungen:
DE 19832299A1

(73) Patentinhaber:
ROBERT BOSCH GMBH
D-70469 STUTTGART (DE).
(72) Erfinder:
BODZAK STANISLAW
ELSBETHEN, SALZBURG (AT).
ZIMMERMANN DIRK
STUTTGART (DE).
SCHORR RAINER
KORNWESTHEIM (DE).

(54) PHOSPHATIERVERFAHREN UND BAUTEIL

(57) Es wird ein Verfahren zur Phosphatierung eines Bauteils aus einem Sintermetall sowie ein Bauteil aus einem Sintermetall vorgeschlagen. Das Bauteil ist an seiner Oberfläche versiegelt und mit einer Phosphatschicht versehen.



AT 413 216 B 2005-12-15

DVR 0078018

Stand der Technik

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung eines Bauteils sowie ein Bauteil aus einem Sintermetall.

Es ist aus der Praxis bekannt, Bauteile aus niedrig legierten Stählen mit einer Phosphatschicht zu versehen, die dem jeweiligen Bauteil eine raue Oberfläche verleiht, so dass sich Öle gut in diese verlagern können. Die aufgetragene Phosphatschicht besteht beispielsweise aus Manganphosphatkristallen, die unter der Bezeichnung Huréaulith geführt werden.

Insbesondere die Manganphosphatierung stellt ein weit verbreitetes, wässriges Verfahren zur Beschichtung niedrig legierter Stähle dar. Bei diesem Verfahren werden die Manganphosphatkristalle in einer pH-gesteuerten Fällungsreaktion auf der Oberfläche des betreffenden Bauteils abgeschieden.

Es bilden sich in der Regel Schichten einer Dicke von 1 µm bis 3 µm aus. Der Bedeckungsgrad kann dabei beispielsweise zwischen 90 % und 95% liegen.

Häufig werden derartige Manganphosphatschichten als sogenannte Einlaufschichten verwendet, mittels derer einerseits Kaltverschweißungen vermieden und andererseits durch Unebenheiten hervorgerufene Druckpunkte verringert werden können.

Bauteile, die bisher zur Phosphatierung herangezogen wurden, bestehen in der Regel aus kompakten, niedrig legierten Eisenwerkstoffen und weisen weder tiefgehende Poren noch Kanäle auf, wie sie beispielsweise bei Sinterstählen vorliegen. Bei der Phosphatierung von Sinterstählen besteht nämlich bisher das Problem, dass sich während des Phosphatierens Elektrolytlösung in den Kanälen einlagert, welche fortschreitende Korrosionserscheinungen im Bauteilinneren auslösen kann. Dies kann langfristig zu einer Bauteilschwächung bzw. sogar zu einem Bruch des Bauteils führen.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Phosphatiervorgehen für aus Sintermetall bestehende Bauteile bereitzustellen, mit dem die vorgenannten nachteilhaften Auswirkungen auf die Materialeigenschaften des behandelten Bauteils vermieden werden.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Phosphatierung eines Bauteils, bei dem das aus einem Sintermetall bestehende Bauteil an seiner Oberfläche versiegelt und dann in ein Phosphatierbad eingebracht und mit einer Phosphatschicht versehen wird, stellt sicher, dass Öffnungen bzw. Poren und Kanäle des Sintermetalls vor dem Eindringen des Bauteils in das Phosphatierbad, d. h. vor dem Auftragen der Phosphatschicht, verschlossen werden, so dass kein Elektrolyt des Phosphatierbads in die Öffnungen eindringen und Korrosionsprobleme auslösen kann.

Das Verfahren nach der Erfindung eignet sich insbesondere zur Phosphatierung von aus einem Sinterstahl hergestellten Zahnrädern, die beispielsweise als Planetenräder für Planetengetriebe zur Höhenverstellung von Fahrzeugsitzen oder auch bei Nutzfahrzeugen bei einer zur Dieseleinspritzung genutzten Vorförderpumpe eingesetzt werden können. Die Phosphatschicht, die eine sogenannte Konversionsschicht darstellt, dient hierbei einerseits als Haftvermittlerschicht, in der sich Öle gut festsetzen können, und andererseits zur Geräuschdämpfung.

Beispielsweise können mit dem Verfahren nach der Erfindung Manganphosphatschichten auf das aus dem Sintermetall gebildete Bauteil aufgebracht werden. Alternativ kann es sich bei der Phosphatschicht aber auch um eine Zinkphosphatschicht handeln.

Zur Versiegelung der Oberfläche des zu phosphatierenden Bauteils können unterschiedliche

Verfahren eingesetzt werden. So ist es möglich, zur Versiegelung des Bauteils die Öffnungen bzw. Poren und Kanäle des Sintermetalls mit flüssigem Kunstharz zu verfüllen. Vorzugsweise wird das Kunstharz dann in einem Folgeschritt polymerisiert, welches Vorgehen in der Regel als Maldanern bezeichnet wird.

Alternativ kann die Oberfläche des Bauteils derart versiegelt werden, dass die Öffnungen bzw. die Kanäle des Sintermetalls mit Öl verfüllt werden. Hierzu kann beispielsweise Korrosionsschutzöl eingesetzt werden. Bei dieser Art der Versiegelung wird der sogenannte Kapillareffekt ausgenutzt, durch den das Öl in den Öffnungen bzw. den Kanälen gehalten wird.

Bei einer weiteren, alternativen Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung wird das Bauteil an seiner Oberfläche derart versiegelt, dass Öl, das beim Sintern des Bauteils eingesetzt wird, während des Sinterprozesses selbst oder auch in einem späteren Wärmebehandlungsschritt verharzt wird.

Die Versiegelung der Oberfläche des Bauteils lässt sich insbesondere wirkungsvoll durchführen, wenn das Bauteil hierzu in einem Vakuum angeordnet wird.

Neben der Versiegelung der Oberfläche des Sintermetalls ist es vorteilhaft, wenn das Phosphatierbad so geführt wird, dass ein prozessbedingter Beizangriff am Sintermetall selbst möglichst gering ausfällt. Ansonsten besteht die Gefahr, dass durch eine Beiznarbenbildung nicht verfüllte Kanäle des Sintermetalls angeschnitten werden. Es ist daher zweckmäßig, dass das Phosphatierbad hohe Konzentrationen an schichtbildenden Ionen aufweist, so dass eine Phosphatierzeit von ungefähr 2 bis 3 Minuten ausreicht, um eine Phosphatschicht aufzubringen, die ein Schichtgewicht zwischen etwa 5 g/m² und 15 g/m² aufweist. So liegt der Anteil an Manganionen in dem Phosphatierbad vorzugsweise in einem Bereich zwischen 30 g/l und 60 g/l, insbesondere zwischen 38 g/l und 46 g/l. Das Schichtgewicht ist eine direkte Funktion des am Grundmetall stattfindenden Beizangriffs. Daher muss das Phosphatierbad hohe Konzentrationen an schichtbildenden Ionen aufweisen.

Wenn mittels des Verfahrens nach der Erfindung eine Zinkphosphatschicht hergestellt werden soll, dann wird hierzu vorzugsweise ein sogenanntes Niedrigzinkbad verwendet, d. h. das Phosphatierbad weist beispielsweise, eine Konzentration an Zinkionen zwischen 1 g/l und 10 g/l auf.

Sowohl in einem Manganbad als auch in einem Zinkbad sind in der Regel Nickelionen enthalten, die zur Schichtbildung beitragen, und zwar standardmäßig etwa 1 g/l.

Des weiteren kann das Phosphatierbad ein sogenanntes Triaktionenbad sein, in dem Mangan-, Zink- und Nickelionen enthalten sind. Im allgemeinen werden derartige Bäder den Zinkbädern zugeordnet.

Zur Beschleunigung der Ausbildung der Phosphatschicht kann das Phosphatierbad einen Beschleuniger enthalten, der vorzugsweise aus Nickelnitrat Ni(NO₃)₂ gebildet ist. Die Konzentration an NO₃-Ionen in dem Phosphatierbad liegt vorzugsweise zwischen 70 g/l und 120 g/l, insbesondere über 100 g/l. Die Konzentration an Ni²⁺-Ionen liegt vorzugsweise zwischen 2 g/l und 2,5 g/l, insbesondere über 2 g/l.

Des Weiteren ist es zweckmäßig, wenn das Phosphatierbad so eingestellt wird, dass es H₂PO₄⁻-Ionen einer Konzentration zwischen 80 g/l und 100 g/l, vorzugsweise von mehr als 90 g/l umfasst.

Die Gesamtmenge an schichtbildender Substanz in dem Phosphatierbad wird üblicherweise über die sogenannte Gesamtsäure erfasst. Aussagen über die Lage des Phosphatiergleichgewichtes erlauben die Bestimmung der sogenannten freien Säure und das Verhältnis

der "freien Säure" zur Gesamtsäure, wobei die Bestimmung vorzugsweise durch alkalimetrische Titration erfolgt. Unter der freien Säure werden die nicht durch Metallionen ersetzten Wasserstoffionen der ersten Dissoziationsstufe der Phosphorsäure verstanden. Die Bestimmung der Gesamtsäure basiert auf der Titration der Phosphorsäure und/oder primären Phosphate vom Äquivalenzpunkt des primären Phosphats bis zum Äquivalenzpunkt des sekundären Phosphats, wobei die Titration mittels 0,1 n NaOH erfolgen kann.

Der Anteil an freier Säure im Phosphatierbad wird zweckmäßigerweise so gewählt, dass deren Titration einen Wert zwischen 6,2 und 6,8 Punkte ergibt, wobei ein Punkt 1 ml 0,1 n NaOH entspricht.

Der Anteil an Gesamtsäure in dem Phosphatierbad ist vorteilhafterweise so gewählt, dass deren Titration einen Wert zwischen 145 Punkten und 200 Punkten, bevorzugt von mehr als 150 Punkten ergibt, wobei wiederum ein Punkt 1 ml 0,1 n NaOH entspricht.

Eine vorteilhafte Prozessführung zur Ausbildung der Phosphatschicht kann erreicht werden, wenn das Phosphatierbad während des Beschichtungsprozesses bewegt wird.

Ferner ist es zweckmäßig, wenn die Temperatur des Phosphatierbads höher als 95°C ist.

Die Erfindung hat auch ein Bauteil aus einem Sintermetall zum Gegenstand, das eine Versiegelung aufweist, auf der eine Phosphatschicht angeordnet ist.

Weitere Vorteile und vorteilhafte Ausgestaltungen des Gegenstandes nach der Erfindung sind der Beschreibung, der Zeichnung und den Patentansprüchen entnehmbar.

Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel eines einem Phosphatiervorgangs gemäß der Erfindung unterzogenen Bauteils ist in der Zeichnung schematisch vereinfacht dargestellt und wird in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

Die einzige Figur zeigt dabei ein Zahnrad aus einem Sintermetall mit einer Manganphosphatbeschichtung.

Beschreibung des Ausführungsbeispiels

In der einzigen Figur ist stark schematisiert ein Zahnrad 1 dargestellt, das aus einem Grundkörper 2 gebildet ist, der aus einem Sinterstahl besteht und der die Form des Zahnrades 1 vorgibt. In dem Sinterstahlgrundkörper 2 sind prinzipiell dargestellt Kanäle bzw. Öffnungen 3 ausgebildet, die an die Oberfläche des Grundkörpers 2 führen.

Der Grundkörper 2 ist mit Kunstharz imprägniert, und zwar derart, dass alle an die Oberfläche führenden Kanäle 3 mit polymerisiertem Kunstharz verfüllt sind.

Auf dem Grundkörper 2 ist über der Kunstharzimprägnierung eine Manganphosphatschicht 4 angeordnet, die aus Huréaulit-Kristallen besteht.

Die Herstellung des in der Figur dargestellten Zahnrades 1 erfolgt in nachfolgend beschriebener Weise.

Nach einem herkömmlichen Sinterverfahren wird zunächst der aus dem Sinterstahl bestehende Grundkörper 2 geformt bzw. gefertigt. Der Grundkörper 2 wird anschließend in einer Vakuumkammer angeordnet, welche dann evakuiert wird, so dass Luft bzw. Gas aus den Kanälen 3 des Grundkörpers 2 gezogen wird.

Anschließend wird eine Kunstharz-Monomerlösung in die Vakuumkammer gepumpt, und zwar in einer Menge, die den Grundkörper 2 bedeckt. Im Anschluss daran wird die Vakuumkammer belüftet, woraufhin das Monomer unter Einwirkung von Wärme polymerisiert wird.

- 5 In einem nachfolgenden Verfahrensschritt wird der mit dem Kunstharz versiegelte Sinterstahlgrundkörper 2 in ein Phosphatierbad eingebracht, das unter Bewegung steht und eine Temperatur von mehr als 95°C aufweist.

10 Das Phosphatierbad enthält Manganionen einer Konzentration von etwa 42 g/l und H_2PO_4^- -Ionen einer Konzentration von etwa 100 g/l. Des Weiteren enthält das Phosphatierbad einen Beschleuniger, der aus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ oder NaNO_3 gebildet ist, wobei die Konzentration an NO_3^- -Ionen etwa 120 g/l und die Konzentration an Ni^{2+} -Ionen etwa 2,5 g/l ist.

15 Die Verweildauer des Grundkörpers 2 in dem Phosphatierbad beträgt etwa 2 bis 3 Minuten, in welcher Zeit die Manganphosphatschicht 4 abgeschieden wird, die eine schwer lösliche und gut haftende Schicht darstellt und ein Schichtgewicht zwischen 5 g/m² und 15 g/m² hat.

Patentansprüche:

20

1. Verfahren zur Phosphatierung eines Bauteils (2) aus einem Sintermetall, wobei das Bauteil (2) an seiner Oberfläche versiegelt und dann in ein Phosphatierbad eingebracht und mit einer Phosphatschicht (4) versehen wird.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass zur Versiegelung des Bauteils (2) Öffnungen bzw. Poren und/oder Kanäle des Sintermetalls mit flüssigem Kunstharz verfüllt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass das flüssige Kunstharz nach dem Verfüllen polymerisiert wird.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Bauteil zur Versiegelung in Öl, insbesondere in Korrosionsschutzöl eingebracht wird.
- 35 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Bauteil (2) zur Versiegelung in einem Vakuum angeordnet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Phosphatierbad einen Beschleuniger enthält, der vorzugsweise aus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ gebildet ist, wobei die Konzentration an NO_3^- -Ionen vorzugsweise zwischen 70 g/l und 120 g/l, insbesondere über 100 g/l, und die Konzentration an Ni^{2+} -Ionen vorzugsweise zwischen 2 g/l und 2,5 g/l, insbesondere über 2 g/l, liegt.
- 40 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Phosphatierbad H_2PO_4^- -Ionen einer Konzentration zwischen 80 g/l und 100 g/l, vorzugsweise von mehr als 90 g/l, umfasst.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Phosphatierbad Mangan, vorzugsweise einer Konzentration zwischen 30 g/l und 60 g/l, enthält.
- 50 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Phosphatierbad auf eine Temperatur von mehr als 95°C gebracht und bewegt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Bauteil (2) für eine Dauer von 2 bis 3 Minuten in das Phosphatierbad eingebracht wird.
- 55

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Bauteil (2) ein poröses Sinterstahl-Zahnrad ist.
- 5 12. Bauteil aus einem Sintermetall, *gekennzeichnet durch* eine Versiegelung, auf der eine Phosphatschicht (4) angeordnet ist.
13. Bauteil nach Anspruch 12, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Versiegelung aus Kunstharz oder aus Öl gebildet ist.
- 10 14. Bauteil nach einem der Ansprüche 12 oder 13, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Phosphatschicht (4) eine Manganphosphatschicht ist.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

