

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C25D 7/10

F16C 33/12 C25D 3/56

C25D 5/34



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97192495.3

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1120902C

[22] 申请日 1997.2.22 [21] 申请号 97192495.3

[30] 优先权

[32] 1996. 2. 24 [33] DE [31] 19606993.9

[86] 国际申请 PCT/DE97/00354 1997.2.22

[87] 国际公布 WO97/31138 德 1997.8.28

[85] 进入国家阶段日期 1998.8.21

[71] 专利权人 格莱库金属构件两合公司

地址 联邦德国威斯巴登

[72] 发明人 H-U·胡安 D·维巴赫

K·米勒

审查员 马秀芳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称 制备滑动轴承的覆层材料的方法和
实施此方法的电镀浴

[57] 摘要

本发明提出一种制备滑动轴承覆层材料的方法和
和实施此方法的电镀浴。按本发明的方法，在青铜
层上顺序电镀沉积一个铅-或锡-基的二元层和一
个钼基的跑合层，为在所述青铜层上沉积二元层，
采用具有非离子的湿润剂和苯衍生物的电镀浴。在
二元层沉积后和跑合层沉积前对二元层的至少一表
面层进行阳极活化。覆层材料具有一钢座圈(1)和
一浇铸的铅青铜层(2)，在铅青铜层上电镀附着一
中间层(13)。在电镀沉积(3)后，通过阳极活化实
现对表面区域(5)的改变。在阳极活化后电镀附着
氧化钼层(4)。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、用于制备具有钢骨和青铜层的滑动轴承的覆层材料的方法，在所述青铜层上顺序电镀沉积一个铅-或锡-基的二元层和一个钼基的跑合层，其特征在于：采用带有至少 15mg/l 的非离子的湿润剂和至少 10g/l 的苯衍生物的电镀浴用于沉积二元层，且在二元层沉积后并且在跑合层沉积前对二元层的至少一个表面层进行阳极活化。

2、依照权利要求 1 的方法，其特征在于：采用 15 至 30mg/l 非离子的湿润剂和 10 至 20g/l 苯衍生物。

3、依照权利要求 2 的方法，其特征在于：采用脂肪酸乙二醇酯作为非离子的湿润剂和采用间苯二酚作为苯衍生物。

4、依照权利要求 1 至 3 中任一项的方法，其特征在于：在电镀浴中附加采用硼酸，用该硼酸对电镀浴进行饱和。

5、依照权利要求 1 至 4 中任一项的方法，其特征在于：采用具有下述组成的电镀浴进行 PbCu 层的沉积：

脂肪酸乙二醇酯	15 - 30mg/l
间苯二酚	10 - 20g/l
铜	1 - 10g/l
铅	90-110g/l
HBF ₄	30-45g/l

用于饱和电镀浴的硼酸。

6、依照权利要求 1 至 5 中任一项的方法，其特征在于：将电镀浴的温度调整到 20 - 30℃。

7、依照权利要求 1 至 6 中任一项的方法，其特征在于：为进行二元层的阳极活化，对电镀浴中的电流进行 10 - 60 秒钟极性的变换。

8、依照权利要求 7 的方法，其特征在于：为进行二元层的阳极活化，对电镀浴中的电流进行 20 秒钟极性的变换。

9、依照权利要求 1 至 8 中任一项的方法，其特征在于：在改变极性时将电流密度调整到 1 - 4A/dm²。

10、依照权利要求 9 的方法，其特征在于：在改变极性时将电流密度调整到 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 。

11、依照权利要求 1 至 10 中任一项的方法，其特征在于：以 $1 - 3\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度进行二元层的沉积。

12、用于在青铜层上沉积铅 - 或锡 - 基的二元层的电镀浴，其特征在于：该电镀浴具有至少 $15\text{mg}/\text{l}$ 的非离子的湿润剂和至少 $10\text{g}/\text{l}$ 的苯衍生物。

制备滑动轴承的覆层材料的方法 和实施此方法的电镀浴

本发明涉及一种制备具有钢骨(stahlruecken)和青铜层的滑动轴承的覆层材料的方法,在所述青铜层上顺序电镀沉积一铅-或锡基的双元层和一钼基的跑合层(Einlaufschicht)。本发明还涉及一种实施此方法的电镀浴。

大功率电机的发展同时也提高了对安装在电机中的轴承就持久负荷能力、耐磨强度和防腐的要求。

由于在这类轴承中经改进的必须能承受极高的表面压力的配合层尤为重要,故研制出了具有钼基跑合层的滑动轴承。

在 DE2926708A1 中记载了一种滑动件,该滑动件在滑动层上具有一氧化钼层,该层具有均匀的多裂纹结构,其厚度为 0.0005 至 0.003mm。该氧化钼层涂覆在由例如 Pb Sn 10Cu2 构成的三元滑动层上。这种已知的滑动轴承的特点在于磨损低并且抗腐蚀能力高。但如果要求高转速稳定性和跑合性能(Einlaufverhalten)更好时,则这种材料是不能令人满意的。

采用诸如 PbCu3 的二元滑动层的试验表明,虽然就满足上述要求而言较好,但氧化钼层的附着是不能令人满意的。采用通常的电解液已经表明,经少量的生产批次或短的工作时间就会出现 PbCu - 层的条带状沉积。出现有浅色和深色段,其中氧化钼层在浅色段的附着特别差。与此相反,二元层在深色段的附着特别好。另外层厚误差达 12 μ m 或 12 μ m 以上,这对高负荷的轴承是不能接受的。

故本发明的任务在于提出一种可以改进氧化钼层在二元滑动层上的附着的方法和电镀浴。

该任务采用如下方法得以解决,为对二元层进行沉积采用具有至少 15mg/l 的非离子的湿润剂和至少 10g/l 的苯衍生物的电镀浴并且在二元层沉积后和跑合层沉积前对

二元层的至少一个表面层进行阳极活化。

具有铜含量为1至10%的PbCu层、具有锡含量为10至30%的PbSn层以及有铈含量为1至10%的锡-铈-层特别适用于作为二元层。

首先利用PbCu电解液试验,通过添加有机组分提高电镀浴的稳定度。如果采用不具有有机组分的PbCu电解液,则将会导致完全不均匀的、不能控制的沉积。在低的电流密度范围内主要沉积的是铜。在高的电流密度时分别沉积PbCu和Pb相。通过添加苯衍生物,尤其是间苯二酚直至10g/l仅能稍稍改变该沉积状况。然后转而用非离子的湿润剂并添加入达10mg/l的该湿润剂。可以看出,虽然该非离子的湿润剂大大抑制了铜的沉积,但就分布和层厚分布而言的沉积状况仍不能令人满意。所以可看到在油孔上层厚有很大的减小。

意外地发明,只有非离子的湿润剂和苯衍生物的组合才起着明显的改善作用。但只有用较高的浓度才会出现两种有机组分的协同作用。非离子的湿润剂的含量一般为至少15mg/l,苯衍生物的含量一般为至少10g/l。非离子的湿润剂含量优选应在15至30mg/l范围内,并且苯衍生物含量优选应在10至20g/l范围内。直至 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 电流密度范围将会明显地改善分布和沉积。

然而对沉积状况的改善却伴随着氧化钼层附着的恶化。甚至深色的PbCu相越来越多地转换成浅色的PbCu相,导致在低电流密度范围的细微结晶沉积。涂覆的氧化钼层根本没有附着。

当对二元层进行阳极活化时,才能克服此缺点。为此将电流换向,从而将滑动轴承不是作为阴极,而是作为阳极连接。该换接将导致对事先已沉积的PbCu层的侵蚀。

采用试验板进行的试验表明,采用此方式处理的PbCu层视电镀过程中的电流密度其颜色由深黑(高电流密度)经棕色向灰棕色(低电流密度)变化。在沉积深色的PbCu相的高电流密度的情况下,其表面的外观呈丝绒状。该层可被部分抹掉,但颜色仍保持不变。涂覆的氧化钼层根本没有附着。但与此相反,在中等和低电流密度的情况下,可以观察到有非常良好的附着的氧化钼层。

很明显通过短时间的阳极氧化处理可实现对浅色的PbCu相充分的

活化，以便随后将氧化钼层牢固地附着在其上。据推测通过阳极氧化处理可能在铅-铜-滑动层上形成一具有氧化特性的层，然后氧化钼层可以牢固地附着在其上。

作为非离子的湿润剂优选采用脂肪酸乙二醇酯，作为苯衍生物优选采用间苯二酚。实践表明，硼酸对电镀浴也附加起着稳定的作用。硼酸的添加量应使电镀浴饱和。

用于沉积 PbCu - 层的优选电镀浴的成分如下：

脂肪酸乙二醇酯	15 - 30mg/l
间苯二酚	10 - 20g/l
铜	1 - 10g/l
铅	90 - 110g/l
HBF ₄	30 - 45g/l

和用于饱和电镀浴的硼酸。

应将电镀浴的温度调到 20 - 30 °C。

实践表明，为实现对二元层的阳极活化，必须将电镀浴中的电流方向转换仅 10 - 60 秒。将电流密度优选调到 1 - 4A/dm²，更优选调到 2.5A/dm²。最好用电流密度 1 - 3A/dm² 实施二元层的电镀沉积。

本发明的用于沉积二元层的电镀浴具有非离子的湿润剂和苯衍生物。

下面将对照附图对实施方式举例做进一步的说明。图中示出：

图 1 本发明材料的剖面图；

图 2 现有技术材料的剖面图；

图 3 带有现有技术覆层的轴瓦的俯视图；

图 4 图 3 中所示的轴瓦的壁厚变化曲线；

图 5 采用本发明的方法制备的轴瓦的壁厚变化曲线。

图 1 中示出本发明的覆层材料。在钢座圈 1 上有一层浇铸的铅青铜 2，在铅青铜层上电镀有一层由 Ni 或 Ni/Ni Sn 构成的中间层 13 和 PbCu3 层 3。电镀浴的成分和所采用的电流密度如下：

铜	2.8g/l
铅	100g/l

HBF₄ 40g/l
 脂肪酸乙二醇酯 20ml/l
 间苯二酚 13g/l
 用硼酸饱和

电镀浴温度: 室温

电流密度: 2A/dm²

在层 3 电镀沉积后进行阳极活化。为此在电镀浴中电流方向换向 20 秒种, 其中采用的电流密度为 2.5A/dm²。由层 5 表示通过阳极活化产生氧化铅的表面范围的变化。

在阳极活化后, 同样电镀一氧化钨层 4, 该层完全附着在铅-铜-层 3 上。

为进行对照比较, 在图 2 中示出现有技术的覆层材料。有关层 1、2 和 3 的结构与图 1 相同, 其中用不带有机添加物的通常的电镀浴制备 PbCu3 层。涂覆的氧化钨层仅附着在标有附图标记 7 的区域内。在区域 7 之间的区域可看到空腔 6, 在此处层 4 根本没有附着。铅-铜-层的带状区域 7 呈深色, 而位于带状区域间的氧化钨层与铜-铅-层没有结合的区域呈浅色。

图 3 为轴瓦 8 的俯视图。在图中可以看到两个部分表面 12 和在滑动面上的一个油孔 9, 该油孔 9 在侧面上具有一个层厚减少的区域 11。用附图标记 10 标示沿其进行层厚变化测量的轨迹。

轴瓦 8 具有一个在下述电镀浴中沉积而成的 PbCu3 滑动层。

铜 3.4g/l
 铅 90g/l
 HBF₄ 40g/l
 脂肪酸乙二醇酯 3.5mg/l
 间苯二酚 4.5g/l
 没有硼酸

电镀浴温度: 室温

在图 4 中示出壁厚变化测量结果。同样用附图标记 11 标示壁厚变化曲线具有一个凹段的位置, 以便与图 3 中的相应段对应。

在图 5 中示出按本发明方法制备的轴瓦的壁厚变化曲线。同样涉及的是采用与用于图 1 所示的覆层材料相同的电镀浴制备的 PbCu3 层。从图中可以清楚地看出，壁厚变化曲线上没有不规则的地方。

附图标记

1	钢座圈
2	青铜层
3	铅-铜-层
4	氧化钼层
5	氧化铅层
6	空腔
7	铅-铜-层的暗色区域
8	轴瓦
9	油孔
10	测量轨迹
11	层厚减少区域
12	部分表面
13	中间层

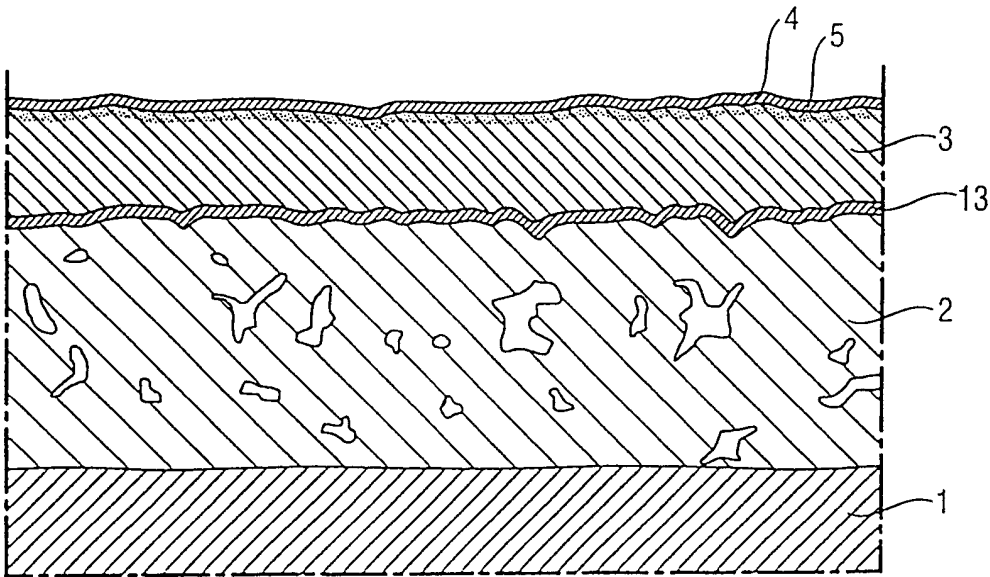


图 1

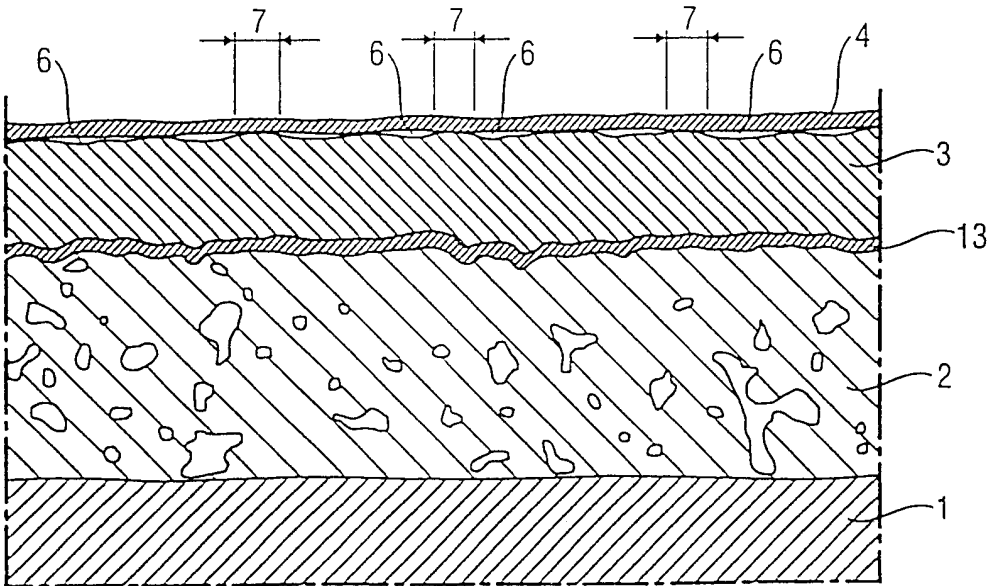


图 2

图 4

轴承壁厚变化曲线

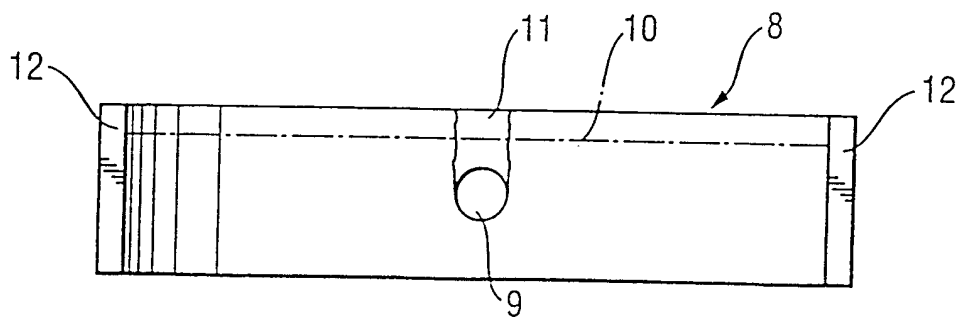
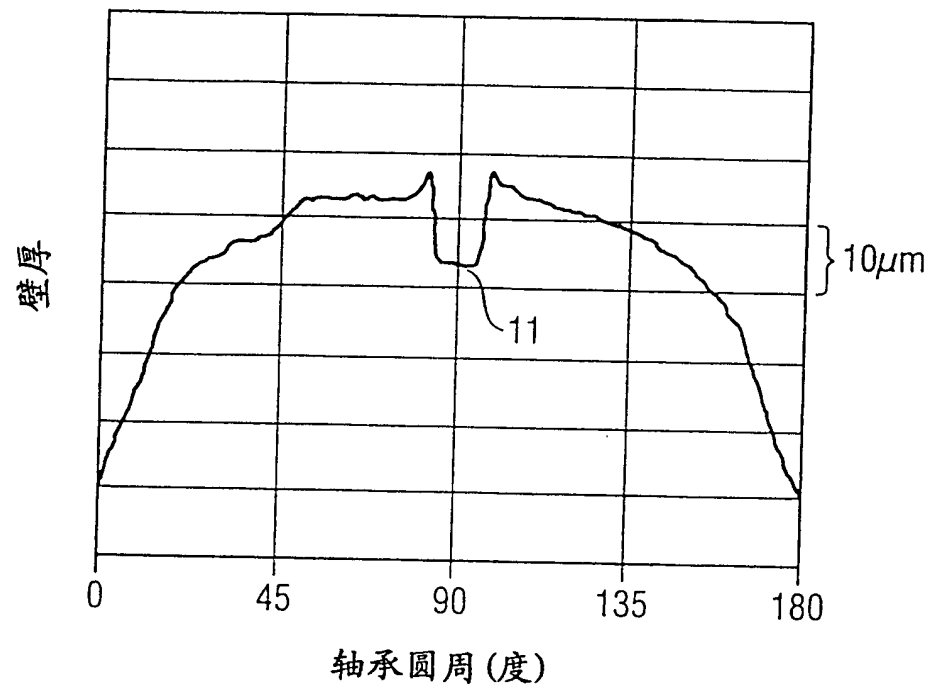


图 3

图 5

