

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Dezember 2008 (11.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/148679 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 18/12 (2006.01)

WINKLER, Gabriele [DE/DE]; Hakenfelder Str. 8 B,
13587 Berlin (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/056547

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Mai 2008 (28.05.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 026 626.1 7. Juni 2007 (07.06.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JENSEN, Jens Dahl [DK/DE]; Ulmenallee 53, 14050 Berlin (DE). KRÜGER, Ursus [DE/DE]; Krampnitzer Weg 11, 14089 Berlin (DE).

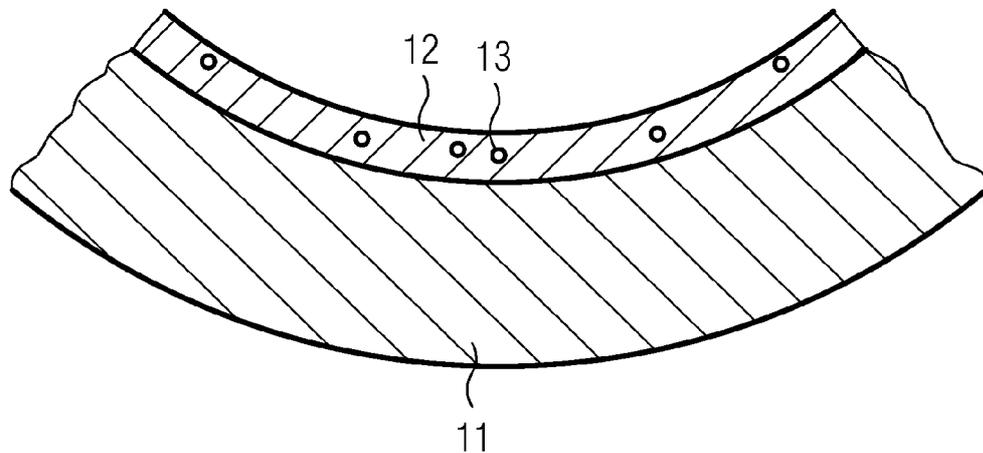
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CREATING A DRY LUBRICANT LAYER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ERZEUGEN EINER TROCKENSCHMIERSTOFF-SCHICHT

FIG 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for creating a dry lubricant layer. According to the invention, said layer is formed by a coating material which is first applied to a substrate, on which the dry lubricant layer is to be produced. The coating material according to the invention contains a solvent such as ethanethiol and the precursors of a metal sulphide, in particular a metaloxysulphide, such as a molybdenum salt of dithiocarboxylic acid. Once the coating material has been applied to the substrate, said material is subjected to thermal treatment, whereby the solvent evaporates and the precursors of the metal sulphide react with one another to form the dry lubricant layer. This advantageously permits the creation of dry lubricant layers containing a high fraction of metal sulphide, giving said layers improved sliding friction characteristics. Another advantage is that the oxysulphide layers that have been formed are also particularly stable in relation to an oxidation.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/148679 A2



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(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 Metallsulfides, 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

Verfahren zum Erzeugen einer Trockenschmierstoff-Schicht

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen einer Trockenschmierstoff-Schicht aus einem Metallsulfid, bei dem die Trockenschmierstoff-Schicht auf einem Substrat aufgebracht wird.
- 10 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-Kuppelungsaustrückers mit einer Trockenschmierstoff-Schicht, um bei diesem Bauteil eine fortwährende gleitende Beanspruchung zu
- 15 gewährleisten. Als Trockenschmierstoff kann ein pulverförmiges Molybdädisulfid zum Einsatz kommen, welches in einer Kunststoffmatrix gebunden wird. Die Kunststoffmatrix wird zusammen mit dem Pulver auf die Schiebehülse aufgetragen, und dort ausgehärtet.
- 20 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren für verbesserte Trockenschmierstoff-Schichten aus einem Metallsulfid anzugeben, mit dem sich vergleichsweise gute Trockenschmier-eigenschaften erzeugen lassen.
- 25 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
- 30 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.

5

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
10 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
15 Keramiken verwendet werden, die nach einem Aufbringen durch eine Wärmebehandlung zu der auszubildenden Keramik umgewandelt werden.

Die Vorstufen für die Keramik, die häufig auch als Precursor bezeichnet werden, beinhalten die Stoffe, aus denen sich der
20 keramische Werkstoff der auszubildenden Schicht zusammensetzt und weisen weiterhin Bestandteile auf, die im Rahmen der bei der Wärmebehandlung des Beschichtungsstoffes ablaufenden chemischen
25 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.

30 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.

5 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 10 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.

15

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 20 erreichen.

25

Es ist vorteilhaft, wenn das Metalloxysulfid aus einer Sulfonsäure, insbesondere Methansulfonsäure und dem Salz und einer Carbonsäure, insbesondere Molybdändiacetat hergestellt 30 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 Gefü-
geausbildung besonders gute Gleiteigenschaften aufweist.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, dass
5 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 favo-
risierte Beschichtungsverfahren vorbereitet werden kann.
10 Der Beschichtungsstoff kann je nach eingestellter Viskosität
durch Spritzen, Rakeln, Rollen, Streichen, Tauchen, Schleu-
dern oder andere Verfahren aufgetragen werden.

Eine letzte Ausgestaltung der Erfindung wird erhalten, wenn
15 in dem Beschichtungsstoff Partikel, insbesondere Nanoparti-
kel, enthalten sind, die in die Trockenschmierstoff-Schicht
eingebaut werden. Hierbei ist die Wahl unterschiedlicher Ar-
ten von Partikeln möglich, beispielsweise können Partikel
eines UV-Lichtabsorbers, z. B. Titanoxid oder Zinkoxid einge-
20 baut werden. Damit kann eine Wärmebehandlung der Schicht mit-
tels UV-Lichteinstrahlung erfolgen oder zumindest unterstützt
werden. Durch die UV-Lichtabsorber wird der Energiegehalt des
Lichtes in dem Beschichtungsstoff in Wärme umgesetzt.

25 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 Ver-
30 schleiß der Trockenschmierstoff-Schicht durch einen Farbum-
schlag der Oberfläche nachweisbar zu machen. Die Feststoff-
partikel können weiterhin zu einer weiteren Verbesserung der
Gleiteigenschaften der Oberfläche beitragen.

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

Eine Lagerschale gemäß der Figur 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.

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.

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.

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: $R-CSSH$

30 Carbonsäuren: $R-COOH$

Alkanthiole: $R-CH_2SH$

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

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

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-
10 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, 5 dadurch gekennzeichnet, dass
- auf das Substrat (11) zunächst ein Beschichtungsstoff, bestehend aus einem Lösungsmittel und gelösten Vorstufen des Metallsulfids, aufgetragen wird und
 - 10 - 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.
- 15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorstufe ein Metallsulfid, insbesondere Molybdändisulfid, und als Lösungsmittel eine Monothiocarbonsäure oder 20 eine Dithiocarbonsäure, insbesondere Dithioameisensäure, verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, 25 dass als Vorstufe ein Metallsalz einer Dithiocarbonsäure, insbesondere Dithioessigsäure oder Dithiopropionsäure, und als Lösungsmittel ein Thiol, insbesondere Ethanthiol oder Propanthiol, verwendet wird.
- 30 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, insbeson-
dere Molybdändiacetat, hergestellt wird.

5

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

10

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in dem Beschichtungsstoff Partikel, insbesondere Nano-
partikel 13 enthalten sind, die in die Trockenschierstoff-
15 Schicht eingebaut werden.

FIG 1

