



(11) **EP 2 052 789 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
12.12.2012 Patentblatt 2012/50

(51) Int Cl.:
B05D 5/08 (2006.01) **C23C 28/00** (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01) **C25D 5/48** (2006.01)
C25D 7/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08105612.9**

(22) Anmeldetag: **20.10.2008**

(54) **Verschleißschuttschicht sowie Verfahren zu ihrer Herstellung**

Wear protection layer and method of its manufacture

Couche de protection contre l'usure et procédé destiné à leur fabrication

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **24.10.2007 DE 102007050811**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.04.2009 Patentblatt 2009/18

(73) Patentinhaber: **Robert Bosch GmbH
70442 Stuttgart (DE)**

(72) Erfinder:
• **Hebach, Andreas
71638 Ludwigsburg (DE)**

• **Hippchen, Silvan
74372 Sersheim (DE)**
• **Henneken, Lothar
71638 Ludwigsburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 909 839 EP-A2- 1 734 090
DE-A1-102005 015 576 DE-A1-102005 046 628
DE-U1-202006 019 046 US-A1- 2006 024 511

• **DATABASE WPI Week 198611 Thomson
Scientific, London, GB; AN 1986-073151
XP00255579 & JP 61 023766 A (NISSAN MOTOR
CO LTD) 1. Februar 1986 (1986-02-01)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 052 789 B1

BeschreibungStand der Technik

5 **[0001]** Die Erfindung geht aus von einer Verschleißschuttschicht für ein reibend beanspruchtes Bauteil, umfassend eine Metall-, insbesondere Hartchromschicht, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Verschleißschuttschicht.

[0002] Zum Schutz vor Verschleiß werden zum Beispiel galvanisch aufgebraute Chromschichten in vielen Bereichen des Maschinen- und Apparatebaus eingesetzt. So sind zum Beispiel für Ventilkomponenten, zum Beispiel bei Einspritzventilen, insbesondere Hochdruckeinspritzventilen, Hartchromschichten als Verschleißschutz bekannt. Diese werden

10 insbesondere als Schuttschicht bei schlagender Belastung verwendet.
[0003] Insbesondere bei Verwendung der Verschleißschuttschicht in selbstzündenden Verbrennungskraftmaschinen mit Hochdruckeinspritzung, bei denen im Allgemeinen Einspritzdrücke im Bereich von 1500 bis 1800 bar vorliegen, die bei zukünftigen Entwicklungen auch weiter gesteigert werden können, führen diese Hartchromschichten jedoch an die Grenzen der Belastbarkeit. Insbesondere macht sich der vergleichsweise hohe Reibungskoeffizient von Hartchrom gegenüber Stahl von $\mu = 0,2$ zunehmend negativ bemerkbar. Dies ist auf eine überlagerte Schwingbewegung der Bauteil-Partner, beispielsweise Anker und Anker-Stutzen bzw. Düsenadel und Düsenkörper, die mit steigender Bauteilbelastung zunimmt und dabei einen abrasiven Abtrag von Schichtpartikeln einleitet, zurückzuführen. Die freigesetzten Schichtpartikel führen zu einer beschleunigten Schädigung des Schuttschichtsystems. Zudem entsteht bei den hohen Belastungen von Einspritzkomponenten in den Verbrennungskraftmaschinen ein adhäsiver Verschleiß, durch den ebenfalls Schichtbestandteile aus dem Verbund herausgebrochen werden und so den Verschleiß der Schicht weiter fördern. Als Abhilfemaßnahme ist es zum Beispiel aus DE-A 197 45 811 bekannt, den Schuttschichten Mikro- oder Nanopartikel mit Schmierwirkung, z.B. PTFE, Graphit, hexagonales Bornitrid oder Molybdändisulfid einzulagern. Das Einlagern der Partikel erfolgt dabei im Allgemeinen in Mikrorisse in der Hartchromschicht.

25 **[0004]** Bei einer Reibbeanspruchung werden die Mikro- bzw. Nanopartikel mit intrinsischer Schmierwirkung freigelegt und wirken somit schmierend. Diese Technik der Einlagerung von Partikeln mit Schmierwirkung wird insbesondere bei Nickelschichten vielfach eingesetzt. Für Chromschichten ist die Technik zwar beschrieben, jedoch am Markt nahezu nicht verfügbar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Verchromungselektrolyt im Allgemeinen sehr stark sauer und hochgradig oxidierend wirkt. Aus diesem Grund werden organische Zusätze kürzester Zeit oxidativ zersetzt. Die organischen Zusätze, im Allgemeinen Tenside, sind jedoch notwendig, damit Partikel in den Elektrolyten suspendiert vorliegen und dann bei der Elektrokristallisation mit eingebaut werden. Ohne derartige Tensid-Zusätze lässt sich die Partikeleinlagerung nahezu nicht durchführen.

30 **[0005]** Zudem können in dünne Chromschichten, beispielsweise von weniger als 10 μm nur Partikel mit weniger als 1 μm eingelagert werden, um die tragende Chrommatrix nicht zu schwächen. Jedoch führen gerade bei sehr niedrigem pH-Wert kleinere Partikel zu einer verstärkten Agglomeration und zur Bildung von Agglomeraten die zum Teil auch größer als 10 μm sind. Dies führt zu einer Verletzung der Integrität der Chromschicht. Auch Kapseln, die Schmierstoffe enthalten und eingelagert werden können sind im Allgemeinen deutlich größer als 1 μm .

35 **[0006]** Auch das ebenfalls bekannte Aufschmelzen von Polytetrafluorethylen-Pulvern auf Chromschichten funktioniert nur auf gut zugänglichen Bereichen. Bei Innengeometrien oder der Beschichtung von Bohrungen ist das Verfahren nicht einsetzbar oder es führt zu sehr ungleichmäßigen Schichtverteilungen.

40 **[0007]** Aus Dokument EP 1734 090 A2 ist eine Silikon-basierte eisabweisende Beschichtung bekannt welche auch die Korrosionsbeständigkeit beschichteter metallischer Bauteile verbessert. Weiterhin offenbart auch das Dokument DE 10 2005 015576 A1 ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit Polysiloxanen. Die Kombination aus einer Chromschicht und einer Siloxan-enthaltenden Deckschicht wird in dem Dokument US 2006/024 511 A1 beschrieben.

Offenbarung der Erfindung

Vorteile der Erfindung

50 **[0008]** Eine erfindungsgemäß ausgebildete Verschleißschuttschicht für ein reibend beanspruchtes Bauteil oder bei schwingungsüberlagerter Schlagbelastung umfasst eine Hartchromschicht, wobei auf die Hartchromschicht eine Schicht aus einem Polysiloxan aufgebracht ist.

[0009] Durch die auf die Hartchromschicht aufgebraute Schicht aus dem Polysiloxan wird eine Verbesserung der Verschleißneigung der Metallschicht erzielt. So ist es zum Beispiel möglich, gegenüber einer Hartchromschicht, die nicht mit einer weiteren Schicht aus einem Polysiloxan versehen ist, die Verschleißbeständigkeit um den Faktor 4 bezüglich des Gewichtsabtrages und um den Faktor 10 bezüglich des Verschleißvolumens zu erhöhen.

55 **[0010]** Unter Gewichtsabtrag ist die Masse an Beschichtungsmaterial zu verstehen, die durch Verschleiß aus der Beschichtung abgetragen wird. Entsprechend wird unter Verschleißvolumen das Volumen an Beschichtungsmaterial

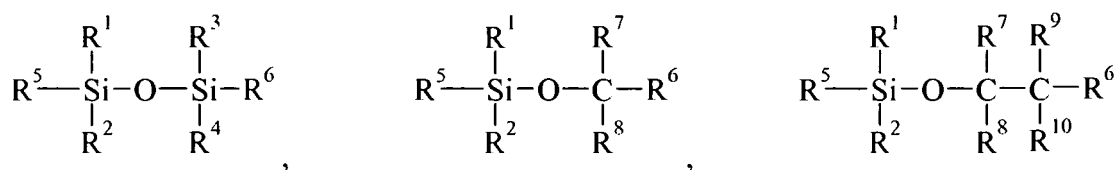
verstanden, das durch den Verschleiß abgetragen wird. Eine Verbesserung hinsichtlich des Gewichtsabtrages bzw. des Verschleißvolumens bedeutet, dass sich der Gewichtsabtrag bzw. das Verschleißvolumen reduziert.

[0011] Die Metallschicht ist als Hartchromschicht ausgeführt und weist eine Schichtdicke im Bereich von 2 bis 20 µm, bevorzugt im Bereich von 5 bis 15 µm und insbesondere von ungefähr 10 µm auf. Weiterhin weist die Schicht aus Polysiloxan eine Schichtdicke im Bereich von 0,1 bis 2 µm, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,8 µm und insbesondere von ungefähr 0,5 µm auf.

[0012] Durch den Auftrag der Polysiloxanschicht auf die Hartchromschicht wird die Adhäsionsneigung der Hartchromschicht durch Änderung der Chromschicht-Topographie erzielt und im weiteren Verschleißverlauf durch Bildung des sogenannten 3. Körpers erzielt.

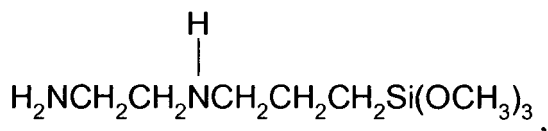
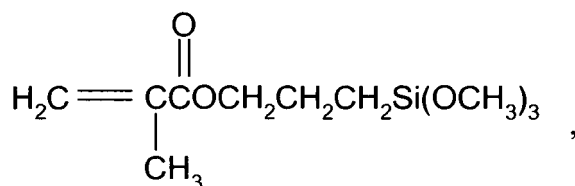
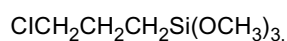
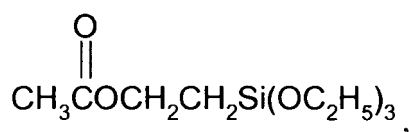
[0013] Das Polysiloxan ist vorzugsweise eine Verbindung aus gegebenenfalls perfluorierten oder teilfluorierten Siloxanen.

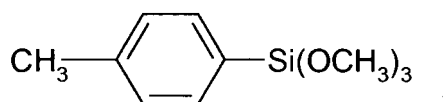
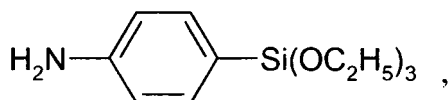
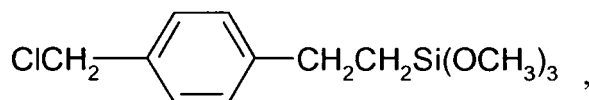
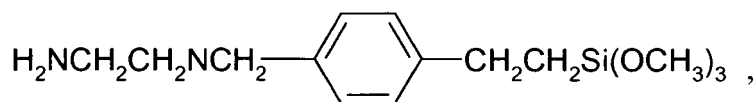
[0014] Die gegebenenfalls perfluorierten oder teilfluorierten Siloxane sind vorzugsweise ausgewählt aus



wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ jeweils unabhängig voneinander -CF₃, -OCF₃, -O-SiR¹R²R⁵, O-Si(CF₃)₃, ein lineares oder verzweigtes C₁- bis C₁₅-Alkyl, eine Vinyl-, E-poxy-, Methacryloxy-, Amino- oder Arylverbindung, oder -O-M-OR, wobei M ein Metallatom, vorzugsweise ausgewählt aus Ti, Al und Zr, und R ein C₁- bis C₃-Alkyl oder Wasserstoff bedeuten, und R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor bedeuten, wobei in den Resten R¹ bis R⁶ enthaltener Wasserstoff teilweise oder vollständig durch Fluor substituiert sein kann.

[0015] Besonders bevorzugt sind die Siloxane ausgewählt aus





[0016] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Verschleißschuttschicht, welches folgende Schritte umfasst:

- Beschichten eines Bauteiles mit einer Hartchromschicht,
- Aufbringen einer Polysiloxanschicht auf die Hartchromschicht.

[0017] Das Beschichten des Bauteiles mit der Hartchromschicht erfolgt im Allgemeinen durch ein galvanisches Beschichtungsverfahren. Das Beschichtungsverfahren kann dabei auf jede beliebige, dem Fachmann bekannte Weise durchgeführt werden. Üblicherweise wird ein schwefelsaurer Chromelektrolyt mit Zusatz an Dimethansulfonsäure als Katalysator verwendet. Zur Beschichtung des Bauteiles mit der Metallschicht wird üblicherweise das Bauteil zunächst gereinigt, um zum Beispiel Fette von der Oberfläche zu entfernen, damit die Metallschicht fest auf dem Bauteil hält. Der Reinigungsschritt wird im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 70°C für 60 bis 300 s durchgeführt. Nach dem Reinigungsschritt erfolgt im Allgemeinen ein Spülschritt mit vollentsalztem Wasser. Nach dem Spülen wird das Bauteil zunächst einer Aktivierung durch stromlose Beschichtung in einem Bad, das einen Metall- insbesondere Chromelektrolyten enthält, bei einer Temperatur von ca. 60°C für eine Dauer von ca. 60 s unterzogen. Anschließend wird durch galvanische Beschichtung die Chromschicht aufgetragen.

[0018] Für die galvanische Beschichtung wird das Bauteil zunächst in einem Chrombad aufgeraut. Dieses erfolgt anodisch bei einer Stromstärke von 10 bis 200 A/dm² für eine Zeitdauer von im Allgemeinen 30 s und bei einer Temperatur von ungefähr 60°C. Anschließend wird das Bauteil galvanisch im Chrombad verchromt. Dies erfolgt ebenfalls anodisch bei einer Stromstärke von 10 bis 200 A/dm² für eine Zeitdauer von 600 s bei einer Temperatur im Bereich von 60°C. Als Chrombad wird zum Beispiel Ankor 1126 der Firma Enthone GmbH eingesetzt. Nach dem Beschichten erfolgt üblicherweise ein Spülschritt mit vollentsalztem Wasser bei einer Temperatur von 90°C. Abschließend wird das derart beschichtete Bauteil getrocknet. Hierzu wird das Bauteil im Allgemeinen einer Umlufttrocknung bei einer Temperatur im Bereich von 100°C für eine Zeitdauer von ca. 30 min ausgesetzt.

[0019] Erfindungsgemäß wird auf die Hartchromschicht in einem nächsten Schritt die Polysiloxanschicht aufgebracht. Hierzu wird vorzugsweise zunächst ein in einem Lösemittel gelöstes Siloxan durch einen Tauchprozess oder einen Sprühprozess aufgetragen.

[0020] Das Siloxan ist vorzugsweise, wie bereits vorstehend beschrieben, ein perfluoriertes oder teilfluoriertes Siloxan.

[0021] Das Lösemittel, in dem das Siloxan gelöst ist, ist zum Beispiel ein Alkohol, vorzugsweise ausgewählt aus Isopropanol, Butanol, Ethanol, Ethylhexanol, Methoxypropanol, oder auch zum Beispiel Aceton, Ethylacetat, Xylol oder Wasser.

[0022] Das Verhältnis von Siloxan zu Lösemittel liegt vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1.

[0023] Zum Aufbringen der Polysiloxanschicht wird das Bauteil vorzugsweise in einem ersten Schritt gereinigt und anschließend mit vollentsalztem Wasser gespült. Hierdurch werden gegebenenfalls beim Aufbringen der Metall- bzw.

Hartchromschicht entstandene Verunreinigungen entfernt.

[0024] Das Reinigen erfolgt üblicherweise durch Benetzen des Bauteiles mit einem schwach alkalischen Reiniger. Das Benetzen erfolgt zum Beispiel durch Tauchen oder mittels einer Spritztechnik. Üblicherweise eingesetzte schwach alkalische Reiniger sind beispielsweise handelsübliche Produkte, die Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid mit Tensidzusatz enthalten. Ein geeigneter Reiniger ist zum Beispiel Slotoclean AK-FSA der Firma Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co.KG in 1 bis 2 %iger Lösung. Wenn das Benetzen des Bauteiles durch Tauchen erfolgt, so wird dieses vorzugsweise für ca. 60 s bei einer Temperatur von ca. 70°C in den Reiniger eingetaucht. Damit die Chromoberfläche des Bauteiles mit Hydroxyl-Gruppen beladen wird, ist die Alkalität des Reinigers Voraussetzung. An den mit Hydroxyl-Gruppen beladenen Stellen bindet das Siloxan durch Hydroxylierungsreaktion an. Alternativ ist jedoch auch eine Plasmaaktivierung möglich.

[0025] Nach dem Reinigen wird das Bauteil, das eine Hartchromschicht aufweist, abgeblasen. Hierdurch wird das Bauteil getrocknet. Das Abblasen erfolgt dabei mit inerten Gasen, die hochrein und ölfrei sind. Dies ist notwendig, damit eine Kontamination der Oberflächen mit Ölrückständen vermieden wird. Geeignete Gase sind zum Beispiel hochreiner und ölfreier Stickstoff oder hochreine oder ölfreie Luft.

[0026] Nach dem Abblasen wird durch Aufsprühen oder Tauchen das in Lösungsmittel gelöste Siloxan aufgetragen. Im Anschluss an das Auftragen des Siloxans erfolgt erneut ein Abblasen mit einem hochreinen und ölfreien Gas. Durch das Abblasen mit hochreinem und ölfreiem Gas wird ein gegebenenfalls entstehender Überschuss an Siloxan, der bei der Applikation entsteht, wieder aus dem Bauteil ausgetragen. Der Lacküberschuss ergibt sich zum Beispiel, wenn das Siloxan auf die Bauteile bzw. in das Innere von beispielsweise Injektor-Ventilen durch Spül-, Tauch- oder Spritztechniken appliziert wird. Bei der Applikation bildet sich unter Umständen ein 5 bis 50 µm dicker Lackfilm aus. Wenn dieser Lackfilm direkt vernetzt bzw. ausgehärtet wird, kommt es zu einer Versprödung mit unzureichender Lackhaftung und Lackstabilität. Um dies zu vermeiden wird der Lacküberschuss, der bei der Applikation entsteht, aus dem Bauteil ausgetragen.

[0027] Nach dem Abblasen des Bauteiles mit hochreinem und ölfreiem Gas, beispielsweise Stickstoff oder Luft, stellen sich Schichtdicken des Siloxanlackes im Bereich von 0,1 bis 2 µm ein. Alternativ zum Abblasen mit dem hochreinen und ölfreien Gas kann überschüssiger Lack auch abgeschleudert werden.

[0028] Abschließend wird das Siloxan zu der Polysiloxanschicht ausgehärtet. Das Aushärten erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 120 bis 350 °C für eine Zeit im Bereich von 15 bis 60 Minuten.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0029] Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

Die einzige Figur zeigt eine Darstellung eines Düsenkörpers für ein Einspritzventil

Ausführungsformen der Erfindung

[0030] In der einzigen Figur ist ein Düsenkörper für ein Einspritzventil dargestellt.

[0031] Ein Düsenkörper 1 umfasst eine Bohrung 3, in der ein hier nicht dargestelltes Einspritzventilglied geführt ist. Mit dem Einspritzventilglied wird eine Einspritzöffnung 5 verschlossen oder freigegeben. Zum Schließen der Einspritzöffnung 5 wird das Einspritzventilglied in einen Ventilsitz 7 gestellt.

[0032] Der Düsenkörper wird zunächst mit einer Hartchromschicht verchromt. Nach dem Verchromen erfolgt eine Reinigung in einem schwach alkalischen Reiniger. Die Reinigung wird im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 90°C für eine Zeitdauer von 10 bis 300 s durchgeführt. Zur Entfernung der Rückstände des Reinigers erfolgt anschließend eine Spülung in vollentsalztem Wasser für vorzugsweise 10 bis 300 s. Durch Abblasen mit einem hochreinen und ölfreien inerten Gas, vorzugsweise mit Stickstoff wird die Oberfläche des Düsenkörpers 1 rückstandsfrei getrocknet. Nach dem Trocknen der Oberfläche wird eine Silanbeschichtung durchgeführt. Die Beschichtung erfolgt zum Beispiel mit SilanH5099 oder H5098 der Firma FEW.

[0033] Um den Düsenkörper 1 mit Silan zu beschichten, wird Siloxan mittels eines Wasser- oder Lösemittelsgemisches im Verhältnis von Siloxan zu Lösemittel im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1 verdünnt. Danach wird der Düsenkörper 1 für 10 bis 60 s bei Raumtemperatur in das Siloxan/Lösemittel-Gemisch getaucht. Alternativ ist es auch möglich, den Düsenkörper 1 durch Spritztechnik mit dem Siloxan/Lösemittel-Gemisch zu benetzen. Eine gleichmäßige Beschichtung wird in diesem Fall durch mehrere aufeinander folgende Sprühschritte erzielt. Nach dem Auftragen des Lösemittel-Siloxan-Gemisches wird der Düsenkörper 1 mit einem hochreinen und ölfreien inerten Gas abgeblasen. Als Gas eignet sich insbesondere Stickstoff. Durch das Abblasen wird überschüssiges Siloxan/Lösemittel-Gemisch abgetragen. Zudem dient es zum Ablüften bei gleichzeitigem Entweichen des Lösemittels.

[0034] Nach dem Abblasen erfolgt eine Aushärtung durch Vernetzung der Polymerketten durch Abspaltung von Wasser oder Alkoholgruppen. Die mechanischen Eigenschaften der hierbei erzeugten Polysiloxan-Beschichtung, das heißt

Härte und Abrieb, sind abhängig vom Härtungsprozess. Die thermische Aushärtung wird im Allgemeinen für mindestens 30 min bei mindestens 100°C durchgeführt. Eine maximale Schichthärte der Polysiloxanschicht wird bei Temperaturen von über 150°C erzielt.

[0035] Neben dem hier dargestellten Düsenkörper 1 kann die erfindungsgemäße Schicht auch bei jedem beliebigen anderen Bauteil, das einem Verschleiß unterworfen wird, eingesetzt werden.

[0036] Bereits bekannt sind Beschichtung mit einem Polysiloxan für Bauteile, die statt einer Hartchromschicht eine Schicht eines anderen Metalls aufweisen oder aus diesem gefertigt sind. So eignen sich insbesondere Metallschichten die eine oxidische Oberfläche aufweisen bzw. mit Einsatzstählen, die einsatz- oder blindgehärtet sind, beschichtete oder daraus gefertigte Bauteile, wobei der Stahl bspw. ein 16MnCr5-, ein 16MnCrS5-, ein 18CrNi8- oder ein 15CrNi66-Stahl ist. Weiterhin eignen sich Werkzeugstähle bzw. Wälzlagerstähle wie 100Cr6 oder HS652 sowie Nitrierstähle. Werden Nitrierstähle zunächst oxinitriert, so haftet auf dieser Oberflächenschicht eine nachfolgend aufgetragene Siloxanschicht besonders gut.

Beispiel

[0037] Zur Prüfung der erfindungsgemäßen Beschichtung wurden Verschleißmessungen mit einem Stift-Scheibe-Tribometer als Modellprüfstand durchgeführt. Hierzu wurde eine erfindungsgemäße Beschichtung auf eine Rundscheibe mit 25 mm Durchmesser und einer Dicke von 8 mm aus 100 Cr6-Stahl aufgebracht. Zum Vergleich wurde eine Scheibe mit einer Hartchromschicht beschichtet, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt ist.

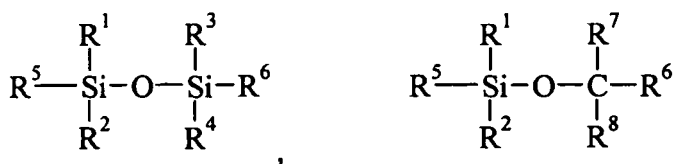
[0038] Der Verschleißweg betrug 250 m bei einer Verschleißkraft von 10 N. Der Verschleißradius lag bei 6 mm. Als Gegenkörper wurde eine Wolframcarbid-Kugel mit einem Durchmesser von 6 mm eingesetzt. Die Prüfung wurde bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchte von 24 bis 30 % durchgeführt.

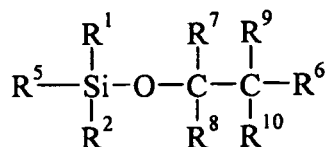
[0039] Aus einer Massenbestimmung der beschichteten Scheiben vor und nach der Verschleißprüfung wurde der durch Reibverschleiß verursachte Massenverlust ermittelt. Zudem wurde das Profil der Reibspur mittels konfokaler Weißlichtmikroskopie mit einem Gerät μ -surf der Firma Nanofocus bestimmt. Mit dem geometrischen Verschleiß-Radius konnte das Verschleißvolumen berechnet werden.

[0040] Der Vergleich der Reibverschleißergebnisse der Hartchrom-Beschichtung, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt ist, zu der mit einer Polysiloxan-Schicht modifizierten Hartchromschicht zeigt, dass durch die Auftragung der Polysiloxan-Schicht der Massenverlust um mindestens 70 % reduziert wird und das Verschleißvolumen sich um mindestens 90 % reduziert.

Patentansprüche

1. Verschleißschutzschicht für ein reibend beanspruchtes Bauteil oder bei schwingungsüberlagerter Schlagbelastung, umfassend eine Hartchromschicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf die Hartchromschicht eine Schicht aus einem Polysiloxan aufgebracht ist.
2. Verschleißschutzschicht gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hartchromschicht eine Schichtdicke im Bereich von 2 bis 20 μm und die Schicht aus Polysiloxan eine Schichtdicke im Bereich von 0,1 bis 2 μm aufweist.
3. Verschleißschutzschicht gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polysiloxan aus perfluorierten und/oder teilfluorierten Siloxanen aufgebaut ist.
4. Verschleißschutzschicht gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die perfluorierten oder teilfluorierten Siloxane ausgewählt sind aus





wobei $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ jeweils unabhängig voneinander $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{O}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^5$, $\text{O}-\text{Si}(\text{CF}_3)_3$, ein lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{15} -Alkyl, eine Vinyl-, Epoxy-, Methacryloxy-, Amino- oder Arylverbindung, oder $-\text{O}-\text{M}-\text{OR}$, wobei M ein Metallatom, vorzugsweise ausgewählt aus Ti, Al und Zr, und R ein C_1 - bis C_3 -Alkyl oder Wasserstoff bedeuten, und

$\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor bedeuten, wobei in den Resten R^1 bis R^6 enthaltener Wasserstoff teilweise oder vollständig durch Fluor substituiert sein kann.

5. Verfahren zur Herstellung einer Verschleißschuttschicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, folgende Schritte umfassend:

- Beschichten eines Bauteiles mit einer Hartchromschicht,
- Aufbringen einer Polysiloxanschicht auf die Hartchromschicht.

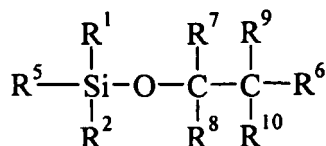
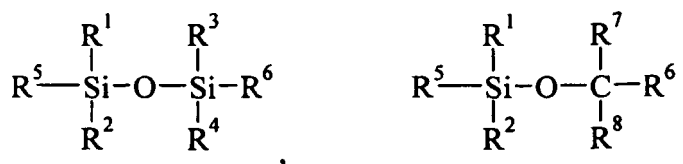
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichten des Bauteiles mit der Hartchromschicht durch ein galvanisches Beschichtungsverfahren erfolgt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** für das galvanische Beschichtungsverfahren ein schwefelsaurer Chromelektrolyt verwendet wird, der weiterhin eine Katalysatorlösung enthält.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** zum Aufbringen der Polysiloxanschicht auf die Metallschicht zunächst ein in einem Lösungsmittel gelöstes Siloxan durch einen Tauchprozess oder Sprühprozess aufgetragen wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lösungsmittel ausgewählt ist aus Isopropanol, Butanol, Ethanol, Ethylhexanol, Methoxypropanol, Aceton, Ethylacetat, Xylol oder Wasser.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Siloxan ein fluoriertes oder teilfluoriertes Siloxan ist, ausgewählt aus



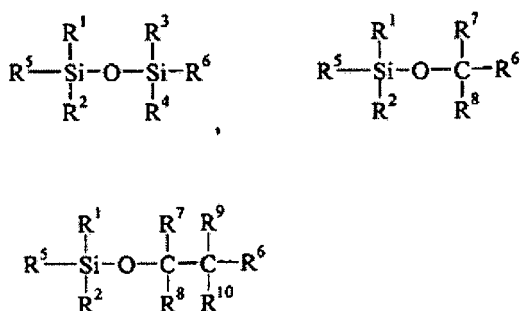
wobei $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ jeweils unabhängig voneinander $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{O}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^5$, $\text{O}-\text{Si}(\text{CF}_3)_3$, ein lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{15} -Alkyl, eine Vinyl-, Epoxy-, Methacryloxy-, Amino- oder Arylverbindung, oder $-\text{O}-\text{M}-\text{OR}$, wobei M ein Metallatom, vorzugsweise ausgewählt aus Ti, Al und Zr, und R ein C_1 - bis C_3 -Alkyl oder Wasserstoff bedeuten, und

$\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor bedeuten, wobei in den Resten R^1 bis R^6 enthaltener Wasserstoff teilweise oder vollständig durch Fluor substituiert sein kann.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil nach dem Aufbringen der Polysiloxanschicht durch den Tauchprozess oder Sprühprozess wärmebehandelt wird.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 120 bis 350°C durchgeführt wird.
13. Verwendung der Verschleißschuttschicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Beschichtung für Ventilkomponenten in Einspritzventilen für Verbrennungskraftmaschinen.

Claims

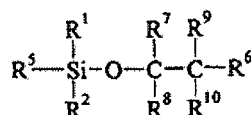
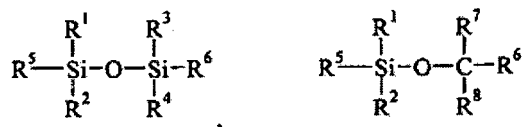
1. Wear protection layer for a component subject to rubbing stress or impact stress overlaid by vibration, which comprises a hard chromium layer, **characterized in that** a layer of a polysiloxane is applied on top of the hard chromium layer.
2. Wear protection layer according to Claim 1, **characterized in that** the hard chromium layer has a layer thickness in the range from 2 to 20 µm and the layer of polysiloxane has a layer thickness in the range from 0.1 to 2 µm.
3. Wear protection layer according to either of the preceding claims, **characterized in that** the polysiloxane is made up of perfluorinated and/or partially fluorinated siloxanes.
4. Wear protection layer according to Claim 3, **characterized in that** the perfluorinated or partially fluorinated siloxanes are selected from among



where R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ are each, independently of one another, -CF₃, -OCF₃, -O-SiR¹R²R⁵, O-Si(CF₃)₃, a linear or branched C₁-C₁₅-alkyl, a vinyl, epoxy, methacryloxy, amino or aryl compound or -O-M-OR, where M is a metal atom, preferably selected from among Ti, Al and Zr, and R is a C₁-C₃-alkyl or hydrogen and R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ are each, independently of one another, hydrogen or fluorine, where hydrogen present in the radicals R¹ to R⁶ can be partly or completely replaced by fluorine.

5. Process for producing a wear protection layer according to any of Claims 1 to 4, which comprises the following steps:
- coating of a component with a hard chromium layer,
 - application of a polysiloxane layer on top of the hard chromium layer.
6. Process according to Claim 5, **characterized in that** the coating of the component with the hard chromium layer is effected by means of an electrochemical coating process.
7. Process according to Claim 6, **characterized in that** a chromium electrolyte which contains sulphuric acid and additionally contains a catalyst solution is used for the electrochemical coating process.
8. Process according to any of Claims 5 to 7, **characterized in that**, for the application of the polysiloxane layer to the metal layer, a siloxane dissolved in a solvent is firstly applied by means of a dipping process or spray process.

9. Process according to Claim 8, **characterized in that** the solvent is selected from among isopropanol, butanol, ethanol, ethylhexanol, methoxypropanol, acetone, ethyl acetate, xylene and water.
10. Process according to Claim 8 or 9, **characterized in that** the siloxane is a fluorinated or partially fluorinated siloxane selected from among

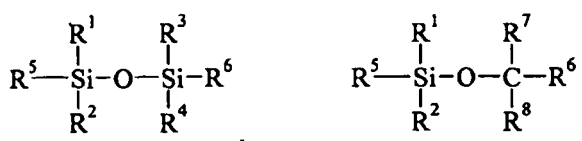


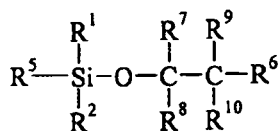
where $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ are each, independently of one another, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{O}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^5$, $\text{O}-\text{Si}(\text{CF}_3)_3$, a linear or branched C_1 - C_{15} -alkyl, a vinyl, epoxy, methacryloxy, amino or aryl compound or $-\text{O}-\text{M}-\text{OR}$, where M is a metal atom, preferably selected from among Ti, Al and Zr, and R is a C_1 - C_3 -alkyl or hydrogen and $\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$ are each, independently of one another, hydrogen or fluorine, where hydrogen present in the radicals R^1 to R^6 can be partly or completely replaced by fluorine.

11. Process according to any of Claims 8 to 10, **characterized in that** the component is heat treated after application of the polysiloxane layer by means of the dipping process or spray process.
12. Process according to Claim 11, **characterized in that** the heat treatment is carried out at a temperature in the range from 120 to 350°C.
13. Use of the wear protection layer according to any of Claims 1 to 4 as coating for valve components in injection valves for internal combustion engines.

Revendications

1. Couche de protection contre l'usure pour une pièce sollicitée en frottement ou dans le cas d'une sollicitation par des coups superposée par des oscillations, comprenant une couche de chrome dur, **caractérisée en ce qu'une** couche d'un polysiloxane est appliquée sur la couche de chrome dur.
2. Couche de protection contre l'usure selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la couche de chrome dur présente une épaisseur de couche dans la plage de 2 à 20 μm et la couche de polysiloxane présente une épaisseur de couche dans la plage de 0,1 à 2 μm .
3. Couche de protection contre l'usure selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polysiloxane est constitué de siloxanes perfluorés et/ou partiellement fluorés.
4. Couche de protection contre l'usure selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** les siloxanes perfluorés ou partiellement fluorés sont choisis parmi





R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ signifiant, à chaque fois indépendamment l'un de l'autre, -CF₃, -OCF₃, -O-SiR¹R²R⁵, O-Si(CF₃)₃, un C₁-C₁₅-alkyle linéaire ou ramifié, un composé vinyle, époxy, méthacryloxy, amino ou aryle, ou -O-M-OR, M signifiant un atome de métal de préférence choisi parmi Ti, Al et Zr, et R signifiant un C₁-C₃-alkyle ou hydrogène, et R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ signifiant, à chaque fois indépendamment l'un de l'autre, hydrogène ou fluor, l'hydrogène contenu dans les radicaux R¹ à R⁶ pouvant être substitué partiellement ou totalement par fluor.

5. Procédé pour la préparation d'une couche de protection contre l'usure selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant les étapes suivantes :

- revêtement d'une pièce par une couche de chrome dur,
- application d'une couche de polysiloxane sur la couche de chrome dur.

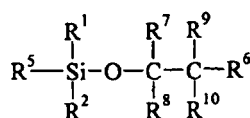
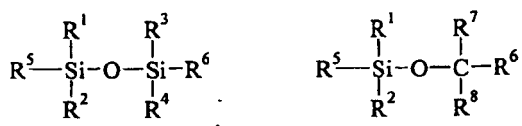
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le revêtement de la pièce par la couche de chrome dur a lieu par un procédé de revêtement galvanique.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce qu'on** utilise, pour le procédé de revêtement galvanique, un électrolyte au chrome acide sulfurique, qui contient en outre une solution de catalyseur.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, **caractérisé en ce que** pour l'application de la couche de polysiloxane sur la couche de métal, on applique d'abord un siloxane dissous dans un solvant par un procédé d'immersion ou de pulvérisation.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le solvant est choisi parmi l'isopropanol, le butanol, l'éthanol, l'éthylhexanol, le méthoxypropanol, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le xylène ou l'eau.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, **caractérisé en ce que** le siloxane est un siloxane fluoré ou partiellement fluoré, choisi parmi



R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ signifiant, à chaque fois indépendamment l'un de l'autre, -CF₃, -OCF₃, -O-SiR¹R²R⁵, O-Si(CF₃)₃, un C₁-C₁₅-alkyle linéaire ou ramifié, un composé vinyle, époxy, méthacryloxy, amino ou aryle, ou -O-M-OR, M signifiant un atome de métal de préférence choisi parmi Ti, Al et Zr, et R signifiant un C₁-C₃-alkyle ou hydrogène, et R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ signifiant, à chaque fois indépendamment l'un de l'autre, hydrogène ou fluor, l'hydrogène contenu dans les radicaux R¹ à R⁶ pouvant être substitué partiellement ou totalement par fluor.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** la pièce, après l'application de la couche de polysiloxane par le procédé d'immersion ou de pulvérisation, est traité thermiquement.

12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** le traitement thermique est réalisé à une température dans la plage de 120 à 350°C.

- 13.** Utilisation de la couche de protection contre l'usure selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 comme revêtement pour des composants de soupape dans des soupapes d'injection pour moteurs à combustion interne.

5

10

15

20

25

30

35

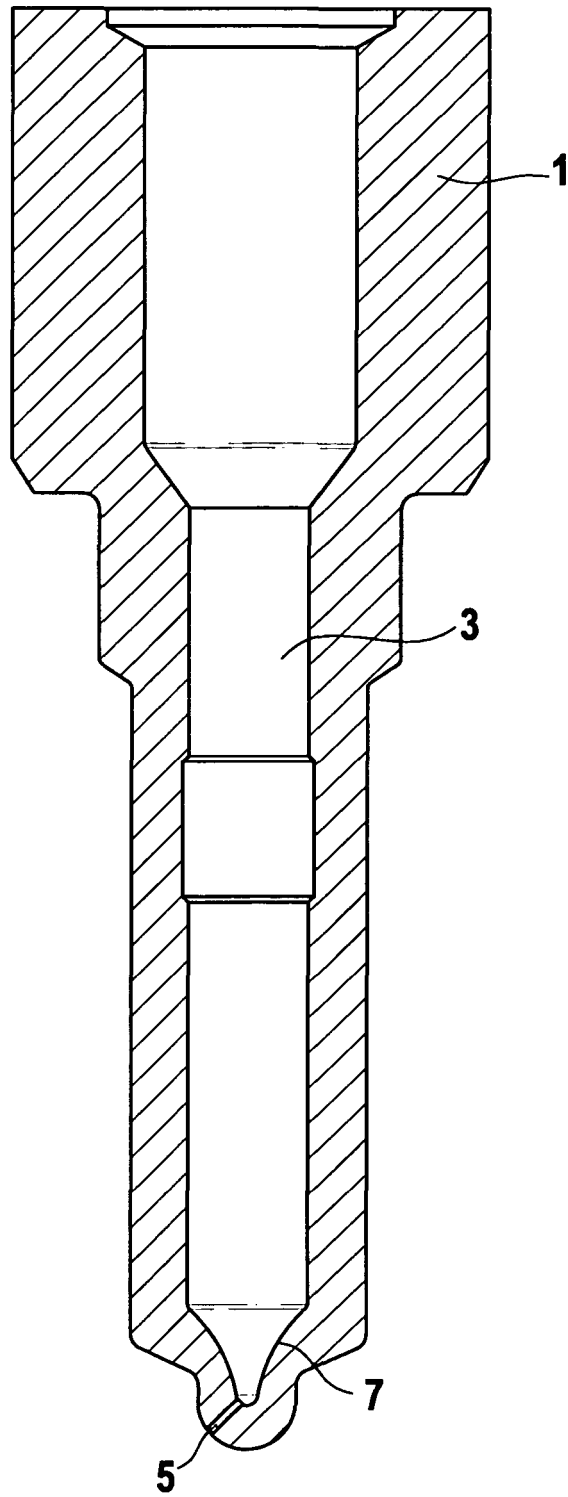
40

45

50

55

Fig. 1



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19745811 A [0003]
- EP 1734090 A2 [0007]
- DE 102005015576 A1 [0007]
- US 2006024511 A1 [0007]