



(10) **DE 10 2013 206 801 A1** 2014.10.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 206 801.8**

(22) Anmeldetag: **16.04.2013**

(43) Offenlegungstag: **16.10.2014**

(51) Int Cl.: **C23C 16/453** (2006.01)

C23C 16/02 (2006.01)

B05D 7/16 (2006.01)

F02F 3/10 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Federal-Mogul Nürnberg GmbH, 90441 Nürnberg,
DE**

(74) Vertreter:

HOFFMANN - EITLÉ, 81925 München, DE

(72) Erfinder:

**Fuhrmann, Thomas, Dr., 90552 Röthenbach,
DE; Blümm, Monika, Dr., 90537 Feucht, DE;
Dannenfeldt, Margrit, Dr., 90480 Nürnberg, DE;
Leitzmann, Dominik, 90459 Nürnberg, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE 10 2006 027 502 A1

DE 10 2009 002 716 A1

DE 696 05 280 T2

US 2005 / 0 175 837 A1

US 2006 / 0 054 127 A1

US 2011 / 0 142 384 A1

WO 2008/ 086 394 A1

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Kolbens**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Kolbens bereitgestellt, das die folgenden Schritte umfasst:

(1) das zumindest abschnittsweise Behandeln des Kolbens, insbesondere des Kolbenschafts, mit einem Plasmastrahl, wobei mittels Pyrolyse eines siliziumhaltigen Präkursors eine siliziumhaltige Schicht auf den behandelten Bereich aufgebracht wird;

(2) das Aufbringen einer Beschichtung auf den behandelten Bereich des Kolbens.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft die Verbesserung des Haftvermögens von Kolbenbeschichtungen und Kolbenschaftbeschichtungen, sowie Verfahren zur Herstellung beschichteter Kolben und Kolbenschaften.

Stand der Technik

[0002] Zur Reduzierung der Reibung zwischen Kolbenschaft und Zylinderlauffläche wird bei Verbrennungsmotoren (Otto- und Dieselmotoren) üblicherweise eine Beschichtung auf den Kolbenschaft aufgebracht. Durch das Aufbringen eines Gleitlacks lässt sich das durch übermäßige Reibung zwischen Kolbenschaft und Zylinderlauffläche verursachte Auftreten von sogenannten Fressern reduzieren oder sogar ganz vermeiden.

[0003] Ein solcher Gleitlack umfasst üblicherweise eine Polymermatrix, der zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften Festschmierstoffpartikel, beispielsweise aus Graphit, MoS₂, WS₂, α-BN, PTFE und Mischungen daraus, zugesetzt werden. Diese müssen in der Polymermatrix fixiert werden und wirken sich häufig nachteilig auf die Haftung des Gleitlacks am Kolben aus.

[0004] Das Aufbringen des Gleitlacks auf den Kolben erfolgt in mehreren Verfahrensschritten. Zunächst wird der noch nicht vernetzte Gleitlack z. B. durch ein Siebdruck- oder Sprühverfahren aufgetragen. Anschließend wird der Gleitlack je nach Technik thermisch oder mittels Strahlung, beispielsweise durch ultraviolettes Licht oder Infrarotstrahlung, vernetzt und dadurch stabilisiert.

[0005] Üblicherweise werden die Kolben vor dem Aufbringen des Gleitlacks gereinigt, um grobe Verschmutzungen aus vorgelagerten Bearbeitungsprozessen zu entfernen. Im Rahmen dieser Reinigung erfolgt in der Regel auch eine chemische Anätzung bzw. Aktivierung der Oberfläche durch die verwendeten Reinigungsmittel. Durch diese Anätzung/Aktivierung werden eventuell vorhandene Oxidschichten (z. B. auf Aluminium) entfernt und so eine chemisch reaktivere Oberfläche erzielt, die eine bessere Anbindung der aufzutragenden Beschichtung am Kolben ermöglicht. Ferner wird die Oberfläche vergrößert und so eine bessere physikalische Haftung der Beschichtung (z. B. des Gleitlacks) erreicht. In der Regel erfolgt diese Reinigung einschließlich des Anätzungs-/Aktivierungsvorgangs nicht selektiv, d. h. es wird der gesamte Kolben behandelt.

[0006] In der Regel führen die Verfahren des Standes der Technik zu einer zufriedenstellenden Haftung des Gleitlacks am Kolben. Für bestimmte Anwendun-

gen ist jedoch eine stärkere Anbindung des Gleitlacks an den Kolben wünschenswert.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, das Haftvermögen der Oberfläche des Kolbens zu verbessern. Weiterhin hat die vorliegende Erfindung zur Aufgabe, die zielgerichtete Applikation des Gleitlacks auf den Kolben, insbesondere den Kolbenschaft, zu ermöglichen.

Darstellung der Erfindung

[0008] Überraschend hat sich herausgestellt, dass sich die oben beschriebenen Ziele erreichen lassen, wenn die Oberfläche des Kolbens, insbesondere des Kolbenschafts, unmittelbar vor dem Aufbringen der Beschichtung, beispielsweise eines Gleitlacks, mithilfe des Pyrosilverfahrens gezielt mit einer haftvermittelnden siliziumhaltigen Schicht überzogen wird. Bei dem Pyrosilverfahren handelt es sich um eine Flammenpyrolyse, mit der eine siliziumhaltige Schicht auf dem Substratmaterial erzeugt wird. Die zu behandelnde Oberfläche wird hierfür durch den oxidierenden Bereich eines Plasmastrahls geführt, in welchen eine siliziumhaltige Substanz, der "Präkursor", eindosiert ist. Die so auf der Substratoberfläche erzeugte siliziumhaltige Schicht sorgt für eine bessere mechanische Verankerung der nachfolgend aufgetragenen Beschichtung (des Gleitlacks).

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die folgenden Schritte:

(1) das zumindest abschnittsweise Behandeln des Kolbens, insbesondere des Kolbenschafts, mit einem Plasmastrahl, wobei mittels Pyrolyse eines siliziumhaltigen Präkursors eine siliziumhaltige Schicht auf den behandelten Bereich aufgebracht wird;

(2) das Aufbringen einer Beschichtung, bevorzugt eines Gleitlacks, auf den behandelten Bereich des Kolbens.

[0010] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das Substrat mit einem Plasmastrahl behandelt. Die Plasmastrahlbehandlung wird bevorzugt abschnittsweise auf zuvor definierten Bereichen des Kolbens, bevorzugt des Kolbenschafts, durchgeführt. Hierbei kommt das Pyrosilverfahren zur Anwendung.

[0011] Beim Pyrosilverfahren wird das zu beschichtende Substrat kurzzeitig mit einem Plasmastrahl behandelt, der in geringem Abstand über das Substrat bewegt wird.

[0012] Erfindungsgemäß ist aufgrund der verringerten thermischen Belastung eine kurze Behandlungszeit des Kolbens vorteilhaft. So sollte die Behandlungszeit bevorzugt 5 bis 100 Sekunden und besonders bevorzugt 5 bis 20 Sekunden betragen.

[0013] Das Plasma kann mit jedem bekannten und geeigneten Verfahren zur Herstellung von Plasma erzeugt werden, beispielsweise durch Verwendung einer Feinstrahlplasmaquelle. Eine solche Feinstrahlplasmaquelle besteht aus zwei konzentrisch angeordneten Elektroden, zwischen denen eine Hochfrequenzentladung zum Bilden eines Hohlkathodenplasmas gezündet wird. Ein eingeleiteter Trägergasstrom ermöglicht das Herausführen des gebildeten Hohlkathodenplasmas in Form eines Plasmastrahls aus der Elektrodenanordnung und hin zum zu beschichtenden Substrat. Weiterhin kann ein Plasma auch mithilfe einer dielektrisch gehinderten Entladung erzeugt werden. Hierbei wird zwischen zwei Elektroden ein Trägergasstrom hindurchgeleitet. Der Gasstrom dient als Dielektrikum, so dass zwischen den Elektroden mithilfe von Hochfrequenzhochspannung eine Plasmaentladung erzeugt werden kann.

[0014] Als Trägergas können beispielweise Luft oder Inertgase, wie Stickstoff, Argon, Neon, Helium etc., eingesetzt werden.

[0015] Während der Plasmabehandlung wird ein siliziumhaltiger Präkursor in die Reaktionskammer eingebracht. Beispielsweise kann der siliziumhaltige Präkursor in den oben beschriebenen Verfahren dem eingeleiteten Trägergasstrom bereits vor der Plasmaerzeugung zugeführt werden. Ebenso besteht die Möglichkeit, den Präkursor dem Plasma erst nach der Erzeugung zuzusetzen. Der siliziumhaltige Präkursor kann in jedem beliebigen Zustand zugegeben werden, beispielweise gasförmig, als Aerosol, fest, pulverförmig oder flüssig. Bevorzugt werden nicht gasförmige Präkursoren jedoch vor der Zugabe in einen gasförmigen Zustand überführt, beispielweise durch Verdampfung.

[0016] Die Menge des zugegebenen siliziumhaltigen Präkursors beträgt 0,01 bis 20 Vol.%, bevorzugt 0,1 bis 10 Vol.% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Vol.% des Trägergasstroms.

[0017] Als Folge der Plasmareaktion wird aufgrund der Pyrolyse des Präkursors eine siliziumhaltige Schicht auf das Substrat, d. h. auf den Kolben und insbesondere auf den Kolbenschaft, aufgebracht. Das Pyrosilverfahren ermöglicht dabei die Aufbringung dünner, aber sowohl bezüglich Dicke als auch lokaler Ausbreitung definierter Schichten.

[0018] Typischerweise beträgt die Dicke der erzeugten siliziumhaltigen Schicht 20 bis 500 nm, bevorzugt 20 bis 100 nm und besonders bevorzugt 20 bis 40 nm.

[0019] Als zu verwendende Präkursoren kommen alle bekannten siliziumhaltigen Präkursoren in Betracht, insbesondere siliziumorganische Verbindungen, Siloxane, Silane oder Siliziumhydride. Bevor-

zugt werden Hexamethyldisiloxan, Tetramethylsilan, Tetramethoxysilan und Tetraethoxysilan verwendet. Besonders bevorzugt kommt Hexamethyldisiloxan zum Einsatz.

[0020] Die erzeugte siliziumhaltige Schicht besteht dabei bevorzugt aus einer Art Silan. Die Schicht ist dadurch gekennzeichnet, dass sie sowohl Siliziumatome als auch Hydroxy-Gruppen enthält. Die Siliziumatome dienen dabei zur Anbindung an die Oberfläche, beispielsweise die Metalloberfläche, des Substrats. Die Hydroxy-Gruppen hingegen dienen als Haftvermittler zu einer weiteren Beschichtung, beispielsweise zu einem Gleitlack. Unter den beschriebenen Bedingungen im Pyrosilverfahren können sich auch Silikatstrukturen der allgemeinen Zusammensetzung SiO_x in der Schicht bilden.

[0021] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird nach der Plasmabehandlung des Kolbens (Schritt (1) des Verfahrens) eine weitere Beschichtung, beispielweise ein Gleitlack, auf die behandelten Bereiche aufgebracht (Schritt (2) des Verfahrens). Für die Aufbringung eines Gleitlacks kann jedes dafür bekannte Verfahren eingesetzt werden, z. B. ein Siebdruckprozess oder ein Sprühverfahren. Aus Gründen der Schichtdickenstabilität, Prozesssicherheit, Prozessgeschwindigkeit und des Preises kommt bevorzugt ein Siebdruckprozess zu Anwendung.

[0022] In der vorliegenden Erfindung ist die aufgebraute Beschichtung bevorzugt ein Gleitlack, der eine Matrix, besonders bevorzugt eine Polymermatrix, umfasst. Als Polymermatrix können die üblichen Ausgangsstoffe für Kolbenbeschichtungen, wie beispielsweise Phenolharze, Epoxidharze, Polyamid, Polyamidimid und/oder PTFE eingesetzt werden, bevorzugt sind Phenolharze und/oder Epoxidharze.

[0023] Wird als Matrix für die Beschichtung ein vernetzbares Polymer eingesetzt, so wird diese nach dem Aufbringen vernetzt. Das Vernetzen der Matrix kann thermisch oder mittels Strahlung, beispielsweise durch UV- oder IR-Strahlung, erfolgen.

[0024] Der Gleitlack umfasst weiterhin besonders bevorzugt funktionelle Bestandteile, beispielsweise einen oder mehrere Festschmierstoffe. Erfindungsgemäß werden als Festschmierstoff(e) bevorzugt Stoffe mit einer laminarartig kristallisierenden Struktur eingesetzt, wie beispielsweise Graphit, MoS_2 , WS_2 , $\alpha\text{-BN}$. Ferner können Polymere, wie z. B. PTFE eingesetzt werden. Erfindungsgemäß sind Graphit, MoS_2 , WS_2 , $\alpha\text{-BN}$ und Mischungen daraus besonders bevorzugt.

[0025] Geeignete Gleitlacke sind z. B. in der DE 10 2009 002 716 A1 beschrieben.

[0026] Die Beschichtung (bevorzugt der Gleitlack) weist üblicherweise eine Schichtdicke von 5 bis 50 Mikrometern, bevorzugt von 10 bis 25 Mikrometern auf.

[0027] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Plasmaverfahren z. B. das Pyrosil-Verfahren bevorzugt unmittelbar vor dem Aufbringen des Gleitlacks in die Fertigungskette des Kolbens integriert. Dies ermöglicht das Entfernen möglicher, während des Abkühlungsprozesses nach dem Waschen auftretender Verschmutzungen durch den Plasmabeschuss. Die frisch aufgebrauchte siliziumhaltige Schicht wird so unmittelbar mit der Beschichtung (bevorzugt dem Gleitlack) belegt, was in einer wesentlich verbesserten Anhaftung der Beschichtung (bevorzugt des Gleitlacks) an der Kolbenoberfläche resultiert und eine maximale Wirksamkeit der Vorbehandlung zur Folge hat.

[0028] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Kolben, der unter Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens erhalten wird. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Kolben insbesondere am Kolbenschaft abschnittsweise mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt, um so einen erfindungsgemäßen Kolben zu erzeugen.

[0029] Erfindungsgemäß besteht die Oberfläche des zu beschichtenden Kolbens bzw. Kolbenschafts bevorzugt aus Aluminium, Stahl oder Legierungen davon, besonders bevorzugt aus Aluminium.

[0030] Da das erfindungsgemäße Verfahren das Haftvermögen des Gleitlacks am Kolben verbessert, ermöglicht es die Verwendung eines höheren Anteils an den funktionellen Zusätzen, wie Festschmierstoffen, in der Polymermatrix.

[0031] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass durch die Plasmastrahlbehandlung sowohl eine räumlich definierte Reinigung der Oberfläche als auch eine Oberflächenmodifizierung erfolgt. Durch die Möglichkeit der gezielten Applikation der Plasmastrahlbehandlung lässt sich die Oberflächenmodifizierung nur an den zuvor genau definierten Oberflächen des Kolbens, beispielsweise am Kolbenschaft, durchführen, die anschließend auch mit der zusätzlichen Beschichtung (bevorzugt dem Gleitlack) versehen werden sollen. Andere Stellen des Kolbens, beispielsweise der Kolbenboden, werden nicht behandelt, so dass ein nachteiliger Effekt der Behandlung vermieden werden kann. So hätte eine Behandlung des Kolbenbodens den Nachteil, dass sich die siliziumhaltige Schicht aufgrund ihrer vergleichsweise reaktiven Oberfläche und der daraus resultierenden katalytischen Aktivität negativ auf den Verbrennungsprozess auswirkt.

[0032] Ferner können durch die Möglichkeit, einzelne Bereiche des Kolbens selektiv zu behandeln, Einflüsse wie sie bei den bekannten nasschemischen Vorbehandlungen auftreten vermieden werden. Beispielsweise ist dadurch ein vor der Oberflächenvorbehandlung aufgebrauchter Datamatrixcode nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens einfacher entzifferbar. Aus diesen Gründen ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht-selektiven Oberflächenbehandlungsverfahren klar überlegen.

[0033] Zusätzlich wird durch die selektive Beschichtung der Ressourceneinsatz minimiert.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102009002716 A1 [0025]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Kolbens, insbesondere eines beschichteten Kolbens für einen Verbrennungsmotor, umfassend die folgenden Schritte:

(1) das zumindest abschnittsweise Behandeln des Kolbens, insbesondere des Kolbenschafts, mit einem Plasmastrahl, wobei mittels Pyrolyse eines siliziumhaltigen Präkursors eine siliziumhaltige Schicht auf den behandelten Bereich aufgebracht wird;

(2) das Aufbringen einer Beschichtung auf den behandelten Bereich des Kolbens.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung ein Gleitlack ist, der eine Polymermatrix und einen oder mehrere funktionelle(n) Bestandteil(e) umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Beschichtung ein Gleitlack ist, der eine Polymermatrix und einen oder mehrere Festschmierstoff(e) umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der Gleitlack einen oder mehrere Festschmierstoff(e) ausgewählt aus Graphit, MoS₂, WS₂, α-BN und Mischungen daraus umfasst.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei der Gleitlack als Polymermatrix ein Phenolharz und/oder ein Epoxidharz umfasst.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Beschichtung in Schritt (2) durch einen Siebdruckprozess oder ein Sprühverfahren aufgebracht und anschließend vernetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Schritt (2) unmittelbar nach Schritt (1) ausgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei als siliziumhaltiger Präkursor Hexamethyldisiloxan, Tetramethylsilan, Tetramethoxysilan und/oder Tetraethoxysilan verwendet wird.

9. Kolben, insbesondere Kolben für einen Verbrennungsmotor, erhältlich mittels des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

Es folgen keine Zeichnungen