

(19)



(11)

EP 1 174 524 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.12.2016 Patentblatt 2016/51

(51) Int Cl.:
C23C 4/08 (2006.01) **C23C 4/06** (2006.01)
C23C 4/12 (2006.01) **C22C 38/60** (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01) **C23C 4/16** (2016.01)

(21) Anmeldenummer: **01810455.4**

(22) Anmeldetag: **10.05.2001**

(54) **Oberflächenschicht zur Bildung einer Lauffläche auf einer Zylinderwandung dazu geeignetes Spritzpulver sowie Verfahren zur Erzeugung derartiger Oberflächenschichten**

Surface layer for forming a running layer on a cylinder wall, coating powder therefor and process for producing such a surface layer

Couche superficielle pour la formation d'une surface de marche sur une paroi cylindrique, poudre à pulvériser pour cet usage et procédé de production de cette couche

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

(74) Vertreter: **Intellectual Property Services GmbH**
Langfeldstrasse 88
8500 Frauenfeld (CH)

(30) Priorität: **14.06.2000 CH 11742000**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 607 779 **EP-A- 0 716 156**
GB-A- 2 297 053 **GB-A- 2 320 033**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.01.2002 Patentblatt 2002/04

(73) Patentinhaber: **Oerlikon Metco AG, Wohlen**
5610 Wohlen (CH)

- **C.W.WEGST: "Stahlschlüssel, 15th Edition" 1989, VERLAG STAHLSCHLÜSSEL WEGST GMBH, MARBACH, DE, XP002156447 * Seite 4 - Seite 5 ***

(72) Erfinder: **Barbezat, Gérard**
8152 Opfikon (CH)

EP 1 174 524 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1 ausgebildete Oberflächenschicht zur Bildung einer Lauffläche auf einer Zylinderwandung, ein im Oberbegriff des Anspruchs 6 definiertes Spritzpulver zur Erzeugung der Oberflächenschicht sowie ein im Oberbegriff des Anspruchs 11 umschriebenes Verfahren zur Erzeugung solcher Oberflächenschichten.

[0002] Das thermische Beschichten von Zylinderlaufflächen mittels Plasmaspritzverfahren ist bereits bekannt, z.B. aus der Veröffentlichung EP-B1-0 716 156, "Brennkraftmaschinenblock mit beschichteten Zylinderbüchsen".

[0003] Die Zerspanbarkeit solcher Plasmaspritzschichten durch Honen, Läppen, Feinspindeln oder Schleifen war jedoch bis anhin beschränkt, so dass die Bearbeitungskosten relativ hoch lagen, insbesondere was die Bearbeitungszeit und die Lebensdauer der Werkzeuge anbelangt.

[0004] Die Zerspanbarkeit solcher Plasmaspritzschichten kann durch Zugabe von Festschmierstoffen deutlich erhöht werden, z.B. durch Zugabe von hexagonalem Bornitrid BN, von MoS₂ oder von WS₂. Bornitrid und die genannten Sulfide lassen sich jedoch nur schlecht in die Schichten einbringen, weil sie mit dem Sauerstoff der Luft reagieren oder durch die hohe Temperatur des Plasmas zersetzt werden. Sie müssen durch kostspielige Umhüllung geschützt werden.

[0005] Weiter ist in der Patentanmeldung EP 99 81 1122.3 ein Verfahren zum sog. "Reaktivspritzen" beschrieben, bei welchem durch kontrollierte Sauerstoffzugabe während des Plasmaspritzens in der Plasmaspritzschicht FeO- (Wustite) und Fe₃O₄-Kristalle (Magnetite) gebildet werden. Dadurch werden der Reibungskoeffizient und die Zerspanbarkeit verbessert.

[0006] Schliesslich sind aus der GB-A-2 297 053 Einsatzbüchsen für Zylinderlaufflächen bekannt, welche aus supereutektischen Aluminium/Silizium-Legierungen bestehen. Die Einsatzbüchse wird nach dem Einsetzen in den Motorblock einer mechanischen Bearbeitung unterzogen, indem deren Oberfläche zuerst grob und dann fein bearbeitet wird. In einer letzten Bearbeitungsphase wird die Oberfläche gehont. Nach dem Honen stehen diejenigen Partikel, die härter sind als die Mikrostruktur der Basislegierung, namentlich Silikon Kristalle und intermetallische Phasen, etwas über die eigentliche Oberfläche vor. Durch diese exponierten Partikel soll die Verschleissfestigkeit verbessert werden.

[0007] Ausgehend vom bekannten Stand der Technik besteht die Aufgabe der Erfindung darin, eine Oberflächenschicht zur Bildung einer Lauffläche auf einer Zylinderwandung gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1 vorzuschlagen, welche einfach auf die Zylinderwandung aufbringbar und deutlich besser zerspanbar ist, ohne dass die anderen wichtigen Funktionen des Schichtwerkstoffs negativ beeinflusst werden. Insbesondere sollen die Verschleissfestigkeit und der niedrige Reibungskoeffizient gegenüber den mit der Oberflächenschicht in Berührung kommenden Kolbenringwerkstoffen erhalten bleiben oder sogar verbessert werden.

effizient gegenüber den mit der Oberflächenschicht in Berührung kommenden Kolbenringwerkstoffen erhalten bleiben oder sogar verbessert werden.

[0008] Diese Aufgabe wird durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 genannten Massnahmen gelöst.

[0009] Erfindungsgemäss ist die separate Phasen von Bestandteilen auweisende Oberflächenschicht zur Bildung einer Lauffläche auf einer Zylinderwandung durch Plasmaspritzen eines eisenhaltigen Spritzpulvers erzeugt, welches alle Bestandteile der zu erzeugenden Oberflächenschicht enthält.

[0010] Die Oberflächenschicht kann entweder direkt auf die Zylinderwandung aufgebracht werden oder auf eine Einsatzbüchse, welche zur Bildung der Lauffläche in die Zylinderbohrung eingesetzt wird.

[0011] Nebst einem überwiegenden Anteil an Eisen sind bevorzugte Zugabestoffe Chrom, Mangan, Schwefel und Kohlenstoff. Geeignet sind z.B. aber auch Bismut, Blei, Tellur und Selen. Die genannten Stoffe können in elementarer Form oder in Form von Verbindungen zugegeben werden.

[0012] Die erwähnten Zugabestoffe bilden beim Abkühlen der durch Plasmaspritzen aufgetragenen Schicht die erfindungsgemässen separaten Phasen.

[0013] Naturgemäss weisen die erzeugten Spritzschichten dieselbe Zusammensetzung auf wie die eingesetzten Spritzpulver.

[0014] Im Anspruch 6 wird zudem ein Spritzpulver zur Erzeugung von Oberflächenschichten nach Anspruch 1 und im Anspruch 11 ein Verfahren zur Erzeugung von Oberflächenschichten nach Anspruch 1 vorgeschlagen. Bevorzugte Zusammensetzungen des Spritzpulvers sind in den Ansprüchen 7 bis 10 umschrieben während ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel des Verfahrens zur Erzeugung der Oberflächenschichten im Anspruch 18 definiert ist.

[0015] Die Spritzpulver weisen zweckmässigerweise eine Teilchengrösse von 5 bis 60 µm, vorzugsweise eine solche von 10 bis 45 µm, auf.

Beispiel 1

[0016] Ein Spritzpulver der folgenden Zusammensetzung wird gasverdüst und durch Plasmaspritzen auf die Zylinderlauffläche aufgebracht:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent
 Cr = 0,1 bis 18,0 Gewichtsprozent
 Mn = 0,1 bis 6,0 Gewichtsprozent
 S = 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent
 C = 0,1 bis 1,2 Gewichtsprozent.

[0017] Vorzugsweise weist das Spritzpulver folgende Zusammensetzung auf:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent
 Cr = 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent
 Mn = 0,3 bis 1,5 Gewichtsprozent

S = 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent
C = 0,8 bis 1,2 Gewichtsprozent.

Beispiel 2

[0018] Ein Spritzpulver der folgenden Zusammensetzung wird gasverdüst und durch Plasmaspritzen auf die Zylinderlauffläche aufgebracht:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent
Cr = 12,0 bis 15,0 Gewichtsprozent
Mn = 0,3 bis 1,5 Gewichtsprozent
S = 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent
C = 0,35 bis 0,6 Gewichtsprozent.

[0019] Die so erzeugten Schichten sind korrosionsbeständig gegenüber Schwefel- und Ameisensäure, d.h. Kondensaten die sich in Verbrennungskraftmaschinen bilden können.

[0020] Die vorgeschlagenen Oberflächenschichten sowie die vorgeschlagenen Pulver eignen sich insbesondere zum direkten Aufbringen auf die Zylinderwandung von Motorblöcken, insbesondere von Motorblöcken aus Leichtmetall. Natürlich können auch in die Zylinderbohrung einzusetzende bzw. eingesetzte Einsatzbüchsen mit der vorgeschlagenen Oberflächenschicht versehen werden. Vorzugsweise wird das Spritzpulver mittels einer Plasmaspritzvorrichtung mit einem rotierenden Plasmatron aufgetragen.

Patentansprüche

1. Oberflächenschicht zur Bildung einer Lauffläche auf einer Zylinderwandung, wobei die Oberflächenschicht separate Phasen von Bestandteilen aufweist, welche von der Phase bzw. den Phasen der übrigen Oberflächenwerkstoffe getrennt sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenschicht durch Plasmaspritzen eines eisenhaltigen Spritzpulvers erzeugt ist, welches alle Bestandteile der zu erzeugenden Oberflächenschicht enthält, und dass die Oberflächenschicht folgende Zusammensetzung aufweist:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent
Cr = 0,1 bis 18,0 Gewichtsprozent
Mn = 0,1 bis 6,0 Gewichtsprozent
S = 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent
C = 0,1 bis 1,2 Gewichtsprozent
und einen oder mehrere der folgenden Bestandteile aufweist:

As = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent
Te = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent
Se = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent
Sb = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent
Bi = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent

oder
Pb = 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent.

2. Oberflächenschicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie direkt auf die Zylinderwandung aufgebracht ist.

3. Oberflächenschicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie auf eine in die Zylinderbohrung einzusetzende bzw. eingesetzte Einsatzbüchse aufgebracht ist.

4. Oberflächenschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie folgende Zusammensetzung aufweist:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent
Cr = 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent
Mn = 0,3 bis 1,5 Gewichtsprozent
S = 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent
C = 0,8 bis 1,2 Gewichtsprozent.

5. Oberflächenschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenschicht korrosionsbeständig gegenüber Schwefel- und Ameisensäure ist und folgende Zusammensetzung aufweist:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent
Cr = 12,0 bis 15,0 Gewichtsprozent
Mn = 0,3 bis 1,5 Gewichtsprozent
S = 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent
C = 0,35 bis 0,6 Gewichtsprozent.

6. Spritzpulver zur Erzeugung von Oberflächenschichten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Spritzpulver alle Bestandteile der zu erzeugenden Schicht enthält und folgende Zusammensetzung aufweist:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent
Cr = 0,1 bis 18,0 Gewichtsprozent
Mn = 0,1 bis 6,0 Gewichtsprozent
S = 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent
C = 0,1 bis 1,2 Gewichtsprozent
und einen oder mehrere der folgenden Bestandteile aufweist:

As = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent
Te = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent
Se = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent
Sb = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent
Bi = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent

7. Spritzpulver nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet,**

zeichnet, dass es folgende Zusammensetzung aufweist:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent
 Cr = 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent
 Mn = 0,3 bis 1,5 Gewichtsprozent
 S = 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent
 C = 0,8 bis 1,2 Gewichtsprozent.

8. Spritzpulver nach Anspruch 6 zur Erzeugung von Oberflächenschichten, welche korrosionsbeständig gegenüber Schwefel- und Ameisensäure sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** es folgende Zusammensetzung aufweist:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent
 Cr = 12,0 bis 15,0 Gewichtsprozent
 Mn = 0,3 bis 1,5 Gewichtsprozent
 S = 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent
 C = 0,35 bis 0,6 Gewichtsprozent.

9. Spritzpulver nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Teilchengröße von 5 bis 60 μ m aufweist.

10. Spritzpulver nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Teilchengröße von 10 bis 45 μ m aufweist.

11. Verfahren zur Erzeugung von Oberflächenschichten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Spritzpulver mittels eines rotierenden Plasmatrons aufgetragen wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Spritzpulver gasverdüstert wird.

Claims

1. A surface layer adapted to form a running surface on a cylinder wall, said surface layer comprising separate phases of components that are separated from the phase and phases, respectively, of the remaining surface materials, **characterized in that** said surface layer is formed by plasma spraying an iron containing spraying powder containing all components of the surface layer to be formed, said surface layer having the following composition:

Fe = difference to 100% by weight
 Cr = 0,1 % to 18,0% by weight
 Mn = 0,1 % to 6,0% by weight
 S = 0,01 % to 0,5% by weight
 C = 0,1 % to 1,2% by weight, and

containing one or more of the following components:

As = 0,001 % to 0,1 % by weight
 Te = 0,001 % to 0,1 % by weight
 Se = 0,001 % to 0,1 % by weight
 Sb = 0,001 % to 0,1 % by weight
 Bi = 0,001 % to 0,1 % by weight, or
 Pb = 0,01 % to 0,5 % by weight.

2. A surface layer according to claim 1, **characterized in that** said surface layer is applied directly to the cylinder wall.

3. A surface layer according to claim 1, **characterized in that** said surface layer is applied to a cylinder sleeve means to be inserted or already inserted into a cylinder bore.

4. A surface layer according to any one of the claims 1 to 3, **characterized in that** having the following composition:

Fe = difference to 100% by weight
 Cr = 0,1 % to 3,0% by weight
 Mn = 0,3% to 1,5% by weight
 S = 0,05% to 0,3% by weight
 C = 0,8% to 1,2% by weight.

5. A surface layer according to any one of the claims 1 to 3, **characterized in that** having corrosion resistive properties under the impact of sulfuric acid and formic acid and having the following composition:

Fe = difference to 100% by weight
 Cr = 12,0 % to 15,0% by weight
 Mn = 0,3% to 1,5% by weight
 S = 0,05% to 0,3% by weight
 C = 0,35% to 0,6% by weight.

6. A spraying powder for producing a surface layer according to claim 1, **characterized in that** said spraying powder containing all components of the surface layer to be formed, and said surface layer having the following composition:

Fe = difference to 100% by weight
 Cr = 0,1 % to 18,0% by weight
 Mn = 0,1 % to 6,0% by weight
 S = 0,01 % to 0,5% by weight
 C = 0,1 % to 1,2% by weight, and

containing one or more of the following components:

As = 0,001 % to 0,1 % by weight
 Te = 0,001 % to 0,1 % by weight
 Se = 0,001 % to 0,1 % by weight
 Sb = 0,001 % to 0,1 % by weight
 Bi = 0,001 % to 0,1 % by weight, or
 Pb = 0,01 % to 0,5 % by weight.

7. A spraying powder according to claim 6, **characterized in that** having the following composition:

Fe = difference to 100% by weight
 Cr = 0,1 % to 3,0% by weight
 Mn = 0,3% to 1,5% by weight
 S = 0,05% to 0,3% by weight
 C = 0,8% to 1,2% by weight.

8. A spraying powder according to claim 6 for producing a surface layer having corrosion resistive properties under the impact of sulfuric acid and formic acid, **characterized in that** having the following composition:

Fe = difference to 100% by weight
 Cr = 12,0 % to 15,0% by weight
 Mn = 0,3% to 1,5% by weight
 S = 0,05% to 0,3% by weight
 C = 0,35% to 0,6% by weight.

9. A spraying powder according to claim 6, **characterized in that** having a particle size of between 5 μm and 60 μm .

10. A spraying powder according to claim 9, **characterized in that** having a particle size of between 10 μm and 45 μm .

11. A method of producing a surface layer according to claim 1, **characterized in that** the spraying powder is deposited by using a rotating plasmatron.

12. A method according to claim 11, **characterized in that** the spraying powder is atomized by means of gas.

Revendications

1. Couche de surface supérieure pour former une bande de roulement sur une paroi de cylindre, dans laquelle la couche de surface supérieure comprend des phases séparées de composants, qui sont séparées par la ou les phases des autres matériaux de surface supérieure, **caractérisée en ce que** la couche de surface supérieure est produite par projection au plasma d'une poudre de pulvérisation contenant du fer qui contient tous les composants de la couche de surface supérieure à produire, et **en ce que** la couche de surface supérieure présente la composition suivante :

Fe = différence par rapport à 100 % en poids
 Cr = 0,1 à 18,0 % en poids
 Mn = 0,1 à 6,0 % en poids
 S = 0,01 à 0,5 % en poids
 C = 0,1 à 1,2 % en poids.

et présente un ou plusieurs des composants suivants :

As = 0,001 à 0,1 % en poids
 Te = 0,001 à 0,1 % en poids
 Se = 0,001 à 0,1 % en poids
 Sb = 0,001 à 0,1 % en poids
 Bi = 0,001 à 0,1 % en poids
 ou
 Pb = 0,01 à 0,5 % en poids.

2. Couche de surface supérieure selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**elle est appliquée directement sur la paroi de cylindre.

3. Couche de surface supérieure selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**elle est appliquée par une douille d'insertion destinée à être mise en place ou insérée dans l'alésage de cylindre.

4. Couche de surface supérieure selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce qu'**elle présente la composition suivante :

Fe = différence par rapport à 100 % en poids
 Cr = 0,1 à 3,0 % en poids
 Mn = 0,3 à 1,5 % en poids
 S = 0,05 à 0,3 % en poids
 C = 0,8 à 1,2 % en poids.

5. Couche de surface supérieure selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** la couche de surface est résistante à la corrosion par l'acide sulfurique et l'acide formique, et présente la composition suivante :

Fe = différence par rapport à 100 % en poids
 Cr = 12,0 à 15,0 % en poids
 Mn = 0,3 à 1,5 % en poids
 S = 0,05 à 0,3 % en poids
 C = de 0,35 à 0,6 % en poids.

6. Poudre de pulvérisation pour la production de revêtements de surface selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la poudre de pulvérisation contient tous les composants de la couche à produire, et présente la composition suivante :

Fe = différence par rapport à 100 % en poids
 Cr = 0,1 à 18,0 % en poids
 Mn = 0,1 à 6,0 % en poids
 S = 0,01 à 0,5 % en poids
 C = 0,1 à 1,2 % en poids.

et présente un ou plusieurs des composants suivants :

As = 0,001 à 0,1 % en poids

Te = 0,001 à 0,1 % en poids

Se = 0,001 à 0,1 % en poids

Sb = 0,001 à 0,1 % en poids

Bi = 0,001 à 0,1 % en poids

ou

Pb = 0,01 à 0,5 % en poids.

5

7. Poudre de pulvérisation selon la revendication 6, **caractérisée en ce qu'elle** présente la composition suivante :

10

Fe = différence par rapport à 100 % en poids

Cr = 0,1 à 3,0 % en poids

Mn = 0,3 à 1,5 % en poids

S = 0,05 à 0,3 % en poids

C = 0,8 à 1,2 % en poids.

15

8. Poudre de pulvérisation selon la revendication 6 pour la production de couches de surface supérieure, qui sont résistantes à la corrosion par l'acide sulfurique et l'acide formique, **caractérisée en ce qu'elle** présente la composition suivante :

20

Fe = différence par rapport à 100 % en poids

Cr = 12,0 à 15,0 % en poids

Mn = 0,3 à 1,5 % en poids

S = 0,05 à 0,3 % en poids

C = de 0,35 à 0,6 % en poids.

25

9. Poudre de pulvérisation selon la revendication 6, **caractérisée en ce qu'elle** présente une taille de particule de 5 à 60 microns.

30

10. Poudre de pulvérisation selon la revendication 9, **caractérisée en ce qu'elle** présente une taille de particule de 10 à 45 microns.

35

11. Procédé pour la production de couches de surface supérieure selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la poudre de pulvérisation est appliquée au moyen d'un plasmatron rotatif.

40

12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** la poudre de pulvérisation est vaporisée à l'état gazeux.

45

50

55

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

- EP 0716156 B1 [0002]
- EP 99811122 A [0005]
- GB 2297053 A [0006]