

(19)



(11)

EP 3 485 056 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.10.2021 Patentblatt 2021/42

(51) Int Cl.:
C23C 4/16 ^(2016.01) **C23C 4/12** ^(2016.01)
F02F 1/18 ^(2006.01) **C22C 27/04** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17739279.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2017/067748

(22) Anmeldetag: **13.07.2017**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2018/011362 (18.01.2018 Gazette 2018/03)

(54) **ZYLINDERBOHRUNGEN BESCHICHTEN OHNE VORGÄNGIGE AKTIVIERUNG DER OBERFLÄCHE**

COATING OF CYLINDRICAL BOREHOLES WITHOUT PREVIOUS ACTIVATION OF THE COATING
REVETEMENT D'ALESAGES CYLINDRIQUES SANS ACTIVATION PREALABLE DE LA SURFACE

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

(30) Priorität: **13.07.2016 EP 16179340**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.05.2019 Patentblatt 2019/21

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

(72) Erfinder: **VOLPE, Flavio 5610 Wohlen (CH)**

(74) Vertreter: **IPS Irsch AG Langfeldstrasse 88 8500 Frauenfeld (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2012/122373 WO-A1-2015/072945
DE-A1-102014 011 139 US-A- 4 044 217

- **YEREMBNKO V N ET AL: "Interaction of the refractory metals with liquid aluminium", JOURNAL OF THE LESS-COMMON METALS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 50, Nr. 1, 1. November 1976 (1976-11-01), Seiten 29-48, XP024344939, ISSN: 0022-5088, DOI: 10.1016/0022-5088(76)90251-4 [gefunden am 1976-11-01]**

EP 3 485 056 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 Zylinderbohrungen einiger Kolben-Verbrennungsmotoren werden mit einer Beschichtung in der Regel mittels thermischem Spritzen versehen um das Gewicht und/oder die Reibung und/oder den Verschleiss zu minimieren. Hierdurch wird der Treibstoff- und Ölverbrauch reduziert und vorzugsweise auch die Oberfläche der Zylinderbohrung korrosionsbeständiger gemacht. Die US4044217 A offenbart einen Zylinder eines Kolben-Verbrennungsmotors, wobei der Zylinder eine Bohrung mit einem innerem Mantel der aus einem Grundmaterial gebildet wird umfasst, wobei im Bereich der Bohrung das Grundmaterial zumindest teilweise mit einem Schichtsystem versehen ist.

[0002] Allerdings ist die Haftung dieser Schicht auf dem Zylindermaterial problematisch so dass die Schicht im Betrieb Gefahr läuft abzutrennen. Um diese auf das für die Anwendung notwendige Mass zu erhöhen wird die Oberfläche der Zylinderbohrung in der Regel aufgeraut (aktiviert). Eine solche Aktivierung stellt sicher, dass eine mechanische Verhakung zwischen Schicht und Grundmaterial des Zylinderblocks hergestellt wird, d.h. es zum Formschluss kommt. Dieser Vorbearbeitungsschritt der Aktivierung der Zylinderlauffläche erhöht die Kosten der Beschichtung.

[0003] Die durch die Aktivierung erreichte Verschränkung zwischen Schicht und Grundmaterial des Zylinderblocks verbessert die Haftung der Schicht auf dem Grundmaterial und trägt zu einer langen Lebensdauer des Zylinders bei. Um die Aktivierung durchzuführen können unterschiedliche Techniken angewandt werden. Beispielsweise kann die Oberfläche mittels Korundstrahlen, mittels Laser, mittels einem Hochdruckwasserstrahl und/oder mittels einem Niederdruckwasserstrahl aufgeraut werden. Eine weitere Möglichkeit der Aktivierung besteht darin, die Oberfläche mit einer Profilierung mit Hinterschnitten beispielsweise mittels spanabhebender Bearbeitung zu versehen. Beispielsweise kommt hier die Schwalbenschwanzgeometrie mit Vorteil zum Einsatz.

[0004] Entsprechend zeigt Figur 1 die mechanische Verhakung der Spritzschicht 3 mit dem Grundmaterial 1 durch Aktivierung des Grundmaterials vor dem Beschichten. Dadurch wird gemäss Stand der Technik die Haftung auf dem Grundmaterial 1 beispielsweise einer Zylinderbohrung verbessert.

[0005] Die oben beschriebenen Aktivierungsverfahren haben unter anderem den Nachteil dass sie lediglich mit erhöhtem Produktionsaufwand realisierbar sind. Neben der für den Zusatzschritt benötigten erhöhten Prozessdauer kommen auch noch zusätzliche Investitionskosten für das die Aktivierung durchführende Werkzeug und/oder die Maschine hinzu.

[0006] Es gab bereits frühe Versuche, die Oberflächenaktivierung mittels einer Zwischenschicht vermeiden zu können. Beispielsweise offenbart Shepard in US 2588422 eine Molybdänschicht als Zwischenschicht. Diese bildet dann einerseits mit dem Grundmaterial und andererseits mit der gespritzten funktionalen Schicht jeweils eine Grenzfläche. Abgesehen davon, dass elementares Molybdän ein sehr weiches Material ist, ist bei diesem Ansatz auch noch die Problematik vorhanden, dass es in nicht befriedigender Art und Weise möglich ist, die Haftung an beiden Grenzflächen in notwendiger Weise zu verbessern.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben das erlaubt die thermisch gespritzte Schicht auf den Mantel einer Zylinderbohrung haftend aufzubringen ohne dass hierfür eine Aktivierung, insbesondere eine mechanische Aktivierung, der zu beschichtenden Oberfläche notwendig wäre.

[0008] Erfindungsgemäss wird die Aufgabe durch den erfindungsgemässen Zylinder nach Ansprüchen 1 und dem erfindungsgemässen Verfahren nach Anspruch 8 gelöst. Ansprüche 2 bis 7 und 9 bis 11 beziehen sich auf weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung und Ansprüche 12 und 13 beziehen sich auf den entsprechenden Motor beziehungsweise dessen Herstellung.

[0009] Der Zylinder umfasst zumindest eine Bohrung mit innerem Mantel der aus einem Grundmaterial gebildet wird, wobei im Bereich der Bohrung das Grundmaterial zumindest teilweise mit einem Schichtsystem versehen ist. Dabei wird zwischen dem Grundmaterial und Schichtsystem eine erste Grenzfläche gebildet, wobei die erste Grenzfläche abgesehen von der durch die Herstellung der Bohrung entstandene Oberflächenrauigkeit keine zur Aktivierung der Oberfläche angebrachte Profilierung umfasst, insbesondere keine zur mechanischen Aktivierung der Oberfläche angebrachte Profilierung umfasst.

[0010] Das Schichtsystem umfasst zumindest eine thermisch gespritzte Schicht, insbesondere eine mittels Plasmaspritzen thermisch gespritzte Schicht, bevorzugt eine mittels rotierendem Plasmabrenner thermisch gespritzte Schicht, und die thermisch gespritzte Schicht bildet zumindest teilweise die Manteloberfläche der Bohrung und kann dort als funktionale Schicht wirken. Die funktionale Schicht kann im Folgenden bevorzugt auch als eine Funktionsschicht verstanden werden, besonders bevorzugt auch als eine thermisch gespritzte Funktionsschicht.

[0011] Kern des Verfahrens ist das Aufbringen einer Haftschrift direkt auf das Grundmaterial des Zylinderbohrmantels, wobei die Haftschrift zumindest mit dem Grundmaterial eine chemische Verbindung eingeht. Die Haftschrift kann das Grenzflächenmaterial umfassen, insbesondere aus dem Grenzflächenmaterial bestehen. Die Haftschrift kann aus dem Grenzflächenmaterial aufgebaut sein. Hierdurch wird die Haftung an der Grenzfläche zum Grundmaterial also nicht ausschlaggebend durch mechanische Verzahnung sondern im Wesentlichen durch chemische Bindung erreicht.

[0012] Das Grenzflächenmaterial umfasst Molybdän (Mo) und mindestens ein weiteres Element, kann aber insbesondere auch im Wesentlichen aus Molybdän und mindestens einem weiteren Element bestehen, im Speziellen kann das

Grenzflächenmaterial aus Molybdän und mindestens einem weiteren Element bestehen. Ist in der vorliegenden Beschreibung oder in den Ansprüchen vom Vorhandensein eines weiteren Elements die Rede, so kann dies, muss aber nicht in elementarer Form vorliegen sondern kann auch als Molekül und/oder innerhalb einer chemischen Verbindung vorhanden sein.

[0013] In Ausgestaltung der Erfindung kann der Anteil an Molybdän am Grenzflächenmaterial, insbesondere an der Haftschrift, in einem Bereich von 30 bis 90 Gew.-% liegen und der Anteil des weiteren Elements am Grenzflächenmaterial, insbesondere an der Haftschrift, in einem Bereich von 70 bis 10 Gew.-% liegen, bevorzugt der Anteil an Molybdän am Grenzflächenmaterial in einem Bereich von 40 bis 80 Gew.-% und der Anteil des weiteren Elements am Grenzflächenmaterial in einem Bereich von 60 bis 20 Gew.-% liegen, besonders bevorzugt der Anteil an Molybdän am Grenzflächenmaterial in einem Bereich von 50 bis 70 Gew.-% und der Anteil des weiteren Elements am Grenzflächenmaterial in einem Bereich von 50 bis 30 Gew.-% liegen. Im Speziellen kann der Anteil an Molybdän am Grenzflächenmaterial in einem Bereich von 55 bis 65 Gew.-% oder von 58 bis 62 Gew.-% oder bei 60 Gew.-% und der Anteil des weiteren Elements am Grenzflächenmaterial in einem Bereich von 45 bis 35 Gew.-% oder von 42 bis 38 Gew.-% oder bei 40 Gew.-% liegen. Das Grenzflächenmaterial kann ausserdem auch einen Anteil an Verunreinigungen, beispielsweise S und P im Bereich von 0.01 bis 0.2 Gew.-%, bevorzugt 0.01 bis 0.1 Gew.-% umfassen.

[0014] In Ausgestaltung der Erfindung kann das weitere Element und/oder die Funktionsschicht die folgenden Materialien umfassen, insbesondere aus den folgenden Materialien bestehen:

Für das weitere Element und/oder die Funktionsschicht kann ein Material, bevorzugt ein eisenbasiertes Material (im Folgenden auch Fe-Base genannt) in Form eines Pulvers, insbesondere ein gasverdüstes Pulver folgender chemischer Zusammensetzung eingesetzt werden:

C = 0,4 bis 1,5 Gewichts-%
Cr = 0,2 bis 2,5 Gewichts-%
Mn = 0,2 bis 3 Gewichts-%
Fe = Differenz auf 100 Gewichts-%,

insbesondere kann das Pulver zusätzlich enthalten:

S = 0,01 bis 0,2 Gewichts-%
P = 0,01 bis 0,1 Gewichts-%.

[0015] Bevorzugt kann für das weitere Element und/oder die Funktionsschicht das Fe-Base in Form eines Pulvers, insbesondere ein gasverdüstes Pulver folgender chemischer Zusammensetzung eingesetzt werden:

C = 0,1 bis 0,8 Gewichts-%
Cr = 11 bis 18 Gewichts-%
Mn = 0,1 bis 1,5 Gewichts-%
Mo = 0,1 bis 5 Gewichts-%
Fe = Differenz auf 100 Gewichts-%,

insbesondere kann das Pulver zusätzlich enthalten:

S = 0,01 bis 0,2 Gewichts-%
P = 0,01 bis 0,1 Gewichts-%.

[0016] Das weitere Element und/oder die Funktionsschicht kann aber auch ein Fe-Base Material mit folgender chemischer Zusammensetzung sein Fe_{0.2}C_{1.4}Cr_{1.4}Mn, insbesondere auch Mo = 0,1 bis 5 Gew.-% enthalten.

[0017] Die Partikelgrösse des Pulvers des weiteren Elements und/oder der Funktionsschicht kann im Bereich von 5 bis 25 µm oder 10 bis 45 µm oder 15 bis 60 µm liegen.

[0018] Das weitere Element und/oder die Funktionsschicht können aber auch die folgenden Materialien umfassen, insbesondere aus den folgenden Materialien bestehen:

- Fe-Base + 30% Mo - im Speziellen Fe_{0.2}C_{1.4}Cr_{1.4}Mn + 30% Mo
- MMC=Metal Matrix Composite aus Fe-Base und einer Oxydkeramik, insbesondere einer tribologischen Oxydkeramik, bevorzugt eine Oxydkeramik die aus TiO₂ oder aus Al₂O₃TiO₂- und/oder Al₂O₃ZrO₂- und/oder Al₂O₃-20ZrO₂-Legierungssystemen besteht, und/oder der Anteil an Oxydkeramik im eingesetzten Material, insbesondere Pulver, 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 35 Gew.-% beträgt. Im Speziellen kann das MMC hierbei Fe₁₄Cr₂Mo und 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 35 Gew.-% der Oxydkeramik sein.

- Vollkeramiken wie TiO₂ oder Cr₂O₃
- Cr₃C₂-25NiCr, insbesondere Cr₃C₂-25NiCr und 20% Mo
- AlSi und eine Keramik (wie Bsp. TiO₂, ZnO₂), insbesondere AlSi und 20 Gew.-% Mo und eine Keramik.

5 **[0019]** Ist in der vorliegenden Beschreibung oder in den Ansprüchen von einer Haftschrift beispielsweise innerhalb eines Schichtsystems die Rede, so muss diese nicht unbedingt mit einer wohl definierten Grenzfläche zu der oder den anderen Schichten des Schichtsystems ausgebildet sein, sofern nichts anderes definiert ist. Beispielsweise kann diese über einen Zusammensetzungsgradienten in eine andere Schicht übergehen, oder es kann aufgrund von Grenzflächenprofilierung an einer wohldefinierten Schicht fehlen.

10 **[0020]** Ist in der vorliegenden Beschreibung oder in den Ansprüchen vom Vorhandensein eines chemischen Elementes die Rede, so muss dies nicht in elementarer Form vorliegen sondern kann auch innerhalb einer chemischen Verbindung vorhanden sein.

[0021] Gemäss einer bevorzugten ersten Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung ist das Material der Haftschrift ausserdem so gewählt, dass dieses Material auch mit dem Material der aufzubringenden thermisch gespritzten Funktionsschicht eine chemische Verbindung eingeht und damit haftet.

15 **[0022]** Erfindungsgemäss wird die Haftschrift so ausgestaltet, dass sie eine Porosität und/oder Kolumnarität aufweist, welche dazu führt dass die aufzubringende thermisch gespritzte Funktionsschicht zumindest mechanisch auf der Haftschrift in ausreichendem Masse haftet. Beispielsweise kann dies durch gezielt kolumnares Wachstum erreicht werden. Es ist auch möglich dies mittels erhöhter Porosität zu erreichen.

20 **[0023]** Figur 2 zeigt eine erfindungsgemässe Ausführungsform, gemäss der die Haftung der gespritzten Funktionsschicht 3 auf dem Grundmaterial 1 ohne Aktivierung der Oberfläche des Grundmaterials 1 durch chemische Bindung zwischen der Haftschrift 5 und dem Grundmaterial 1 und durch mechanische und/oder chemische Bindung zwischen Haftschrift 5 und Funktionsschicht 3 gewährleistet ist.

[0024] In Ausgestaltung kann die Beschichtung der Zylinderbohrung, insbesondere das Schichtsystem in Form eines graduellen Übergangs und/oder eines Gradienten ausgestaltet sein, insbesondere in der chemischen Zusammensetzung und/oder dem strukturellen Aufbau. Auf diese Weise liegt also eigentlich nur eine Schicht vor mit graduell sich ändernder Zusammensetzung und/oder Morphologie, also eine graduelle Schicht, insbesondere ein gradueller Schichtsystem. Unter einer graduellen Schicht, insbesondere einem graduellen Schichtsystem, kann also verstanden werden, dass die graduelle Schicht direkt an der ersten Grenzfläche dann Material umfasst, welche mit der Oberfläche des Grundmaterials des Zylinders eine chemische Bindung eingehen, also insbesondere das Material der Haftschrift, also das Grenzflächenmaterial. Mit zunehmendem Abstand von dieser Oberfläche, d.h. mit zunehmender Schichtdicke geht das Schichtmaterial dann graduell in das Schichtmaterial der eigentlich aufzubringenden schützenden thermisch gespritzte Schicht, bevorzugt die Funktionsschicht, über.

30 **[0025]** In Ausgestaltung der Erfindung kann die graduelle Schicht, insbesondere das graduelle Schichtsystem, mit der graduell sich ändernden Zusammensetzung, also dem graduellen Übergang und/oder dem Gradienten, die folgenden beiden Varianten umfassen:

Variante 1

40 **[0026]** Das Grenzflächenmaterial geht graduell in das Material der funktionalen Schicht, insbesondere in die Funktionsschicht, über, wobei gilt:

Start der Schicht mit der graduell sich ändernden Zusammensetzung an der ersten Grenzfläche mit 0 Gew.-% Material der Funktionsschicht und 100 Gew.-% Grenzflächenmaterial, wobei das Grenzflächenmaterial 60 Gew.-% Molybdän und 40 Gew.-% weiteres Element umfassen kann, bevorzugt das Grenzflächenmaterial aus 60% Gew.-% Molybdän und 40 Gew.-% Ni₅Al bestehen kann. Ende der Schicht mit der graduell sich ändernden Zusammensetzung mit 100 Gew.-% Anteil Funktionsschicht und 0 Gew.-% Anteil Grenzflächenmaterial, sodass das Ende der graduellen Schicht, zumindest teilweise die Manteloberfläche der Bohrung des Zylinders bildet und dort als Funktionsschicht wirken kann.

Variante 2

50 **[0027]** Das Grenzflächenmaterial kann Molybdän und das weitere Element umfassen, insbesondere aus diesem bestehen, wobei das weitere Element bevorzugt dem Material der Funktionsschicht entsprechen kann, und das Grenzflächenmaterial geht graduell in das Material der Funktionsschicht über, insbesondere die Haftschrift in die Funktionsschicht über, wobei gilt:

55 Start der Schicht mit der graduell sich ändernden Zusammensetzung an der ersten Grenzfläche mit 40 Gew.-% Anteil weiteres Element und 50 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 60 Gew.-% Molybdän. Ende der Schicht mit der graduell sich ändernden Zusammensetzung mit 0 bis 40 Gew.-% Anteil Molybdän und 60 bis 100 Gew.-% Anteil weiterem Element, das insbesondere dem Material der Funktionsschicht entspricht, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% Anteil Molybdän und 60

bis 80 Gew.-% Anteil weiterem Element, besonders bevorzugt 30 Gew.-% Anteil Molybdän und 70 Gew.-% Anteil weiterem Element, sodass das Ende der graduellen Schicht, zumindest teilweise die innere Manteloberfläche der Bohrung des Zylinders bildet und dort als Funktionsschicht wirken kann.

[0028] Beispielsweise kann Variante 2 dann die folgenden chemische Zusammensetzung und den folgenden Verlauf aufweisen:

Beispiel 1:

[0029] Weiteres Element=Fe-Base, insbesondere Funktionsschicht=weiteres Element=Fe-Base

Start: Fe-Base und 60 Gew.-% Molybdän, bevorzugt $\text{Fe}_{0.2}\text{C}_{1.4}\text{Cr}_{1.4}\text{Mn}$ + 60% Mo

Ende: Fe-Base, bevorzugt $\text{Fe}_{0.2}\text{C}_{1.4}\text{Cr}_{1.4}\text{Mn}$

[0030] Beispiel 2:

[0031] Weiteres Element=Fe-Base, insbesondere Funktionsschicht=weiteres Element=Fe-Base

Start: Fe-Base und 60 Gew.-% Molybdän, bevorzugt $\text{Fe}_{0.2}\text{C}_{1.4}\text{Cr}_{1.4}\text{Mn}$ + 60% Molybdän

Ende: Fe-Base und 30 Gew.-% Molybdän, bevorzugt $\text{Fe}_{0.2}\text{C}_{1.4}\text{Cr}_{1.4}\text{Mn}$ + 30% Molybdän

[0032] In Ausgestaltung der Erfindung kann der Anteil des Grenzflächenmaterials an der graduellen Schicht mit der graduell sich ändernden Zusammensetzung vom Start zum Ende bevorzugt linear oder exponentiell abnehmen, insbesondere bei der Variante 1 und/oder der Variante 2, und/oder der Anteil der Funktionsschicht an der Schicht mit der graduell sich ändernden Zusammensetzung kann bevorzugt vom Start zum Ende linear oder exponentiell zunehmen, insbesondere bei der Variante 1 und/oder der Variante 2.

[0033] Gemäss einer besonders bevorzugten dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Beschichtung der Zylinderbohrung in Form eines Gradienten ausgestaltet. Direkt an der Grenzfläche umfasst die aufzubringende Schicht dann Materialien, welche mit der Oberfläche des Grundmaterials des Zylinders eine chemische Bindung eingehen, also insbesondere das Material der Haftschrift. Mit zunehmendem Abstand von dieser Oberfläche, d.h. mit zunehmender Schichtdicke geht das Schichtmaterial dann graduell in das Schichtmaterial der eigentlich aufzubringenden schützenden thermisch gespritzte Schicht über. Die könnte beispielsweise über eine Doppelinjektion mit zeitlich abnehmender Injektion der Haftschrift und/oder zeitlich zunehmender Injektion der Funktionsschicht, realisiert werden. Auf diese Weise liegt also eigentlich nur eine Schicht vor mit graduell sich ändernder Zusammensetzung und/oder Morphologie, also eine graduelle Schicht, insbesondere ein graduelles Schichtsystem.

[0034] In Ausgestaltung der Erfindung kann die Schicht mit der graduell sich ändernden Zusammensetzung, also dem graduellen Übergang, d.h. eine gradierende Schicht, auch durch eine Einzelinjektion realisiert werden, wobei zwei getrennte Zuführungen für das Material der Haftschrift und die Funktionsschicht verwendet werden können, insbesondere zwei Pulverförderer, die in einem Y-förmigen Bauteil zusammengeführt werden.

[0035] Als Beispiel für eine solche Haftschrift lässt sich eine Materialzusammensetzung angeben welche NiAl und Mo umfasst.

[0036] In Ausgestaltung der Erfindung kann das Grenzflächenmaterial Molybdän und Ni5Al umfassen, bevorzugt aus Molybdän und Ni5Al bestehen. Die folgende Tabelle 1 zeigt die durchschnittlich erreichten Haftzugfestigkeiten bei herkömmlicher bekannter Aktivierung (mechanisch, Korund) und bei einem Grenzflächenmaterial bestehend aus Molybdän und Ni5Al, insbesondere kann das Grenzflächenmaterial auch aus Molybdän und Ni5Al und einem Anteil an Verunreinigungen im Bereich von 0.1 bis 0.3 Gew.-% bestehen.

Tabelle 1: Vergleich der Haftzugfestigkeiten bei herkömmlicher bekannter Aktivierung und bei einem Grenzflächenmaterial bestehend aus Molybdän und Ni5Al.

Anteil Molybdän an Haftschrift [Gew.-%]	Anteil Ni5Al an Haftschrift [Gew.-%]	Art der Aktivierung/ Haftschrift	Durchschnittliche Haftzugfestigkeit [Mpa]
None	None	Mit Korund aktiviert	18.1
None	None	Mechanisch aktiviert	35.2
30	70	Haftschrift	40.8
40	60	Haftschrift	41.5

(fortgesetzt)

Anteil Molybdän an Haftschrift [Gew.-%]	Anteil Ni5Al an Haftschrift [Gew.-%]	Art der Aktivierung/ Haftschrift	Durchschnittliche Haftzugfestigkeit [Mpa]
60	40	Haftschrift	44.0
70	30	Haftschrift	41.0
90	10	Haftschrift	30.0

[0037] Die Erfindung wird nun mit anhand eines Beispiels und mit Hilfe der Figuren im Detail dargestellt.

Figur 1 zeigt den bisherigen Stand der Technik

Figur 2 zeigt ein erstes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung

Figur 3 zeigt ein zweites Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung.

[0038] Das Beispiel bezieht sich auf die Erfindung gemäss der ersten Ausführungsform. Es wird die Bohrung eines Zylinders beschichtet, wobei das Grundmaterial des Zylinders eine Aluminium-Legierung ist und die Bohrung einen Durchmesser von 85 mm aufweist und die Bohrung 170 mm tief ist. Diese Bohrung soll mit einer thermisch gespritzten Schicht auf Eisenbasis (95% Fe, 1.5% Cr, 1%Mn, 1% C) beschichtet werden, die eine Dicke von 200 - 300 Mikrometer aufweist. Als Beschichtungsmethode des thermischen Spritzens soll atmosphärisches Plasma-Spritzen (APS) verwendet werden. Hierbei wird unter Zuführung von Energie und Prozessgasen pulverförmiges Beschichtungsmaterial in einem Plasma kontinuierlich zum Schmelzen gebracht, flüssig zerstäubt und dann auf das Grundmaterial der Zylinderwandung innen aufgebracht wo es erstarrt und eine geschlossene Schicht bildet. Der Plasmabrenner rotiert dabei während des Schmelzvorgangs so dass die Zylinderwandung innen rundherum gleichmässig mit Schicht beauftragt wird.

[0039] Würde diese Schicht mittels der beschriebenen Methode einfach direkt auf das Grundmaterial aufgebracht, so würde diese nicht ausreichend auf dem Grundmaterial haften. Gemäss Stand der Technik könnte die Oberfläche des Grundmaterials nun aufgeraut werden oder profiliert werden.

[0040] Demgegenüber wird erfindungsgemäss im vorliegenden Beispiel direkt auf das Grundmaterial eine 5 - 150 Mikrometer dicke Haftschrift aus einer Mischung von Molybdän und Nickel-Aluminium Pulver aufgebracht. Dieses Material hat den Vorteil, dass es sowohl mit dem Grundmaterial als auch mit dem eigentlichen Schichtmaterial chemische Bindungen eingeht. An der Grenzfläche zum Grundmaterial entstehen also chemische Verbindungen beispielsweise ionischer Natur und an der Grenzfläche der Haftschrift zum Schichtmaterial entstehen ebenfalls ionische Bindungen und zusätzlich mechanisch Verhakung durch die raue Spritzschicht. Hierdurch ist an beiden Grenzflächen eine ausreichende Haftung gewährleistet.

Patentansprüche

1. Zylinder eines Kolben-Verbrennungsmotors,

- wobei der Zylinder zumindest eine Bohrung mit innerem Mantel der aus einem Grundmaterial (1) gebildet wird umfasst

- wobei im Bereich der Bohrung das Grundmaterial (1) zumindest teilweise mit einem Schichtsystem versehen ist und so zwischen Grundmaterial und Schichtsystem eine erste Grenzfläche gebildet wird,

- und das Schichtsystem zumindest eine thermisch gespritzte Schicht umfasst und die thermisch gespritzte Schicht zumindest teilweise die Manteloberfläche der Bohrung bildet und dort als funktionale Schicht (3) wirken kann,

- und wobei die erste Grenzfläche abgesehen von der durch die Herstellung der Bohrung entstandene Oberflächenrauigkeit keine zur Aktivierung der Oberfläche angebrachte Profilierung umfasst,

- wobei das Material des Schichtsystems im Bereich der erste Grenzfläche zum Grundmaterial, im Folgenden Grenzflächenmaterial genannt, Molybdän und mindestens ein weiteres Element umfasst und mit dem Grundmaterial über eine chemische Bindung verbunden ist und das Grenzflächenmaterial sich vom Material der funktionalen Schicht in seiner Zusammensetzung und/oder Struktur unterscheidet,

- **dadurch gekennzeichnet dass** der das Grenzflächenmaterial umfassende Bereich zwischen Grundmaterial (1) und funktionaler Schicht (3) als zur funktionalen Schicht eine zweite Grenzfläche bildende Grundschrift

hergestellt wird, und zwar dergestalt dass die zweite Grenzfläche zur mechanischen Aktivierung geeignete Strukturen aufweist in Form einer Porosität und/oder Kolumnarität.

2. Zylinder nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet dass** innerhalb des Schichtsystems strukturelle Mittel zum Zusammenhalt des Schichtsystems vorgesehen sind.
3. Zylinder nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die strukturellen Mittel chemische Bindungen und/oder Grenzflächenrauigkeiten die vorzugsweise durch den Applikationsprozess des Grenzflächenmaterials entstanden sind und/oder durch einen graduellen Übergang von Grenzflächenmaterial zum Material der funktionalen Schicht, umfassen.
4. Zylinder nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die chemische Bindung Grenzflächenmaterial an das Grundmaterial durch ionische Bindungen und/oder durch kovalente Bindungen realisiert ist.
5. Zylinder nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, das im Grenzflächenmaterial zumindest ein chemisches Element vorhanden ist welches mit einem chemischen Element im Grundmaterial übereinstimmt.
6. Zylinder nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schichtsystem über die Schichtdicke ausgehend von der ersten Grenzfläche hin zur durch die funktionale Schicht an der Manteloberfläche in der chemischen Zusammensetzung und/oder strukturellen Aufbau zumindest teilweise mindestens einen Gradienten bildet.
7. Zylinder nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Grenzflächenmaterial zumindest ein chemisches Element vorhanden ist welches mit einem chemischen Element in der funktionalen Schicht übereinstimmt.
8. Verfahren zur Herstellung eines Zylinders für einen Kolben-Verbrennungsmotor mit Bohrung, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
 - Bereitstellen eines Zylinders mit Bohrung, wobei der innere Mantel der Bohrung aus einem Grundmaterial (1) gebildet wird und deren Oberfläche ausser der durch die Herstellung der Bohrung entstandene Oberflächenrauigkeit keine Profilierung zur Aktivierung der Oberfläche umfasst.
 - Beaufschlagung des inneren Mantels der Bohrung mit einem Schichtsystem welches an der Grenzfläche zum Grundmaterial ein Grenzflächenmaterial umfasst und wobei zumindest die die Oberfläche des Zylinderloches bildende Schicht des Schichtsystems thermisch gespritzt wird und eine funktionale Schicht (3) bildet wobei das Grenzflächenmaterial Molybdän und mindestens ein weiteres Element umfasst und so gewählt wird, dass es mit dem Grundmaterial (1) eine chemische Bindung eingeht und das Schichtsystem derart aufgebracht wird, dass sich Grenzflächenmaterial und Material der funktionalen Schicht chemisch in der Zusammensetzung und/oder in der Struktur unterscheiden, **dadurch gekennzeichnet, dass** der das Grenzflächenmaterial umfassende Bereich zwischen Grundmaterial (1) und funktionaler Schicht (3) als zur funktionalen Schicht eine zweite Grenzfläche bildende Grundschrift hergestellt wird, und zwar dergestalt dass die zweite Grenzfläche zur mechanischen Aktivierung geeignete Strukturen aufweist in Form einer Porosität und/oder Kolumnarität
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schichtsystem vollständig mittels thermischem Spritzen aufgebracht wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schichtsystem in Richtung Schichtdicke zumindest teilweise als Gradientenschicht ausgebildet ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schichtsystem der Übergang vom Grenzflächenmaterial zum Material der funktionalen Schicht als Gradient ausgebildet wird.
12. Motor mit einem Zylinder nach einem der Ansprüche 1 bis 7
13. Verfahren zur Herstellung eines Motors, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren die Verfahrensschritte nach einem der Ansprüche 8 bis 11 umfasst.

Claims

1. A cylinder of a piston-type internal combustion engine, wherein the cylinder comprises at least one bore with an inner shell formed from a base material, wherein in the region of the bore the base material is at least partially provided with a layer system and a first boundary surface is thus formed between the base material and the layer system and the layer system comprises at least one thermally sprayed layer and the thermally sprayed layer forms at least partially the shell surface of the bore and can act there as a functional layer and wherein the first boundary surface does not comprise any profiling applied for the activation of the surface apart from the surface roughness resulting from the manufacture of the bore, wherein the material of the layer system comprises molybdenum and at least one further element in the region of the first boundary surface to the base material, hereinafter referred to as the boundary surface material, and is bonded to the base material by a chemical bond and the boundary surface material differs from the material of the functional layer in its composition and / or structure, **characterized in that** the region comprising the boundary surface material between base material and functional layer is produced as a base layer forming a second boundary surface to the functional layer in such a way that the second boundary surface has structures suitable for mechanical activation in the form of porosity and / or columnarity.
2. A cylinder according to claim 1, **characterized in that** structural means for the cohesion of the layer system are provided within the layer system.
3. A cylinder according to claim 2, **characterized in that** the structural means comprise chemical bonds and / or boundary surfaces roughnesses, which have preferably been created by the application process of the boundary surface material and / or by a gradual transition from boundary surface material to the material of the functional layer.
4. A cylinder according to anyone of the claims 1 to 3, **characterized in that** the chemical bond between the boundary surface material to the base material is realized by ionic bonds and / or by covalent bonds.
5. A cylinder according to anyone of the claims 1 to 4, **characterized in that** at least one chemical element which corresponds to a chemical element in the base material is present in the boundary surface material.
6. A cylinder according to anyone of the preceding claims, **characterized in that** the layer system forms at least partially at least one gradient in the chemical composition and / or structural construction over the layer thickness, starting from the first boundary surface and continuing through the functional layer on the shell surface.
7. A cylinder according to anyone of the preceding claims, **characterized in that** at least one chemical element, which corresponds to a chemical element in the functional layer, is present in the boundary surface material.
8. A method of manufacturing a cylinder for a piston-type internal combustion engine having a bore, the method comprising the steps of:
 - providing a cylinder with a bore, wherein the inner shell of the bore is formed from a base material and the surface of which, apart from the surface roughness resulting from the manufacture of the bore, does not comprise any profiling for activating the surface.
 - applying the inner shell of the bore with a layer system, which comprises a boundary surface material at the boundary surface to the base material and wherein at least the layer of the layer system forming the surface of the cylinder bore is thermally sprayed and forms a functional layer,
 wherein the boundary surface material comprises molybdenum and at least one further element and is selected such that it forms a chemical bond with the base material and the layer system is applied in such a way that the boundary surface material and the material of the functional layer differ chemically in the composition and / or the structure **characterized in that** the region comprising the boundary surface material between base material and functional layer is produced as a base layer forming a second boundary surface to the functional layer in such a way that the second boundary surface has structures suitable for mechanical activation in the form of porosity and / or columnarity.
9. A method according to anyone of the claims 8, **characterized in that** the layer system is applied completely by means of thermal spraying.
10. A method according to anyone of the claims 8 and 9, **characterized in that** the layer system is formed at least partially as a gradient layer in the direction of the layer thickness.

11. A method according to claim 10, **characterized in that** the layer system of the transition from the boundary surface material to the material of the functional layer is formed as a gradient.

12. An engine having a cylinder according to anyone of the claims 1 to 7.

13. A method of manufacturing an engine, **characterized in that** the method comprises the process steps according to anyone of the claims 8 to 11.

Revendications

1. Un cylindre d'un moteur à combustion interne à piston,

- dans lequel le cylindre comprend au moins un alésage avec une enveloppe intérieure formée d'un matériau de base (1),

- dans lequel, dans la région de l'alésage, le matériau de base (1) est au moins partiellement pourvu d'un système de couches et ainsi une première surface de délimitation est formée entre le matériau de base et le système de couches,

- et le système de couches comprend au moins une couche pulvérisée thermiquement et la couche pulvérisée thermiquement forme au moins partiellement la surface d'enveloppe de l'alésage et peut y agir comme une couche fonctionnelle (3),

- et dans lequel la première surface de délimitation ne comprend pas de profilage appliqué pour activer la surface en dehors de la rugosité de surface générée par la production de l'alésage,

- dans lequel le matériau du système de couches, dans la région de la première surface de délimitation avec le matériau de base, ci-après dénommé matériau de surface de délimitation, comprend du molybdène et au moins un autre élément et est relié au matériau de base par une liaison chimique et le matériau de surface de délimitation se distingue du matériau de la couche fonctionnelle par sa composition et/ou sa structure,

- **caractérisé en ce que** la région comprenant le matériau de surface de délimitation entre le matériau de base (1) et la couche fonctionnelle (3) est produite comme une couche de base formant une deuxième surface de délimitation avec la couche fonctionnelle, de telle sorte que la deuxième surface de délimitation présente des structures appropriées pour une activation mécanique sous la forme d'une porosité et/ou de colonnarité.

2. Un cylindre selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** des moyens structuraux pour la cohésion du système de couches sont prévus à l'intérieur du système de couches.

3. Un cylindre selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** les moyens structuraux comprennent des liaisons chimiques et/ou des rugosités de surface de délimitation qui sont de préférence générées par le processus d'application du matériau de surface de délimitation et/ou par une transition graduelle du matériau de surface de délimitation au matériau de la couche fonctionnelle.

4. Un cylindre selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la liaison chimique du matériau de surface de délimitation au matériau de base est réalisée par des liaisons ioniques et/ou par des liaisons covalentes.

5. Un cylindre selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**au moins un élément chimique est présent dans le matériau de surface de délimitation qui correspond à un élément chimique du matériau de base.

6. Un cylindre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le système de couches forme au moins partiellement au moins un gradient de composition chimique et/ou de composition structurale sur l'épaisseur de la couche en partant de la première surface de délimitation vers la couche fonctionnelle à la surface d'enveloppe.

7. Un cylindre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins un élément chimique est présent dans le matériau de surface de délimitation qui correspond à un élément chimique dans la couche fonctionnelle.

8. Un procédé pour la fabrication d'un cylindre pour un moteur à combustion interne à piston avec un alésage, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- Prévoir un cylindre avec un alésage, dans lequel l'enveloppe intérieure de l'alésage est formée d'un matériau

de base (1) et la surface de celui-ci ne comprend pas de profilage pour activer la surface, à l'exception de la rugosité de surface générée par de la production de l'alésage.

- Application d'un système de couches sur l'enveloppe intérieure de l'alésage qui comprend un matériau de surface de délimitation à la surface de délimitation avec le matériau de base, et dans lequel au moins la couche du système de couches formant la surface de l'orifice du cylindre est pulvérisée thermiquement et forme une couche fonctionnelle (3), dans lequel le matériau de surface de délimitation comprend du molybdène et au moins un autre élément et est choisi de telle manière pour former une liaison chimique avec le matériau de base (1) et le système de couches est appliqué de telle sorte que le matériau de surface de délimitation et le matériau de la couche fonctionnelle se distinguent chimiquement par leur composition et/ou leur structure, **caractérisé en ce que** la région comprenant le matériau de surface de délimitation entre le matériau de base (1) et la couche fonctionnelle (3) est produite comme une couche de base formant une deuxième surface de délimitation avec la couche fonctionnelle, de telle sorte que la deuxième surface de délimitation présente des structures appropriées pour une activation mécanique sous la forme d'une porosité et/ou de colonnarité.

9. Un procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le système de couches est appliqué entièrement par projection thermique.
10. Un procédé selon l'une des revendications 8 et 9, **caractérisé en ce que** le système de couches est au moins partiellement formé comme une couche à gradient dans la direction de l'épaisseur de la couche.
11. Un procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le système de couches est formé comme un gradient à la transition entre le matériau de surface de délimitation et le matériau de la couche fonctionnelle.
12. Un moteur avec un cylindre selon l'une des revendications 1 à 7.
13. Un procédé pour la fabrication d'un moteur, **caractérisé en ce que** le procédé comprend les étapes du procédé selon l'une des revendications 8 à 11.

Fig.1

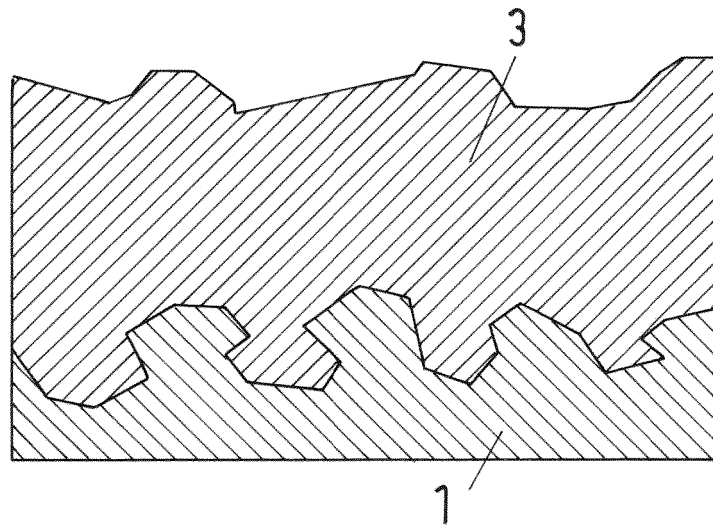


Fig.2

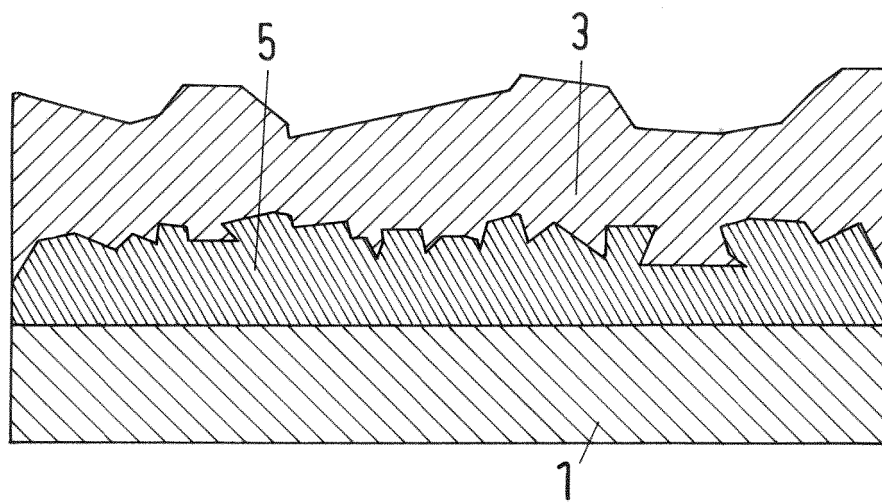
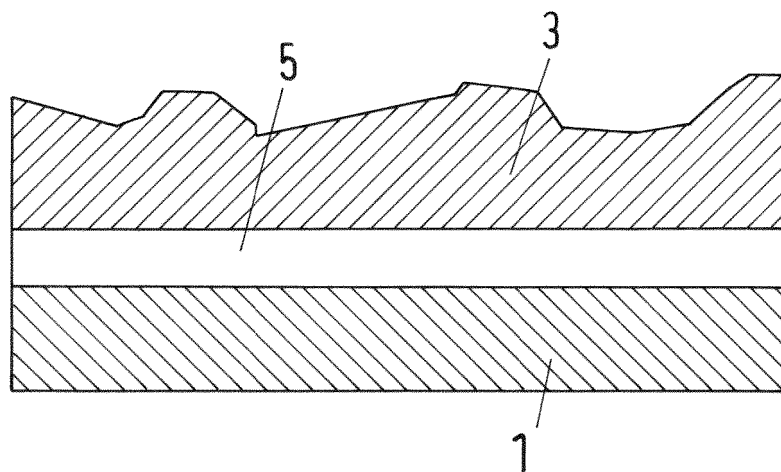


Fig.3



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

- US 4044217 A [0001]
- US 2588422 A [0006]