



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2008 014 800 B3 2009.08.20

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2008 014 800.8

(22) Anmelddatum: 18.03.2008

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 20.08.2009

(51) Int Cl.⁸: C23C 4/12 (2006.01)

C23C 4/10 (2006.01)

F16J 9/26 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Federal-Mogul Burscheid GmbH, 51399
Burscheid, DE

(74) Vertreter:

Becker, Kurig, Straus, 80336 München

(72) Erfinder:

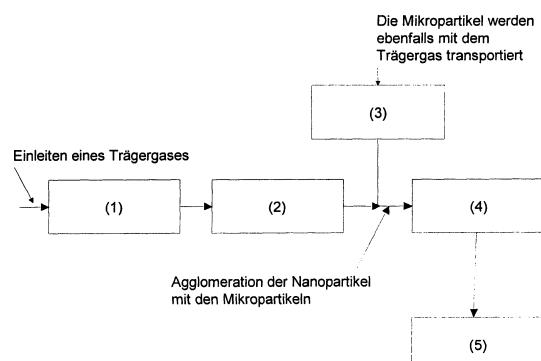
Kennedy, Marcus, Dr., 40479 Düsseldorf, DE;
Zinnabold, Michael, 51399 Burscheid, DE; Matz,
Marc-Manuel, 86316 Friedberg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 10 2007 018859 A1
DE 100 57 953 A1
US 59 39 146 A
US 67 23 387 B1
US 2004/01 31 865 A1

(54) Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines dispersionsgehärteten Gegenstandes, der Carbid-Nanopartikel enthält

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung eines dispersionsgehärteten Gegenstandes, der Carbid-Nanopartikel enthält, umfasst das Herstellen eines Gegenstandes mittels eines thermischen Spritzverfahrens, wobei dem Gasstrom hinter der Brennkammer mit Hilfe eines Trägergases mindestens ein Precursor zugeführt wird, der im Gasstrom zu einem Carbid reagiert oder Carbidnanopartikel über einen externen thermisch beanspruchten Nanopartikelgenerator zugeführt werden. Es erlaubt die Herstellung eines dispersionsgehärteten Gegenstandes, wie beispielsweise einem Bauteil für eine Verbrennungskraftmaschine, etwa einem Kolbenring. Das Verfahren wird mittels einer thermischen Spritzvorrichtung durchgeführt, die hinter der Brennkammer neben mindestens einer Leitung zur Zuführung eines thermischen Spritzpulvers weiterhin mindestens eine Leitung zur Zuführung eines Precursors mittels eines Trägergases umfasst.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung eines dispersionsgehärteten Gegenstandes, der Carbid-Nanopartikel enthält. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines dispersionsgehärteten Gegenstandes, wie beispielsweise eines Bau-teils für eine Verbrennungskraftmaschine, vorzugs-weise eines Kolbenrings.

[0002] Bei Kolbenringen, wie beispielsweise denen von Hubkolben-Verbrennungskraftmaschinen, muss eine hohe Verschleißfestigkeit gewährleistet sein, da anderenfalls, d. h. bei einer geringen Verschleißfestigkeit die Schicht dünner wird. Dadurch nimmt die Wandstärke des Kolbenrings ab, die Abdichtwirkung wird schlechter, Gasleckage und der Ölverbrauch nehmen zu und die Leistung des Motors kann sich verschlechtern. Durch einen sich abreibenden Kolbenring wird der Spalt zwischen Zylinderwand und Kolbenring immer größer, so dass Verbrennungsgase leichter am Kolbenring vorbei austreten können (so genanntes Blow-By), was die Effizienz des Motors verringert. Durch einen vergrößerten Spalt wird weiterhin der im Verbrennungsraum zurückbleibende nicht abgestreifte Ölfilm dicker, so dass mehr Öl pro Zeiteinheit verloren gehen kann, also der Ölverbrauch erhöht wird.

[0003] Im Bereich des thermischen Spritzens von Kolbenringen werden heutzutage bevorzugt Molybdän-basierte Werkstoffe mittels des Plasmaspritzverfahrens eingesetzt. Diese haben bei hochbelasteten Motoren allerdings eine zu hohe Verschleißrate.

[0004] Die Hochgeschwindigkeitsflammspritztechnologie (HVOF) bietet die Möglichkeit, Partikel mit einer geringen thermischen Einwirkung und einer hohen kinetischen Energie so auf einem Substrat abzu-scheiden, dass dichte Schichten mit einer hohen Haftfestigkeit erzeugt werden. Um darüber hinaus einen verbesserten Verschleißwiderstand bei höheren Belastungen zu gewährleisten, wurden in neuerer Zeit Partikel aus Metallcarbiden, wie beispielsweise WC oder Cr₃C₂ verwendet, die mittels eines Plasmaspritzverfahrens nicht gespritzt werden können, da sie sich bei den sehr hohen Plasmatemperaturen von bis 20000°C zersetzen oder sehr spröde Phasen, wie beispielsweise W₂C bilden. Diese Partikel bieten tatsächlich einen höheren Verschleißwiderstand, haben aber auf Grund Ihrer, gegenüber dem Substrat unterschiedlichen physikalischen Eigen-schaften, wie geringerem thermischen Ausdeh-nungskoeffizienten und niedrigerer Wärmeleitfähig-keit, sowie unterschiedlichen mechanischen Eigen-schaften, wie geringerer Duktilität, d. h. höherer Sprö-digkeit und geringerer Bruchzähigkeit Nachteile. Die-ze Nachteile wirken sich im Motorbetrieb, insbeson-

dere im Bereich der Mischreibung oder der Mangel-schmierung aus. Während dieser Zustände führt die während der Reibung zusätzlich induzierte thermi-sche Energie zu einem Relaxationsprozess, bei dem die Kolbenringschicht aufgrund der stark abweichen-den thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht der Ausdehnung des Substrats folgen kann und demzu-folge ein Rissnetzwerk an der Lauffläche entsteht. Dieser Effekt führt letztlich zum Versagen bei wieder-holter Belastung. Zudem werden die Metallcarbide üblicherweise in eine metallische Matrix, wie bei-spielsweise NiCr-Legierung, eingebracht wobei es nur zu einer Benetzung der Legierungsoberfläche, nicht aber zu einer metallurgischen Verklammerung kommt. Dadurch ist die Haftung der Metallcarbide, wie WC oder Cr₃C₂, die als Hartstoffbereiche einen hohen Verschleißwiderstand liefern, begrenzt.

[0005] Um die Festigkeit eines Materials zu stei-gern, kann unter anderem eine so genannte Disper-sionshärtung durchgeführt werden. Die dabei vor-handelten Partikel bilden Hindernisse für Verset-zungsbewegungen innerhalb des Materials bei me-chanischer Beanspruchung. Die bei der Beanspru-chung entstehenden und vorhandenen Versetzungen können nicht durch die Partikel hindurch schneiden, vielmehr müssen sie sich zwischen den Partikeln auswölben. Es bilden sich Versetzungsringe, die wie-derum umgangen werden müssen. Beim Umgehen ist ein höherer Energieeintrag als beim Schneiden notwendig. Die Fließspannung für das Wandern der Versetzung nimmt mit abnehmendem Teilchenab-stand und abnehmender Teilchengröße zu. Demzu-folge steigt auch die Materialfestigkeit.

[0006] Eine Dispersionshärtung wäre durch Einbrin-gung von Carbiden in Form von Nanopartikeln mög-lich. Der Begriff „Nanopartikel“ bezieht sich hierbei auf Partikel mit einer Größe von 1 bis 200 nm. Die Herstellung nanokristalliner thermischer Spritz-schichten ist bisher allerdings nur mittels agglome-rierter Nanopartikel durchgeführt worden. Solche Ag-glomerate von Nanopartikeln können einen Durch-messer von 0,1 bis 100 µm erreichen. Erst bei Partikelgrößen größer 1–2 µm wird der der Partikeltrans-port unter Normaldruckbedingungen möglich. Auf Grund der Tatsache, dass Nanopartikel für einen ge-richteten Transport in einem Gasstrom einen Mindest-energiebetrag durch den Zusammenstoß mit den Gasmolekülen aufnehmen müssen und die maximal aufzunehmende Energie mit kleiner werdender Partikelgröße abnimmt, können die Nanopartikel nur bis zu einer Mindestgröße gerichtet transportiert werden. Dies wäre nur durch niedrigere Prozessdrücke oder durch eine elektrische Aufladung der Partikel mög-lich. Insbesondere bei Partikelgrößen unter 800 nm verhalten sich Partikel wie Gasmoleküle. Eine nano-kristalline HVOF-Schicht ist demnach bis heute nur dann herstellbar, wenn agglomerierte nanokristalline Pulver zur Verfügung stehen. Eine Partikelverstär-

kung müsste demnach bereits im Pulver durchgeführt werden. Dies führt dazu, dass die entstandene Beschichtung Mikropartikel und Agglomerate aus Nanopartikeln, jedoch keine fein dispers verteilen diskreten Nanopartikel enthält. Beschichtungen die Agglomerate von Nanopartikeln enthalten, werden beispielsweise in der DE 10 2007 018 859 A1, der DE 100 57 953 A1, der US 5,939,146 A, der US 6,723,387 B1 und der US 2004/0131865 A1 beschrieben.

[0007] Daher stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, welches die Herstellung eines dispersionsgehärteten Gegenstandes, insbesondere eines Kolbenrings, ermöglicht, der diskrete Carbid-Nanopartikel enthält.

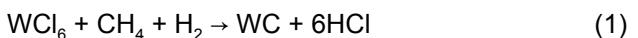
[0008] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, welches das Herstellen eines Gegenstandes mittels eines thermischen Spritzverfahrens umfasst, wobei dem Gasstrom hinter der Brennkammer mit Hilfe eines Trägergases mindestens ein Carbid-Nanopartikel-Precursor zugeführt wird, der im Gasstrom zu einem Carbid reagiert. Erfindungsgemäß erfolgt also eine Dispersionsverfestigung mittels Nanopartikeln aus der Gasphase, wobei die Nanopartikel erst in der Gasphase hergestellt werden und anschließend mit mikrokristallinen Partikeln eines Spritzpulvers koagulieren, und demzufolge der Weitertransport der Mikro-Nanopartikel Agglomerate mit den herkömmlichen Parameter gewährleistet ist. Bei dem Trägergas handelt es sich vorzugsweise um ein chemisch inertes Gas. Chemisch inerte Gase umfassen beispielsweise Edelgase oder Stickstoff. Vorzugsweise wird Stickstoff verwendet.

[0009] Als Carbid-Nanopartikel-Precursor wird bevorzugt ein Übergangsmetallhalogenid verwendet. Besonders bevorzugt sind die kostengünstigen Übergangsmetallchloride, wie beispielsweise WCl_6 . Es können auch Elemente wie Si, V, W oder Titan verwendet werden, die in einem externen Reaktor verdampft und in einer C-haltigen Atmosphäre zu entsprechenden Carbiden reagieren.

[0010] Die thermische Energie innerhalb der thermischen Spritzvorrichtung oder eines externen thermisch beanspruchten Nanopartikelgenerators (z. B. ein Rohrofen) wird ausgenutzt, um das Precursormaterial bzw. Ausgangsmaterial gezielt zu zersetzen und so den gewünschten Werkstoff als Nanopartikel in der Gasphase zu erhalten. Als thermisches Spritzverfahren ist Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) bevorzugt. Die Verwendung eines externen Nanopartikelgenerators ermöglicht die Herstellung von Nanopartikel-verstärkten Schichtsystemen und damit Bauteilen, wie beispielsweise eines Kolbenrings.

[0011] Es kann auch eine chemische Reaktion des

Carbid-Nanopartikel-Precursors mit einem weiteren Gas erfolgen. Hierbei kann es sich um das Brenngas handeln, oder um ein Gas, welches dem Trägergas beigemischt wird. Als Kohlenstoffquelle bietet sich ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, wie beispielsweise Methan an. Als Reduktionsmittel kann beispielsweise Wasserstoff zugesetzt werden. Eine beispielhafte Reaktion ist in Formel 1 dargestellt.



[0012] Es können aber auch in einem externen Reaktor Metalle verdampft werden, z. B. Wolfram, Titan oder Vanadium mittels eines Lichtbogens zwischen zwei Kohlenstoffelektroden, wodurch WC entstehen würde.

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines dispersionsgehärteten Gegenstandes der Carbid-Nanopartikel enthält. Bei dem Gegenstand handelt es sich bevorzugt um ein Bauteil für eine Verbrennungskraftmaschine, besonders bevorzugt um einen Kolbenring.

[0014] Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Bei dieser handelt es sich um eine thermische Spritzvorrichtung, die hinter der Brennkammer neben mindestens einer Leitung zur Zuführung eines thermischen Spritzpulvers weiterhin mindestens eine Leitung zur Zuführung eines Carbid-Nanopartikel-Precursor oder Nanopartikel, die mittels eines externen Reaktors hergestellt wurden, mittels eines Trägergases umfasst. Die Leitung zur Zuführung eines Carbid-Nanopartikel-Precursor mittels eines Trägergases besteht bevorzugt aus Graphit, welches den hohen Temperaturen des thermischen Spritzstrahls widerstehen kann. Insbesondere handelt es sich bei der Vorrichtung bevorzugt um eine Vorrichtung zum Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF).

[0015] Die [Abb. 1](#) zeigt eine schematische Darstellung zur Herstellung Nanopartikel-verstärkter Schichten mittels thermischen Spritzens und einem externen Nanopartikelgenerator. Die Herstellung von Nanopartikel – verstärkten Schichtsystemen mittels HVOF-Spritzen ist beispielsweise durch die Bereitstellung von Nanopartikeln in einem externen Reaktor (1) möglich in dem ein Material kontrolliert verdampft wird (vgl. [Abb. 1](#)). Die dabei entstehenden Nanopartikel werden in einem zweiten Ofen (2) zur gezielten Einstellung der Partikelform im Gasstrom gesintert und agglomerieren mit den Mikropartikeln in dem Gasstrom kurz bevor diese in die Spritzpistole (4) eingeführt werden. Die Leitung, in der der Nanopartikel über ein Trägergas transportiert werden können, kann einfach mit der Leitung verbunden werden, in welcher die Mikropartikel transportiert werden, bei-

spielsweise mittels eines T-Stücks. (3) bezeichnet einen Pulverförderer. Das erhaltene Substrat ist mit (5) bezeichnet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines dispersionsgehärteten Gegenstandes, insbesondere eines Kolbenrings, der Carbid-Nanopartikel enthält, umfassend das Herstellen des Gegenstandes mittels eines thermischen Spritzverfahrens, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Gasstrom hinter der Brennkammer mit Hilfe eines Trägergases mindestens ein Carbid-Nanopartikel-Precursor oder extern hergestellte Nanopartikel zugeführt werden, die im Gasstrom zu einem Carbid reagieren oder bereits Carbide zugeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Carbid-Nanopartikel-Precursor um ein Übergangsmetallhalogenid handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Carbid-Nanopartikel-Precursor um ein Übergangsmetallchlorid handelt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Carbid-Nanopartikel-Precursor um WCl_6 handelt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbid-Nanopartikel, hergestellt aus einem externen thermisch betriebenen Reaktor, in die Spritzkammer eingeführt werden.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbid-Nanopartikel, hergestellt aus einem externen thermisch betriebenen Reaktor, aus SiC, TiC, WC oder VC bestehen.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem thermischen Spritzverfahren um Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) handelt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägergas einen Kohlenwasserstoff enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kohlenwasserstoff um Methan handelt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägergas Wasserstoff enthält.

11. Verwendung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung eines Carbid-Nanopartikel enthaltenden dispersionsgehärteten Gegenstandes.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem dispersionsgehärteten Gegenstand um ein Bauteil für eine Verbrennungskraftmaschine handelt.

13. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem dispersionsgehärteten Gegenstand um einen Kolbenring handelt.

14. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine thermische Spritzvorrichtung handelt, die hinter der Brennkammer neben mindestens einer Leitung zur Zuführung eines thermischen Spritzpulvers weiterhin mindestens eine Leitung zur Zuführung eines Carbidnanopartikel-Precursors oder extern hergestellter Nanopartikel mittels eines Trägergases umfasst.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens eine Leitung zur Zuführung eines Carbid-Nanopartikel-Precursors mittels eines Trägergases aus Graphit besteht.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14–15, dadurch gekennzeichnet dass es sich um eine Vorrichtung zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF) handelt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Abbildung 1

