



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



EP 1 022 351 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
25.02.2009 Patentblatt 2009/09

(51) Int Cl.:
C23C 4/08 (2006.01) **C23C 4/16 (2006.01)**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
19.05.2004 Patentblatt 2004/21

(21) Anmeldenummer: **99811122.3**

(22) Anmeldetag: **08.12.1999**

(54) Durch Plasmaspritzen aufgebrachte Schicht für Zylinderlaufflächen von Motorblöcken und Verfahren zu deren Herstellung

Plasma sprayed layer on cylinder bores of engine blocks

Couche déposée par jet de plasma sur des alésages de blocs moteur

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

(30) Priorität: **19.01.1999 CH 9199
09.02.1999 CH 24599**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.07.2000 Patentblatt 2000/30

(60) Teilanmeldung:
04011394.6 / 1 507 020

(73) Patentinhaber: **Sulzer Metco AG
5610 Wohlen (CH)**

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

(74) Vertreter: **Kluthe, Stefan
Sulzer Management AG
Patentabteilung / 0067
Zürcherstrasse 14
8401 Winterthur (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 715 916 EP-A- 0 816 527
WO-A-97/13884 DE-A- 19 508 687
DE-C- 940 082 FR-A- 735 928
US-A- 5 592 927 US-A- 5 622 753**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 155 (C-175), 7. Juli 1983 (1983-07-07) & JP 58 064371 A (HONDA GIKEN KOGYO), 16. April 1983 (1983-04-16)**
- **THERMALLY-SPRAYED SELF-LUBRICATING COMPOSITES FROM CORED WIRES - PART 1: FABRICATION AND CHEMISTRY, R.C. MCCUNE ET AL., PROCEEDINGS OF THE 7TH NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, BOSTON, MASSACHUSETTS 20 Juni 1994 - 24 Juni 1994,**

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine durch Plamaspritzen aufgebrachte eisenhaltige Schicht für Zylinderlaufflächen von Motorblöcken nach dem Anspruch 1 sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Schichten nach dem Anspruch 6 oder 7.

[0002] Als klassischer Werkstoff für die Zylinderlaufflächen von Aluminium- oder Magnesium-Motorblöcken wird immer noch Gusseisen mit Lamellen- oder Vermikulargraphit, in Form von eingepressten oder eingegossenen Büchsen, verwendet.

[0003] Durch solche Büchsen wird jedoch zum einen die Grösse und das Gewicht des Motorblocks nachteilig beeinflusst. Zum anderen entsteht eine ungünstige Verbindung zwischen den Gusseisenbüchsen und dem aus Leichtmetall bestehenden Motorblock. Als Alternative werden auch galvanische Schichten eingesetzt. Deren Aufbringen ist jedoch kostenintensiv und zudem sind sie gegenüber Schwefel- und Ameisensäure korrosionsanfällig.

[0004] Weiter ist das Beschichten von Bohrungen mit Hilfe des Plamaspritzverfahrens seit langem bekannt. Dabei können verschiedene metallische Werkstoffe aufgebracht werden. Nach dem Beschichten mittels des Plamaspritzverfahrens werden die Schichten durch Diamanthonen auf das Endmass bearbeitet und mit der gewünschten Topographie versehen. Die Bearbeitbarkeit der Schichten und die tribologischen Eigenschaften werden durch das Mikrogefüge und die physikalischen Eigenschaften der entsprechenden Schichten massgebend beeinflusst.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Zerspanbarkeit und die tribologischen Eigenschaften von durch Plamaspritzen aufgebrachten eisenhaltigen Schichten für Zylinderlaufflächen von Motorblöcken zu verbessern.

[0006] Diese Aufgabe wird durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 umschriebene Schicht bzw. durch das im Kennzeichen des Anspruchs 6 oder 7 umschriebene Verfahren gelöst.

[0007] Die Erfindung beruht auf der überraschenden Feststellung, dass bei einer besonders kontrollierten Reaktion des eingesetzten Pulvers mit Sauerstoff beim Plamaspritzen ein Mikrogefüge erzeugt werden kann, welches bezüglich Bearbeitbarkeit und Tribologie hervorragende Eigenschaften aufweist. Insbesondere werden die Reibungskoeffizienten und die Neigung zum Scuffing ("Fressen", d. h. dem Beginn des adhäsiven Verschleisses) drastisch verringert.

[0008] Die erfindungsgemässen durch Plamaspritzen eines Beschichtungspulvers aufgebrachten eisenhaltigen Schichten für Zylinderlaufflächen von Motorblöcken sind dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgrössen Verteilung des Pulvers im Bereich von 5-25 µm liegt, oder dass die Partikelgrößenverteilung des Pulvers im Bereich von 10-45 µm liegt oder dass die Partikelgrößenverteilung des Pulvers im Bereich von 15-60 µm

liegt und dass der Gehalt an gebundenem Sauerstoff 1 bis 4 Gewichts-% beträgt und der gebundene Sauerstoff mit Eisen FeO und Fe₃O₄-Kristalle bildet. Für die Beschichtung kommen insbesondere in Frage:

- 5 - die Zylinderbohrungen von Motorblöcken aus Aluminium- oder Magnesium-Legierungen oder aus Gusseisen; oder
- 10 - die innere Zylinderwand von in Aluminium- oder Magnesium-Motorblöcke eingesetzten Gusseisenbüchsen.

[0009] Bevorzugte Ausführungen der durch Plamaspritzen aufgebrachten Schichten sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 5 umschrieben.

[0010] Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Fe₂O₃ weniger als 0,2 Gewichts-%. Die Menge der gebildeten Oxide kann durch Mischen der Luft mit Stickstoff oder Sauerstoff weiter beeinflusst werden. Beim Ersetzen der Luft durch reinen Sauerstoff wird der gebundene Anteil an Sauerstoff in der Schicht um einen Faktor von etwa zwei reduziert.

[0011] Das erfindungsgemäss Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Schichten ist dadurch gekennzeichnet, dass während des Plamaspritzens eine Luftmenge von 200 bis 1000 NLPM (Normal-Liter pro Minute, d.h. bei 1 bar [= 10⁵ Pa] und 20°C) oder eine Gasmenge mit 40 bis 200 NLPM Sauerstoff zugegeben wird. Zweckmässigerweise beträgt die Geschwindigkeit der Gasströmung in der Zylinderbohrung oder der Büchse während des Beschichtens 7 bis 12 m/s.

[0012] Bevorzugte Verfahren werden in den Ansprüchen 8 bis 20 beansprucht.

[0013] Zweckmässigerweise wird für die Beschichtung ein gasverdüstes Pulver folgender chemischer Zusammensetzung eingesetzt:

| | |
|------|------------------------------|
| C = | 0,4 bis 1,5 Gewichts-% |
| Cr = | 0,2 bis 2,5 Gewichts-% |
| Mn = | 0,2 bis 3 Gewichts-% |
| S = | 0,01 bis 0,2 Gewichts-% |
| P = | 0,01 bis 0,1 Gewichts-%. |
| Fe = | Differenz auf 100 Gewichts-% |

[0014] Alternativ kann für die Beschichtung 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-% |
| S = | 0,01 bis 0,2 Gewichts-% |
| P = | 0,01 bis 0,1 Gewichts-%. |
| Fe = | Differenz auf 100 Gewichts-% |

[0015] Das Volumen von FeO und Fe₃O₄ kann durch Auswahl der Partikelgrößenverteilung beeinflusst werden. Zweckmässigerweise liegt die Partikelgröße des Pulvers im Bereich von 5 bis 25 µm, 10 bis 45 µm oder von 15 bis 60 µm. Sie kann mittels eines optischen oder elektronischen Mikroskops, insbesondere eines Raster-elektronenmikroskop REM, oder nach der Laserbeugungsmethode MICROTRAC bestimmt werden.

[0016] Zweckmässigerweise wird ein durch Gasverdunstung mit Argon oder Stickstoff erhaltenes Pulver eingesetzt.

[0017] Beste Resultate werden erhalten, wenn ein durch Zugabe einer tribologischen Oxydkeramik modifiziertes Pulver eingesetzt wird. Zweckmässigerweise besteht die Oxydkeramik aus TiO₂ oder Al₂O₃TiO₂- und/oder Al₂O₃ZrO₂-Legierungssystemen. Der Anteil an Oxydkeramik im eingesetzten Pulver beträgt vorzugsweise 5 bis 50 Gewichts-%.

[0018] Die Wahl der optimalen Größe der Pulverpartikel wird unter Berücksichtigung der tribologischen Eigenschaften der erzeugten Schichten und des mechanischen Verhaltens des Systemschichtsubstrates getroffen.

[0019] In folgenden werden Ausführungsbeispiele der erfundungsgemässen Schicht anhand von Beispielen näher erläutert. In den beiliegenden Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 ein Diagramm, aus dem die Verminderung des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Partikelgröße des Pulvers und das mechanische Verhalten (Haftfestigkeit) der Schicht auf AlSi-Substraten in Abhängigkeit von der Partikelgröße des Pulvers hervorgeht; und

Fig. 2 ein Diagramm, aus dem die Verminderung des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Menge des gebundenen Sauerstoffs im Pulver und das mechanische Verhalten (Haftfestigkeit) der Schicht auf AlSi-Substraten in Abhängigkeit von der Menge des gebundenen Sauerstoffs im Pulver hervorgeht.

Beispiel 1

[0020] Ein Pulver der nachstehenden Zusammensetzung wurde mit Hilfe eines Plasmatrons unter folgenden spezifischen Bedingungen auf die Lauffläche einer Zylinderbüchse aufgebracht:

Pulver:

| | |
|------|-------------------------------|
| C = | 1,1 Gewichts-% |
| Cr = | 1,5 Gewichts-% |
| Mn = | 1,5 Gewichts-% |
| Fe = | Differenz auf 100 Gewichts-%. |

Gegebenenfalls kann das Pulver auch geringe Mengen (0.01 - 0.2 Gew.-%) von S und P enthalten.

[0021] Die Partikelgröße des Pulvers betrug zwischen 5 bis 25 µm, und die Herstellung erfolgte durch Gasverdüsen.

[0022] Die Geschwindigkeit der Gasströmung während des Beschichtens der Büchse betrug 10 m/s, die Luftmenge für die Schichtkühlung und Pulverreaktion 500 NLPM (entsprechend 100 NLPM Sauerstoff). Diese Luftmenge wurde durch einen Plasmatronkörper zugeführt, z.B. ein Plasmatron gemäss EP-B1-0 645 946.

[0023] Die Ergebnisse der durchgeföhrten Untersuchungen zeigen, dass der Sauerstoffgehalt in der erzeugten Schicht bei 3 Gewichts-% liegt. Der Sauerstoff ist gemäss Untersuchungen mittels Röntgenfeinstruktur-analyse unter den stöchiometrischen Formeln FeO und Fe₃O₄ gebunden. Durch diese Untersuchungen wurde auch festgestellt, dass die Bildung von Fe₂O₃ unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

[0024] Die nach der anschliessenden Bearbeitung der erzeugten Schichten durch Diamanthonen durchgeföhrten Motorversuche haben gezeigt, dass die Reibungskoeffizienten zwischen Kolbenring und Zylinderwandung im Vergleich zu klassischen Gusseisenbüchsen mit Lamellengraphit deutlich reduziert sind.

Beispiel 2

[0025] Bei Verwendung eines Pulvers gleicher chemischer Zusammensetzung wie in Beispiel 1, jedoch mit einer Partikelgröße von 10 bis 45 µm, und im übrigen unter denselben Randbedingungen wie im Beispiel 1, liegt der Anteil an gebundenem Sauerstoff in den erzeugten Schichten bei 2 Gewichts-%. Die restlichen Ergebnisse einer Analyse der so aufgebrachten Schicht waren gleich wie im Beispiel 1.

[0026] Die durchgeföhrten Untersuchungen zeigen im Motortest ähnlich günstige Ergebnisse, wobei die Reduktion der Reibungskoeffizienten im Zusammenhang mit dem Anteil an gebundenem Sauerstoff steht.

Beispiel 3

[0027] Für Motoren, die durch Verbrennung von schwefelhaltigen Kraftstoffen oder von Methanol, bei Temperaturen unter dem Taupunkt bei den herrschenden Bedingungen, korrosionsgefährdet sind, wurde die Beschichtung unter den Bedingungen gemäss Beispiel 1 mit folgendem Pulver vorgenommen:

Pulver:

| | |
|------|------------------------------|
| C = | 0,4 Gewichts-% |
| Cr = | 13 Gewichts-% |
| Mn = | 1,5 Gewichts-% |
| Mo = | 2 Gewichts-% |
| Fe = | Differenz auf 100 Gewichts-% |

Gegebenenfalls kann das Pulver auch geringe Mengen

(0.01 - 0.2 Gew.-%) von S und P enthalten.

[0028] Die Partikelgrösse des Pulvers betrug zwischen 10 bis 45 μm , und die Herstellung erfolgte durch Gasverdüsen.

[0029] Die Versuche, die mit einem mit einer derartigen Zylinderlauffläche versehenen Verbrennungsmotor durchgeführt wurden, haben im wesentlichen zu denselben Ergebnissen wie in Beispielen 1 und 2 erwähnt geführt.

Beispiel 4

[0030] Dem Pulver gemäss Beispiel 2 wurde eine Menge von 30 Gewichts-% eines legierten Keramikpulvers, bestehend aus 60 Gewichts-% Al_2O_3 und 40 Gewichts-% TiO_2 , zugegeben. Die mittels dieser Pulvermischung erzeugten Schichten sind durch die Einlagerung der Keramikpartikel (Partikelgrösse 5 bis 22 μm) mechanisch verstärkt.

Beispiel 5

[0031] Analog zu Beispiel 4 wurden 30 Gewichts-% eines legierten Keramikpulvers, bestehend aus 80 Gewichts-% Al_2O_3 und 20 Gewichts-% ZrO_2 , zugegeben. Die mittels dieser Pulvermischung erzeugten Schichten sind durch die Einlagerung der Keramikpartikel (Partikelgrösse 5 bis 22 μm) mechanisch verstärkt. Dabei wurde derselbe Effekt wie in Beispiel 4 erzielt.

[0032] Fig. 1 zeigt ein Diagramm, aus dem die Verminde-
rung des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von
der Partikelgrösse des Pulvers und das mechanische
Verhalten, namentlich die Haftfestigkeit der Schicht auf
AISi-Substraten, in Abhängigkeit von der Partikelgrösse
des Pulvers hervorgeht. Aus dem Diagramm ist einer-
seits klar ersichtlich, dass sich der Reibungskoeffizient
mit zunehmender Grösse der Partikel des Beschich-
tungspulvers vermindert. Andererseits wird deutlich,
dass die Haftfestigkeit der Schicht auf AISi-Substraten
abnimmt, wenn die Grösse der Partikel des Beschich-
tungspulvers zunimmt. Ein guter Kompromiss bezüglich
der zu wählenden Partikelgrösse kann im Bereich von
25-30 μm liegen, sodass mit einer in den meisten Fäl-
lenden ausreichenden Haftfestigkeit der Schicht im Be-
reich von 45-50 MPa zu rechnen ist, wobei der Reibungs-
koeffizient, im Vergleich mit Schichten gemäss dem
Stand der Technik, um ca. 22-25% geringer ist. Wenn
aber in erster Linie eine ausgesprochen hohe Haftfestig-
keit der Schicht angestrebt wird und die Verminderung
des Reibungskoeffizienten eher von untergeordneter Be-
deutung ist, wird man ein Beschichtungspulver mit einer
Partikelgrösse von weniger als 25 μm wählen. Anderer-
seits, wenn in erster Linie ein ausgesprochen geringer
Reibungskoeffizient angestrebt wird und eine etwas ge-
ringere Haftfestigkeit in Kauf genommen werden kann,
wird man ein Beschichtungspulver mit einer Partikelgrös-
se von mehr als 35 μm wählen.

[0033] Fig. 2 zeigt ein Diagramm, aus dem die Verminde-

derung des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Menge des gebundenen Sauerstoffs in der Schicht und das mechanische Verhalten, namentlich die Haftfestigkeit der Schicht auf AISi-Substraten, in Abhängigkeit

- 5 von der Menge des gebundenen Sauerstoffs in der Schicht hervorgeht. Aus dem Diagramm ist einerseits klar ersichtlich, dass sich der Reibungskoeffizient mit zunehmender Menge des gebundenen Sauerstoffs in der Schicht vermindert. Andererseits wird deutlich, dass die
- 10 Haftfestigkeit der Schicht auf AISi-Substraten abnimmt, wenn die Menge des gebundenen Sauerstoffs in der Schicht zunimmt. Ein guter Kompromiss bezüglich der anzustrebenden Menge an gebundenem Sauerstoff in der Schicht kann im Bereich von 2-2.5 Gew.-% liegen,
- 15 sodass mit einer in den meisten Fällen ausreichenden Haftfestigkeit der Schicht im Bereich von 40-50 MPa zu rechnen ist, wobei der Reibungskoeffizient, im Vergleich mit Schichten gemäss dem Stand der Technik, um ca. 20-25% geringer ist. Wenn aber, wie bereits im Zusam-
- 20 menhang mit Fig. 1 erläutert, in erster Linie eine ausgesprochen hohe Haftfestigkeit der Schicht angestrebt wird und die Verminderung des Reibungskoeffizienten eher von untergeordneter Bedeutung ist, wird man eine Beschichtung mit einem Anteil an gebundenem Sauerstoff
- 25 von weniger als 2 Gew.-% anstreben. Andererseits, wenn in erster Linie ein ausgesprochen geringer Reibungskoeffizient angestrebt wird und eine etwas geringere Haftfestigkeit in Kauf genommen werden kann, wird man eine Schicht mit einem Anteil an gebundenem Sau-
- 30 erstoff von mehr als 2.5 Gew.-% wählen.

Patentansprüche

- 35 1. Durch Plasmaspritzen eines Beschichtungspulvers aufgebrachte eisenhaltige Schicht für Zylinderlauf-
flächen von Motorblöcken, **dadurch gekennzeich-
net, dass** die Partikelgrößenverteilung des Pulvers im Bereich von 5 bis 25 μm liegt, oder dass die Partikelgrößenverteilung des Pulvers im Bereich von 10 bis 45 μm liegt, oder dass die Partikelgrößenverteilung des Pulvers im Bereich von 15 bis 60 μm liegt, und der Gehalt an gebundenem Sauerstoff 1 bis 4 Gewichts-% beträgt und der gebundene Sauerstoff mit Eisen FeO - und Fe_3O_4 -Kristall bildet.
- 40 2. Schicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeich-
net, dass** der Gehalt an Fe_2O_3 weniger als 0,2 Ge-
wichts-% beträgt.
- 45 3. Schicht nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekenn-
zeichnet, dass** das Substrat für die aufzutragende Schicht der aus einer Aluminium- oder Magnesium-
legierung oder aus Gusseisen bestehende Motor-
block selbst ist.
- 50 4. Schicht nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekenn-
zeichnet, dass** das Substrat für die aufzutragende
- 55

- Schicht eine in einen Motorblock aus einer Aluminium- oder Magnesiumlegierung eingesetzte Büchse aus Gusseisen ist.
5. Schicht nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gusseisen mit Lamellen- oder Vermikulargraphit versetzt ist. 5
6. Verfahren zur Herstellung einer durch Plasmaspritzen aufgebrachten eisenhaltigen Schicht für Zylinderlaufflächen von Motorblöcken, wobei der Gehalt an gebundenem Sauerstoff 1 bis 4 Gewichts-% beträgt und der gebundene Sauerstoff mit Eisen FeO- und Fe_3O_4 -Kristalle bildet, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmaterial in Pulverform zugeführt und während des Plasmaspritzens eine Luftmenge von 200 bis 1000 NLPM zugegeben wird. 10
- 15
7. Verfahren zur Herstellung einer durch Plasmaspritzen aufgebrachten eisenhaltigen Schicht für Zylinderlaufflächen von Motorblöcken, wobei der Gehalt an gebundenem Sauerstoff 1 bis 4 Gewichts-% beträgt und der gebundene Sauerstoff mit Eisen FeO- und Fe_3O_4 -Kristalle bildet, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmaterial in Pulverform zugeführt und während des Plasmaspritzens eine Gasmenge mit 40 bis 200 NLPM Sauerstoff zugegeben wird. 20
- 20
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Fe_2O_3 weniger als 0,2 Gewichts-% beträgt. 25
- 25
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat für die aufzutragende Schicht der aus einer Aluminium- oder Magnesiumlegierung oder aus Gusseisen bestehende Motorblock selbst ist. 30
- 30
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat für die aufzutragende Schicht eine in einen Motorblock aus einer Aluminium- oder Magnesiumlegierung eingesetzte Büchse aus Gusseisen ist. 35
- 35
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gusseisen mit Lamellen- oder Vermikulargraphit versetzt ist. 40
- 40
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** während des Plasmaspritzens reiner Sauerstoff zugegeben wird. 50
- 50
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Geschwindigkeit der Gasströmung innerhalb der zu beschichtenden Zylinderbohrung bzw. Büchse während des Be- schichtens 7 bis 12 m/s beträgt. 55
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die Beschichtung ein gasverdüstes Pulver folgender chemischer Zusammensetzung eingesetzt wird:
- 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-%
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die Beschichtung ein gasverdüstes Pulver folgender chemischer Zusammensetzung eingesetzt wird:
- 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-%
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pulver zusätzlich enthält:
- S = 0,01 bis 0,2 Gewichts-%
P = 0,01 bis 0,1 Gewichts-%
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Volumen von FeO und Fe_3O_4 durch Auswahl der Partikelgrößenverteilung beeinflusst wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikelgröße des Pulvers im Bereich von 5 bis 25 μm liegt.
19. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikelgröße des Pulvers im Bereich von 10 bis 45 μm liegt.
20. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikelgröße des Pulvers im Bereich von 15 bis 60 μm liegt.
21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein durch Gasverdüsung mit Argon oder Stickstoff erhaltenes Pulver eingesetzt wird.
22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein durch Zugabe einer tribologischen Oxydkeramik modifiziertes Pulver eingesetzt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Oxydkeramik, welche aus TiO_2 oder aus $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ - und /oder $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$ - Legierungssystemen besteht, eingesetzt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Oxykeramik im eingesetzten Pulver 5 bis 50 Gewichts-% beträgt.

Claims

1. A layer for cylinder running surfaces of engine blocks, said layer containing iron and applied by plasma spraying of a coating powder, **characterised in that** the particle size distribution of the powder is in the range from 5 to 25 µm; or **in that** the particle size distribution of the powder is in the range from 10 to 45 µm; or **in that** the particle size distribution of the powder is in the range from 15 to 60 µm; and **in that** the content of bound oxygen amounts to 1 to 4 weight percent and the bound oxygen forms FeO crystals and Fe₃O₄ crystals with iron.
2. A layer in accordance with claim 1, **characterised in that** the content of Fe₂O₃ amounts to less than 0.2 weight percent.
3. A layer in accordance with claim 1 or claim 2, **characterised in that** the substrate for the layer to be applied is the engine block itself consisting of an aluminium alloy or of a magnesium alloy or of cast iron.
4. A layer in accordance with claim 1 or claim 2, **characterised in that** the substrate for the layer to be applied is a sleeve of cast iron inserted into an engine block of an aluminium alloy or of a magnesium alloy.
5. A layer in accordance with claim 3 or claim 4, **characterised in that** the cast iron contains lamellar graphite or vermicular graphite.
6. A method for the manufacture of a layer containing iron and applied by plasma spraying for cylinder running surfaces of engine blocks, wherein the content of bound oxygen amounts to 1 to 4 weight percent and the bound oxygen forms FeO crystals and Fe₃O₄ crystals with iron, **characterised in that** the coating material is supplied in powder form and a gas volume from 200 to 1000 NLPM is added during the plasma spraying process.
7. A method for the manufacture of a layer containing iron and applied by plasma spraying for cylinder running surfaces of engine blocks, wherein the content of bound oxygen amounts to 1 to 4 weight percent and the bound oxygen forms FeO crystals and Fe₃O₄ crystals with iron, **characterised in that** the coating material is supplied in powder form and a gas volume with 40 to 200 NLPM oxygen is added during the plasma spraying process.

8. A method in accordance with claim 6 or claim 7, **characterised in that** the content of Fe₂O₃ amounts to less than 0.2 weight percent.
- 5 9. A method in accordance with any one of the claims 6 to 8, **characterised in that** the substrate for the layer to be applied is the engine block itself consisting of an aluminium alloy or of a magnesium alloy or of cast iron.
- 10 10. A method in accordance with any one of the claims 6 to 8, **characterised in that** the substrate for the layer to be applied is a sleeve of cast iron inserted into an engine block of an aluminium alloy or of a magnesium alloy.
- 15 11. A method in accordance with one of the claims 9 or 10, **characterised in that** the cast iron contains lamellar graphite or vermicular graphite.
- 20 12. A method in accordance with any one of the claims 7 to 11, **characterised in that** pure oxygen is added during the plasma spraying.
- 25 13. A method in accordance with any one of claims 6 to 12, **characterised in that** the speed of the gas flow inside the cylinder bore or the sleeve to be coated amounts to 7 to 12 m/s during coating.
- 30 14. A method in accordance with any one of claims 6 to 13, **characterised in that** a gas-atomised powder of the following chemical composition is used for the coating:

| |
|---------------------------------------|
| C = 0.4 to 1.5 weight percent |
| Cr = 0.2 to 2.5 weight percent |
| Mn = 0.2 to 3 weight percent |
| Fe = difference to 100 weight percent |
- 35 15. A method in accordance with any one of claims 6 to 13, **characterised in that** a gas-atomised powder of the following chemical composition is used for the coating:

| |
|---------------------------------------|
| C = 0.1 to 0.8 weight percent |
| Cr = 11 to 18 weight percent |
| Mn = 0.1 to 1.5 weight percent |
| Mo = 0.1 to 5 weight percent |
| Fe = difference to 100 weight percent |
- 40 16. A method in accordance with claim 14 or claim 15, **characterised in that** the powder additionally contains:

| |
|---------------------------------|
| S = 0.01 to 0.2 weight percent |
| P = 0.01 to 0.1 weight percent. |
- 45 17. A method in accordance with any one of claims 6 to
- 50
- 55

- 16, **characterised in that** the volume of FeO and Fe₃O₄ is influenced by selecting the particle size distribution.
18. A method in accordance with claim 17, **characterised in that** the particle size of the powder lies in the range from 5 to 25 µm. 5
19. A method in accordance with claim 17, **characterised in that** the particle size of the powder lies in the range from 10 to 45 µm. 10
20. A method in accordance with claim 17, **characterised in that** the particle size of the powder lies in the range from 15 to 60 µm. 15
21. A method in accordance with one or more of claims 14 to 20, **characterised in that** a powder is used which has been obtained by gas atomisation using argon or nitrogen. 20
22. A method in accordance with one or more of claims 14 to 21, **characterised in that** a powder is used which has been modified by addition of a tribological oxide ceramic. 25
23. A method in accordance with claim 22, **characterised in that** an oxide ceramic is used which consists of TiO₂ or of alloy systems of Al₂O₃TiO₂ and/or Al₂O₃ZrO₂. 30
24. A method in accordance with claim 22 or claim 23, **characterised in that** the portion of oxide ceramic in the powder used amounts to 5 to 50 weight percent. 35
- Revendications**
1. Couche contenant du fer appliquée par projection au plasma d'une poudre d'enduction pour des alésages de cylindres de blocs-moteurs, **caractérisée en ce que** la répartition de grandeur des particules de la poudre se situe dans la plage de 5 à 25 µm, ou bien que la répartition de grandeur des particules de la poudre se situe dans la plage de 10 à 45 µm, ou bien que la répartition de grandeur des particules de la poudre se situe dans la plage de 15 à 60 µm, et **en ce que** la teneur en oxygène lié est de 1 à 4% en poids et l'oxygène lié forme avec le fer des cristaux de FeO et de Fe₃O₄. 40
2. Couche selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la teneur en Fe₂O₃ est de moins de 0,2% en poids. 45
3. Couche selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le substrat pour la couche à appliquer est le bloc-moteur lui-même se composant d'un alliage d'aluminium ou de magnésium ou de fonte. 50
4. Couche selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le substrat pour la couche à appliquer est une fourrure en fonte introduite dans un bloc-moteur en un alliage d'aluminium ou de magnésium. 55
5. Couche selon la revendication 3 ou 4, **caractérisée en ce que** la fonte est mélangée à du graphite lamellaire ou vermiculaire.
6. Procédé pour la production d'une couche contenant du fer appliquée par projection au plasma pour des alésages de cylindres de blocs-moteurs, où la teneur en oxygène lié est de 1 à 4% en poids et l'oxygène lié forme avec le fer des cristaux de FeO et Fe₃O₄, **caractérisé en ce que** le matériau d'enduction est introduit en forme de poudre et on ajoute, pendant la projection au plasma, une quantité d'air de 200 à 1000 LNPM. 60
7. Procédé pour la production d'une couche contenant du fer appliquée par projection au plasma pour des alésages de cylindres de blocs-moteurs, où la teneur en oxygène lié est de 1 à 4% en poids, et l'oxygène lié forme avec le fer des cristaux de FeO et de Fe₃O₄, **caractérisé en ce que** le matériau d'enduction est fourni sous forme de poudre et on ajoute, pendant la projection au plasma, une quantité de gaz avec 40 à 200 LNPM d'oxygène. 65
8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, **caractérisé en ce que** la teneur en Fe₂O₄ est inférieure à 0,2% en poids. 70
9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** le substrat pour la couche à appliquer est le bloc-moteur lui-même se composant d'un alliage d'aluminium ou de magnésium ou de fonte. 75
10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** le substrat pour la couche à appliquer est une fourrure en fonte introduite dans un bloc-moteur en un alliage d'aluminium ou de magnésium. 80
11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, **caractérisé en ce que** la fonte est mélangée à du graphite lamellaire ou vermiculaire. 85
12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, **caractérisé en ce que** pendant la projection au plasma, on ajoute de l'oxygène pur. 90
13. Procédé selon l'une des revendications 6 à 12, **caractérisé en ce que** la vitesse du flux de gaz à l'in-

térieur de l'alésage du cylindre à enduire ou de la fourrure pendant l'enduction est de 7 à 12 m/s.

TiO₂ ou de systèmes d'alliages de Al₂O₃TiO₂ et/ou Al₂O₃ZrO₂ est utilisée.

14. Procédé selon l'une des revendications 6 à 13, **caractérisé en ce que** pour l'enduction, on utilise une poudre atomisée au gaz de la composition chimique vivante:

- 5 24. Procédé selon la revendication 22 ou 23, **caractérisé en ce que** la part de céramique d'oxyde dans la poudre utilisée est de 5 à 50% en poids.

C = 0,4 à 1,5% en poids
 Cr = 0,2 à 2,5% en poids
 Mn = 0,2 à 3% en poids
 Fe = différence à 100% en poids

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, **caractérisé en ce que** pour l'enduction, on utilise une poudre atomisée au gaz de la composition chimique suivante:

C = 0,1 à 0,8% en poids
 Cr = 11 à 18% en poids
 Mn = 0,1 à 1,5% en poids
 Mo = 0,1 à 5% en poids
 Fe = différence à 100% en poids

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, **caractérisé en ce que** la poudre contient de plus:

S = 0,01 à 0,2% en poids
 F = 0,01 à 0,1% en poids

- 30 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 16, **caractérisé en ce que** le volume de FeO et de Fe₃O₄ est influencé par le choix de la granulométrie.

- 35 18. Procédé selon la revendication 17, **caractérisé en ce que** la grandeur des particules de la poudre se trouve dans la zone de 5 à 25µ.m.

- 40 19. Procédé selon la revendication 17, **caractérisé en ce que** la grandeur des particules de la poudre est dans la zone de 10 à 45 µ.m.

- 45 20. Procédé selon la revendication 17, **caractérisé en ce que** la grandeur des particules de la poudre est dans la zone de 15 à 60 µ.m.

- 50 21. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 14 à 20, **caractérisé en ce qu'**on utilise une poudre obtenue par atomisation au gaz au moyen d'argon ou d'azote.

- 55 22. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 14 à 21, **caractérisé en ce qu'**on utilise une poudre modifiée par addition d'une céramique d'oxyde tribologique.

23. Procédé selon la revendication 22, **caractérisé en ce qu'**une céramique d'oxyde, qui se compose de

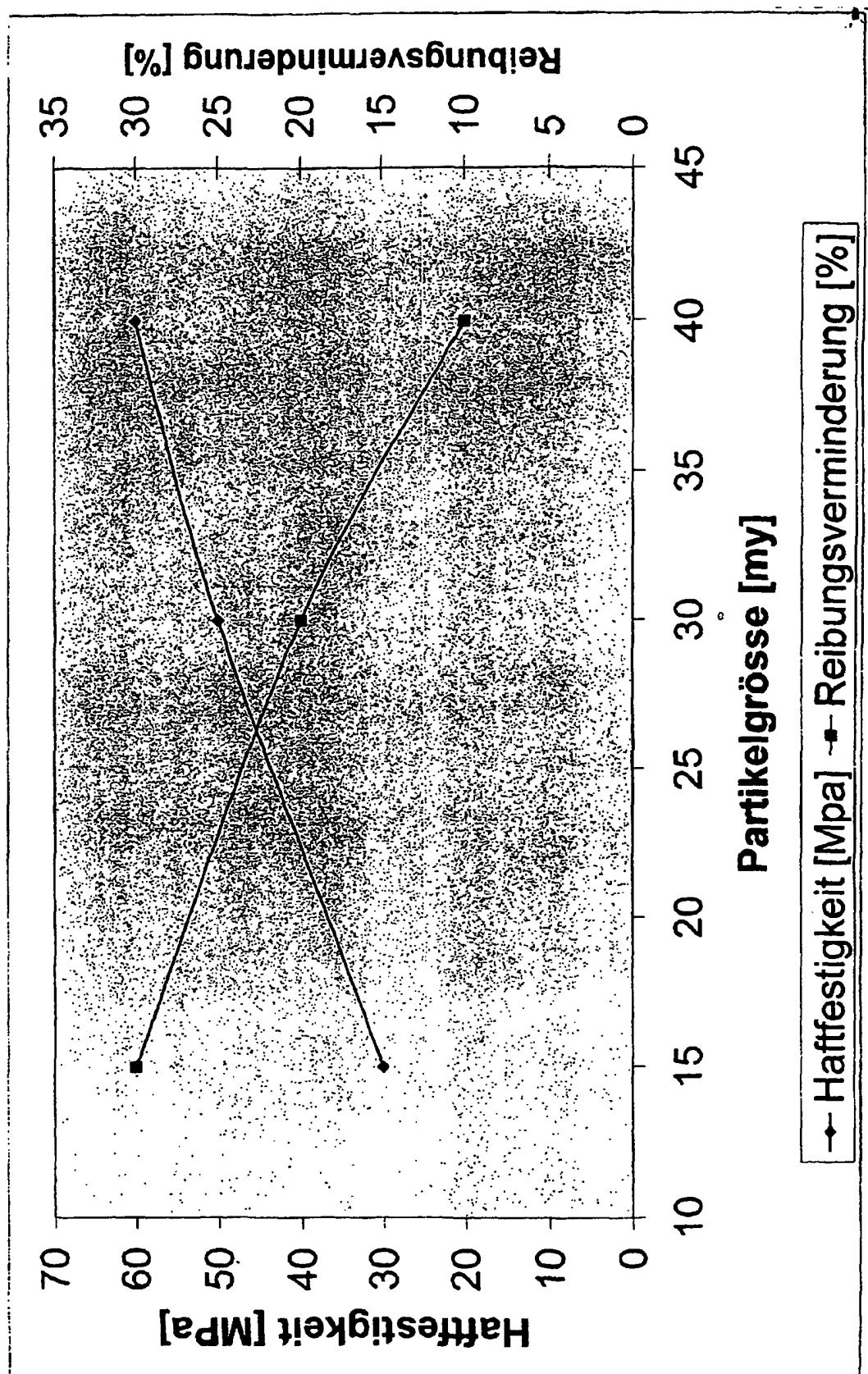


Fig. 1

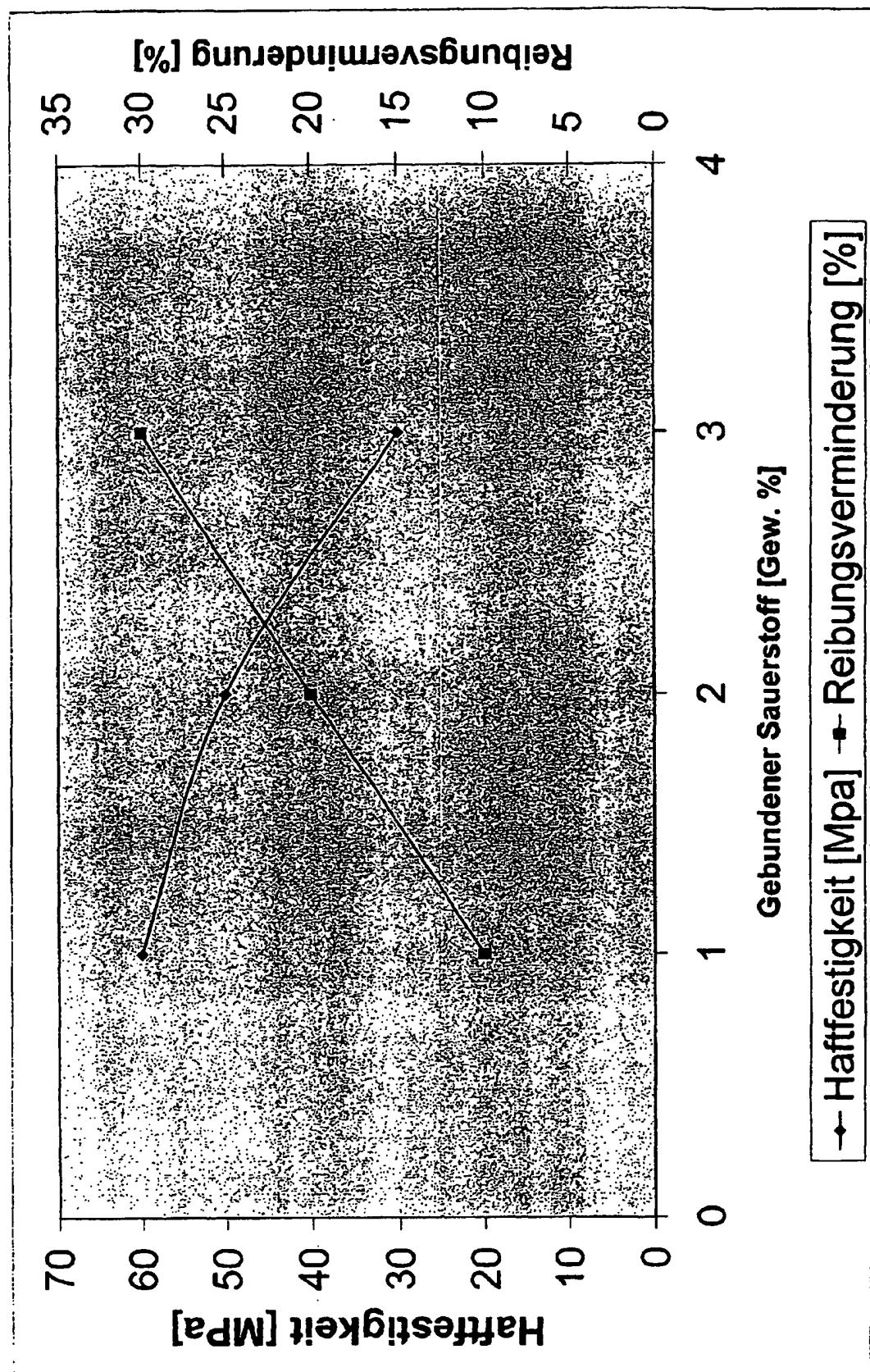


Fig. 2

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 0645946 B1 [0022]