

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83111466.5

51 Int. Cl.³: **C 23 C 7/00**

22 Anmeldetag: 17.11.83

30 Priorität: 20.12.82 DE 3247054

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.08.84 Patentblatt 84/31

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: **GOETZE AG**
Bürgermeister-Schmidt-Strasse 17
D-5093 Burscheid 1(DE)

72 Erfinder: **Beyer, Horst, Dr.**
Finkenweg 12
D-5093 Burscheid(DE)

72 Erfinder: **Buran, Ulrich, Dipl.-Ing.**
Neuenhaus 26 a
D-5093 Burscheid(DE)

72 Erfinder: **Fischer, Manfred, Dr.**
Moltkestrasse 15 a
D-5653 Leichlingen(DE)

72 Erfinder: **Neuhäuser, Hans Jochem, Dr.**
Hufer Weg 13
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

54 **Spritzpulver für die Herstellung verschleißfester Beschichtungen.**

57 Ein Spritzpulver für die Herstellung verschleißfester Beschichtungen auf den Lauf- und Reibungsflächen gleitender Reibung ausgesetzter Maschinenteile, wie insbesondere den Laufflächen von Kolbenringen in schnelllaufenden Dieselmotoren, den Reibungsflächen von Synchronringen oder den Feuerstegbereichen und Kolbenböden von Kolben in Verbrennungskraftmaschinen durch bevorzugt ein Plasmaspritzverfahren besteht aus 20 bis 60 Gewichtsprozent Molybdän, 25 bis 50 Gewichtsprozent Molybdänkarbid und bis zu 30 Gewichtsprozent einer niedrigschmelzenden Legierung aus vorzugsweise einer Chromlegierung, einer Nickelchromlegierung und/oder einer Aluminiumlegierung. Die so hergestellten Schichten besitzen gegenüber reinen Molybdänschichten eine verbesserte Verschleißfestigkeit und eine verbesserte Ausbruchsicherheit, so daß vor allem Kolbenringe schon mit derartigen Überzügen in überspritzter Form ohne die bisher übliche Abwinkelung der Kanten eingesetzt werden können, ohne daß die Brandspursicherheit der Schichten gegenüber reinen Molybdänschichten herabgesetzt ist.

EP 0 114 232 A1

Spritzpulver für die Herstellung verschleißfester Beschichtungen.

- Die Erfindung betrifft ein Spritzpulver für die Herstellung von verschleißfesten Beschichtungen auf den Lauf- und Reibungsflächen gleitender Reibung ausgesetzter Maschinenteile, wie insbesondere von Kolbenringen in
- 5 schnellaufenden Dieselmotoren, den Reibflächen von Synchronringen, oder den Feuerstegen von Kolbenböden der Kolben in Verbrennungskraftmaschinen durch vorzugsweise ein Plasmaspritzverfahren.
- 10 Zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit werden in der Praxis die Laufflächen gleitender Reibung ausgesetzter Maschinenteile vor allem mit galvanischen Hartchromschichten oder mit thermisch aufgespritzten Schutzüberzügen aus vorzugsweise Metallen oder Metallegierungen versehen. Zur
- 15 Beschichtung vor allem der Laufflächen von Kolbenringen für Verbrennungskraftmaschinen hat sich als Spritzwerkstoff vor allem Molybdän hervorragend bewährt. Das Molybdän wird dabei entweder ganzflächig aufgetragen und man spricht von Überzügen in Überspritzter Form, oder es werden
- 20 den Nuten und Ausnehmungen in die Laufflächen eingearbeitet, die dann mit dem Spritzwerkstoff ausgefüllt werden, und man spricht dann von Beschichtungen in einoder beidseitig gekammerter Form.
- 25 Molybdänspritzschichten besitzen vor allem eine hervorragende Brandspurfestigkeit, während ihre Verschleißfestig-

keit der von galvanischen Hartchromschichten unterlegen ist. Zusätzlich sind Molybdänspritzschichten relativ spröde, so daß vor allem bei extremen Belastungen die Gefahr von Schichtausbrüchen sowohl bei gekammerten als
5 auch bei überspritzten Ringen besteht.

Deshalb hat man vor allem zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit derartiger Schichten versucht, dem Molybdän andere Elemente zuzulegieren oder zuzumischen
10 und man hat zusätzlich Hartstoffe den Spritzpulvern hinzugefügt. So bestehen beispielsweise die Spritzpulver der DE-AS 2 433 814 aus Molybdän mit 0,5 bis 45 % Eisen, Kobalt, Nickel, Titan, Vanadium, Chrom, Aluminium, Wolfram, Tantal, Rhenium und/oder Zirkonium sowie 0,8 bis 10 %
15 Silizium und nach der DE-OS 2 841 552 sind dem Molybdän 3 bis 40 % Aluminiumlegierung zugemischt. Beide Spritzpulver können zusätzlich gegebenenfalls Hartstoffe auf der Basis von Karbiden, Nitriden, Oxiden und/oder intermetallischen Verbindungen enthalten. Diese Maßnahmen erbrachten vor allem eine Verbesserung der Verschleißfestigkeit der Spritzschichten, mit Verbesserung der Verschleißfestigkeit büßten derartige Schichten einen Teil ihrer Brandspurfestigkeit ein oder die Schichten wurden spröder, so daß es bei extremen Belastungen sogar vermehrt zu
20 Schichtausbrüchen kam.
25

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Spritzpulverzusammensetzungen zu finden, aus denen sich durch thermische Spritzverfahren verschleißfeste Beschichtungen auf insbesondere den Laufflächen von
30 reibender Beanspruchung ausgesetzten Maschinenteilen in

überspritzter und in ein- oder beidseitig gekammerter Form herstellen lassen, die zugleich eine verringerte Sprödigkeit und damit eine verbesserte Ausbruchsicherheit aufweisen, ohne daß die Brandspursicherheit wesentlich
5 herabgesetzt ist. Die Spritzpulver sollen sich insbesondere zur Beschichtung von Kolbenringen in schnellaufenden Dieselmotoren eignen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Spritzpulver
10 gelöst, welches aus einer Mischung von 20 bis 60 Gewichtsteilen Molybdän, 20 bis 50 Gewichtsteilen eines Molybdänkarbides und gegebenenfalls bis zu 30 Gewichtsteilen einer niedrig schmelzenden Legierung vorzugsweise auf der Basis einer Chromlegierung, einer Chromnickel-
15 legierung und/oder einer Aluminiumlegierung besteht.

Das bevorzugt verwendete Molybdänkarbid ist ein Karbid der Zusammensetzung MoC_2 und die bevorzugt eingesetzten niedrig schmelzenden Legierungen sind Nickelchromlegierungen mit 75 - 85 % Nickel und 15 - 25 % Chrom oder
20 Aluminiumlegierungen mit 10 - 20 % Silizium und 80 - 90 % Aluminium.

Das Spritzpulver kann in der Form von Mischungen der zwei
25 beziehungsweise drei Komponenten verwendet werden, bevorzugt werden aber Mikropellets oder Verbundpulver aus zwei oder auch gegebenenfalls allen Komponenten eingesetzt, und die Pulver werden bevorzugt durch ein Plasmaspritzverfahren aufgetragen.

Bei mit den erfindungsgemäßen Spritzpulvern beschichteten Ringen in sowohl überspritzter als auch in ein- oder beidseitig gekammerter Form wurde in Motortestläufen gefunden, daß bei einem Molybdängehalt im Pulver von weniger als 20 Gewichtsprozent der Verschleiß an der Lauf-
5 fläche des Gegenpartners der Zylinderlaufbüchse zu groß wird, bei Gehalten von mehr als 60 Gewichtsprozent ist dagegen die Verschleißfestigkeit der Spritzschicht nicht ausreichend. Umgekehrt ist entsprechend bei einem Molybdänkarbidanteil von unter 25 Gewichtsprozent die Eigen-
10 verschleißfestigkeit der Schichten zu gering, während größere Molybdänkarbidanteile von über 50 Gewichtsprozent den Verschleiß der Reibpartner unzulässig heraufsetzt.

15 Überraschenderweise wurde aber auch gefunden, daß Schichten aus Molybdän mit Molybdänkarbid innerhalb der angegebenen Mengenverhältnisse keinerlei Einfluß auf die Brandspurfestigkeit der Schichten besitzen. Die Schichten aus Molybdän mit Molybdänkarbid waren ähnlich brandspursicher
20 wie reine Molybdänschichten.

Die Zugabe der niedrigschmelzenden Legierungen auf der Basis von Chromlegierungen, Chromnickellegierungen und/oder Aluminiumlegierungen erhöhen die Zähigkeit der
25 Schichten, so daß die so hergestellten Kolbenringe höhere Schichtausbruchssicherheit aufweisen. So konnten in Versuchen die Laufflächen von Kolbenringen mit derartigen Pulverbeschichtungen in überspritzter Form mit nahezu scharfen Kanten, d.h. deren Kanten nicht wie bisher üb-

- 5 -

lich abgewinkelt waren, sondern deren Kanten fast rechtwinklig zur Lauffläche verliefen, hergestellt werden. Derartige Ringe zeigten in den Motortestläufen im allgemeinen keinerlei Schichtbeschädigungen im Kantenbereich.

5

Wenn auch die erfindungsgemäßen Spritzpulver bevorzugt zur Beschichtung von Kolbenringen eingesetzt werden sollen, so können sie jedoch auch im Sinne der Erfindung für ähnliche Anwendungsfälle eingesetzt werden. Gefunden wurde, daß das Pulver sich auch zur Beschichtung von Feuerstegen und Kolbenböden der Kolben in Verbrennungskraftmaschinen eignet und ebenso wurden die Reibflächen von Synchronringen mit den erfindungsgemäßen Pulverern beschichtet.

15

Die folgenden Spritzpulverzusammensetzungen erwiesen sich zur Herstellung von Beschichtungen im Plasmaspritzverfahren als besonders vorteilhaft:

20 Spritzpulver 1

45 Gewichtsprozent Molybdän

45 Gewichtsprozent Molybdänkarbid

10 Gewichtsprozent Aluminiumlegierung mit

25 12 Gewichtsprozent Silizium

- 6 -

Spritzpulver 2

- 40 Gewichtsprozent Molybdän
- 40 Gewichtsprozent Molybdänkarbid
- 5 20 Gewichtsprozent Nickelchromlegierung mit
 - 20 Gewichtsprozent Chrom und
 - 80 Gewichtsprozent Nickel

Spritzpulver 3

- 10
 - 50 Gewichtsprozent Molybdän
 - 25 Gewichtsprozent Molybdänkarbid
 - 25 Gewichtsprozent einer Chromlegierung

Patentansprüche:

1. Spritzpulver für die Herstellung verschleißfester Beschichtungen auf den Laufund Reibungsflächen gleitender Reibung ausgesetzter Maschinenteile, wie insbesondere den Laufflächen von Kolbenringen in schnelllaufenden Dieselmotoren, den Reibungsflächen von Synchronringen oder den Feuerstegbereichen und den Kolbenböden von Kolben in Verbrennungskraftmaschinen durch bevorzugt ein Plasmaspritzverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß das Spritzpulver aus 20 bis 60 Gewichtsprozent Molybdän 25 bis 50 Gewichtsprozent Molybdänkarbid und bis zu 30 Gewichtsprozent einer niedrigschmelzenden Legierung besteht.
2. Spritzpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Molybdänkarbid ein Karbid der Zusammensetzung MoC_2 ist.
3. Spritzpulver nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete niedrig schmelzende Legierung eine Nickelchromlegierung mit 75 - 85 Gewichtsprozent Nickel und bis 25 Gewichtsprozent Chrom ist.

- 2 -

4. Spritzpulver nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete niedrig schmelzende Legierung eine Aluminiumlegierung ist, die aus 10 - 20 Gewichtsprozent Silizium und dem Rest Aluminium besteht.
- 5
5. Spritzpulver nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Spritzpulver ein Gemisch aus den Komponenten ist.
- 10
6. Spritzpulver nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Spritzpulver Mikropellets, Legierungen und/oder Verbundpulver aus mindestens zwei der Komponenten enthält.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)
Y	SCHWEISSTECHNIK 27, Band 9, 1977, Seiten 396-399, DE K. PETKOW: "Auftragen von verschleissfesten Schichten aus Molybdän und Molybdänkarbid durch Plasmaspritzen" * Seiten 396,399 *	1,2,5,6	C 23 C 7/00
Y,D	DE-A-2 433 814 (GOETZWERKE F. GOETZE) * Ansprüche 1,2,4 *	1-6	
Y	SCHWEISSEN UND SCHNEIDEN, Jahrgang 15, Heft 3, 1963, Seiten 97-106 H.-D. STEFFENS u.a.: "Molybdän als Spritzwerkstoff" * Seite 103, linke Spalte, Zeilen 9-12; Seite 105, Absatz 4.3 *	1,3,5,6	
A	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 5, Nr. 71 (C-54)[743], 13. Mai 1981 & JP - A - 56 20 161 (MITSUBISHI KINZOKU K.K.) 25.02.1981 * Zusammenfassung *	1,5,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. *) C 23 C C 23 D F 01 D
A,D	EP-A-0 009 210 (GOETZE) * Ansprüche 1,2,6,8,9 *	1,5,6	
A	GB-A-1 099 957 (METCO) * Seite 3, Zeilen 17-58 *	1,5,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-04-1984	Prüfer ELSEN D. B. A.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	US-A-3 313 633 (F.N. LONGO) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-04-1984	Prüfer ELSEN D.B.A.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			