

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 114 232**  
**B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**03.06.87**

(51)

Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 23 C 4/04**

(21)

Anmeldenummer: **83111466.5**

(22)

Anmeldetag: **17.11.83**

(54)

**Spritzpulver für die Herstellung verschleissfester Beschichtungen.**

(30)

Priorität: **20.12.82 DE 3247054**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.08.84 Patentblatt 84/31**

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**03.06.87 Patentblatt 87/23**

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT**

(56)

Entgegenhaltungen:  
**EP - A - 0 009 210**  
**DE - A - 2 433 814**  
**GB - A - 1 099 957**  
**US - A - 3 313 633**

**SCHWEISSTECHNIK 27, Band 9, 1977, Seiten 396-399,**  
**DE, K. PETKOW: "Auftragen von verschleissfesten**  
**Schichten aus Molybdän und Molybdänkarbid durch**  
**Plasmaspritzen"**  
**SCHWEISSEN UND SCHNEIDEN, Jahrgang 15, Heft 3,**  
**1963, Seiten 97-106, H.D. STEFFENS u.a.: "Molybdän als**  
**Spritzwerkstoff"**  
**PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 5, Nr. 71**  
**(C-54)[743], 13. Mai 1981**

(73)

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

(72)

Erfinder: **Beyer, Horst, Dr., Finkenweg 12,**  
**D-5093 Burscheid (DE)**  
Erfinder: **Buran, Ulrich, Dipl.-Ing., Neuenhaus 26 a,**  
**D-5093 Burscheid (DE)**  
Erfinder: **Fischer, Manfred, Dr., Moltkestrasse 15 a,**  
**D-5653 Leichlingen (DE)**  
Erfinder: **Neuhäuser, Hans Jochem, Dr., Hufer Weg 13,**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**

**EP O 114 232 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

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 schnelllaufenden Dieselmotoren, den Reibflächen von Synchronringen oder den Feuerstegen von Kolbenböden der Kolben in Verbrennungskraftmaschinen durch vorzugsweise ein Plasmaspritzverfahren.

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 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 Nuten und Ausnehmungen in die Laufflächen eingearbeitet, die dann mit dem Spritzwerkstoff ausgefüllt werden, und man spricht dann von Beschichtungen in ein- oder beidseitig gekammerter Form.

Molybdänspritzschichten besitzen vor allem eine hervorragende Brandspurfestigkeit, während ihre Verschleissfestigkeit 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 auch bei überspritzten Ringen besteht.

Deshalb hat man vor allem zur Verbesserung der Verschleissfestigkeit derartiger Schichten versucht, dem Molybdän andere Elemente zuzuliegen oder zuzumischen, und man hat zusätzlich Hartstoffe den Spritzpulvern hinzugefügt. Nach der Literaturstelle «Schweisstechnik», 27, Band 9 (1977), Seiten 396 und 399, werden durch Plasmaspritzen verschleissfeste Schichten aus Molybdän und Molybdänkarbid hergestellt. Die Spritzpulver der DE-AS 2 433 814 bestehen 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% 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 Schichtausbrüchen kam.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Spritzpulverzusammensetzungen zu finden, aus denen sich durch thermische Spritzverfahren verschleissfeste Beschichtungen auf insbesondere den Laufflächen von 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 herabgesetzt ist. Die Spritzpulver sollen sich insbesondere zur Beschichtung von Kolbenringen in schnelllaufenden Dieselmotoren eignen.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch ein Spritzpulver gelöst, welches aus den drei Komponenten 20 bis 60 Gewichtsprozent Molybdän, 20 bis 50 Gewichtsprozent Molybdänkarbid und bis zu 30 Gewichtsprozent einer niedrig schmelzenden Legierung auf der Basis einer Chromlegierung, einer Chromnickellegierung und/oder einer Aluminiumlegierung besteht.

Das bevorzugt verwendete Molybdänkarbid ist ein Karbid der Zusammensetzung  $\text{Mo}_2\text{C}$ , und die bevorzugt eingesetzten niedrig schmelzenden Legierungen sind Nickelchromlegierungen mit 75 bis 85% Nickel und 15 bis 25% Chrom oder Aluminiumlegierungen mit 10 bis 20% Silizium und 80 bis 90% Aluminium.

Das Spritzpulver kann in der Form von Mischungen der drei Komponenten verwendet werden, bevorzugt enthält das Spritzpulver aber Mikropellets und/oder Verbundpulver aus mindestens zwei der Komponenten, 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 Lauffläche 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 Eigenverschleissfestigkeit der Schichten zu gering, während grössere Molybdänkarbidanteile von über 50 Gewichtsprozent den Verschleiss der Reibpartner unzulässig heraufsetzt.

Überraschenderweise wurde aber auch gefunden, dass Schichten mit Molybdän und Molybdänkarbid innerhalb der angegebenen Mengenverhältnisse keinerlei Einfluss auf die Brandspurfestigkeit der Schichten besitzen. Die Schichten mit Molybdän und Molybdänkarbid waren ähnlich brandspursicher wie reine Molybdänschichten.

Die Zugabe der niedrigschmelzenden Legierungen auf der Basis von Chromlegierungen, Chromnickellegierungen und/oder Aluminiumlegierungen erhöht die Zähigkeit der 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 üblich abgewinkelt waren, sondern deren Kanten fast rechtwinklig zur Lauffläche verliefen, hergestellt werden. Derartige Ringe zeigten in den Motortestläufen im allgemeinen keinerlei Schichtbeschädigungen im Kantenbereich.

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 Pulvern beschichtet.

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

#### Spritzpulver 1

45 Gewichtsprozent Molybdän  
45 Gewichtsprozent Molybdänkarbid  
10 Gewichtsprozent Aluminiumlegierung mit  
12 Gewichtsprozent Silizium

#### Spritzpulver 2

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

#### Spritzpulver 3

50 Gewichtsprozent Molybdän  
25 Gewichtsprozent Molybdänkarbid  
25 Gewichtsprozent einer Chromlegierung

#### Patentansprüche

1. Spritzpulver für die Herstellung verschleissfester Beschichtungen auf den Lauf- und Reibungsflächen gleitender Reibung ausgesetzter Maschinenteile, wie insbesondere den Laufflächen von Kolbenringen in schnellaufenden 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 den drei Komponenten  
20 bis 60 Gewichtsprozent Molybdän  
25 bis 50 Gewichtsprozent Molybdänkarbid und  
bis zu 30 Gewichtsprozent einer niedrigschmelzenden Legierung auf der Basis einer Chromlegierung, einer Chromnickellegierung und/oder einer Aluminiumlegierung besteht.

2. Spritzpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete Molybdänkarbid ein Karbid der Zusammensetzung  $\text{Mo}_2\text{C}$  ist.

3. Spritzpulver nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete niedrig schmelzende Legierung eine Nickelchromlegierung mit 75 bis 85 Gewichtsprozent Nickel und 15 bis 25 Gewichtsprozent Chrom ist.

4. Spritzpulver nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete niedrig schmelzende Legierung eine Aluminiumlegierung ist, die aus 10 bis 20 Gewichtsprozent Silizium und dem Rest Aluminium besteht.

5. Spritzpulver nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Spritzpulver ein Gemisch ist.

6. Spritzpulver nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Spritzpulver Mikropellets und/oder Verbundpulver aus mindestens zwei der Komponenten enthält.

#### Claims

1. Spray powder for the production, preferably by a plasma spray process, of wear resistant coatings on the running and friction surfaces of engine components subjected to sliding friction, such as in particular the running surfaces of piston rings in high-speed diesel engines, the friction surfaces of synchronizing disks or the top lands and crowns of pistons in internal combustion engines, characterized by the fact that the spray powder consists of the three components  
20 to 60 percent by weight molybdenum  
25 to 50 percent by weight molybdenum carbide and  
up to 30 percent by weight of a low melting point alloy on a chromium alloy, chromium-nickel alloy and/or aluminum alloy basis.

2. Spray powder according to Claim 1, characterized by the fact that the molybdenum carbide used is a carbide of composition  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

3. Spray powder according to at least of Claims 1 and 2, characterized by the fact that the low melting point alloy used is a nickel-chromium alloy with 75 to 85 percent by weight nickel and 15 to 25 percent by weight chromium.

4. Spray powder according to at least one of Claims 1 to 3, characterized by the fact that the low melting point alloy used is an aluminium alloy consisting of 10 to 20 percent by weight silicon and the remainder aluminium.

5. Spray powder according to at least one of Claims 1 to 4, characterized by the fact that the spray powder is a mixture.

6. Spray powder according to at least one of Claims 1 to 4, characterized by the fact that the spray powder contains micropellets and/or a composite powder composed of at least two of the components.

**Revendications**

1. Poudre à pulvériser pour la réalisation de revêtements résistants à l'usure sur les portées et les surfaces de frottement de pièces de machine exposée au frottement par glissement, comme en particulier les portées des segments de piston dans les moteurs diesel rapides, les surfaces de frottement des segments de synchronisation ou les zones de garniture de feux et des fonds de piston dans les machines à combustion interne, ce revêtement étant avantageusement réalisé par un procédé de pulvérisation à plasma, caractérisée en ce que la poudre à pulvériser se compose des trois composants suivants:

20 à 60% en poids de molybdène

25 à 50% en poids de carbure de molybdène ou jusqu'à 30% en poids d'un alliage à point de fusion bas sur la base d'un alliage de chrome, d'un alliage de nickel-chrome et/ou d'un alliage d'aluminium.

2. Poudre à pulvériser selon la revendication 1, caractérisée en ce que la carbure de molybdène utilisé est un carbure ayant la formule  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

3. Poudre à pulvériser selon au moins une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'alliage à point de fusion bas utilisé est un alliage au nickel-chrome comportant de 75 à 85% en poids de nickel et 15 à 25% en poids de chrome.

4. Poudre à pulvériser selon au moins une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'alliage à point de fusion bas utilisé est un alliage d'aluminium comportant 10 à 20% en poids de silicium et le reste d'aluminium.

5. Poudre à pulvériser selon au moins une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la poudre à pulvériser est un mélange.

6. Poudre à pulvériser selon au moins une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la poudre à pulvériser comporte des microboulettes et/ou une poudre composée d'au moins deux des composants.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4