

(19)



(11)

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 aufgebraachte 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 cylindres 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,

EP 1 022 351 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine durch Plasmaspritzen aufgebraachte eisenhaltige Schicht für Zylinderlauf-
flächen 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 Zylinderlauf-
flächen von Aluminium- oder Magnesium-Motorblöcken
wird immer noch Gusseisen mit Lamellen- oder Vermi-
kulargraphit, in Form von eingepressten oder eingegos-
senen Büchsen, verwendet.

[0003] Durch solche Büchsen wird jedoch zum einen
die Grösse und das Gewicht des Motorblocks nachteilig
beeinflusst. Zum anderen entsteht eine ungünstige Ver-
bindung 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 korrosionsan-
fällig.

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

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die
Zerspanbarkeit und die tribologischen Eigenschaften
von durch Plasmaspritzen aufgebraachten 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 Re-
aktion des eingesetzten Pulvers mit Sauerstoff beim
Plasmaspritzen ein Mikrogefüge erzeugt werden kann,
welches bezüglich Bearbeitbarkeit und Tribologie her-
vorragende Eigenschaften aufweist. Insbesondere wer-
den die Reibungskoeffizienten und die Neigung zum
Scuffing ("Fressen", d. h. dem Beginn des adhäsiven Ver-
schleisses) drastisch verringert.

[0008] Die erfindungsgemässen durch Plasmasprit-
zen eines Beschichtungspulvers aufgebraachten eisen-
haltigen Schichten für Zylinderlaufflächen von Motor-
blöcken sind dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel-
grössen 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 Partikel-
größenverteilung 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 Fe_3O_4 -Kristalle bildet. Für die Be-
schichtung kommen insbesondere in Frage:

- die Zylinderbohrungen von Motorblöcken aus Alu-
minium- oder Magnesium- Legierungen oder aus
Gusseisen; oder
- die innere Zylinderwand von in Aluminium- oder Ma-
gnesium-Motorblöcke eingesetzten Gusseisen-
büchsen.

[0009] Bevorzugte Ausführungen der durch Plas-
maspritzen aufgebraachten Schichten sind in den abhän-
gigen Ansprüchen 2 bis 5 umschrieben.

[0010] Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Fe_2O_3 we-
niger als 0,2 Gewichts-%. Die Menge der gebildeten Oxy-
de kann durch Mischen der Luft mit Stickstoff oder Sau-
erstoff 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 erfindungsgemässe Verfahren zur Herstel-
lung der erfindungsgemässen Schichten ist dadurch ge-
kennzeichnet, dass während des Plasmaspritzens eine
Luftmenge von 200 bis 1000 NLPM (Normal-Liter pro
Minute, d.h. bei 1 bar [= 10^5 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 Büch-
se während des Beschichtens 7 bis 12 m/s.

[0012] Bevorzugte Verfahren werden in den Ansprü-
chen 8 bis 20 beansprucht.

[0013] Zweckmässigerweise wird für die Beschich-
tung ein gasverdüstes Pulver folgender chemischer Zu-
sammensetzung 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 gas-
verdüstes Pulver folgender chemischer Zusammenset-
zung 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 Rasterelektronenmikroskop REM, oder nach der Laserbeugungsmethode MICROTRAC bestimmt werden.

[0016] Zweckmässigerweise wird ein durch Gasverdüsung 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 erfindungsgemässen 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 durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass der Sauerstoffgehalt in der erzeugten Schicht bei 3 Gewichts-% liegt. Der Sauerstoff ist gemäss Untersuchungen mittels Röntgenfeinstrukturanalyse 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 durchgeführten 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 aufgetragenen Schicht waren gleich wie im Beispiel 1.

[0026] Die durchgeführten 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 Verminderung 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 einerseits klar ersichtlich, dass sich der Reibungskoeffizient mit zunehmender Grösse der Partikel des Beschichtungspulvers vermindert. Andererseits wird deutlich, dass die Haftfestigkeit der Schicht auf AISi-Substraten abnimmt, wenn die Grösse der Partikel des Beschichtungspulvers zunimmt. Ein guter Kompromiss bezüglich der zu wählenden Partikelgrösse kann im Bereich von 25-30 μm liegen, sodass mit einer in den meisten Fällen ausreichenden Haftfestigkeit der Schicht im Bereich von 45-50 MPa zu rechnen ist, wobei der Reibungskoeffizient, im Vergleich mit Schichten gemäss dem Stand der Technik, um ca. 22-25% geringer ist. Wenn aber in erster Linie eine ausgesprochen hohe Haftfestigkeit der Schicht angestrebt wird und die Verminderung des Reibungskoeffizienten eher von untergeordneter Bedeutung ist, wird man ein Beschichtungspulver mit einer Partikelgrösse von weniger als 25 μm wählen. Andererseits, wenn in erster Linie ein ausgesprochen geringer Reibungskoeffizient angestrebt wird und eine etwas geringere Haftfestigkeit in Kauf genommen werden kann, wird man ein Beschichtungspulver mit einer Partikelgrösse von mehr als 35 μm wählen.

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

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 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 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, 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 Zusammenhang 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 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 Sauerstoff von mehr als 2.5 Gew.-% wählen.

Patentansprüche

1. Durch Plasmaspritzen eines Beschichtungspulvers aufgetragene eisenhaltige Schicht für Zylinderlaufflächen von Motorblöcken, **dadurch gekennzeichnet, 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.
2. Schicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Fe_2O_3 weniger als 0,2 Gewichts-% beträgt.
3. Schicht nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat für die aufzutragende Schicht der aus einer Aluminium- oder Magnesiumlegierung oder aus Gusseisen bestehende Motorblock selbst ist.
4. Schicht nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat für die aufzutragende

- 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 aufgebrachteneisenhaltigen Schicht für Zylinderlaufflächen von Motorblöcken, wobei der Gehalt an gebundenem Sauerstoff 1 bis 4 Gewichts-% beträgt und der gebundene Sauerstoff mit Eisen FeO- und Fe₃O₄-Kristalle bildet, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmaterial in Pulverform zugeführt und während des Plasmaspritzens eine Luftmenge von 200 bis 1000 NLPM zugegeben wird. 10
7. Verfahren zur Herstellung einer durch Plasmaspritzen aufgebrachteneisenhaltigen Schicht für Zylinderlaufflächen von Motorblöcken, wobei der Gehalt an gebundenem Sauerstoff 1 bis 4 Gewichts-% beträgt und der gebundene Sauerstoff mit Eisen FeO- und Fe₃O₄-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
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Fe₂O₃ weniger als 0,2 Gewichts-% beträgt. 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
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
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gusseisen mit Lamellen- oder Vermikulargraphit versetzt ist. 40
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** während des Plasmaspritzens reiner Sauerstoff zugegeben wird. 45
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 Beschichtens 7 bis 12 m/s beträgt. 50
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die Beschichtung ein gasverdüstes Pulver folgender chemischer Zusammensetzung eingesetzt wird: 55
- 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 Fe₃O₄ durch Auswahl der Partikeigrößenverteilung beeinflusst wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikelgröße des Pulvers im Bereich von 5 bis 25µm liegt.
19. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikelgröße des Pulvers im Bereich von 10 bis 45µm liegt.
20. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikelgröße des Pulvers im Bereich von 15 bis 60µm liegt.
21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein durch Gasverdüstung 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 TiO₂ oder aus Al₂O₃TiO₂- und /oder Al₂O₃ZrO₂- Legierungssystemen besteht, eingesetzt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Oxydkeramik 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 Fe_3O_4 crystals with iron.
2. A layer in accordance with claim 1, **characterised in that** the content of Fe_2O_3 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 Fe_3O_4 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 Fe_3O_4 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 Fe_2O_3 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:

35 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

40 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:

45 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

50 16. A method in accordance with claim 14 or claim 15, **characterised in that** the powder additionally contains:

55 S = 0.01 to 0.2 weight percent
P = 0.01 to 0.1 weight percent.

17. A method in accordance with any one of claims 6 to

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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.

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.
2. Couche selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la teneur en Fe₂O₃ est de moins de 0,2% en poids.
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.

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.
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.
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.
8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, **caractérisé en ce que** la teneur en Fe₂O₄ est inférieure à 0,2% en poids.
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.
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.
11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, **caractérisé en ce que** la fonte est mélangée à du graphite lamellaire ou vermiculaire.
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.
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
- C = 0,4 à 1,5% en poids
Cr = 0,2 à 2,5% en poids 10
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: 15
- C = 0,1 à 0,8% en poids
Cr = 11 à 18% en poids 20
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: 25
- 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** le volume de FeO et de Fe₃O₄ est influencé par le choix de la granulométrie.
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 25 μm. 35
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 μm. 40
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 μm. 45
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. 50
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 tri-bologique. 55
23. Procédé selon la revendication 22, **caractérisé en ce qu'**une céramique d'oxyde, qui se compose de

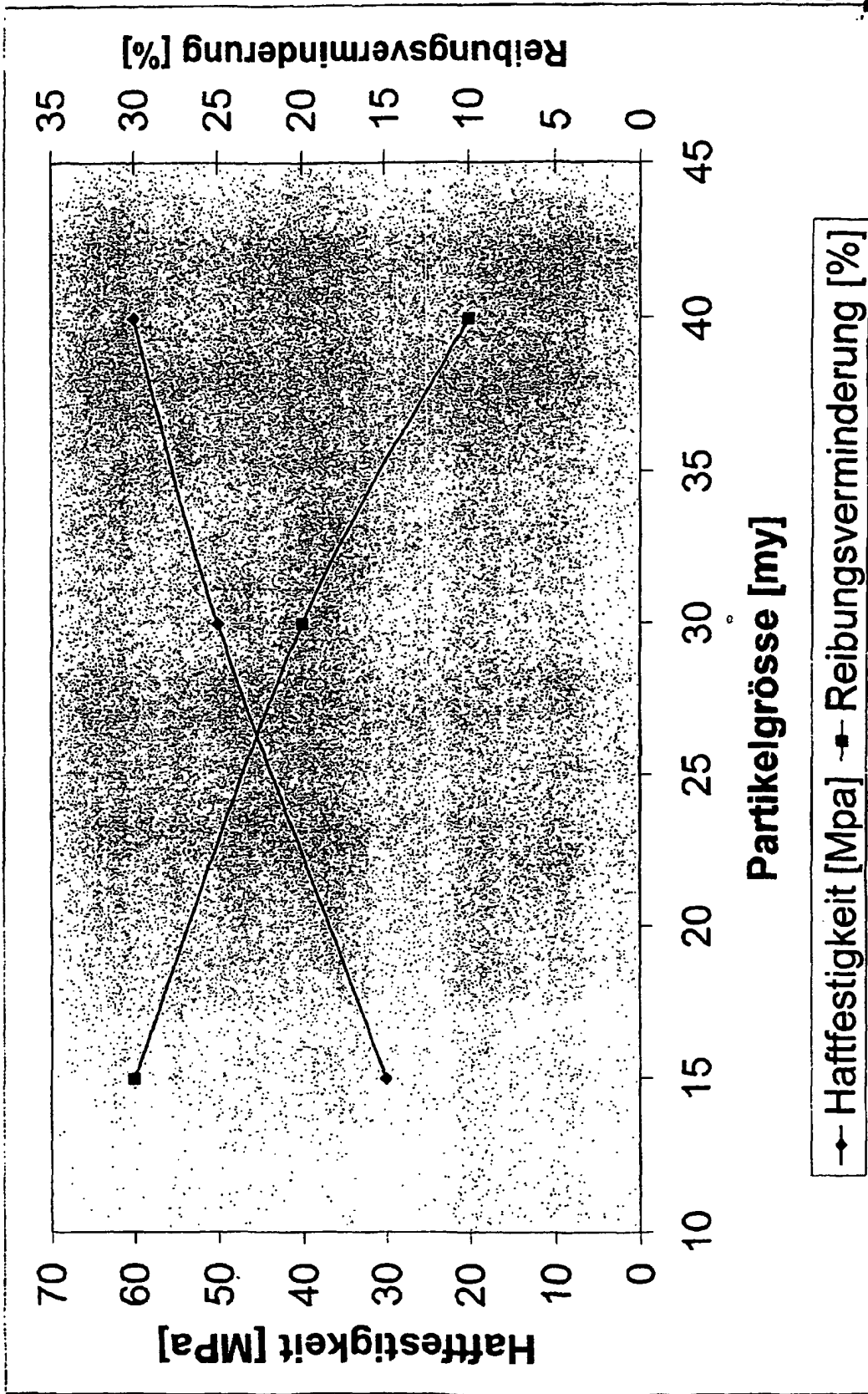


Fig. 1

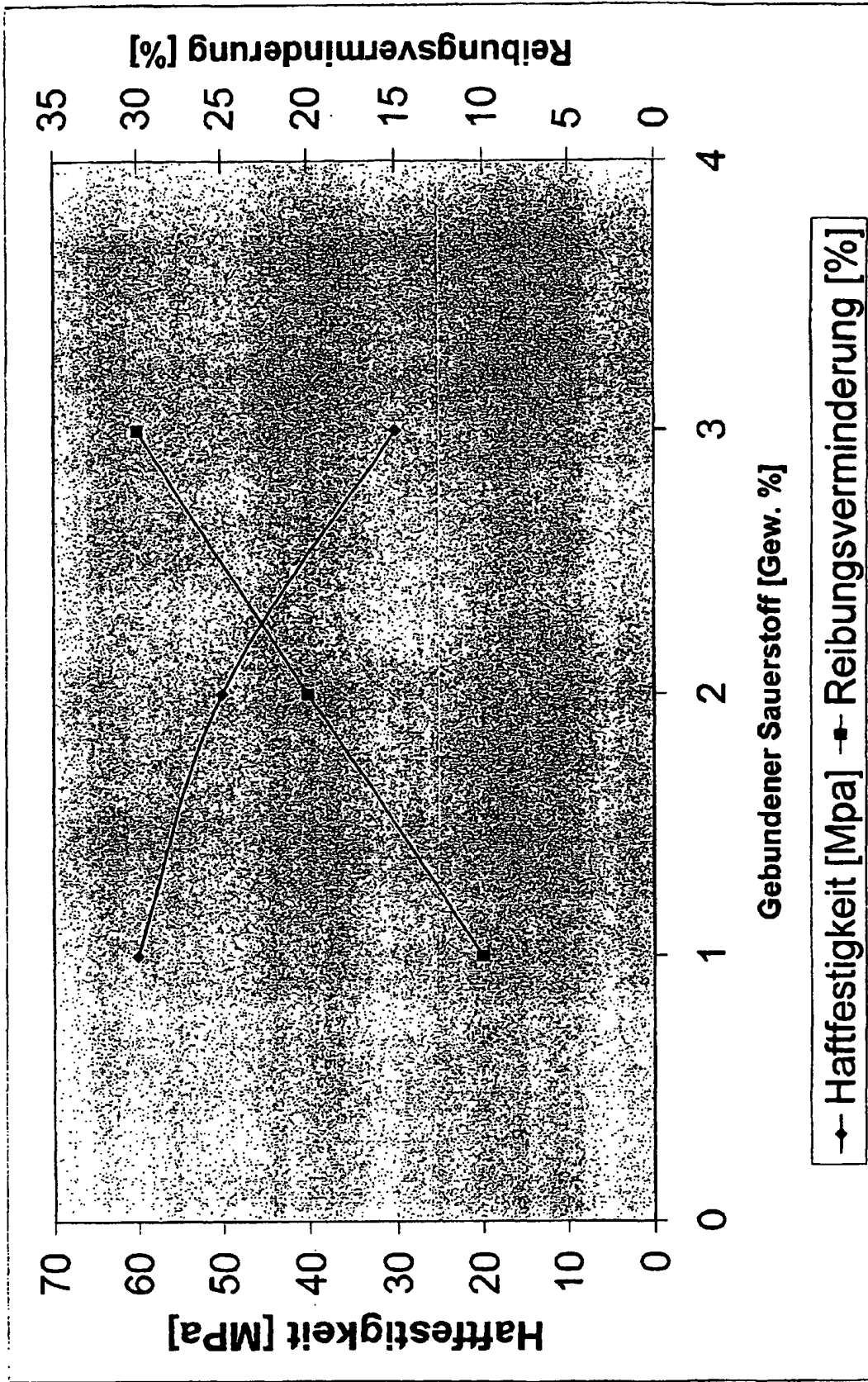


Fig. 2

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]