(11) **EP 1 174 524 A2** 

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:23.01.2002 Patentblatt 2002/04

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C23C 4/08**, C23C 30/00

(21) Anmeldenummer: 01810455.4

(22) Anmeldetag: 10.05.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 14.06.2000 CH 11742000

(71) Anmelder: Sulzer Metco AG 5610 Wohlen (CH)

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

(74) Vertreter: Rottmann, Maximilian R. c/o Rottmann, Zimmermann + Partner AG Glattalstrasse 37 8052 Zürich (CH)

(54) Oberflächenschicht zur Bildung einer Lauffläche auf einer Zylinderwandung dazu geeignetes Spritzpulver sowie Verfahren zur Erzeugung derartiger Oberflächenschichten

(57) Es wird eine Oberflächenschicht zur Bildung einer Lauffläche auf einer Zylinderwandung vorgeschlagen, die separate Phasen von Bestandteilen aufweist, welche von der Phase der übrigen Werkstoffe getrennt sind. Die Oberflächenschicht ist durch Plasmaspritzen eines eisenhaltigen Spritzpulvers erzeugt, welches alle Bestandteile der zu erzeugenden Schicht enthält. Eine derartige Oberflächenschicht ist einfach aufzubringen

und weist eine deutlich verbesserte Zerspanbarkeit auf, ohne dass die anderen wichtigen Funktionen des Schichtwerkstoffes, insbesondere die Verschleissfestigkeit und der niedrige Reibungskoeffizient gegenüber den Kolbenringwerkstoffen, negativ beeinflusst werden. Bevorzugte Bestandteile des Spritzpulvers sind - neben Fe - Cr, Mn, S und C; weiter können As, Te, Se, Sb und/oder Bi vorhanden sein.

#### Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1 ausgebildete Oberflächenschicht zur Bildung einer Lauffläche auf einer Zylinderwandung, ein im Oberbegriff des Anspruchs 8 definiertes Spritzpulver zur Erzeugung der Oberflächenschicht sowie ein im Oberbegriff des Anspruchs 18 umschriebenes Verfahren zur Erzeugung solcher Oberflächenschichten.

**[0002]** Das thermische Beschichten von Zylinderlaufflächen mittels Plasmaspritzverfahren ist bereits bekannt, z.B. aus der Veröffentlichung EP-B1-0 716 156, "Brennkraftmaschinenblock mit beschichteten Zylinderbüchsen".

[0003] Die Zerspanbarkeit solcher Plasmaspritzschichten durch Honen, Läppen, Feinspindeln oder Schleifen war jedoch bis anhin beschränkt, so dass die Bearbeitungskosten relativ hoch lagen, insbesondere was die Bearbeitungszeit und die Lebensdauer der Werkzeuge anbelangt.

[0004] Die Zerspanbarkeit solcher Plasmaspritzschichen kann durch Zugabe von Festschmierstoffen deutlich erhöht werden, z.B. durch Zugabe von hexagonalem Bornitrid BN, von MoS<sub>2</sub> oder von WS<sub>2</sub>. Bornitrid und die genannten Sulfide lassen sich jedoch nur schlecht in die Schichten einbringen, weil sie mit dem Sauerstoff der Luft reagieren oder durch die hohe Temperatur des Plasmas zersetzt werden. Sie müssen durch kostspielige Umhüllung geschützt werden.

[0005] Weiter ist in der Patentanmeldung EP 99 81 1122.3 ein Verfahren zum sog. "Reaktivspritzen" beschrieben, bei welchem durch kontrollierte Sauerstoffzugabe während des Plasmaspritzens in der Plasmaspritzschicht FeO- (Wustite) und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Kristalle (Magnetite) gebildet werden. Dadurch werden der Reibungskoeffizient und die Zerspanbarkeit verbessert.

[0006] Schliesslich sind aus der GB-A-2 297 053 Einsatzbüchsen für Zylinderlaufflächen bekannt, welche aus supereutektischen Aluminium/Silizium-Legierungen bestehen. Die Einsatzbüchse wird nach dem Einsetzen in den Motorblock einer mechanischen Bearbeitung unterzogen, indem deren Oberfläche zuerst grob und dann fein bearbeitet wird. In einer letzten Bearbeitungsphase wird die Oberfläche gehont. Nach dem Hohnen stehen diejenigen Partikel, die härter sind als die Mikrostruktur der Basislegierung, namentlich Silikon Kristalle und intermetallische Phasen, etwas über die eigentliche Oberfläche vor. Durch diese exponierten Partikel soll die Verschleissfestigkeit verbessert werden.

[0007] Ausgehend vom bekannten Stand der Technik besteht die Aufgabe der Erfindung darin, eine Oberflächenschicht zur Bildung einer Lauffläche auf einer Zylinderwandung gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1 vorzuschlagen, welche einfach auf die Zylinderwandung aufbringbar und deutlich besser zerspanbar ist, ohne dass die anderen wichtigen Funktionen des Schichtwerkstoffs negativ beeinflusst werden. Insbe-

sondere sollen die Verschleissfestigkeit und der niedrige Reibungskoeffizient gegenüber den mit der Oberflächenschicht in Berührung kommenden Kolbenringwerkstoffen erhalten bleiben oder sogar verbessert werden.

**[0008]** Diese Aufgabe wird durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 genannten Massnahmen gelöst.

[0009] Erfindungsgemäss ist die separate Phasen von Bestandteilen auweisende Oberflächenschicht zur Bildung einer Lauffläche auf einer Zylinderwandung durch Plasmaspritzen eines eisenhaltigen Spritzpulvers erzeugt, welches alle Bestandteile der zu erzeugenden Oberflächenschicht enthält.

**[0010]** Die Oberflächenschicht kann entweder direkt auf die Zylinderwandung aufgebracht werden oder auf eine Einsatzbüchse, welche zur Bildung der Lauffläche in die Zylinderbohrung eingesetzt wird.

**[0011]** Nebst einem überwiegenden Anteil an Eisen sind bevorzugte Zugabestoffe Chrom, Mangan, Schwefel und Kohlenstoff. Geeignet sind z.B. aber auch Bismut, Blei, Tellur und Selen. Die genannten Stoffe können in elementarer Form oder in Form von Verbindungen zugegeben werden.

**[0012]** Die erwähnten Zugabestoffe bilden beim Abkühlen der durch Plasmaspritzen aufgebrachten Schicht die erfindungsgemässen separaten Phasen.

[0013] Naturgemäss weisen die erzeugten Spritzschichten dieselbe Zusammensetzung auf wie die eingesetzten Spritzpulver.

[0014] Im Anspruch 8 wird zudem ein Spritzpulver zur Erzeugung von Oberflächenschichten nach Anspruch 1 und im Anspruch 17 ein Verfahren zur Erzeugung von Oberflächenschichten nach Anspruch 1 vorgeschlagen. Bevorzugte Zusammensetzungen des Pritzpulvers sind in den Ansprüchen 9 bis 16 umschrieben während ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel des Verfahrens zur Erzeugung der Oberflächenschichten im Anspruch 18 definiert ist.

[0015] Die Spritzpulver weisen zweckmässigerweise eine Teilchengrösse von 5 bis 60  $\mu$ m, vorzugsweise eine solche von 10 bis 45  $\mu$ m, auf.

## Beispiel 1

**[0016]** Ein Spritzpulver der folgenden Zusammensetzung wird gasverdüst und durch Plasmaspritzen auf die Zylinderlauffläche aufgebracht:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent Cr = 0,1 bis 18,0 Gewichtsprozent Mn = 0,1 bis 6,0 Gewichtsprozent S = 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent C = 0,1 bis 1,2 Gewichtsprozent.

[0017] Vorzugsweise weist das Spritzpulver folgende Zusammensetzung auf:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent Cr = 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent

50

Mn = 0,3 bis 1,5 Gewichtsprozent S = 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent C = 0,8 bis 1,2 Gewichtsprozent.

### Beispiel 2

**[0018]** Ein Spritzpulver der folgenden Zusammensetzung wird gasverdüst und durch Plasmaspritzen auf die Zylinderlauffläche aufgebracht:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent Cr = 12,0 bis 15,0 Gewichtsprozent Mn = 0,3 bis 1,5 Gewichtsprozent S = 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent C = 0,35 bis 0,6 Gewichtsprozent.

**[0019]** Die so erzeugten Schichten sind korrosionsbeständig gegenüber Schwefel- und Ameisensäure, d.h. Kondensaten die sich in Verbrennungskraftmaschinen bilden können.

[0020] Die vorgeschlagenen Oberflächenschichten sowie die vorgeschlagenen Pulver eignen sich insbesondere zum direkten Aufbringen auf die Zylinderwandung von Motorblöcken, insbesondere von Motorblökken aus Leichtmetall. Natürlich können auch in die Zylinderbohrung einzusetzende bzw. eingesetzte Einsatzbüchsen mit der vorgeschlagenen Oberflächenschicht versehen werden. Vorzugsweise wird das Spritzpulver mittels einer Plasmaspritzvorrichtung mit einem rotierenden Plasmatron aufgetragen.

### Patentansprüche

- 1. Oberflächenschicht zur Bildung einer Lauffläche auf einer Zylinderwandung, wobei die Oberflächenschicht separate Phasen von Bestandteilen aufweist, welche von der Phase bzw. den Phasen der übrigen Oberflächenwerkstoffe getrennt sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenschicht durch Plasmaspritzen eines eisenhaltigen Spritzpulvers erzeugt ist, welches alle Bestandteile der zu erzeugenden Oberflächenschicht enthält.
- 2. Oberflächenschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie direkt auf die Zylinderwandung aufgebracht ist.
- Oberflächenschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie auf eine in die Zylinderbohrung einzusetzende bzw. eingesetzte Einsatzbüchse aufgebracht ist.
- **4.** Oberflächenschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ausser Fe auch Cr, Mn, S und C enthält.
- 5. Oberflächenschicht nach Anspruch 4, dadurch ge-

**kennzeichnet**, **dass** sie folgende Zusammensetzung aufweist:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent Cr = 0,1 bis 18,0 Gewichtsprozent Mn = 0,1 bis 6,0 Gewichtsprozent S = 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent C = 0,1 bis 1,2 Gewichtsprozent.

6. Oberflächenschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, sie folgende Zusammensetzung aufweist:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent
Cr = 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent
Mn = 0,3 bis 1,5 Gewichtsprozent
S = 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent
C = 0,8 bis 1,2 Gewichtsprozent.

20 7. Oberflächenschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenschicht korrosionsbeständig gegenüber Schwefel- und Ameisensäure ist und folgende Zusammensetzung aufweist:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent
Cr = 12,0 bis 15,0 Gewichtsprozent
Mn = 0,3 bis 1,5 Gewichtsprozent
S = 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent
C = 0,35 bis 0,6 Gewichtsprozent.

- 8. Spritzpulver zur Erzeugung von Oberflächenschichten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Spritzpulver alle Bestandteile der zu erzeugenden Schicht enthält.
- **9.** Spritzpulver nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** es Fe, Cr, Mn, S und C aufweist.
- 40 10. Spritzpulver nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Zusammensetzung aufweist:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent

Cr = 0,1 bis 18,0 Gewichtsprozent

Mn = 0,1 bis 6,0 Gewichtsprozent

S = 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent

C = 0,1 bis 1,2 Gewichtsprozent.

11. Spritzpulver nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Zusammensetzung aufweist:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent
Cr = 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent
Mn = 0,3 bis 1,5 Gewichtsprozent
S = 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent
C = 0,8 bis 1,2 Gewichtsprozent.

12. Spritzpulver nach Anspruch 8 zur Erzeugung von Oberflächenschichten, welche korrosionsbeständig gegenüber Schwefel- und Ameisensäure sind, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Zusammensetzung aufweist:

Fe = Differenz auf 100 Gewichtsprozent

Cr = 12,0 bis 15,0 Gewichtsprozent

Mn = 0,3 bis 1,5 Gewichtsprozent

S = 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent

C = 0,35 bis 0,6 Gewichtsprozent.

13. Spritzpulver nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Teilchengrösse von 5 bis 60 μm aufweist.

14. Spritzpulver nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Teilchengrösse von 10 bis  $45~\mu m$  aufweist.

15. Spritzpulver nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem einen oder mehrere der folgenden Bestandteile aufweist:

As = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent

Te = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent

Se = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent

Sb = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent

Bi = 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent.

**16.** Spritzpulver nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent Pb enthält.

17. Verfahren zur Erzeugung von Oberflächenschichten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Spritzpulver mittels eines rotierenden Plasmatrons aufgetragen wird.

**18.** Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** das Spritzpulver gasverdüst wird.

10

15

5

20

30

25

35

40

45

50

55