



(11) **EP 1 848 839 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.10.2011 Patentblatt 2011/40

(51) Int Cl.:
C23C 18/12 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06706649.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2006/000991

(22) Anmeldetag: **04.02.2006**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/087114 (24.08.2006 Gazette 2006/34)

(54) **SCHUTZSCHICHT GEGEN HEISSGASKORROSION IM VERBRENNUNGSRAUM EINER BRENNKRAFTMASCHINE**

PROTECTIVE LAYER AGAINST HOT GAS CORROSION IN THE COMBUSTION CHAMBER OF AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

COUCHE PROTECTRICE CONTRE LA CORROSION PAR GAZ CHAUDS DANS LA CHAMBRE DE COMBUSTION D'UN MOTEUR THERMIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **15.02.2005 DE 102005006671**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.10.2007 Patentblatt 2007/44

(73) Patentinhaber: **KS Kolbenschmidt GmbH 74172 Neckarsulm (DE)**

(72) Erfinder: **BÜRKLE, Günter 71726 Benningen (DE)**

(74) Vertreter: **Greif, Thomas et al Thul Patentanwalts-gesellschaft mbH Rheinmetall Platz 1 40476 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 156 024 WO-A-95/16060 JP-A- 7 109 580 US-A- 5 182 143

- DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2002-671661 XP002484863 & JP 2002 275637 A 25. September 2002 (2002-09-25) & JP 2002 275637 A (NAGASE & CO LTD; NAGASE CHEMTEX CORP) 25. September 2002 (2002-09-25)
- P. GREIL: "Polymer Derived Engineering Ceramics", ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, vol. 2, no. 6, 14 June 2000 (2000-06-14), pages 339-348, XP007910707,
- GREIL P.: 'Polymer Derived Engineering Ceramics' ADVANCED ENGINEERING MATERIALS Bd. 2, Nr. 6, 14 Juni 2000, Seiten 339 - 348, XP007910707

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 848 839 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Beschichtung eines tribologisch hochbelastbaren Bauteils einer Brennkraftmaschine gemäß den Merkmalen des Oberbegriffes des Patentanspruchs 1.

[0002] Die von heißen Verbrennungsgasen überstrichenen Flächen im Verbrennungsraum einer Brennkraftmaschine neigen grundsätzlich zu einer Oxidation. Davon betroffen sind insbesondere die Kolbenböden der Kolben der Brennkraftmaschine, egal um welche Bauart von Kolben es sich handelt, ebenso kommt es zu diesen Oxidationen bei Stahl- und Leichtbaukolben. Aufgrund der resultierenden Heißgaskorrosion und der daraus resultierenden thermo-mechanischen Beanspruchung der Bereiche des Kolbenbodens, insbesondere der Randbereiche, wenn der Kolben eine Brennraummulde aufweist, kommt es zu Brüchen im Bereich des Kolbenbodens.

[0003] Hiergegen sind schon Maßnahmen ergriffen worden, die allesamt bisher unzufriedenstellend sind. Aus der DE 196 29 399 A1 ist ein temperaturstabiler Hochtemperaturlack auf Basis von Polyphosphaten, Chromaten und Aluminiumpulver bekannt, der aber aufgrund von Umweltschutzvorschriften schwierig in der Handhabung eines Produktionsprozesses ist. Aus der DE 40 03 038 C1 ist aus verschiedenen Materialien eine mehrlagige Schicht aus Grundsicht, Mittelschicht sowie Deckschicht bekannt, die bei der Produktion eines Kolbens nur aufwändig aufzubringen ist. Aus der DE 100 29 810 A1 sind plasmagespritzte Schichten bekannt, die ebenfalls produktionsaufwändig sind. Aus der DE 198 52 285 C2 ist es bekannt, durch ein entsprechendes Verfahren den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Glas, Metall und Keramik anzupassen, wobei kein Bezug zu Brennkraftmaschinen genannt ist.

[0004] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Beschichtung eines tribologisch hochbelastbaren Bauteils bereitzustellen, aus der eine hochtemperaturfeste Korrosionsschutzschicht für das Bauteil resultiert.

[0005] Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand gemäß des Anspruchs 1 gelöst.

[0006] Die Metalle können aus der Gruppe Si (Silicium), Ti (Titan), Zr (Zirkonium), Al (Aluminium), Sn (Zinn) oder Ce (Cer) sein, wobei die Aufstellung nicht vollständig ist. Diese Metalle werden im Verlauf des Einbrennens (Pyrolyse) bei Temperaturen insbesondere im Brennraum zwischen 200° C und 450° C vollständig oder teilweise in Oxide umgewandelt und miteinander versintert, so dass die hochtemperaturfeste Schutzschicht gegen Heißgaskorrosionen entsteht.

[0007] Auf das Bauteil wird eine dünne Beschichtung aus dem organisch/anorganischen Präpolymer aufgebracht und anschließend einer Pyrolyse unterzogen. Der besondere Vorteil der Beschichtung ist einerseits, dass sie sehr dünn ist, andererseits muß der Einbrennprozeß (Pyrolyse) nicht zwangsweise bei der Herstellung des Bauteiles vorgenommen werden, sondern kann nach

dem Einbau des Bauteils und dessen Inbetriebnahme stattfinden. Bei Anwendung der Beschichtung bei einem Kolben einer Brennkraftmaschine kann also die Beschichtung bei dem Hersteller des Kolbens aufgebracht werden, während die eigentliche Pyrolyse erst stattfindet, wenn der Kolben in die Brennkraftmaschine eingebaut und diese in Betrieb genommen worden ist. Nach den ersten Verbrennungen ist die Beschichtung eingebrannt und bietet eine hochtemperaturfeste Schutzschicht des Kolbenbodens gegen Heißgaskorrosionen im Verbrennungsraum der Brennkraftmaschine, so dass die Lebensdauer des Kolbens wesentlich gesteigert wird. Dabei ist in erfindungsgemäßer Weise daran zu denken, dass der vollständige Kolbenboden, egal ob mit oder ohne Brennraummulde, mit der erfindungsgemäßen Beschichtung versehen wird. Hat der Kolben eine Brennraummulde, kann daran gedacht werden, dass nur die Brennraummulde vollständig beschichtet wird oder auch nur der Muldenrandbereich der Brennraummulde, um den dort besonders durch die Heißgaskorrosion beanspruchten Bereich wirksam zu schützen.

[0008] In der oxidischen Matrix können die in die Precursoren eingemischten oxidationsbeständigen metallischen Partikel aus Al, Cu, Fe, Cr, Ni oder Co bestehen, wobei auch hier die Aufzählung nicht vollständig ist. Außerdem ist eine Legierung aus den genannten metallischen Partikeln einsetzbar, die der Anpassung des Wärmeausdehnungskoeffizienten und als Füllstoff zur Vermeidung von Schrumpfungsrissen bei der Pyrolyse dienen. Damit wird durch die Beimischung dieser genannten Materialien einerseits der Wärmeausdehnungskoeffizient der Beschichtung an das Material des Bauteiles angepaßt und andererseits werden Materialspannungen, insbesondere Schrumpfungsrisse, wirksam verhindert.

[0009] In Weiterbildung der Erfindung sind der Beschichtung Farbpigmente beigemischt. Dabei versteht es sich von selbst, dass die beigemischten Farbpigmente ebenfalls hitzebeständig sind. So können zum Beispiel schwarze oder sonstige dunkle Pigmente zur Erhöhung der Strahlungsabsorption verwendet werden, woraus eine verbesserte Wärmeabstrahlung resultiert.

[0010] In Weiterbildung der Erfindung sind der Beschichtung metallische Pigmente beigemischt. Solche metallischen Pigmente dienen der Erhöhung des Reflexionsgrades und verhindern durch die Verringerung der Bauteiltemperatur ebenfalls wirksam eine Heißgaskorrosion. Außerdem lassen sich auch durch die metallischen Pigmente die Wärmeausdehnungskoeffizienten des Bauteiles und der Beschichtung aneinander anpassen, so dass die thermischen Spannungen zwischen der Beschichtung und dem Bauteil abgebaut werden.

[0011] In Weiterbildung der Erfindung sind der Beschichtung keramische Füllstoffe (Partikel) beigemischt. Diese keramischen Füllstoffe (insbesondere Nanopartikel) erhöhen die Gleitfähigkeit der Beschichtung, so dass nicht nur Heißgaskorrosionen verhindert, sondern auch die Reibung der Beschichtung herabgesetzt werden.

[0012] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung

können auch mehrere der vorgenannten Pigmentarten miteinander kombiniert werden.

[0013] Ein einfacher und kostengünstiger Herstellungsprozeß besteht darin, dass die Beschichtung z. B. durch Spritzen, Tauchen, Rakeln oder dergleichen, auf das Bauteil aufgebracht wird. Anschließend erfolgt eine Trocknung, wobei entweder nach dem Trocknen das Bauteil einer Hitzebehandlung unterzogen wird, wodurch die Beschichtung eingebrannt wird. Hierauf kann allerdings beim Hersteller des Bauteiles, insbesondere des Kolbens, verzichtet werden, wenn nämlich das Bauteil an denjenigen geliefert wird, der es einbaut und im Betriebszustand dann der Hitzebehandlung unterzogen wird. So ist es der Regelfall, dass ein Zulieferer eines Automobilherstellers Kolben herstellt und diese dann mit der erfindungsgemäßen Beschichtung versieht, die zunächst nur eingetrocknet ist. Wird der Kolben an den Automobilhersteller bzw. an den Hersteller der Brennkraftmaschine geliefert, kann er eingebaut werden, wobei das Einbrennen der Beschichtung bei der ersten Inbetriebnahme der Brennkraftmaschine erfolgt. Weitere Maßnahmen für das Einbrennen sind dann nicht mehr erforderlich, so dann direkt mit Inbetriebnahme der Brennkraftmaschine die hochtemperaturfeste Korrosionsschutzschicht zur Verfügung steht.

Patentansprüche

1. Kolben einer Brennkraftmaschine mit einer Beschichtung des Kolbenbodens aus einem organisch-anorganischen Präpolymer, hergestellt aus einbrennbaren Metall-Alkoxiden und/oder polymerisierbaren organometalischen Verbindungen in organische Lösungsmitteln, die nach Aufbringung auf das Bauteil pyrolysiert wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Beschichtung metallische Pigmente beigemischt sind.
2. Kolben nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Beschichtung Farbpigmente beigemischt sind.
3. Kolben nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Beschichtung keramische Partikel, insbesondere Nanopartikel, beigemischt sind.
4. Kolben nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung zumindest zwei der Pigmentarten beigemischt sind.
5. Kolben einer Brennkraftmaschine, **gekennzeichnet durch** eine Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und zumindest eines Muldenrandes einer in einem Kolbenboden des Kolbens vorhandenen Brennraummulde.
6. Kolben einer Brennkraftmaschine nach Anspruch 5,

gekennzeichnet durch eine Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 der vollständigen Brennraummulde.

Claims

1. Piston of an internal combustion engine with a coating of the piston head of an organic-inorganic prepolymer, produced from storable metal alkoxides and/or polymerizable organometallic compounds in organic solvents, which is pyrolyzed after being applied to the component, **characterized in that** metallic pigments are admixed with the coating.
2. Piston according to Claim 1, **characterized in that** colour pigments are admixed with the coating.
3. Piston according to Claim 1 or 2, **characterized in that** ceramic particles, in particular nanoparticles, are admixed with the coating.
4. Piston according to one of Claims 1, 2 or 3, **characterized in that** at least two of the types of pigment are admixed with the coating.
5. Piston of an internal combustion engine, **characterized by** a coating according to one of Claims 1 to 4 of at least one recess periphery of a combustion chamber recess present in a piston head of the piston.
6. Piston of an internal combustion engine according to Claim 5, **characterized by** a coating according to one of Claims 1 to 4 of the complete combustion chamber recess.

Revendications

1. Piston d'un moteur à combustion interne, présentant un revêtement du culot de piston constitué par un prépolymère organique-inorganique, produit à partir d'alcoxydes métalliques et/ou de composés organométalliques polymérisables pouvant être chauffés au four dans des solvants organiques, qui est pyrolysé après application sur la pièce, **caractérisé en ce que** des pigments métalliques sont mélangés dans le revêtement.
2. Piston selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** des pigments colorés sont mélangés dans le revêtement.
3. Piston selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** des particules céramiques, en particulier des nanoparticules, sont mélangées dans le revêtement.

4. Piston selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, **caractérisé en ce qu'**au moins deux des types de pigments sont mélangés dans le revêtement.

5

5. Piston d'un moteur à combustion interne, **caractérisé par** un revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 d'au moins un bord d'une cavité formant la chambre de combustion se trouvant dans le culot du piston.

10

6. Piston d'un moteur à combustion interne selon la revendication 5, **caractérisé par** un revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 de la cavité complète formant la chambre de combustion.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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

- DE 19629399 A1 [0003]
- DE 4003038 C1 [0003]
- DE 10029810 A1 [0003]
- DE 19852285 C2 [0003]