

(19)



(11)

EP 2 826 985 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.01.2015 Patentblatt 2015/04

(51) Int Cl.:
F02M 61/16 (2006.01) **C25D 11/02** (2006.01)
C25D 11/04 (2006.01) **C25D 11/24** (2006.01)
C25D 11/26 (2006.01) **C23C 24/08** (2006.01)
C23C 28/04 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14174075.3**

(22) Anmeldetag: **26.06.2014**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
 GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
 PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
 Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **17.07.2013 DE 102013213993**

(71) Anmelder: **Ford Global Technologies, LLC
 Dearborn, MI 48126 (US)**

(72) Erfinder:
 • **Ukropec, Robert**
52134 Herzogenrath (DE)
 • **Verpoort, Clemens Maria**
40789 Monheim (DE)
 • **Berkemeier, Oliver**
51465 Bergisch Gladbach (DE)

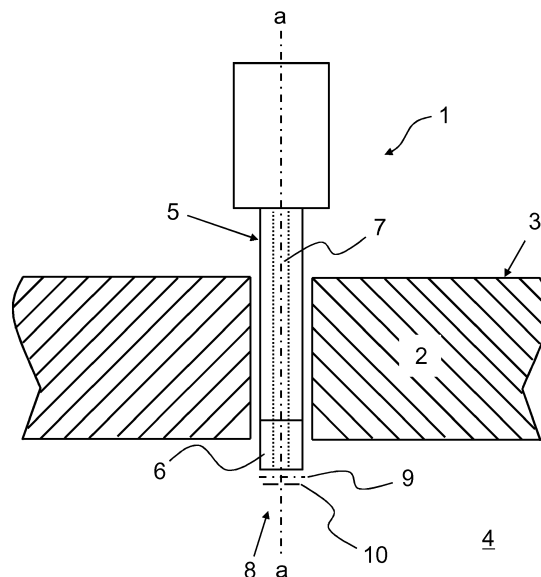
(74) Vertreter: **Dörfler, Thomas**
Ford-Werke GmbH
Abt. NH/364
Henry-Ford-Strasse 1
50735 Köln (DE)

(54) **Einspritzventil für eine Brennkraftmaschine sowie Verfahren zur Herstellung eines Einspritzventils**

(57) Die Erfindung betrifft ein Einspritzventil (1) für eine Brennkraftmaschine. Das Einspritzventil (1) umfasst einen Ventilkörper (5) mit einem Ventilkopf (6), wobei der Ventilkopf (6) dazu ausgebildet ist, um zumindest abschnittsweise in einem Brennraum (4) der Brennkraftmaschine angeordnet oder diesem zumindest unmittelbar zugewandt zu sein. Weiterhin ist der Ventilkopf (6) wenigstens bereichsweise mit einer ersten Oxid-Schicht (9) beschichtet. Erfindungsgemäß ist über der ersten Oxid-

Schicht (9) eine zweite Oxid-Schicht (10) aus Ceroxid (CeO_2) und/oder Praseodymoxid (PrO_2) und/oder Zirkoniumoxid (ZrO_2) angeordnet. Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Einspritzventils (1) aufgezeigt. Erfindungsgemäß wird hierzu die über der ersten Oxid-Schicht (9) anzuordnende zweite Oxid-Schicht (10) aus Ceroxid (CeO_2) und/oder Praseodymoxid (PrO_2) und/oder Zirkoniumoxid (ZrO_2) als Washcoat aufgebracht.

FIG. 1



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Einspritzventil für eine Brennkraftmaschine, insbesondere für eine Brennkraftmaschine eines Kraftfahrzeugs nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Einspritzventils nach Anspruch 6.

[0002] Brennkraftmaschinen dienen dazu, die in einem Kraftstoff enthaltene Energie in Bewegungsenergie umzuwandeln. Hierzu weist die Brennkraftmaschine wenigstens einen Brennraum auf, in dem der Kraftstoff verbrannt wird. Die bei der Verbrennung entstehende Volumenausdehnung wird anschließend in eine rotatorische Drehbewegung übersetzt. Um ein zündfähiges und effizientes Gemisch für den Verbrennungsvorgang zu erhalten, wird der Kraftstoff zuvor mit Umgebungsluft, insbesondere mit dem darin enthaltenen Sauerstoff (O_2) vermischt.

[0003] War es insbesondere bei Kraftfahrzeugen bis vor einiger Zeit noch üblich, das gewünschte Gemisch mittels eines Vergasers außerhalb des Brennraums bereitzustellen, herrschen heute moderne Einspritzsysteme vor. Auf diese Weise findet die Gemischbildung nunmehr nahezu ausschließlich innerhalb des Brennraums statt. Bei der hierfür eingesetzten Direkteinspritzung werden Einspritzventile verwendet, mit denen der Kraftstoff in genau dosierter Menge direkt in den mit Luft befüllten Brennraum eingespritzt wird. Während des Einspritzens findet die Zerstäubung des Kraftstoffs in der Luft innerhalb des Brennraums statt, um eine sichere und insbesondere emissionsarme Verbrennung zu erhalten.

[0004] Je nach verwendetem Kraftstoff unterscheiden sich die Brennkraftmaschinen im Wesentlichen in Fremdzünder und Selbstzünder. Dabei gelten Ottomotoren als Fremdzünder, während Dieselmotoren als Selbstzünder bezeichnet werden. Bei Ottomotoren wird das im Brennraum befindliche Gemisch zunächst verdichtet und anschließend, beispielsweise über eine Zündkerze, gezündet. Demgegenüber konzentriert sich bei Dieselmotoren die Verdichtung auf die dem Brennraum zugeführte Luft, welche hierdurch einen raschen Temperaturanstieg erfährt. Die dabei erzeugte Temperatur ist ausreichend, um den anschließend in die so komprimierte Luft einzuspritzenden Diesel-Kraftstoff zu entzünden.

[0005] Neben den bei Kraftfahrzeugen in flüssiger Form mitgeführten Kraftstoffen wie beispielsweise Benzin, Diesel, Flüssiggas (= Autogas, LPG) oder Flüssigerdgas (LNG) finden auch als Gas vorliegende Kraftstoffe Verwendung, beispielsweise in Form von verdichtetem Erdgas (CNG) oder von Wasserstoff (H_2). Als weitere alternative Kraftstoffe sind beispielsweise Ethanol (C_2H_5O) oder Methanol (CH_4O) zu nennen.

[0006] Da die Einspritzventile den Kraftstoff direkt in den Brennraum der Brennkraftmaschine einbringen müssen, ist deren Ventilkopf unmittelbar der beim Verbrennungsprozess entstehenden Hitze ausgesetzt. Hierbei ist der Ventilkopf entweder abschnittsweise in dem

Brennraum angeordnet oder diesem zumindest unmittelbar zugewandt. In jedem Fall wird der Ventilkopf dabei direkt mit der Verbrennungshitze beaufschlagt. So ist insbesondere der Ventilkopf in dieser Einbaulage besonderen Anforderungen ausgesetzt. Neben den hohen Temperaturen gilt es ferner mitunter hohen Einspritzdrücken und Temperaturschocks stand zu halten. Zudem sind korrosive Einflüsse durch die bei der Verbrennung entstehenden Verbrennungsprodukte zu berücksichtigen, welche insbesondere bei der Verwendung alternativer Kraftstoffe eine große Rolle spielen.

[0007] Trotz der hohen Belastungen muss ein solches Einspritzventil insbesondere bei Kraftfahrzeugen einen sicheren Betrieb ermöglichen. Dies unabhängig von den Fahrzyklen und der Fahrleistung des Fahrzeugs sowie den jeweiligen klimatischen Bedingungen und dem verwendeten Kraftstoff. Bei der Wahl geeigneter Werkstoffe für derartige Einspritzventile wird daher wenigstens für den hoch belasteten Ventilkopf zumeist auf einen rostfreien austenitischen Stahl zurückgegriffen.

[0008] Bei der Verwendung besagter Einspritzventile ist nach einer bestimmten Betriebszeit festzustellen, dass sich einige der Verbrennungsprodukte an dem Ventilkopf ablagern. In diesem Zusammenhang ist bekannt, dass sich eine solche Ablagerung eher und schneller auf der die austenitische Stahloberfläche schützenden Passivschicht aus Chromoxid (Cr_2O_3) abscheidet als beispielsweise auf einer Oberfläche aus Kupfer (Cu) oder Messing (CuZn). Bei der Ablagerung handelt es sich zumeist um Ruß und insbesondere um Ölkohle.

[0009] Um diese Ablagerungen am Ventilkopf eines Einspritzventils zu minimieren oder gar zu verhindern, ist im Stand der Technik die Beschichtung des Ventilkopfes mit geeigneten Materialien bekannt.

[0010] So geht aus der DE 199 51 014 A1 ein Kraftstoffeinspritzventil hervor, welches der direkten Einspritzung eines Kraftstoffs wie beispielsweise Benzin oder Diesel in den Brennraum einer Brennkraftmaschine dient. Das Kraftstoffeinspritzventil weist hierfür einen Ventilkopf auf, welcher wenigstens eine Austrittsöffnung für den Kraftstoff besitzt. Ziel ist der Erhalt der Sprayparameter der Austrittsöffnung, welche durch etwaige Ablagerungen negativ verändert werden können. Um den Ventilkopf vor einer Verkokung durch Kraftstoffablagerungen sowie der Anlagerung von Rußpartikeln zu schützen, wird daher dessen Beschichtung aufgezeigt.

[0011] Die zur Ausbildung der Beschichtung vorgeschlagenen Materialien werden je nach den zu erreichenden Eigenschaften in drei Gruppen eingeteilt. Eine erste Gruppe von Kobalt- oder Nickeloxiden sowie Oxiden von Legierungen der genannten Metalle soll eine katalytische Umwandlung (Verbrennung) bereits abgelagerter Rußpartikel und die Ablagerung von Kohlenstoffteilchen verhindern. Zu dieser ersten Gruppe werden auch Edelmetalle wie Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Osmium (Os), Iridium (Ir) und Platin (Pt) sowie Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Metallen gezählt. Eine zweite Gruppe an Metallen soll

das Benetzungsverhalten auf der Oberfläche des Ventilkopfes derart verändern, dass die Kraftstofftröpfchen abperlen und von der umgebenden Strömung mitgerissen werden können. Zu besagter zweiter Gruppe werden Keramiksichten, metallhaltige oder metallfreie Kohlenstoffschichten sowie fluorhaltige Schichten oder Saphirschichten gezählt. Die dritte und letzte Gruppe wird in der Verwendung von Nitritschichten wie beispielsweise Titanitrid (TiN) oder Chromnitrid (CrN) sowie in Oxidschichten wie beispielsweise aus Tantal- (TaO) oder Titanoxid (TiO) gesehen. Durch deren Verwendung soll eine Reaktionsschicht auf dem Ventilkopf verhindert werden.

[0012] Die DE 42 22 137 B4 ist ebenfalls auf eine Kraftstoffeinspritzdüse gerichtet, welche in Diesel-Brennkraftmaschinen einsetzbar ist. Die Kraftstoffeinspritzdüse weist einen Düsenkopf mit wenigstens einem Spritzloch auf. Um einen über konventionelle Herstellungsverfahren mittels Span abhebenden Werkzeugen nicht realisierbaren Querschnittsverlauf des Spritzlochs zu erreichen, ist eine in das Spritzloch hinein reichende Beschichtung vorgesehen. Hierdurch wird eine Modifikation und/oder Reduktion des effektiven Querschnitts des Spritzlochs erreicht, welcher sich zur Auslaufseite hin kegelförmig verengt. Zur Realisierung der Beschichtung wird die Verwendung eines Hartstoffs wie beispielsweise Chrom (Cr), Nickel (Ni), Nickel-Phosphor, Nickel-Bor oder Nickel-Kobalt-Bor sowie Aluminiumoxid (Al_2O_3), Chromoxid (Cr_2O_3), Titanoxid (TiO_2), Chromkarbid (Cr_3C_2), Siliziumdioxid (SiO_2), (AlSi), (NiCr), (WTi) oder (WC) vorgeschlagen.

[0013] Gemäß der JP 2007-309167 A wird zur Vermeidung von Ablagerungen auf einem Injektor für eine Brennkraftmaschine dessen Oberflächenbeschichtung rund um ein Einspritzloch vorgeschlagen. Als Werkstoff für die Beschichtung wird Titanoxid (TiO) vorgeschlagen, um eine photokatalytische Schicht auszubilden.

[0014] Die JP 2005-155618 A offenbart ein Verfahren zur gleichmäßigen Ausbildung einer Schicht aus Titanoxid (TiO) in einer Einspritzdüse eines Einspritzventils für eine Brennkraftmaschine. Die besagte Schicht ist dafür vorgesehen, eine etwaige Anreicherung von Kohlenstoff-Ablagerungen zu verhindern oder zumindest zu reduzieren. Hierzu wird vorgeschlagen, zunächst wenigstens einen Abschnitt der Einspritzdüse in eine Film bildende unverdünnte Lösung mit Titan Ammoniumfluorid ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ und Borsäure H_3BO_3 einzutauchen. Anschließend wird Titanoxid (TiO) auf die Oberfläche eines Ventilsitzes und der Innenseite der Einspritzdüse abgeschieden, um eine Titanoxid-Beschichtung auszubilden.

[0015] Gemäß der aufgezeigten Lehren soll somit die Anreicherung von Ablagerungen an den Ventilköpfen von Einspritzventilen im Wesentlichen aus dem Grund reduziert werden, um die baulichen Sprayeigenschaften der Austrittsöffnungen möglichst lange beizubehalten. Hierbei wurde allerdings bisher nicht die sich zusätzlich aus den Ablagerungen ergebenden Nachteile in Bezug auf die Emissionen beachtet. So wird besagter Belag mit

zunehmender Betriebszeit dicker, wodurch die Emissionen an flüchtigen organischen Substanzen (HC-Emissionen) zunehmen. Ursächlich hierfür sind unkontrollierte Verbrennungen etwaiger Reste an Kraftstoff. Diese werden in unerwünschter Weise über das Einspritzventil entzündet, dessen mit dem Belag behafteter Ventilkopf am Ende eines Verbrennungszyklus noch nachglimmt; vergleichbar mit einer Glühkerze.

[0016] Auch wenn durch die im Stand der Technik vorgeschlagenen Beschichtungen bereits eine Reduzierung von Ablagerungen erreichbar ist, bietet die Ausgestaltung der in Rede stehenden Einspritzventile insbesondere in Bezug auf die durch unkontrollierte Verbrennungen entstehenden Emissionen daher noch Raum für Verbesserungen.

[0017] Vor diesem Hintergrund liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Einspritzventil für eine Brennkraftmaschine, insbesondere für eine Brennkraftmaschine eines Kraftfahrzeugs dahingehend zu verbessern, dass die während des Verbrennungsvorgangs von Kraftstoff entstehenden Emissionen mit Blick auf die flüchtigen organischen Substanzen (HC-Emissionen) dauerhaft reduziert sind. Weiterhin soll ein Verfahren zur Herstellung eines Einspritzventils aufgezeigt werden, durch welches ein Einspritzventil mit im Betrieb dauerhaft reduzierten Emissionen, insbesondere solche mit flüchtigen organischen Substanzen (HC-Emissionen) gefertigt werden kann.

[0018] Der gegenständliche Teil dieser Aufgabe wird durch ein Einspritzventil mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Der verfahrensmäßige Teil der Aufgabe findet seine Lösung in den Maßnahmen des Anspruchs 6. Weitere, besonders vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung offenbaren die jeweiligen Unteransprüche.

[0019] Es ist darauf hinzuweisen, dass die in der nachfolgenden Beschreibung einzeln aufgeführten Merkmale sowie Maßnahmen in beliebiger, technisch sinnvoller Weise miteinander kombiniert werden können und weitere Ausgestaltungen der Erfindung aufzeigen. Die Beschreibung charakterisiert und spezifiziert die Erfindung insbesondere im Zusammenhang mit den Figuren zusätzlich.

[0020] Gemäß der Erfindung wird ein Einspritzventil für eine Brennkraftmaschine aufgezeigt. Dabei kann es sich bevorzugt um eine Brennkraftmaschine eines Kraftfahrzeugs handeln. Das Einspritzventil umfasst in üblicher Weise einen Ventilkörper mit einem Ventilkopf. Der Ventilkopf ist für das Einspritzen von Kraftstoff in den Brennraum der Brennkraftmaschine vorgesehen. Aus diesem Grund ist der Ventilkopf so ausgebildet, dass dieser im eingebauten Zustand des Einspritzventils in der Brennkraftmaschine zumindest abschnittsweise in dem Brennraum angeordnet ist. Sofern der Ventilkopf möglichst bündig mit jenen, den Brennraum begrenzenden Flächen ausgebildet sein soll, ist der Ventilkopf dem Brennraum zumindest unmittelbar zugewandt. Weiterhin ist besagter Ventilkopf wenigstens bereichsweise mit einer ersten Oxid-Schicht beschichtet.

[0021] Erfindungsgemäß ist über der ersten Oxid-Schicht eine katalytische zweite Oxid-Schicht aus Ceroxid (CeO_2) angeordnet. Alternativ hierzu kann die zweite Oxid-Schicht auch aus Praseodymoxid (PrO_2) oder Zirkoniumoxid (ZrO_2) bestehen. In einer weiteren alternativen Ausgestaltung kann sich die zweite Oxid-Schicht auch aus Ceroxid (CeO_2) und Praseodymoxid (PrO_2) oder aus Ceroxid (CeO_2) und Zirkoniumoxid (ZrO_2) zusammensetzen. Überdies ist auch eine Zusammensetzung der zweiten Oxid-Schicht aus Praseodymoxid (PrO_2) und Zirkoniumoxid (ZrO_2) denkbar.

[0022] Der besondere Vorteil der jeweils allein oder in einer Kombination miteinander auftretenden Oxid-Verbindungen beruht auf deren guten Eigenschaften zur Speicherung von Sauerstoff (O_2). So bewirken diese Verbindungen jeweils für sich genommen oder aber in einer jeweiligen Konstellation miteinander eine Reduzierung der Anspringtemperatur des Kraftstoffs sowie von unverbranntem Kohlenwasserstoff (CH) und Kohlenstoffmonoxid (CO), wodurch sich die Emissionen der im Betrieb befindlichen Brennkraftmaschine herabsetzen lassen.

[0023] Eine vorteilhafte Weiterbildung des grundsätzlichen Erfindungsgedankens sieht vor, dass die erste Oxid-Schicht aus Titanoxid (TiO_2) gebildet sein kann. Alternativ hierzu kann die erste Oxid-Schicht auch aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) bestehen. Bei der jeweiligen Oxid-Verbindung aus Titan (Ti) und/oder porösen keramischen Oxid-Schicht aus Aluminium (Al) handelt es sich um ideale Träger für die zweite katalytische Oxid-Schicht. Bevorzugt weist die erste Oxid-Schicht dabei eine Dicke von 10,0 bis 20,0 μm auf.

[0024] Insbesondere Aluminiumoxid (Al_2O_3) zeichnet sich aufgrund seiner hohen Temperaturbeständigkeit, seiner großen Oberfläche sowie seiner vorteilhaften Säure-Basen-Eigenschaften und durch seine gute Wechselwirkung mit anderen Metallen als Trägermaterial für Katalysatoren aus.

[0025] Im Rahmen der Erfindung wird es als vorteilhaft angesehen, wenn die erste Oxid-Schicht mit Kupferoxid (CuO) imprägniert ist. Alternativ hierzu kann auch die zweite Oxid-Schicht mit Kupferoxid imprägniert sein. Selbstverständlich können ebenso sowohl die erste Oxid-Schicht als auch die zweite Oxid-Schicht mit Kupferoxid (CuO) imprägniert sein. Der Vorteil aus der Imprägnierung mit Kupferoxid (CuO) besteht in einer Beseitigung oder aber Verminderung bis hin zur Verhinderung von Anlagerungen auf dem so beschichteten Ventilkopf. Hierbei steht die Verbrennung von Ruß im Vordergrund. Ursächlich hierfür ist insbesondere der so aus Ceroxid (CeO_2) und Kupferoxid (CuO) oder Praseodymoxid (PrO_2) und Kupferoxid (CuO) bestehende und auf dem Ventilkopf abgeschiedene Katalysator aus diesen Verbindungen. Durch besagte Imprägnierung wird eine weitere Reduzierung der Anspringtemperatur brennbarer Bestandteile ermöglicht.

[0026] Im Zusammenhang mit den sich aus einer Imprägnierung der ersten und/oder zweiten Oxid-Schicht ergebenden Vorteilen ist vorgesehen, dass die erste

Oxid-Schicht und/oder die zweite Oxid-Schicht mit Platin (Pt) und/oder einem weiteren Element aus der Gruppe von Platinmetallen imprägniert sein können/kann. Bei den Platinmetallen handelt es sich neben Platin (Pt) insbesondere um Ruthenium (Ru) und/oder Osmium (Os) und/oder Rhodium (Rh) und/oder Iridium (Ir) und/oder Palladium (Pd). Der sich aus der Imprägnierung mit einem oder mehreren der zuvor genannten Elemente ergebende Vorteil besteht ebenfalls in einer Beseitigung oder aber Verminderung bis hin zur Verhinderung von Anlagerungen auf dem so beschichteten Ventilkopf. So ist durch besagte Imprägnierung weiterhin eine Reduzierung der Anspringtemperatur brennbarer Bestandteile erreichbar.

[0027] Als besonders vorteilhafte Ausgestaltung wird vorgeschlagen, dass wenigstens der Ventilkopf des Einspritzventils zumindest teilweise aus einem pulvermetallurgischem Al-Si-Werkstoff (PEAK S250) gebildet ist. Bei dem Al-Si-Werkstoff des Herstellers PEAK handelt es sich um einen Aluminiumwerkstoff $\text{AlSi}_{20}\text{Fe}_5\text{Ni}_2$, welcher gegenüber konventionellen Aluminiumlegierungen eine überaus hohe Festigkeit und Steifigkeit besitzt. Neben dem ohnehin schon geringen Gewicht des Aluminiumwerkstoffs sind so Zugfestigkeiten bis zu 750 N/mm² erreichbar. Insbesondere der hohe Anteil an primär ausgeschiedenem Silizium bewirkt eine naturharte Oberfläche. Die auf der Oberfläche ausgeschiedenen Silizium-Partikel bilden eine gleichmäßige Schichtdicke von 4,0 bis 5,0 μm . Hierdurch weist der zumindest teilweise aus S250 gefertigte Ventilkopf bereits ohne eine Beschichtung eine hohe Verschleißfestigkeit auf. Hinzu kommen die hohe Hitzebeständigkeit und insbesondere die gute Zerspanbarkeit. So können die erforderlichen Austrittsöffnungen ohne die Notwendigkeit eines Entgratens in den so gebildeten Ventilkopf eingebracht werden. Der als Ventilkopf verwendete Aluminiumwerkstoff $\text{AlSi}_{20}\text{Fe}_5\text{Ni}_2$ dient als Substrat für die Beschichtung mit den erfindungsgemäßen Elementen und/oder Verbindungen.

[0028] Alternativ zu der Verwendung des pulvermetallurgischem Al-Si-Werkstoff (PEAK S250) kann der Ventilkopf zumindest teilweise aus einer Titanlegierung (Ti6Al4V) gebildet sein. Im Vergleich zu der Verwendung des Al-Si-Werkstoffs weist die Titanlegierung eine schwierigere Bearbeitbarkeit auf, insbesondere beim Einbringen der erforderlichen Austrittsöffnungen. Weiterhin wurde im Rahmen von Versuchen festgestellt, dass die zweite Oxid-Schicht aus Ceroxid (CeO_2) auf der Titanlegierung weniger effektiv ist als auf dem erfindungsgemäßen Al-Si-Werkstoff.

[0029] Die vorliegende Erfindung zeigt ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Einspritzventil im Bereich seines Ventilkopfes. So verhindert insbesondere die erfindungsgemäße Oberfläche des Ventilkopfes eine Ablagerung flüssigen Kraftstoffs in Form von Tröpfchen, welche ansonsten auf der Oberfläche des Ventilkopfes eintrocknen. Hier hinterlassen sie nach einiger Zeit Teer- und/oder Kohle-Beläge, die nicht ohne weiteres zu ent-

fernen sind. Derartige Beläge haben einen negativen Effekt auf die Emissionen der im Betrieb befindlichen Brennkraftmaschine. Insbesondere die Wirkung der erfindungsgemäßen Beschichtung des Ventilkopfes als Katalysator bewirkt, dass die besagten Tröpfchen auf der Oberfläche des Ventilkopfes verdampfen und so keine Beläge bilden können.

[0030] Weiterhin wird im Rahmen der Erfindung ein Verfahren aufgezeigt, mit welchem sich ein zuvor aufgezeigtes verbessertes Einspritzventil für eine Brennkraftmaschine, insbesondere für eine Brennkraftmaschine eines Kraftfahrzeugs herstellen lässt. Besagtes Einspritzventil umfasst einen Ventilkörper mit einem Ventilkopf. Der Ventilkopf ist dazu ausgebildet, um im eingebauten Zustand des Einspritzventils in der Brennkraftmaschine zumindest abschnittsweise in einem Brennraum der Brennkraftmaschine angeordnet oder diesem zumindest unmittelbar zugewandt zu sein. Der Ventilkopf wird wenigstens bereichsweise mit einer ersten Oxid-Schicht beschichtet.

[0031] Erfindungsgemäß wird über der ersten Oxid-Schicht eine zweite Oxid-Schicht als Washcoat aufgebracht. Dabei besteht die erfindungsgemäße als Washcoat aufgebrachte zweite Oxid-Schicht aus Ceroxid (CeO_2). Alternativ hierzu kann die zweite Oxid-Schicht auch aus Praseodymoxid (PrO_2) oder Zirkoniumoxid (ZrO_2) bestehen. In einer weiteren alternativen Ausgestaltung kann sich die als Washcoat aufgebrachte zweite Oxid-Schicht auch aus Ceroxid (CeO_2) und Praseodymoxid (PrO_2) oder aus Ceroxid (CeO_2) und Zirkoniumoxid (ZrO_2) zusammensetzen. Überdies ist auch eine Zusammensetzung der zweiten Oxid-Schicht aus Praseodymoxid (PrO_2) und Zirkoniumoxid (ZrO_2) denkbar.

[0032] Die sich aus der Verwendung der vorgenannten Verbindungen und den nachfolgend beschriebenen Maßnahmen ergebenden Vorteile wurden bereits zuvor im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Einspritzventil erläutert und gelten für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines solchen Einspritzventils entsprechend.

[0033] Um eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Verbindungen in Form einer zweiten Oxid-Schicht als Washcoat auf die erste Oxid-Schicht des Ventilkopfes aufzubringen, liegt diese zunächst als Pulversuspension vor. Diese Pulversuspension wird anschließend beispielsweise als wässrige Suspension auf das Substrat in Form des bereits mit der ersten Oxid-Schicht beschichteten Ventilkopfes aufgebracht und angetrocknet. Durch eine anschließende Kalzinierung wird die so aufgebrachte Suspension aktiviert.

[0034] In einer Weiterführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass die erste Oxid-Schicht aus Titanoxid (TiO_2) gebildet wird. Alternativ hierzu kann die erste Oxid-Schicht auch aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) gebildet werden. Bevorzugt wird die erste Oxid-Schicht dabei mit einer Dicke von 10,0 bis 20,0 μm zumindest bereichsweise auf die Oberfläche des Ventilkopfes aufgebracht.

[0035] Erfindungsgemäß kann die erste Oxid-Schicht mittels einer Micro Arc Oxidation (MAO) auf den Ventilkopf aufgebracht werden. Alternativ hierzu kann die erste Oxid-Schicht auch durch eine Plasmaelektrolytische Oxidation (PEO) auf den Ventilkopf aufgebracht werden. Durch die Micro Arc Oxidation werden die Eigenschaften der Oberfläche des Ventilkopfes insofern verbessert, dass diese unter anderem an Härte und Verschleißfestigkeit zunimmt. Selbiges gilt für die Plasmaelektrolytische Oxidation (PEO), bei welcher die Oberfläche des Ventilkopfes in einer Plasmaentladung umgewandelt wird. Durch die genannten Verfahren wird die erste Oxid-Schicht in vorteilhafter Weise in eine dichte, atomar haftende Keramikschrift umgewandelt.

[0036] Im Rahmen der Erfindung wird es als vorteilhaft angesehen, wenn die erste Oxid-Schicht mit Kupferoxid (CuO) imprägniert wird. Alternativ hierzu kann auch die zweite Oxid-Schicht mit Kupferoxid imprägniert werden. Selbstverständlich können ebenso sowohl die erste Oxid-Schicht als auch die zweite Oxid-Schicht mit Kupferoxid (CuO) imprägniert werden.

[0037] Im Zusammenhang mit den sich aus einer Imprägnierung der ersten und/oder zweiten Oxid-Schicht ergebenden Vorteilen ist vorgesehen, dass die erste Oxid-Schicht und/oder die zweite Oxid-Schicht mit Platin (Pt) und/oder einem weiteren Element aus der Gruppe von Platinmetallen imprägniert werden können/kann. Bei den Platinmetallen handelt es sich neben Platin (Pt) insbesondere um Ruthenium (Ru) und/oder Osmium (Os) und/oder Rhodium (Rh) und/oder Iridium (Ir) und/oder Palladium (Pd).

[0038] Als besonders vorteilhafte Ausgestaltung wird vorgeschlagen, dass wenigstens der Ventilkopf des Einspritzventils zumindest teilweise aus einem pulvermetallurgischem Al-Si-Werkstoff (PEAK S250) gebildet wird. Als geeignetes Verfahren zu dessen Herstellung wird z. B. das Osprey-Verfahren zum Sprühkompaktieren vorgeschlagen. Hierbei kann die Schmelze des Al-Si-Werkstoffs über eine Düse auf eine gekühlte Kupferplatte aufgebracht werden. Die so gebildeten sprühkompaktierten Bolzen werden anschließend durch Extrudieren zu Stangen oder Rohren weiterverarbeitet.

[0039] Alternativ kann auch eine hochwarmfeste Aluminium, z.B. PLM908 von Powder-Light-Metals verwendet werden. Hierbei ergeben sich noch höhere Warmzugfestigkeiten aufgrund der weiter erhöhten Abkühlungsgeschwindigkeit, wobei flüssige Aluminium-Tröpfchen auf ein schnell rotierendes, gekühltes Kupferrad gegossen werden. Die so entstandenen Aluminium-Bänder werden anschließend kompaktiert und zur Herstellung von Halbzeug extrudiert. Über die schnelle Rotation des Kupferrades wird die Schmelze derart schnell abgekühlt, dass diese sofort erstarrt. Aufgrund der hohen Rotationsgeschwindigkeit des Kupferrades wird der so erzeugte Strang anschließend abgeschleudert. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in dem Erhalt einer bevorzugten Gefügestruktur des so erzeugbaren Ventilkopfes.

[0040] Bei dem Al-Si-Werkstoff des Herstellers PEAK

handelt es sich um einen Aluminiumwerkstoff $\text{AlSi}_{20}\text{Fe}_5\text{Ni}_2$, welcher gegenüber konventionellen Aluminiumlegierungen eine überaus hohe Festigkeit und Steifigkeit besitzt.

[0041] Alternativ zu der Verwendung des pulvermetallurgischen Al-Si-Werkstoff (PEAK S250) kann der Ventilkopf zumindest teilweise aus einer Titanlegierung (Ti6Al4V) gebildet werden. Als geeignetes Verfahren zu dessen Herstellung wird auch hierfür das zuvor erläuterte Schmelzschleudern vorgeschlagen.

[0042] Weitere vorteilhafte Einzelheiten und Wirkungen der Erfindung sind im Folgenden anhand von unterschiedlichen, in den Figuren dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Einspritzventils in einer Seitenansicht,

Fig. 2 das Einspritzventil aus Fig. 1 mit Blick auf dessen endseitigen Ventilkopf sowie

Fig. 3 ein Diagramm mit der Aufzeichnung des Gewichts an Ruß in Bezug auf dessen unterschiedliche Oxidationstemperaturen an einem unbeschichteten und an einem erfindungsgemäß beschichteten Ventilkopf eines Einspritzventils aus den Fig. 1 und 2.

[0043] Fig. 1 ist eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Einspritzventils 1 zu entnehmen. Besagtes Einspritzventil 1 ist für die Verwendung in einer nicht näher dargestellten Brennkraftmaschine vorgesehen. Bei der Brennkraftmaschine kann es sich insbesondere um eine Brennkraftmaschine eines Kraftfahrzeugs handeln.

[0044] Weiterhin ist ein Abschnitt einer Wandung 2 eines Zylinderkopfes 3 der nicht weiter gezeigten Brennkraftmaschine angedeutet, durch welche hindurch das Einspritzventil 1 angeordnet ist. Hierbei ragt ein Teilbereich des Einspritzventils 1 in einen Brennraum 4 der Brennkraftmaschine.

[0045] Das Einspritzventil 1 umfasst im Wesentlichen einen Ventilkörper 5. Der dem Brennraum 4 zugewandte, insbesondere zumindest teilweise in diesem angeordnete Abschnitt des Ventilkörpers 5 weist einen Ventilkopf 6 auf. Der Ventilkopf 6 ist zumindest teilweise aus einem pulvermetallurgischen Al-Si-Werkstoff (PEAK S250) oder aus einer Titanlegierung (Ti6Al4V) gebildet. Die in eine Längsrichtung a des Einspritzventils 1 verlaufenden punktierten Linien dienen der Verdeutlichung eines Kanals 7 innerhalb des Einspritzventils 1. Durch diesen Kanal 7 hindurch ist ein nicht näher gezeigter Kraftstoff über das Einspritzventil 1 in den Brennraum 4 hinein einspritzbar.

[0046] Vorliegend ist zumindest eine Stirnseite 8 des Ventilkopfes 6 angedeutet mit einer ersten Oxid-Schicht 9 und einer auf der ersten Oxid-Schicht 9 angeordneten

zweiten Oxid-Schicht 10 versehen. Vorliegend ist die erste Oxid-Schicht 9 aus Titanoxid (TiO_2) und/oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) gebildet. Demgegenüber besteht die zweite Oxid-Schicht aus Ceroxid (CeO_2). Alternativ hierzu kann die zweite Oxid-Schicht auch aus Praseodymoxid (PrO_2) oder Zirkoniumoxid (ZrO_2) bestehen. In einer weiteren alternativen Ausgestaltung kann sich die als Washcoat aufgebrachte zweite Oxid-Schicht auch aus Ceroxid (CeO_2) und Praseodymoxid (PrO_2) oder aus Ceroxid (CeO_2) und Zirkoniumoxid (ZrO_2) zusammensetzen. Überdies ist auch eine Zusammensetzung der zweiten Oxid-Schicht aus Praseodymoxid (PrO_2) und Zirkoniumoxid (ZrO_2) denkbar.

[0047] Weiterhin sind die erste Oxid-Schicht 9 und/oder die zweite Oxid-Schicht 10 in nicht näher gezeigter Weise mit Kupferoxid (CuO) imprägniert. Eine weitere Imprägnierung der ersten Oxid-Schicht 9 und/oder der zweiten Oxid-Schicht 10 ist ferner über wenigstens ein oder mehrere ebenfalls nicht näher dargestellte Elemente aus der Gruppe der Platinmetalle gegeben. Besagte Gruppe besteht aus Ruthenium (Ru), Osmium (Os), Rhodium (Rh), Iridium (Ir), Palladium (Pd) und Platin (Pt).

[0048] Fig. 2 zeigt das Einspritzventil 1 aus Fig. 1 mit Blick auf die Stirnseite 8 des Ventilkopfes 6. Um den vorliegenden Blick in Längsrichtung a des Einspritzventils 1 möglichst übersichtlich zu gestalten, wurden etwaige Andeutungen der Wandung 2 des Zylinderkopfes 3 sowie der außerhalb des Brennraums 4 gelegene und in Fig. 1 dargestellte Endbereich des Einspritzventils 1 weggelassen.

[0049] Wie zu erkennen, weist der Ventilkopf 6 mehrere in dieser Ansicht von außen sichtbare Austrittsöffnungen 11 auf, aus welchen heraus in nicht näher dargestellter Weise der Kraftstoff in den Brennraum 4 eintreten kann. Die Austrittsöffnungen 11 sind mit einer Anzahl von sechs in radial gleichem Abstand zu der zentralen Längsachse a des Einspritzventils 1 um diese herum verteilt. Dabei weisen sie einen gleichbleibenden Abstand unter sich auf, so dass sie jeweils um einen gleichen Winkel b zueinander versetzt angeordnet sind.

[0050] Fig. 3 ist ein Diagramm mit Messergebnissen eines Versuchs gezeigt. Innerhalb des Diagramms sind zwei Kurven c, d zu erkennen. Aus den beiden Kurven c, d geht ein Gewicht e von auf dem Ventilkopf 6 abgesetztem Ruß hervor, bezogen auf dessen anfängliches Ausgangsgewicht. Besagter Ruß wird über die Zeit oxidiert, so dass dessen Gewicht e abnimmt. Die Kurven c, d sind über eine Temperatur f in °C aufgetragen. Während eine mit durchgezogener Linie gezeigte erste Kurve c die Messergebnisse an einem normalen unbeschichteten Ventilkopf 6 zeigt, sind der verbleibenden, mit unterbrochener Linie gezeigten Kurve d die Messergebnisse an einem erfindungsgemäß beschichteten sowie imprägnierten Ventilkopf 6 dargestellt.

[0051] Das vorliegende Diagramm dient der Darstellung der verbesserten Verbrennung von Ruß an dem mit einer katalytischen zweiten Oxid-Schicht 10 aus Ceroxid

(CeO₂) und Praseodymoxid (PrO₂) beschichteten Ventilkopf 6. Hierfür wurde der aus dem Aluminiumwerkstoff AlSi₂₀Fe₅Ni₂ gebildete Ventilkopf 6 mit der ersten Oxid-Schicht 9 und der zweiten Oxid-Schicht 10 aus Ceroxid (CeO₂) und Praseodymoxid (PrO₂) beschichtet sowie mit Kupferoxid (CuO) imprägniert. Bevorzugt lagert sich das Kupferoxid (CuO) nur in der zweiten Oxid-Schicht 10 ab.

[0052] Bei dem in der ersten Kurve c gezeigten Ruß handelt es sich um synthetischen Ruß, welcher im Vergleich zu Diesel- und Benzin-Ruß stabiler ist und bei höheren Temperaturen verbrennt. Insofern sind die bei der Verbrennung des Rußes in der ersten Kurve c über 70 °C niedrigeren Temperaturen signifikant für die Verbrennung von Ruß am Ceroxid (CeO₂) und Praseodymoxid (PrO₂) enthaltenden Katalysator aus Kupferoxid (CuO).

[0053] Die aufgezeigten Messergebnisse in Fig. 3 entstammen Testergebnissen über die Verbrennung von synthetischem Ruß in einem Labor, welche über ein Thermogravimetrisches Analysegerät (TGA) gewonnen wurde. Der verwendete Ruß wurde von Hiden, UK aus einem Quarzrohr hergestellt. Hierfür wurden ca. 40,0 Milligramm an Ruß mit 120,0 Milligramm Siliciumkarbid (SiC) vermischt. Weiterhin wurde alternativ ein Katalysator hinzugegeben. Anschließend wurde der so präparierte Ventilkopf in den Korb des Thermogravimetrischen Analysegeräts (TGA) gegeben. Die Probe aus dem Ventilkopf wurde dabei mit 8% Sauerstoff (O₂) umgeben. Anschließend erfolgte eine Erhitzung der Probe auf 800 °C mit einem Temperaturanstieg von 10 °C pro Minute. Die entstandenen Reaktionsgase wurden mit einem Massenspektrometer gemessen.

Bezugszeichenliste

[0054]

- | | | |
|----|---|--|
| 1 | Einspritzventil | |
| 2 | Wandung von 3 | |
| 3 | Zylinderkopf | |
| 4 | Brennraum | |
| 5 | Ventilkörper von 1 | |
| 6 | Ventilkopf von 1 | |
| 7 | Kanal in 1 | |
| 8 | Stirnseite von 6 | |
| 9 | erste Oxid-Schicht | |
| 10 | zweite Oxid-Schicht | |
| 11 | Austrittsöffnung in 6 | |
| a | Längsrichtung von 1 | |
| b | Winkel zwischen 11 | |
| c | erste Kurve in Diagramm | |
| d | zweite Kurve in Diagramm | |
| e | Gewicht von Ruß im Verhältnis zum Ausgangsgewicht in Diagramm | |
| f | Temperatur in Diagramm | |

Patentansprüche

1. Einspritzventil für eine Brennkraftmaschine, umfassend einen Ventilkörper (5) mit einem Ventilkopf (6), welcher dazu ausgebildet ist, um zumindest abschnittsweise in einem Brennraum (4) der Brennkraftmaschine angeordnet oder diesem zumindest unmittelbar zugewandt zu sein, wobei der Ventilkopf (6) wenigstens bereichsweise mit einer ersten Oxid-Schicht (9) beschichtet ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** über der ersten Oxid-Schicht (9) eine zweite Oxid-Schicht (10) aus wenigstens einer oder mehreren Verbindungen der folgenden Gruppe angeordnet ist: Ceroxid (CeO₂), Praseodymoxid (PrO₂), Zirkoniumoxid (ZrO₂).
2. Einspritzventil nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Oxid-Schicht (9) aus Titanoxid (TiO₂) und/oder Aluminiumoxid (Al₂O₃) gebildet ist.
3. Einspritzventil nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Oxid-Schicht (9) und/oder die zweite Oxid-Schicht (10) mit Kupferoxid (CuO) imprägniert sind/ist.
4. Einspritzventil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Oxid-Schicht (9) und/oder die zweite Oxid-Schicht (10) mit wenigstens einem oder mehreren Elementen aus der folgenden Gruppe von Platinmetallen imprägniert sind/ist:
Ruthenium (Ru), Osmium (Os), Rhodium (Rh), Iridium (Ir), Palladium (Pd), Platin (Pt).
5. Einspritzventil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ventilkopf (6) zumindest teilweise aus einem pulvermetallurgischem Al-Si-Werkstoff (PEAK S250) oder aus einer Titanlegierung (Ti6Al4V) gebildet ist.
6. Verfahren zur Herstellung eines Einspritzventils (1) für eine Brennkraftmaschine insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend einen Ventilkörper (5) mit einem Ventilkopf (6), welcher dazu ausgebildet ist, um zumindest abschnittsweise in einem Brennraum (4) der Brennkraftmaschine angeordnet oder diesem zumindest unmittelbar zugewandt zu sein, wobei der Ventilkopf (6) wenigstens bereichsweise mit einer ersten Oxid-Schicht (9) beschichtet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** über der ersten Oxid-Schicht (9) eine zweite Oxid-

Schicht (10) aus wenigstens einer oder mehreren Verbindungen der folgenden Gruppe als Washcoat aufgebracht wird:

Ceroxid (CeO_2), Praseodymoxid (PrO_2), Zirkoniumoxid (ZrO_2). 5

7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
 die erste Oxid-Schicht (9) aus Titanoxid (TiO_2) und/oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) gebildet ist, wobei die erste Oxid-Schicht (9) mittels einer Micro Arc Oxidation (MAO) oder einer Plasmaelektrolytischen Oxidation (PEO) aufgebracht wird. 10

15

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet, dass
 die erste Oxid-Schicht (9) und/oder die zweite Oxid-Schicht (10) mit Kupferoxid (CuO) imprägniert werden/wird. 20

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
 die erste Oxid-Schicht (9) und/oder die zweite Oxid-Schicht (10) mit wenigstens einem Element aus der folgenden Gruppe von Platinmetallen imprägniert werden/wird: 25

Ruthenium (Ru), Osmium (Os), Rhodium (Rh), Iridium (Ir), Palladium (Pd), Platin (Pt). 30

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, dass
 der Ventilkopf (6) zumindest teilweise aus einem pulvermetallurgischem Al-Si-Werkstoff (PEAK S250) oder aus einer Titanlegierung (Ti6Al4V) durch Schmelzschleudern gebildet wird. 35

40

45

50

55

FIG. 1

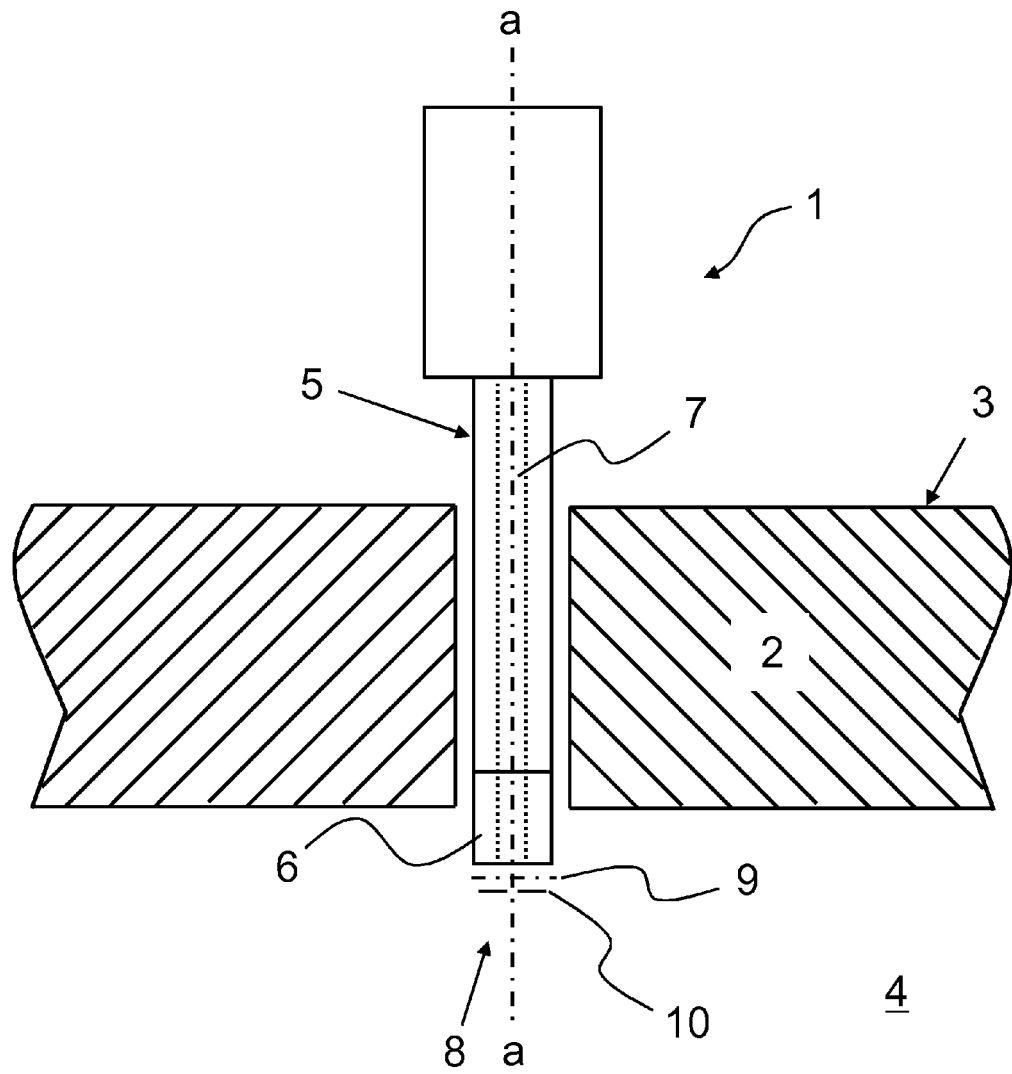


FIG. 2

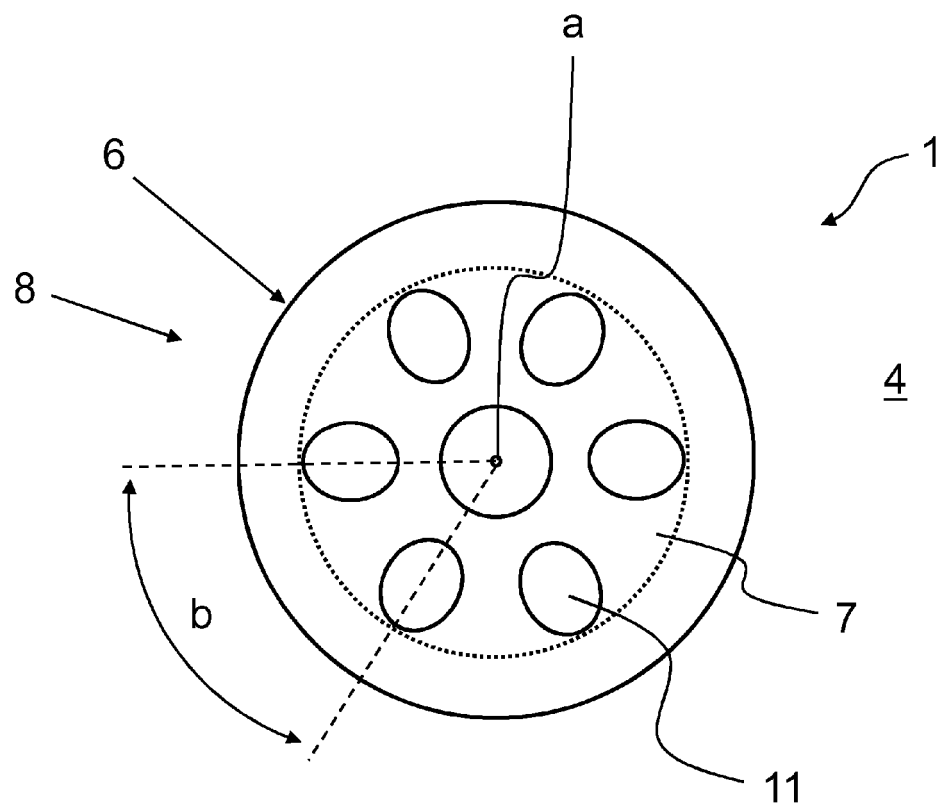
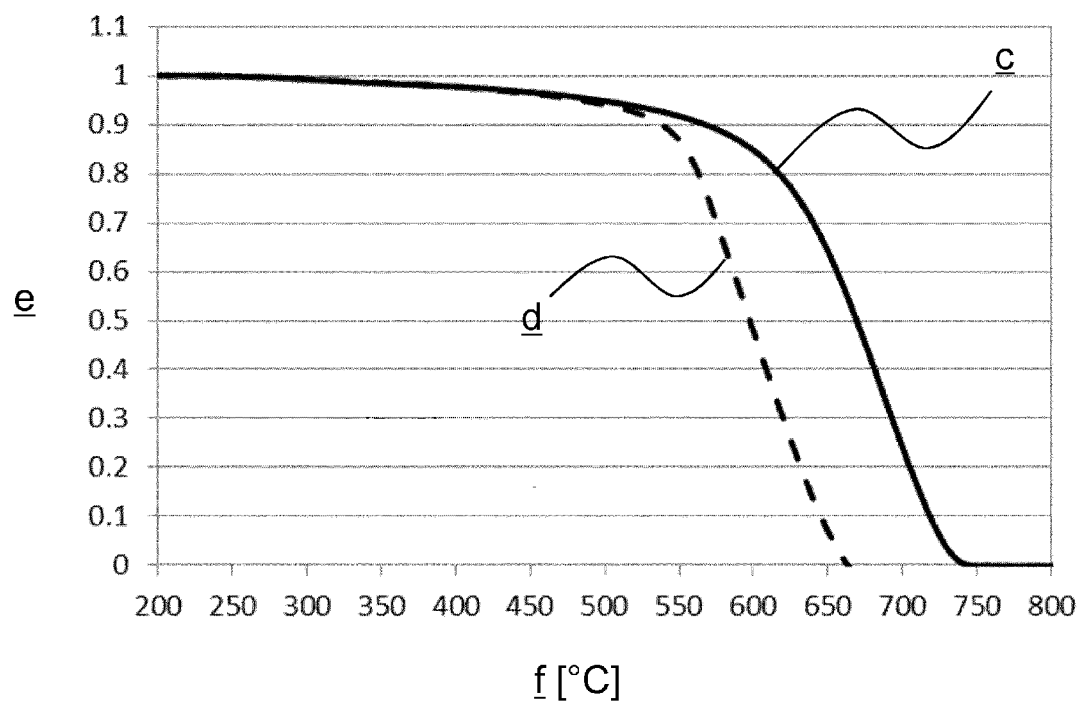


FIG. 3



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 19951014 A1 **[0010]**
- DE 4222137 B4 **[0012]**
- JP 2007309167 A **[0013]**
- JP 2005155618 A **[0014]**