

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 311**

51 Int. Cl.:

C23C 4/06 (2006.01)

C23C 4/10 (2006.01)

F16C 33/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2010** **E 10189151 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017** **EP 2330228**

54 Título: **Material para pulverización, capa térmica pulverizada, así como cilindro con una capa térmica pulverizada**

30 Prioridad:

03.12.2009 EP 09177917

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.02.2018

73 Titular/es:

OERLIKON METCO AG, WOHLLEN (100.0%)
Rigackerstrasse 16
5610 Wohlen, CH

72 Inventor/es:

BARBEZAT, GERARD y
ERNST, PETER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 654 311 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material para pulverización, capa térmica pulverizada, así como cilindro con una capa térmica pulverizada

La invención se refiere a un material para pulverización para el recubrimiento térmico de un sustrato, especialmente para el recubrimiento térmico de una superficie de deslizamiento de un cilindro de un motor de émbolo de combustión interna, una capa térmica pulverizada, así como un cilindro con una capa térmica pulverizada, según el preámbulo de la respectiva categoría.

El documento EP 0 167 723 A1 describe un material para pulverización, el cual presenta ZnO en un rango de 1% a 8% en peso del material para pulverización.

El documento EP 1 340 834 A2 propone una capa de la superficie de deslizamiento para motores de pistón, la cual presenta cristales incorporados de FeO- y Fe₃O₄ para la formación de materiales lubricantes sólidos.

El documento US 2007/099015 A1 publica un material para pulverización para la capa de la superficie de deslizamiento de cilindros, la cual comprende acero inoxidable, hierro y óxido de titanio.

El documento US 4 256 811 A describe un material para pulverización, el cual presenta ZnO en un rango de 1% a 20% en peso del material para pulverización.

El documento DE 10 2004 025672 A1 se refiere a un material para pulverización que presenta una fase metálica de Mo.

Los recubrimientos aplicados mediante pulverización térmica son conocidos desde hace tiempo para usos múltiples. Así, desde hace un cierto tiempo se recubren por ejemplo, mediante pulverización por plasma entre otros, superficies de deslizamiento de cilindros lubricadas con aceite, reduciendo la capa sobre todo el coeficiente de rozamiento que es efectivo entre los segmentos del pistón y la pared del cilindro, a través de lo cual se disminuye notablemente el desgaste de los segmentos del pistón y del cilindro, lo cual conduce a un incremento del recorrido del motor, un alargamiento de los intervalos de mantenimiento, por ejemplo en el cambio de aceite, y, no menos importante, a un incremento evidente del rendimiento del motor.

Esto se consigue, en el estado de la técnica, mediante distintas medidas. A título de ejemplo, las capas de ese tipo para máquinas de combustión interna lubricadas con aceite pueden contener depósitos de lubricantes secos en una matriz base, pudiendo estar previstos adicionalmente en la matriz base unos poros de tamaño predefinible, los cuales actúan como bolsa de aceite y con ello, junto con los lubricantes secos depositados, relativamente blandos, reduciendo considerablemente el rozamiento entre los segmentos de los pistones y la pared del cilindro. La propia matriz base, la cual contiene especialmente, entre otros componentes, los lubricantes secos y los poros, está compuesta en ello por un material duro, el cual garantiza una elevada duración de las superficies de deslizamiento de los cilindros y de los segmentos de los pistones. Una superficie moderna de alto rendimiento de deslizamiento de cilindros está descrita en profundidad, por ejemplo, en el documento EP 1 340 834.

Otros usos típicos de superficies aplicadas mediante pulverización térmica es el recubrimiento de partes de turbinas con capas de protección de desgaste y capas de aislamiento de calor, recubrimiento de componentes de rodamientos lubricados con aceite, como por ejemplo el recubrimiento de cojinetes de bielas o de otras piezas, los cuales están sometidos a cargas físicas, químicas o térmicas elevadas. Según el cometido que haya de cumplir la capa, se utilizan materiales muy concretos, normalmente en forma de polvos de pulverización o alambres pulverizadores, los cuales poseen las propiedades específicas y la composición necesarias, a fin de generar las propiedades requeridas de la capa superficial a pulverizar.

En caso de un volumen mayor de producción, el precio del material del polvo juega un papel decisivo en relación con la rentabilidad del recubrimiento, especialmente en el recubrimiento de superficies de deslizamiento de cilindros mediante el procedimiento APS de pulverización por plasma, sobre todo en el recubrimiento de motores más grandes (motores diésel de camiones, por ejemplo).

Los costes de fabricación del polvo son dependientes, por un lado, de los precios de las materias primas, y por otro lado del trabajo de procesamiento que sea necesario para procesar las materias primas hasta un material útil, el cual sea adecuado para la realización del proceso elegido.

En la conocida pulverización a chorro de materiales metálicos (mediante gas o agua) los costes de energía solamente pueden reducirse prácticamente a través de un mejor volumen de producción del polvo. En ello, la especificación de la distribución de los tamaños de partículas desempeña un papel decisivo. En las mejores condiciones, los costes de fabricación de polvos metálicos en una calidad como la que es necesaria, por ejemplo, para el recubrimiento interior de cilindros de motores de combustión, no pueden reducirse apenas hoy en día, en la pulverización a chorro, por debajo de 10 US \$ por kilo.

Por otro lado, los requerimientos de productividad de los materiales de pulverización son todavía mayores con el tiempo. Especialmente, las propiedades tribológicas de los recubrimientos con aumentos de temperatura son cada

vez más importantes, ya que el efecto del lubricante disminuye considerablemente con la temperatura creciente de la pared. Las soluciones tribológicas que pueden utilizarse hasta una temperatura de pared de 350°C, son posibles fundamentalmente. El ello juegan un papel decisivo las propiedades contra el rayado de los materiales de la capa.

5 Como procedimiento ventajoso de fabricación, especialmente de polvos cerámicos, o bien no metálicos, para la pulverización térmica, sirve en general la molienda y el tamizado, incluso en el caso de cantidades más elevadas en materiales cerámicos de pulverización de óxidos metálicos. En el caso de determinados materiales, pueden procesarse minerales en polvo sin el fundido adicional.

10 Como material potencial para superficie de deslizamiento de cilindros se utilizaba ya en el pasado el titanato de hierro FeTiO₃, el cual es conocido también como ilmenita. La ilmenita está compuesta de aprox. 53% de TiO₂ y 47% FeO, y cristaliza en un sistema de cristales hexagonales. La dureza de los cristales de ilmenita es de aprox. 650 HV, es decir, en las capas son posibles valores de 400 a 500HV, con parámetros optimizados.

15 De aquí que se propuso en el pasado, en el documento UA 74 987, un material de pulverización de ilmenita para la formación de recubrimientos resistentes a la corrosión, mediante procedimiento de pulverización térmica. En el documento WO 2004/106711, los solicitantes proponen ilmenita, en parte en combinación con otros materiales metal cerámicos y/u óxidos, como material de pulverización para el recubrimiento de superficies de deslizamiento de cilindros de motores sobrealimentados. Sin embargo, estos recubrimientos no están concebidos para los crecientes requerimientos tribológicos en el caso de cargas térmicas elevadas o muy fluctuantes, sino que mejoran fundamentalmente la dureza y la resistencia a la corrosión de las superficies recubiertas.

20 Partiendo de ese estado de la técnica, la solicitante propuso ya en el pasado, en el documento PCT/EP2009/058565 un material de pulverización claramente mejorado para superficies de deslizamiento de cilindros de motores de émbolo de combustión interna, con FeTiO₃ como material básico. El material de pulverización mejorado, según el documento PCT/EP2009/058565, comprende en ello al menos un primer lubricante sólido de un sulfuro, y un segundo lubricante sólido de un fluoruro.

25 Mediante esa invención pudo demostrarse por primera vez que los materiales de pulverización con base de titanato de hierro, es decir, con base de la llamada ilmenita, con la fórmula química FeTiO₃, son especialmente adecuados para el recubrimiento térmico de componentes de máquinas de combustión interna, cuando a la ilmenita se le añade al menos un sulfuro y un fluoruro como lubricante sólido. En ello, las capas fabricadas con ellos se caracterizan especialmente por una resistencia excelente contra el desgaste por adhesión. La adición de lubricantes sólidos puede afectar especialmente, junto a un sulfuro y a un fluoruro, por ejemplo también adicionalmente a un nitruro, el cual, entre otras cosas, permite, en el estado de funcionamiento, un considerable incremento de la temperatura de la pared de las superficies de deslizamiento de los cilindros, de forma que esas capas son también especialmente adecuadas para la utilización en motores adiabáticos.

30 A través de la utilización simultánea de al menos un sulfuro y un fluoruro en el material de pulverización del documento PCT/EP2009/058565, pudo asegurarse que las capas pulverizadas térmicamente presentan respectivamente, en distintos rangos de temperatura, propiedades tribológicas comparativamente buenas.

35 La capacidad tribológica de las capas de titanato de hierro FeTiO₃ (ilmenita) puede mejorarse considerablemente mediante la adición encauzada de lubricantes sólidos. Las propiedades de los lubricantes se basan, entre otras, en la especial estructura cristalina, y en la poca tendencia a los enlaces químicos, o bien a reacciones con materiales metálicos y cerámicos. El tipo concreto de lubricantes sólidos se elige, según la invención, según las cargas térmicas a esperar. En el caso de recubrimientos interiores de cilindros en máquinas de combustión interna, se observa para ello, de forma ventajosa, la temperatura más elevada de la pared, por ejemplo en la zona de contacto de la superficie de deslizamiento del cilindro con los segmentos del pistón.

40 Los lubricantes sólidos con base de sulfuro, por ejemplo MoS₂ y/o WS₂, pueden utilizarse sin problemas, en atmósfera oxidante, hasta una temperatura de 350°C. No obstante, en el caso de cargas de choque en motores de combustión interna, pueden formarse puntos calientes de contacto, como por ejemplo entre la superficie de deslizamiento del cilindro con los segmentos del pistón, pudiendo situarse la temperatura local de forma sensiblemente superior a 350 °C. De aquí, según el documento PCT/EP2009/058565, se utiliza adicionalmente al menos otro tipo de lubricantes sólidos, el cual presenta una resistencia térmica incrementada, y al mismo tiempo es químicamente resistente a las condiciones químicas agresivas en la cámara de combustión, e influye adicionalmente de forma positiva en la capacidad de adhesión y en la dureza del recubrimiento.

45 En ello, el documento PCT/EP2009/058565 enseña además que, junto a los fluoruros, pueden entrar en consideración también, de forma especialmente ventajosa, lubricantes sólidos con base nitrogenada, por ejemplo BN hexagonal o CrN, ya que los mismos cumplen sus funciones como lubricantes sólidos hasta las temperaturas más elevadas de 950°C, incluso bajo condiciones oxidantes, apareciendo también a menudo solo localmente esas temperaturas tan elevadas, por ejemplo, en los cilindros de motores de combustión interna.

55 En el documento EP 1 790 752 A1 se propone un material para pulverización térmica con un alto contenido en cinc, de al menos un 70% de cinc, el cual, no obstante, solo puede ser pulverizado bajo determinadas condiciones de baja presión, de menos de 100 mbar, preferentemente incluso de entre 1mbar y 10 mbar de presión de gas en una

cámara de proceso, respetando grandes distancias de pulverización de al menos 400 mm sobre el sustrato. En ello, el material para pulverización del documento EP 1 790 752 A1, y el procedimiento de pulverización propuesto asimismo en el mismo, sirven para sustituir a los procedimientos galvánicos de cincado, considerados como contaminantes, en el campo de la protección contra la corrosión. De aquí que el contenido de cinc ha de ser de al menos un 70% para que se alcance un efecto suficiente de la capa de cinc contra la corrosión. No obstante, debido a la alta presión de vapor del cinc, el material para pulverización del documento EP 1 790 752 A1 solamente puede ser pulverizado con éxito en combinación con el procedimiento de baja presión, propuesto asimismo en ese escrito, lo cual requiere naturalmente la utilización de una cámara de proceso cerrada, en la cual puedan ajustarse las circunstancias necesarias de baja presión. En ello, la cámara de proceso tiene que tener un tamaño suficiente, de forma que pueda ajustarse una distancia mínima de pulverización de 400 mm hasta el sustrato a recubrir. Además, no solamente la presión en la propia cámara de proceso desempeña un importante papel, sino que adicionalmente ha de ajustarse una relación de presión de aprox. 1 a 40 entre una presión en el interior del chorro de recubrimiento y la propia presión de gas de la atmósfera del gas en la cámara de proceso. Es decir, la presión dentro del chorro de pulverización ha de ser mayor que la presión de la atmósfera del gas en la cámara de proceso. Esa elección de los parámetros de presión se denomina también como „Under-Expanded Condition" en el estado de la técnica. Un conocimiento esencial del documento EP 1 790 752 A1 es que los materiales de pulverización que contienen un material con una presión de vapor comparativamente elevada, como por ejemplo el cinc, han de ser pulverizados con el procedimiento descrito en el documento EP 1 790 752 A1, cuando ha de evitarse que el material con la elevada presión de vapor se evapore en gran masa en el pulverizado térmico, y con ello ya no esté presente, o bien no suficientemente presente en la capa pulverizada.

Solamente por ese motivo no se toma en consideración por el especialista el cinc puro como aditivo del material de pulverización para los procedimientos térmicos de pulverización que no se realicen en una cámara de proceso bajo una atmósfera de baja presión, es decir, por ejemplo para el recubrimiento interior de cilindros con pistolas rotantes de pulverización. Además, las capas de cinc puro no poseen la resistencia mecánica, o bien la resistencia térmica necesaria para su empleo como superficies de deslizamiento de cilindros.

El objetivo de la invención es poner a disposición un nuevo material de pulverización, en forma de un material en polvo o bien en forma de un alambre de pulverización, especialmente un alambre de pulverización de relleno, para el recubrimiento térmico de un sustrato, con el cual, bajo la utilización de procedimientos usuales de pulverización, no obstante preferentemente no necesariamente bajo la presión atmosférica, es decir, preferentemente no bajo una presión reducida de gas, se puedan producir capas pulverizadas térmicamente, las cuales presenten sobre todo excelentes propiedades tribológicas al mismo tiempo en distintos rangos de temperatura, de forma que el material en polvo sea adecuado, sobre todo, para la conformación de superficies de deslizamiento, con el rozamiento optimizado, sobre los cilindros de una máquina de émbolos de combustión interna, las cuales funcionen también bajo condiciones variables de carga. En ello, las capas superficiales conformadas con el material de pulverización han de ser además suficientemente resistentes a la corrosión, y disponer de una excelente dureza, y al mismo tiempo ser fáciles de mecanizar, sobre todo en el bruñido de las capas pulverizadas.

Por lo demás, un objetivo de la invención es proponer una correspondiente capa de pulverización térmica, así como un cilindro para una máquina de émbolos de combustión interna, recubierto con una capa de pulverización térmica que fuese fabricada con un material de pulverización de la presente invención.

Los objetos de la invención que resuelven estas tareas están caracterizados a través de las propiedades de la reivindicación independiente de la respectiva categoría.

Las respectivas reivindicaciones independientes se refieren a formas especialmente ventajosas de ejecución de la invención.

La invención se refiere con ello a un material de pulverización para el recubrimiento térmico de un sustrato, especialmente para el recubrimiento térmico de una superficie de deslizamiento de un cilindro de una máquina de émbolos de combustión interna. Según la invención, el material de pulverización comprende un lubricante sólido de ZnO, estando situado el porcentaje en volumen de ZnO en el material de pulverización en el rango del 0,1% al 15% del volumen del material de pulverización.

En particular, la invención se refiere a un material de pulverización para el recubrimiento térmico de un sustrato, especialmente para el recubrimiento térmico de una superficie de deslizamiento de un cilindro de una máquina de émbolos de combustión interna, comprendiendo el material de pulverización un lubricante sólido de ZnO, y el porcentaje en volumen de ZnO en el material de pulverización está situado en el rango del 0,1% al 15% del volumen del material de pulverización. Según la invención, el material de pulverización contiene adicionalmente uno o varios elementos de los elementos compuestos por el grupo de elementos C, Cr, Ti, O, Mn, Mo, Fe, S, W, B, Ba, Ca y F.

En un ejemplo especial de ejecución, el material de pulverización contiene uno o varios materiales del grupo de materiales compuesto de los materiales MoS₂, WS₂, BN, CrN, CaF₂, BaF₂, TiO₂, FeTiO₃, Fe₁C₁Cr₁Mn, Fe₁₃Cr₂Mo_{0.5}C, XPT-512, Fe-alfa, carburo de hierro, wustita y magnetita.

Con ello, mediante la presente invención puede demostrarse por primera vez que los materiales de pulverización

que contienen ZnO son particularmente especialmente adecuados para el recubrimiento térmico de componentes de máquinas de émbolos de combustión interna, cuando el Zn no es utilizado en estado puro, sino combinado como ZnO en el material de pulverización, y el porcentaje en volumen de ZnO está situado en el material de pulverización en el rango del 0,1% hasta aproximadamente el 15% del volumen del material de pulverización.

5 Debido a las propiedades cristalográficas y físicas ventajosas (punto de descomposición del ZnO aprox.1975°C, densidad del ZnO aprox. 5,6 g/cm³), el material de óxido de zinc ZnO muestra un potencial real para su utilización como lubricante sólido, sobre todo en combinación con las capas térmicas de pulverización. Especialmente la estructura cristalina hexagonal (wustita), la dureza relativamente pequeña (mohs 4,5, que corresponde a aprox. 350HV) y la alta presión de vapor del óxido de zinc son en ello de especial importancia. Para la fabricación de capas
10 térmicas de pulverización, el lubricante sólido ZnO se mezcla o se aglomera, por ejemplo, con el polvo XPT-512 (acero al carbono de baja aleación). Para la eficacia del efecto lubricante, por ejemplo en la utilización como recubrimiento de cilindros, el tamaño de partícula debería situarse preferentemente desde unos pocos micrómetros hasta 15 micrómetros. Así se forma una microestructura de la capa de Fe-alfa con finos carburos de hierro, wustita FeO, magnetita Fe₃O₄, y también de ZnO según la invención. La cantidad de ZnO en el material de pulverización se
15 sitúa de forma ventajosa, en muchas utilizaciones, entre un 4% y un 10% en volumen %, pero puede situarse también algo por debajo o por encima. En la práctica son a menudo necesarias las pruebas de optimización, por ejemplo mediante pruebas de rozamiento y series de pruebas de motores para la determinación de la cantidad óptima de ZnO para el caso especial de utilización. La misma forma de proceder puede utilizarse también con el material resistente a la corrosión (13 % en peso de acero al Cr). Las capas cerámicas pueden modificarse, o bien
20 mejorarse también mediante la adición de ZnO, por ejemplo en el caso del titanato de hierro FeTiO₃ (ilmenita). Especialmente en los materiales cerámicos, mediante la adición de ZnO se mejora considerablemente la mecanizabilidad en el bruñido. Además, el añadido de óxidos de zinc reduce el peligro del temido raspado en caso de lubricación defectuosa y las correspondientes temperaturas locales elevadas.

En ello, la utilización de ZnO como aditivo para materiales de pulverización térmica es también de importancia bajo
25 los puntos de vista económicos, ya que el óxido de zinc se produce automáticamente, en la fabricación industrial de latón (en el levantamiento de la fundición en la fabricación de productos semiacabados), como producto residual, y con ello está a disposición de forma muy económica como materia prima para la fabricación del material de pulverización según la invención.

Es decir, al fundir aleaciones de latón (por ejemplo cobre con 30 a 40% en peso de zinc) se originan, debido a la
30 elevada presión de vapor del zinc, una gran cantidad de vapores de zinc. Estos vapores reaccionan con el oxígeno del aire, y forman con ello partículas de óxido de zinc. Las cuales son retenidas en un filtro, de por sí solamente por motivos de protección del medio ambiente. La utilización del óxido de zinc de los residuos tiene sentido con ello tanto por motivos económicos como también por motivos de la protección del medio ambiente. En ello, la contaminación del óxido de zinc con cobre, a menudo inevitable, juega un papel secundario para las propiedades de
35 los lubricantes sólidos con base de óxido de zinc, y puede ser aceptada, de forma que no es necesaria una limpieza complicada para la utilización adicional. Con ello, como operaciones de preparación es necesario fundamentalmente solamente un tamizado hasta el tamaño de partículas deseado, pudiéndose utilizar, de forma especialmente ventajosa, el procedimiento del tamizado por aire, de por sí conocido.

En la siguiente tabla 1 se especifican más detalladamente, a título de ejemplo, algunos ejemplos de ejecución
40 especialmente preferidos de polvos de pulverización según la invención, y las capas de pulverización fabricadas de ellos. En ello, la microdureza proporcionada sirve para capas térmicas de pulverización, las cuales fueron aplicadas con una antorcha de plasma del tipo F210 de Sulzer Metco. Estos resultados experimentales sirven para los parámetros optimizados Ar/H₂.

45 Tabla 1: material típico de polvo de pulverización con adición de óxidos de hierro, para la fabricación de la superficie de deslizamiento del cilindro.

Material básico	Vol.% de ZnO	Tamaño de partícula ZnO [micrómetro]	Dureza de capa HV 0.3
Acero al carbono Fe1C1Cr1Mn	5 o 10	2 hasta 15	350 - 500
Acero resistente a la corrosión Fe13Cr2Mo0.5C	10	5 hasta 20	350 - 500
Titanato de hierro FeTiO ₃	12	5 hasta 20	400 - 600

ES 2 654 311 T3

Óxido de titanio (Rutil) TiO ₂	10	2 hasta 15	550 - 850
---	----	------------	-----------

En la tabla 2 se representan otros materiales de pulverización, preferidos especialmente, de la presente invención, proporcionándose al mismo tiempo ejemplos preferidos de utilización, del campo de la técnica del automóvil, para distintos tipos de motores y tipos de carga.

Tabla 2: ejemplos típicos de utilización de materiales de pulverización, según la invención, con el lubricante sólido ZnO en capas en la superficie de deslizamiento de los cilindros de motores de émbolo de combustión interna.

Tipo de motor	Material de la capa	Tipo de carga	Utilización típica
Motores OTTO 4-tiempos	Fe1C1Cr1Mn + 5 Vol.% ZnO	Mayores revoluciones Potencia uniforme Refrigeración por agua	Coche deportivo automático
Motores OTTO 4-tiempos	Fe1C1Cr1Mn+ 10Vol.%ZnO	Mayores revoluciones Potencia uniforme Refrigeración por agua	Motores de competición Motores para vehículos híbridos
Motor diésel 2-4-tiempos	Titanato de hierro FeTiO ₃ + 12 Vol.% ZnO	Revoluciones uniformes Potencia uniforme	Diesel marino Generador de corriente
Motor - diésel 4-tiempos	Fe13Cr2Mo0.5C + 10Vol.%ZnO	Cambios fuertes de potencia y revoluciones.	Camiones y coches
Motores OTTO 4-tiempos	Óxido de titanio(Rutile) TiO ₂ + 10Vol.%ZnO	Revoluciones muy elevadas Revoluciones hasta más de 20.000 U/min. Cambios fuertes de potencia y revoluciones. Refrigeración por agua	Motores de competición para condiciones extremas

5 Como se desprende de forma clara, especialmente de la tabla 2, existe una relación entre la cantidad de ZnO que está contenida en el material de pulverización, o bien en la capa térmica pulverizada, y los requerimientos a dichas capas en el estado de funcionamiento de la máquina de combustión interna. Especialmente cuando aparecen elevadas cargas térmicas, las concentraciones relativamente elevadas de óxido de cinc han resultado como especialmente ventajosas. En ello, una carga elevada puede significar que las máquinas son hechas funcionar a revoluciones elevadas, o bien fuertemente cambiantes. Ejemplos de ello son motores de competición para 10 condiciones extremas y/o para el funcionamiento a revoluciones fuertemente cambiantes, o bien a potencias fuertemente cambiantes. Aquí han resultado ventajosas, en los ejemplos citados especialmente, concentraciones de cinc de casi un 10% en porcentaje de volumen.

15 No obstante, las cargas elevadas pueden aparecer también con revoluciones relativamente uniformes y/o bajas, por ejemplo en motores grandes para barcos, o bien generadores para la generación de energía eléctrica, en los cuales pueden ser producidas con frecuencia varios miles de caballos de vapor por cilindro.

En ello, las capas pueden continuar siendo adaptadas de forma óptima, mediante la elección adecuada del material básico, por ejemplo Fe 1C 1 Cr 1 Mn, FeTiO₃ (ilmenita), etc., y/o mediante la adición de otros materiales, como Mo, Mn, óxido de titanio u otros materiales, de por sí conocidos, a los requerimientos especiales, como variaciones de temperatura, ataques químicos mediante ácidos, corrosión, oxidación, etc. La presente tabla 2 proporciona también

información sobre esas posibilidades.

También la capacidad tribológica de las capas según la invención puede ser mejorada considerablemente, especialmente mediante la adición encauzada de materiales lubricantes sólidos. Las propiedades de esos lubricantes se basan, entre otros, en la estructura cristalina especial, y en la baja tendencia a enlaces químicos, o bien a reacciones con materiales metálicos y cerámicos. La clase concreta de lubricantes sólidos se elige, según la invención, según los tipos distintos de cargas a esperar. En el caso de recubrimientos interiores de cilindros en máquinas de combustión interna se considera, por ejemplo, la temperatura más elevada de la pared, por ejemplo en la zona de contacto de la superficie de deslizamiento del cilindro con el segmento del émbolo.

Pueden adicionarse, a título de ejemplo, lubricantes sólidos con base de sulfuros. Por ejemplo MoS_2 y/o WS_2 pueden utilizarse sin problemas, en atmósfera oxidante, hasta una temperatura de 350°C . No obstante, en el caso de cargas de choque en motores de combustión interna, pueden formarse puntos de contacto calientes, por ejemplo entre la superficie de deslizamiento del cilindro y los segmentos del émbolo, pudiendo situarse la temperatura local claramente por encima de 350°C . De aquí puede utilizarse adicionalmente aún al menos otro tipo de lubricantes sólidos, el cual presenta una resistencia térmica incrementada, y al mismo tiempo es químicamente estable bajo las agresivas condiciones químicas en la cámara de combustión, e influye adicionalmente de forma positiva en la capacidad de abrasión y en la dureza de la capa.

En ello, junto a los sulfuros y fluoruros entran en consideración también, de forma especialmente ventajosa, lubricantes sólidos con base de nitrógeno, por ejemplo BN hexagonal o CrN, ya que cumplen sus funciones como lubricante sólido hasta temperaturas máximas de 950°C , también bajo condiciones oxidantes, apareciendo esas temperaturas tan elevadas a menudo, por ejemplo, en cilindros de motores de combustión, solamente de forma local.

En el caso especial de utilización de motores diésel adiabáticos, son de esperar temperaturas de contacto aún más elevadas localmente. Ciertos lubricantes sólidos con base de flúor están en condiciones de asegurar la lubricación, de forma segura, incluso bajo esas condiciones críticas. Así, por ejemplo, el fluoruro de calcio CaF_2 y el fluoruro de bario BaF_2 pueden garantizar la lubricación incluso aún con temperaturas de hasta más de 1200°C que aparezcan localmente. Como especialmente eficaz se ha revelado en ello el eutéctico formado por un 62% en peso de BaF_2 y un 38% en peso CaF_2 , el cual ya desde los 500°C garantiza una lubricación manifiestamente mejorada.

Son ventajosas las capas pulverizadas térmicamente, en la forma de por sí conocida, mediante un bruñido con diamante tras la pulverización térmica.

En un ejemplo preferido de ejecución de la presente invención, la porción en volumen de ZnO en el material de pulverización se sitúa en el rango del 0,5% al 12%, preferentemente en el rango del 4% al 12% del volumen del material de pulverización.

En ello, el material de pulverización según la invención comprende un acero al carbono, especialmente un acero atomizado al carbono, un acero al cromo, especialmente un acero ferrítico y/o martensítico al cromo, y/o TiO_2 , y/o Mn, y/o Mo, o bien otros componentes ventajosos. A fin de mantener una dureza suficiente de una matriz básica de las capas térmicas de pulverización según la invención, el material de pulverización puede contener un material cerámico. Especialmente preferido es el material cerámico FeTiO_3 , con excepción de las impurezas.

Según el procedimiento térmico utilizado, y en dependencia de la estructura que ha de presentar una capa pulverizada térmicamente, según su especial utilización, el ZnO en el material de pulverización puede estar presente con un tamaño de partícula preseleccionable y/o el material de pulverización puede estar conformado mediante aglomeración y/o mezclado con el polvo de ZnO.

En ello, como rango preferido para el tamaño de las partículas del polvo de ZnO, se ha demostrado como especialmente ventajoso un tamaño de partículas en el rango de entre $1\mu\text{m}$ y $25\mu\text{m}$, preferentemente de entre $5\mu\text{m}$ y $15\mu\text{m}$.

En otro ejemplo de ejecución muy importante para la práctica, una partícula del polvo de ZnO puede estar también mezclada y/o aglomerada con un polvo de metal y/o con un polvo cerámico, y/o una partícula del polvo de ZnO puede estar mezclada y/o aglomerada con un polvo de acero al carbono de baja aleación.

Naturalmente, también es posible que una partícula del polvo de ZnO pueda estar rodeada totalmente o parcialmente, es decir, revestida completamente o parcialmente por un polvo con contenido metálico, lo cual se denomina también por el especialista como "cladding".

Se entiende de por sí que para las utilizaciones muy especiales sean también posibles las mezclas de las preparaciones de polvo anteriormente citadas.

En otros ejemplos de ejecución especialmente importantes para la práctica, una partícula del polvo de ZnO está mezclado y/o aglomerado y/o revestido con un acero al cromo resistente a la corrosión, y/o con un polvo cerámico de FeTiO_3 .

5 De forma especialmente preferida, una capa de recubrimiento térmico de un material de recubrimiento de la presente invención se fabrica con un procedimiento térmico de pulverización por plasma, o bien mediante un procedimiento de pulverización por llama, especialmente con un procedimiento de pulverización por llama a alta velocidad (procedimiento HVOF), utilizándose preferentemente el material de pulverización térmica como un polvo, pero también en forma de un alambre de pulverización, especialmente en forma de un alambre de relleno.

Como se ha citado ya varias veces, la invención se refiere también, por último, a un cilindro para una máquina de émbolo de combustión interna, el cual está fabricado con una capa de pulverización térmica de un material de pulverización de la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material para pulverización para el recubrimiento térmico de un sustrato, especialmente para el recubrimiento térmico de una superficie de deslizamiento de un cilindro de un motor de émbolo de combustión interna, comprendiendo el material de pulverización un lubricante sólido de ZnO, y estando situada la parte en volumen de ZnO en el material de pulverización en el rango del 0,1% al 15% del volumen del material de pulverización, conteniendo adicionalmente el material de pulverización uno o varios elementos de los elementos compuestos del grupo de los elementos C, Cr, Ti, O, Mn, Mo, Fe, S, W, B, Ba, Ca y F, **caracterizado por que** el material de pulverización comprende un acero al carbono.
- 10 2. Material para pulverización según la reivindicación 1, conteniendo el material de pulverización uno o varios materiales del grupo de materiales compuesto por los materiales MoS₂, WS₂, BN, CrN, CaF₂, BaF₂, TiO₂, FeTiOs, Fe₁C₁Cr₁Mn, Fe₁₃Cr₂Mo_{0.5}C, XPT-512, Fe-alfa, carburo de hierro, wustita y magnetita.
3. Material para pulverización según una de las reivindicaciones 1 o 2, estando situada la parte en volumen de ZnO en el material de pulverización en el rango de 0.5% al 12%, preferentemente en el rango del 4% al 12% del volumen del material de pulverización.
- 15 4. Material para pulverización según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo el material de pulverización un acero atomizado al carbono.
5. Material para pulverización según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo el material de pulverización un acero al cromo.
- 20 6. Material para pulverización según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo el material de pulverización un material cerámico.
7. Material para pulverización según la reivindicación 6, siendo el material cerámico FeTiO₃, excepto las impurezas.
8. Material para pulverización según una de las reivindicaciones precedentes, presentándose el ZnO en el material de pulverización como polvo de ZnO con un tamaño predeterminable, y/o estando conformado el material de pulverización mediante aglomeración y/o mezclado y/o recubrimiento con el polvo de ZnO.
- 25 9. Material para pulverización según la reivindicación 8, estando situado el tamaño de la partícula del polvo de ZnO en el rango de 1 µm y 25 µm, preferentemente entre 5 µm y 15 µm.
- 30 10. Material para pulverización según una de las reivindicaciones 8 o 9, estando conformada una partícula del polvo de ZnO por mezclado y/o aglomerado y/o mediante recubrimiento con un polvo metálico y/o con un polvo cerámico, y/o estando una partícula del polvo de ZnO mezclada y/o aglomerada con un polvo de un acero al carbono de baja aleación.
11. Material para pulverización según una de las reivindicaciones 8 a 10, estando conformada una partícula del polvo de ZnO por mezclado y/o aglomerado y/o mediante recubrimiento con un polvo de un acero al cromo resistente a la corrosión, especialmente un acero ferrítico y/o martensítico al cromo.
- 35 12. Material para pulverización según una de las reivindicaciones 8 a 11, estando conformada una partícula del polvo de ZnO por mezclado y/o aglomerado y/o mediante recubrimiento con un polvo cerámico de FeTiO₃.
13. Capa de pulverización térmica de un material de pulverización según una de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Cilindro para una máquina de émbolo de combustión interna, recubierto con una capa de pulverización térmica según la reivindicación 13.