

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 911 425 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.04.1999 Patentblatt 1999/17

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 4/12**

(21) Anmeldenummer: **98120104.9**

(22) Anmeldetag: **23.10.1998**

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

(30) Priorität: **27.10.1997 DE 19747386**

(71) Anmelder:
**Linde Aktiengesellschaft
65189 Wiesbaden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Heinrich, Peter, Dipl.-Ing.
82110 Germering (DE)**
• **Kreye, Heinrich, Professor Dr.-Ing.
22175 Hamburg (DE)**

(74) Vertreter: **Obermüller, Bernhard
Linde Aktiengesellschaft
Zentrale Patentabteilung
82049 Höllriegelskreuth (DE)**

(54) Verfahren zum thermischen Beschichten von Substratwerkstoffen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Substratwerkstoffen durch thermisches Spritzen, wobei ein pulverförmiger Zusatzwerkstoff mittels eines Gases auf die zu beschichtende Oberfläche des Substratwerkstoffes geleitet wird, ohne daß die Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes im Gasstrahl geschmolzen werden. Dieses Verfahren, eine Weiterentwicklung des Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens mit Pulver, wird auch als Kaltgasspritzen bezeichnet. Erfindungsgemäß enthält das Gas ein Stickstoff enthaltendes, sauerstofffreies Gas, Argon, Neon, Krypton, Xenon, ein Wasserstoff enthaltendes Gas, ein kohlenstoffhaltiges Gas, insbesondere Kohlendioxid, Wasserdampf oder Mischungen der vorgenannten Gase. Mit Vorteil kann dem Gas Helium zugemischt werden, bevorzugt bis zu einem Heliumanteil von bis zu 90 Vol.-% am Gesamtgas. Der Gasstrahl kann auf eine Temperatur im Bereich zwischen 30 und 800 °C erwärmt werden, bevorzugt im Bereich zwischen 300 und 500 °C. Der Gasstrahl wird mit einem Druck von 5 bis 50 bar eingesetzt. Die Pulverpartikel werden auf eine Geschwindigkeit von 300 bis 1600 m/s beschleunigt.

EP 0 911 425 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Substratwerkstoffen durch thermisches Spritzen, wobei ein pulverförmiger Zusatzwerkstoff mittels eines Gases auf die zu beschichtende Oberfläche des Substratwerkstoffes geleitet wird, ohne daß die Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes im Gasstrahl geschmolzen werden.

[0002] Das thermische Spritzen zum Beschichten kennt als Verfahrensvarianten das autogene Flamm-spritzen oder das Hochgeschwindigkeits-Flamm-spritzen, das Lichtbogenspritzen, das Plasmaspritzen, das Detonationsspritzen und das Laserspritzen.

[0003] Thermische Spritzverfahren werden in allgemeiner Form beispielsweise in

- *Übersicht und Einführung in das "Thermische Spritzen"*, Peter Heinrich, Linde-Berichte aus Technik und Wissenschaft, 52/1982, Seiten 29 bis 37, oder
- *Thermisches Spritzen - Fakten und Stand der Technik*, Peter Heinrich, Jahrbuch Oberflächentechnik 1992, Band 48, 1991, Seiten 304 bis 327, Metall-Verlag GmbH, beschrieben.

[0004] Thermische Spritzverfahren zeichnen sich im wesentlichen dadurch aus, daß sie gleichmäßig aufgetragene Beschichtungen ermöglichen. Durch thermische Spritzverfahren aufgetragene Beschichtungen können durch Variation der Spritzmaterialien an unterschiedliche Anforderungen angepaßt werden. Die Spritzmaterialien können dabei in Form von Drähten, Stäben oder als Pulver verarbeitet werden. Beim thermischen Spritzen kann zusätzlich eine thermische Nachbehandlung vorgesehen sein.

[0005] In jüngerer Zeit wurde darüber hinaus ein weiteres thermisches Spritzverfahren entwickelt, welches auch als Kaltgasspritzen bezeichnet wird. Es handelt sich dabei um eine Art Weiterentwicklung des Hochgeschwindigkeits-Flamm-spritzens mit Pulver. Dieses Verfahren ist beispielsweise in der europäischen Patentschrift EP 0 484 533 B1 beschrieben. Beim Kaltgasspritzen kommt ein Zusatzwerkstoff in Pulverform zum Einsatz. Die Pulverpartikel werden beim Kaltgasspritzen jedoch nicht im Gasstrahl geschmolzen. Vielmehr liegt die Temperatur des Gasstrahles unterhalb des Schmelzpunktes der Zusatzwerkstoffpulverpartikel (EP 0 484 533 B1). Im Kaltgasspritzverfahren wird also ein im Vergleich zu den herkömmlichen Spritzverfahren "kaltes" bzw. ein vergleichsweise kälteres Gas verwendet. Gleichwohl wird das Gas aber ebenso wie in den herkömmlichen Verfahren erwärmt, aber in der Regel lediglich auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes.

[0006] Im Kaltgasverfahren nach dem Stand der Technik (EP 0 484 533 B1) wird als Gas Luft, Helium oder ein

Gemisch aus Luft und Helium eingesetzt. Beim Einsatz von Luft werden die Pulverpartikel auf eine Geschwindigkeit von 300 bis 600 m/s, beim Einsatz von Helium auf eine Geschwindigkeit von 1000 bis 1200 m/s und beim Einsatz eines Luft/Helium-Gemisches auf eine Geschwindigkeit im Bereich von 300 bis 1200 m/s beschleunigt. Die Partikelgeschwindigkeit kann auch im Bereich zwischen 300 und 1200 m/s durch Erhitzen des Gases von 30 bis 400 °C gesteuert werden. Das Gas wird mit einem Druck von etwa 5 bis etwa 20 bar eingesetzt. Es wird ein Pulver mit einer Partikelgröße von 1 bis 50 µm verwendet.

[0007] Das Kaltgasverfahren besitzt gegenüber herkömmlichen Verfahren des thermischen Spritzens eine Reihe von Vorteilen. Die thermische Einwirkung und Kraftwirkung auf die Oberfläche des Substratwerkstoffes ist verringert, wodurch ungewollte Veränderungen der Materialeigenschaften des Substratwerkstoffes verhindert oder zumindest merklich verringert werden können. Ebenso können weitgehend Änderungen in der Struktur des Substratwerkstoffes unterbunden werden.

[0008] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren weiterzubilden, und die Qualität der Beschichtungen zu verbessern und/oder die Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit des Kaltgaspritzverfahrens zu vergrößern.

[0009] Die gestellte Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das den pulverförmigen Zusatzwerkstoff tragende Gas ein Stickstoff enthaltendes, sauerstofffreies Gas, Argon, Neon, Krypton, Xenon, ein Wasserstoff enthaltendes Gas, ein kohlenstoffhaltiges Gas, insbesondere Kohlendioxid, Wasserdampf oder Mischungen der vorgenannten Gase enthält.

[0010] Unter Stickstoff enthaltendes Gas sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Stickstoff oder ein Stickstoff enthaltendes Gasgemisch zu verstehen. Als sauerstofffreie Gase werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Gase bezeichnet, die frei von elementarem Sauerstoff sind, wobei sich diese Angabe auf technische Reinheiten bezieht, also Verunreinigungen von elementarem Sauerstoff zugelassen sind.

[0011] Die Angabe, daß die Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes im Gasstrahl nicht geschmolzen werden, soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch bedeuten, daß die Partikel im Gasstrahl im wesentlichen nicht angeschmolzen werden. Dies kann dadurch sichergestellt werden, daß die Temperatur des Gasstrahles unterhalb des Schmelzpunktes der Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes liegt. Aber selbst bei Temperaturen des Gasstrahles von 100 K bis zu 200 K oberhalb des Schmelzpunktes der Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes kann aufgrund der extrem kurzen Verweilzeit der Partikel im Gasstrahl im Bereich von Millisekunden ein Schmelzen oder auch ein Anschmelzen der Pulverpartikel verhindert werden. Die Bedeutung der höheren Gastemperaturen bzw. der Vorteil der Erwärmung des Gases liegt darin, daß in heißeren

Gasen die Schallgeschwindigkeit höher ist und dadurch auch die Partikelgeschwindigkeit vergleichsweise größer wird.

[0012] Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch den Einsatz von unterschiedlichen Gasen zum Beschleunigen und Tragen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes die Flexibilität und Wirksamkeit des Verfahrens wesentlich vergrößert werden kann. Die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen haften sehr gut auf den verschiedensten Substratwerkstoffen, beispielsweise auf Metall, Metallegierungen, Keramik, Glas, Kunststoffe und Verbundwerkstoffe. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungen sind von hoher Güte, weisen eine außerordentlich geringe Porosität auf und besitzen extrem glatte Spritzoberflächen, so daß sich in der Regel eine Nacharbeitung erübrigt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Gase besitzen eine ausreichende Dichte und Schallgeschwindigkeit, um die erforderlichen hohen Geschwindigkeiten der Pulverpartikel gewährleisten zu können. Das Gas kann dabei inerte und/oder reaktive Gase enthalten. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht mit diesen Gasen die Herstellung von sehr dichten und besonders gleichmäßigen Beschichtungen, welche sich außerdem durch ihre Härte und Festigkeit auszeichnen. Die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen weisen extrem geringe Oxidgehalte auf. Sie besitzen keine oder zumindest keine ausgeprägte Textur, d.h. es gibt keine Vorzugsorientierung der einzelnen Körner oder Kristalle. Das Substrat wird ferner nicht durch eine Flamme oder ein Plasma erwärmt, so daß keine oder nur extrem geringe Veränderungen am Substrat und auch kein Verzug von Werkstücken durch Wärmespannungen auftreten.

[0013] Mit Vorteil kann dem Gas Helium zugemischt werden. Der Anteil des Helium am Gesamtgas kann bis zu 90 Vol.-% betragen. Bevorzugt wird ein Heliumanteil von 10 bis 50 Vol.-% im Gasgemisch eingehalten.

[0014] Der Gasstrahl kann auf eine Temperatur im Bereich zwischen 30 und 800 °C erwärmt werden, wobei alle bekannten pulverförmigen Spritzmaterialien eingesetzt werden können. Die Erfindung eignet sich insbesondere für Spritzpulver aus Metallen, Metallegierungen, Hartstoffen, Keramiken und/oder Kunststoffen.

[0015] In Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Temperatur des Gasstrahles im Bereich zwischen 300 und 500 °C gewählt. Diese Gastemperaturen eignen sich insbesondere für den Einsatz von reaktiven Gasen oder reaktiven Gasbestandteilen. Als reaktive Gase oder Gasbestandteile sind insbesondere Wasserstoffzumischungen, kohlenstoffhaltige Gase oder stickstoffhaltige Gase zu erwähnen.

[0016] In Weiterbildung der Erfindung wird ein Gasstrahl mit einem Druck von 5 bis 50 bar eingesetzt. Vor allem das Arbeiten mit höheren Gasdrücken bringt zusätzliche Vorteile, da die Energieübertragung in Form von kinetischer Energie erhöht wird. Im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich Gasdrücke im Bereich

von 21 bis 50 bar. Hervorragende Spritzergebnisse wurden beispielsweise mit Gasdrücken von etwa 35 bar erzielt. Die Hochdruckgasversorgung kann beispielsweise durch das in der deutschen Patentanmeldung DE 197 16 414.5 beschriebene Verfahren bzw. die dort beschriebene Gasversorgungsanlage sichergestellt werden.

[0017] Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Pulverpartikel auf eine Geschwindigkeit von 300 bis 1600 m/s beschleunigt werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich dabei insbesondere Geschwindigkeiten der Pulverpartikel zwischen 1000 und 1600 m/s, besonders bevorzugt Geschwindigkeiten der Pulverpartikel zwischen 1250 und 1600 m/s, da in diesem Fall die Energieübertragung in Form von kinetischer Energie besonders hoch ausfällt.

[0018] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Pulver besitzen bevorzugt Partikelgrößen von 1 bis 100 µm.

[0019] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle geeigneten Vorrichtungen eingesetzt werden. Insbesondere gilt dies für die in der EP 0 484 533 B1 beschriebene Vorrichtung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Substratwerkstoffen durch thermisches Spritzen, wobei ein pulverförmiger Zusatzwerkstoff mittels eines Gases auf die zu beschichtende Oberfläche des Substratwerkstoffes geleitet wird, ohne daß die Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes im Gasstrahl geschmolzen werden,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Gas ein Stickstoff enthaltendes sauerstofffreies Gas, Argon, Neon, Krypton, Xenon, ein Wasserstoff enthaltendes Gas, ein kohlenstoffhaltiges Gas, insbesondere Kohlendioxid, Wasserdampf oder Mischungen der vorgenannten Gase enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gas Helium zugemischt ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Gasstrahles im Bereich zwischen 30 und 800 °C liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Gasstrahles im Bereich zwischen 300 und 500 °C liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasstrahl einen Druck von 5 bis 50 bar aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverpartikel auf

eine Geschwindigkeit von 300 bis 1600 m/s beschleunigt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverpartikel auf eine Geschwindigkeit zwischen 1000 und 1600 m/s beschleunigt werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 12 0104

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB 2 051 613 A (UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION) 21. Januar 1981 * Seite 1, Zeile 43 - Zeile 48 * * Zeile 75 - Zeile 83 * * Zeile 110 - Zeile 120 * ---	1, 2	C23C4/12
X	CH 658 045 A (CASTOLIN) 15. Oktober 1986 * Seite 2, Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 40 * * Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 21 * ---	1	
A	WO 95 07768 A (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 23. März 1995 * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 11; Ansprüche 1-3 * * Seite 2, Zeile 7 - Zeile 25 * ---	1, 3, 6	
A	US 2 003 167 A (PETER P. ALEXANDER) 28. Mai 1935 * Seite 2, Spalte 1, Zeile 40 - Zeile 51 * * Seite 2, Spalte 2, Zeile 25 - Zeile 38 * ---	1	
A	DE 876 787 C (DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE) * Ansprüche 1, 4, 5 * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C23C
A	DE 26 46 554 A (CASTOLIN) 20. April 1978 * Ansprüche 1-5 * ---	1	
A, D	EP 0 484 533 A (INSTITUT TEORETICHESKOI I PRIKLADNOI MEKHANIKI SIBIRSKOGO OTDELENIA) 13. Mai 1992 * Ansprüche 1-7 * --- -/-	2-7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. Februar 1999	Prüfer Elsen, D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 12 0104

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	SEICHIRO KASHU: "deposition of ultrafine particles using a gas jet" JAPANESE JOURNL OFAPPLIED PHYSICS, Bd. 23, Nr. 12, Dezember 1984, Seiten 1910-1912, XP002092246 tokyo,japan * Seite L910, Spalte 2, Absatz 2 *	1	
A	GB 882 582 A (WILLIAM EDWARD BALLARD) * Seite 3, Zeile 83 - Zeile 110; Ansprüche 1,4 *	1	
A	US 3 195 217 A (HAROLD F. JOHN) 20. Juli 1965 * Spalte 4, Zeile 23 - Zeile 26 * * Spalte 4, Zeile 47 - Zeile 54; Anspruch 1 *	1	
A	TOKAREV A O: "STRUCTURE OF ALUMINUM POWDER COATINGS PREPARED BY COLD GASDYNAMIC SPRAYING" METAL SCIENCE AND HEAT TREATMENT, Bd. 38, Nr. 3/04, März 1996, Seiten 136-139, XP000698921	6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. Februar 1999	Prüfer Elsen, D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 12 0104

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-02-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2051613 A	21-01-1981	US 4256779 A	17-03-1981
		AU 530584 B	21-07-1983
		AU 5899680 A	18-12-1980
		BE 883632 A	01-10-1980
		BR 8003383 A	30-12-1980
		CA 1161314 A	31-01-1984
		CH 647814 A	15-02-1985
		DE 3021210 A	18-12-1980
		DK 231480 A,B,	12-12-1980
		EG 14994 A	31-12-1985
		FR 2458973 A	02-01-1981
		JP 1440621 C	30-05-1988
		JP 56002865 A	13-01-1981
		JP 62046222 B	01-10-1987
		NL 8003094 A	15-12-1980
		SE 445651 B	07-07-1986
		SE 8004283 A	12-12-1980
		ZA 8003279 A	27-05-1981
CH 658045 A	15-10-1986	KEINE	
WO 9507768 A	23-03-1995	EP 0667810 A	23-08-1995
US 2003167 A	28-05-1935	KEINE	
DE 876787 C		KEINE	
DE 2646554 A	20-04-1978	KEINE	
EP 484533 A	13-05-1992	WO 9119016 A	12-12-1991
		DE 69016433 D	09-03-1995
		DE 69016433 T	20-07-1995
		US 5302414 B	25-02-1997
		US 5302414 A	12-04-1994
GB 882582 A		KEINE	
US 3195217 A	20-07-1965	CH 387176 A	
		DE 1100672 B	
		DE 1158182 B	
		FR 1276674 A	16-03-1962
		GB 915170 A	
		NL 122782 C	
		NL 254821 A	
		NL 254841 A	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82