



(11) **EP 2 006 409 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
01.08.2012 Patentblatt 2012/31

(51) Int Cl.:
C23C 4/04 ^(2006.01) **C23C 4/12** ^(2006.01)
G01N 21/64 ^(2006.01) **B05B 7/20** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08005536.1**

(22) Anmeldetag: **25.03.2008**

(54) **Verfahren und Vorrichtung zum Ermitteln des Anteils zumindest eines Zuschlagstoffes eines Multikomponentenpulvers zum thermischen Spritzen**

Method and device for determining the proportion of at least one aggregate of a multi-component powder for thermal spraying

Procédé et dispositif de détermination de la partie d'au moins un additif d'une poudre à plusieurs composants destinée à la pulvérisation thermique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **04.04.2007 DE 102007016243**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.12.2008 Patentblatt 2008/52

(73) Patentinhaber: **MTU Aero Engines GmbH**
80995 München (DE)

(72) Erfinder:
• **Hertter, Manuel**
81247 München (DE)

- **Jakimov, Andreas**
80997 München (DE)
- **Kick, Stefan**
86420 Diedorf (DE)
- **Wachter, Wolfgang**
80799 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2006/060991 **FR-A1- 2 754 062**
GB-A- 2 264 558 **GB-A- 2 377 998**
JP-A- 2003 270 150 **JP-A- 2004 069 251**
US-A- 4 327 120 **US-A1- 2002 113 136**

EP 2 006 409 B1

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ermitteln des Anteils zumindest eines Zuschlagstoffes eines Multikomponentenpulvers zum thermischen Spritzen.

[0002] Aus dem Stand der Technik sind zahlreiche Verfahren zur Beschichtung von Werkstücken bekannt. Beim sogenannten thermischen Spritzen handelt es sich um ein Beschichtungsverfahren, bei welchem ein thermisch aktiver Beschichtungswerkstoff auf eine zu beschichtende Oberfläche eines Werkstücks gespritzt bzw. gesprüht wird. Da nahezu alle schmelzbaren Beschichtungswerkstoffe verwendet werden können, lassen sich durch thermisches Spritzen Beschichtungen mit unterschiedlichen Eigenschaften bzw. Funktionen wie zum Beispiel Wärmedämmung, Korrosionsschutz oder Verschleißschutz realisieren. Beim thermischen Spritzen gibt es nahezu unbegrenzte Kombinationsmöglichkeiten zwischen dem Werkstoff des zu beschichtenden Gegenstands bzw. Werkstücks und dem für die Beschichtung zu verwendenden, thermisch aktiven Beschichtungswerkstoff.

[0003] Abhängig von der verwendeten Wärmequelle unterscheidet man verschiedene thermischen Spritzverfahren, nämlich zum Beispiel das Plasmaspritzen, Lichtbogenspritzen, Flamm-spritzen oder auch Hochgeschwindigkeitsflammspritzen. Auch das Kalt Kinetische Kompaktieren ist ein thermisches Spritzverfahren. Die Auswahl des entsprechenden thermischen Spritzverfahrens hängt zum Beispiel vom Beschichtungswerkstoff, den gewünschten Eigenschaften der Beschichtung und von den jeweiligen Kosten ab.

[0004] Zur Bereitstellung von zum Beispiel einer porösen Beschichtung auf dem zu beschichtenden Werkstück ist es bereits bekannt, zusätzlich zu dem eigentlichen Beschichtungswerkstoff einen Zuschlagwerkstoff durch thermisches Spritzen auf das zu beschichtende Werkstück aufzutragen, wobei der Zuschlagwerkstoff nach dem thermischen Spritzvorgang zersetzt bzw. aufgelöst wird, um so die poröse Beschichtung bereitzustellen. So hinterlässt der sich zersetzende Zuschlagwerkstoff in der Beschichtung Poren. Das Zersetzen des Zuschlagwerkstoffs erfolgt dabei insbesondere durch eine Wärmebehandlung des beschichteten Werkstücks. Sollte keine Porosität gewünscht sein, kann der Zuschlagwerkstoff - soweit er sich nicht schädlich auswirkt - auch in der Schicht verbleiben und die Eigenschaften der Schicht beeinflussen.

[0005] Bei der Beschichtung von Werkstücken mit einem thermischen Spritzverfahren kommt der Qualitätskontrolle der sich einstellenden Beschichtung eine wichtige Rolle zu. Nur dann, wenn die Beschichtung vorgegebene Qualitätskriterien erfüllt, kann das beschichtete Werkstück die Qualitätskontrolle passieren und gegebenenfalls weiterverarbeitet werden. Da die Zuschlagstoffe, die zur Bereitstellung von zum Beispiel einer porösen Beschichtung zusammen mit dem Beschichtungswerkstoff auf das Werkstück aufgetragen werden, im Wege

einer Online-Qualitätskontrolle nicht erfasst bzw. detektiert werden können, werden nach dem Stand der Technik zur Qualitätskontrolle zerstörende Prüfmetho-
den stichprobenartig eingesetzt. Eine das Werkstück zerstörende Qualitätskontrolle ist zum einen kosten- und zeitintensiv, zum anderen können nur stichprobenartige Kontrollen durchgeführt werden.

[0006] Aus der DE 102004059549 A1 ist ein Verfahren zum thermischen Spritzen bekannt, bei dem ein Zusatzwerkstoff mit fluoreszierendem Markerwerkstoff auf ein Werkstück gespritzt wird. Der Spritzvorgang wird online überwacht. Dabei werden zumindest die in dem Heißgasstrahl enthaltenen Partikel des fluoreszierenden Markerwerkstoffs erfasst und online ausgewertet.

[0007] JP 2003270150 A und JP 2004069251 A offenbaren ein Verfahren zur Zuführung von Kohlenstaub zu einem Kohlenstaubbrenner wobei die Kohlenstaubeigenschaften durch Beleuchtung des Kohlenstaubinjektionsstrahls gemessen werden vor dem Eintritt in den Heißgasstrahl des Brenners mittels einer Laserquelle und Erfassung der Fluoreszenz eines Stoffes des Kohlenstaubs mittels einer Detektionseinrichtung.

[0008] Die Erfassung von fluoreszierenden Zuschlagstoffen ist aber häufig schwierig wenn nicht sogar unmöglich, da die schwache Fluoreszenz der so markierten Partikel von der hohen Intensität des Heißgasstrahls, beispielsweise beim Plasmaspritzen, "überstrahlt" wird. Eine zuverlässige und prozesssichere Online-Prozesskontrolle kann auf diese Weise nicht sichergestellt werden.

[0009] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten Lösungen des Standes der Technik zu vermeiden und eine verbesserte prozesssichere Lösung zur Online-Prozesskontrolle beim thermischen Spritzen zur Verfügung zu stellen, mit der eine selektive Detektierung von fluoreszierenden Zuschlagstoffen sichergestellt wird.

[0010] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Ermitteln des Anteils zumindest eines Zuschlagstoffes eines Multikomponentenpulvers zum thermischen Spritzen, weist dabei folgende Schritte auf:

- Beleuchten des Pulverinjektionsstrahls vor dem Eintritt in den Heißgasstrahl;
- Erfassen der Fluoreszenz des/der Zuschlagstoffe (s);
- Auswerten der Fluoreszenzserfassung mittels Emissionsspektroskopie.

[0012] Dabei ist darauf zu achten, dass im Falle mehrerer unterschiedlicher fluoreszierender Zuschlagstoffe die charakteristischen Emissionsfrequenzen weit genug auseinander liegen. Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass keine Über-

strahlung der meist schwachen Fluoreszenz auftritt, wie dies bei der Messung im Heißgas- oder Plasmastrahl gemäß dem Stand der Technik der Fall ist. Die Detektierung der Eigenfluoreszenz von Werkstoffen bzw. der Fluoreszenzmarker auf oder in Werkstoffen kann somit problemlos im Pulverinjektionsstrahl mittels optischer Emissionsspektroskopie erfolgen. Der Pulverinjektionsstrahl ist dabei definiert als der Pulverstrahl unmittelbar nach Austritt aus dem Pulverförderrohr der Spritzvorrichtung aber vor Eintritt in den Heißgasstrahl des Brenners.

[0013] Hierdurch werden die Nachteile des Standes der Technik vermieden und eine verbesserte prozesssichere Lösung zur Online-Prozesskontrolle beim thermischen Spritzen zur Verfügung gestellt, mit der eine selektive Detektierung und die quantitative Bestimmung von fluoreszierenden Zuschlagstoffen sichergestellt wird.

[0014] Eine vorteilhafte Weiterbildung des Verfahrens sieht dabei vor, dass die Beleuchtung mittels einer kohärenten Lichtquelle, vorzugsweise einer Laserlichtquelle erfolgt. Hierdurch werden die Fluoreszenzmarker, die im Pulverinjektionsstrahl noch keine externe Energiezufuhr erfahren, zur Lichtemission angeregt.

[0015] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung des Verfahrens sieht dabei vor, dass der Zuschlagstoff Eigenfluoreszenz aufweist. Dies hängt von der Art des Zuschlagstoffes ab.

[0016] Eine alternative Ausführungsform des Verfahrens sieht vor, dass der Zuschlagstoff vorab mit Fluoreszenzmarkern versehen wird. Hierzu sind unterschiedliche Verfahren, wie beispielsweise das Eindiffundieren von Rhodamin 6G in Polyesterpulver, möglich.

[0017] Noch eine vorteilhafte Weiterbildung des Verfahrens sieht vor, dass die Erfassung der Fluoreszenz des Zuschlagstoffes mit einer Erfassungsoptik erfolgt. Dabei kann beispielsweise eine herkömmliche Linsensoptik mit Analog-/Digitalwandler vorgesehen sein. Es kann aber auch eine als Lichtleiterkabel ausgebildete Erfassungsoptik vorgesehen sein, die besonders kostengünstig und robust ist.

[0018] Eine Weiterbildung des Verfahrens sieht dabei vor, dass der Zuschlagstoff Polyester ist. Andere Zuschlagstoffe können je nach gewünschtem Effekt derselben beispielsweise Bornitrid oder Bentonid sein.

[0019] Ferner ist ein Verfahren zur Online-Prozesskontrolle beim thermischen Spritzen vorgesehen, wobei ein Verfahren zum Ermitteln des Anteils zumindest eines Zuschlagstoffes eines Multikomponentenpulvers verwendet wird. Die Online Prozesskontrolle umfasst dabei die Erfassung verschiedener Parameter und den Vergleich der Ist- und Soll-Werte. Dabei ist unter "Online-Prozesskontrolle" eine Echtzeitauswertung und ggf. Gegensteuerung gegen Abweichungen von den SollWerten zu verstehen. Das Verfahren zum Ermitteln des Anteils zumindest eines Zuschlagstoffes eines Multikomponentenpulvers dient dabei als Rückkopplung eines geschlossenen Regelkreises.

[0020] Eine Vorrichtung zum selektiven Detektieren ei-

nes Zuschlagstoffes beim thermischen Spritzen ist dadurch gekennzeichnet, dass zwischen einem Pulverrohr der Spritzvorrichtung und einem Heißgasstrahl eines Brenners der Spritzvorrichtung eine Detektionseinrichtung zum Erfassen der Fluoreszenz des Zuschlagstoffes vorgesehen ist. Dabei ist es ausreichend, wenn die Beleuchtungsquelle und die Erfassungsoptik in unmittelbarer Nähe des Pulverinjektionsstrahles angeordnet sind, während das Spektrometer weiter entfernt angeordnet sein kann.

[0021] Eine vorteilhafte Ausführungsform der Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Detektionseinrichtung eine vorzugsweise kohärente Beleuchtungsquelle und eine mit einem Spektrometer verbundene Erfassungsoptik aufweist. Dabei kann die Erfassungsoptik als Lichtleiterkabel ausgebildet sein. Dies ist besonders robust und kostengünstig.

[0022] Weitere die Erfindung verbessernde Maßnahmen werden nachstehend gemeinsam mit der Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels der Erfindung anhand der Figuren näher dargestellt. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Ansicht einer Spritzvorrichtung zum thermischen Spritzen mit einer Detektionseinrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2 eine schematische Detailansicht einer Detektionseinrichtung aus Figur 1.

[0023] Eine Spritzvorrichtung 1 zum thermischen Spritzen weist einen Brenner 2 auf, der im Betrieb einen Heißgasstrahl 7 erzeugt. Dem Heißgasstrahl 7 werden aus einem Pulverrohr 3 mittels einem Pulverinjektionsstrahl 6 Spritz- und Zuschlagstoffe zugeführt. Dabei werden die Beschichtungswerkstoffe und die Zuschlagstoffe, wie in diesem Falle Polyester, mithilfe eines Trägergases in den Heißgasstrahl 7 injiziert.

[0024] Die in der Zeichnungsebene von oben nach unten verlaufende Pulverinjektionsstrahl 6 wird vom Heißgasstrahl 7 in eine im wesentlichen waagrecht verlaufenden Spritzstrahl umgelenkt.

[0025] Die Beschichtungs- und Zuschlagstoffe werden durch den Heißgasstrahl 7 auf eine hohe Geschwindigkeit beschleunigt und so auf einem zu bearbeitenden Substrat 4 aufgetragen bzw. aufgespritzt. Die Beschichtungs- und Zuschlagstoffe prallen mit hoher thermischer und kinetischer Energie auf dem Substrat 4 auf und bilden dort eine Beschichtung. Abhängig von den Spritzparametern bilden sich die gewünschten Eigenschaften der Beschichtung aus.

[0026] Zur Online-Prozesskontrolle, d.h. zur Steuerung der Spritzparameter durch vermehrte oder verringerte Zugabe von Zuschlagstoffen, ist die Erfassung der Zuschlagstoffe sehr wichtig, da nur so eine Veränderung der Beschichtungsqualität rechtzeitig erkannt und ggf. gegengesteuert werden kann.

[0027] Hierzu ist eine Detektionseinrichtung 5 vorgesehen, die in Höhe des Pulverinjektionsstrahls 6, d.h. vor

dem Eintritt des Partikelstrahls in den Heißgasstrahl 7 angeordnet ist. Die Detektionseinrichtung 5 weist dabei, wie aus Figur 2 hervorgeht, eine als Laserlichtquelle 9 ausgebildete Beleuchtungsquelle auf, welche die fluoreszierenden Partikel im Pulverinjektionsstrahl 6 zum Strahlen anregt. Ferner ist in der Detektionseinrichtung 5 ein Lichtleiterkabel 10 als optisches Erfassungsmittel zur Erfassung der Fluoreszenzstrahlung auf den Pulverinjektionsstrahl 6 gerichtet. Das Lichtleiterkabel 10 ist mit einem Spektrometer 11 verbunden, welches zur Emissionsspektroskopie geeignet ist.

[0028] Im vorliegenden Ausführungsbeispiel ist Polyester als Zuschlagstoff vorgesehen. Der Zuschlagstoff ist mit Rhodamin 6G als Fluoreszenzmarker markiert und emittiert nach Anregung durch die Laserlichtquelle 9 Licht mit einem Fluoreszenz-Emissionsmaximum von etwa 560 nm. Rhodamin 6G gibt Lichtenergie innerhalb weniger Nanosekunden nahezu vollständig ab und erzeugt ein leicht rotverschobenes Fluoreszenzlicht. Zur Unterdrückung der elastischen Rayleigh-Streuung, der unelastische Raman-Streuung und der Autofluoreszenz, beispielsweise von Verunreinigungen, können geeignete Bandpassfilter verwendet werden.

[0029] Die Online-Prozesskontrolle erfolgt dann in einer (nicht gezeigten) Rechen- und Steuereinheit, welche die Ist-Daten des Spektrometers auswertet und mit den SollWerten vergleicht. Bei der quantitativen Auswertung des Anteils des Zuschlagstoffes am Pulverinjektionsstrahl kann dann in Echtzeit entschieden werden, dass dem Multikomponentenpulver mehr oder weniger Zuschlagstoff zugefügt wird.

[0030] Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf das vorstehend angegebene bevorzugte Ausführungsbeispiel. Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, welche von der in den Patentansprüchen beanspruchten Lösung auch bei anders gearteten Ausführungen Gebrauch macht.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Ermitteln des Anteils zumindest eines Zuschlagstoffes eines Multikomponentenpulvers zum thermischen Spritzen, wobei das Multikomponentenpulver einem Heißgasstrahl eines Brenners einer Spritzvorrichtung über ein Pulverrohr zugeführt wird und wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist:

- Erfassen der Fluoreszenz des/der Zuschlagstoff(es);
- Auswerten der Fluoreszenzerfassung mittels Emissionsspektroskopie, **dadurch gekennzeichnet** dass das Erfassen der Fluoreszenz durch Beleuchten des als freier Pulverinjektionsstrahl aus dem Pulverrohr austretenden Multikomponentenpulvers vor dem Eintritt in den Heißgasstrahl des Brenners erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beleuchtung mittels einer kohärenten Lichtquelle, vorzugsweise einer Laserlichtquelle erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zuschlagstoff Eigenfluoreszenz aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zuschlagstoff vorab mit Fluoreszenzmarkern versehen wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Erfassung der Fluoreszenz des Zuschlagstoffes mit einer Erfassungsoptik erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Erfassungsoptik als Lichtleiterkabel ausgebildet ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zuschlagstoff Polyester ist.

8. Verfahren zur Online-Prozesskontrolle beim thermischen Spritzen, wobei ein Verfahren zum Ermitteln des Anteils zumindest eines Zuschlagstoffes eines Multikomponentenpulvers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 verwendet wird.

Claims

1. Method for determining the proportion of at least one aggregate of a multi-component powder for thermal spraying, wherein the multi-component powder is fed to a hot-gas jet of a burner of a spraying device by way of powder tube, and wherein the method has the following steps:

- detection of the fluorescence of the aggregate (s) ;
- evaluation of the fluorescence-detection by means of emission spectroscopy,

characterised in that the fluorescence is detected by illuminating the multi-component powder issuing from the powder tube as a free powder-injection jet before entry into the hot-gas jet of the burner.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** the illumination is effected by means of a coherent light source, preferably a laser light source.

3. Method according to claim 1 or 2, **characterised in that** the aggregate has inherent fluorescence.

4. Method according to claim 1 or 2, **characterised in that** the aggregate is first of all provided with fluorescence-markers.
5. Method according to one of claims 1 to 4, **characterised in that** the fluorescence of the aggregate is detected with an optical detection system.
6. Method according to claim 5, **characterised in that** the optical detection system is formed as a fibre-optics cable.
7. Method according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** the aggregate is polyester.
8. Method for online process-control during thermal spraying, wherein a method for determining the proportion of at least one aggregate of a multi-component powder according to one of claims 1 to 7 is used.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** l'optique de détection est réalisée sous forme de câble optique.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'additif est du polyester.
8. Procédé de contrôle de processus en ligne lors d'une pulvérisation thermique, où est utilisé un procédé de détermination de la part d'au moins un additif d'une poudre à plusieurs composants selon l'une des revendications 1 à 7.

Revendications

1. Procédé de détermination de la part d'au moins un additif d'une poudre à plusieurs composants destinée à la pulvérisation thermique, ladite poudre à plusieurs composants alimentant un jet de gaz chaud d'un brûleur d'un dispositif de pulvérisation par l'intermédiaire d'une conduite de poudre, et ledit procédé comportant les étapes suivantes :
- détection de la fluorescence de l'additif/ des additifs ;
 - évaluation de la fluorescence détectée par spectroscopie d'émission, **caractérisé en ce que** la détection de la fluorescence est réalisée par éclairage de la poudre à plusieurs composants sortant de la conduite de poudre comme jet de pulvérisation par injection libre, avant admission dans le jet de gaz chaud du brûleur.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'éclairage est obtenu au moyen d'une source lumineuse cohérente, de préférence une source de lumière laser.
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'additif présente une fluorescence propre.
4. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'additif est préalablement doté de marqueurs de fluorescence.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la fluorescence de l'additif est détectée par une optique de détection.

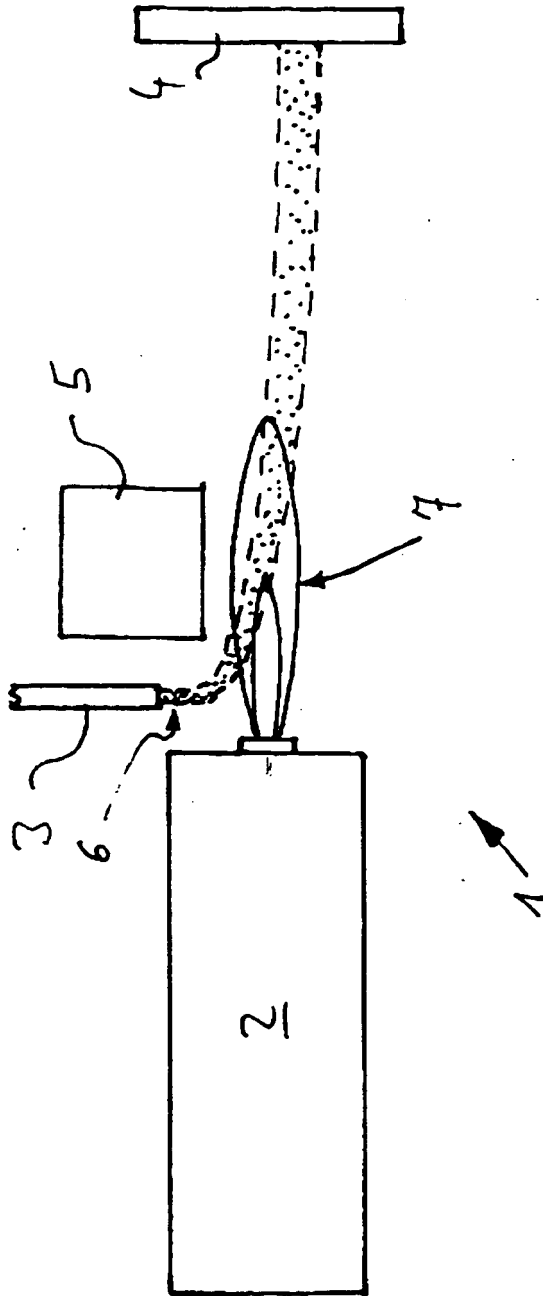
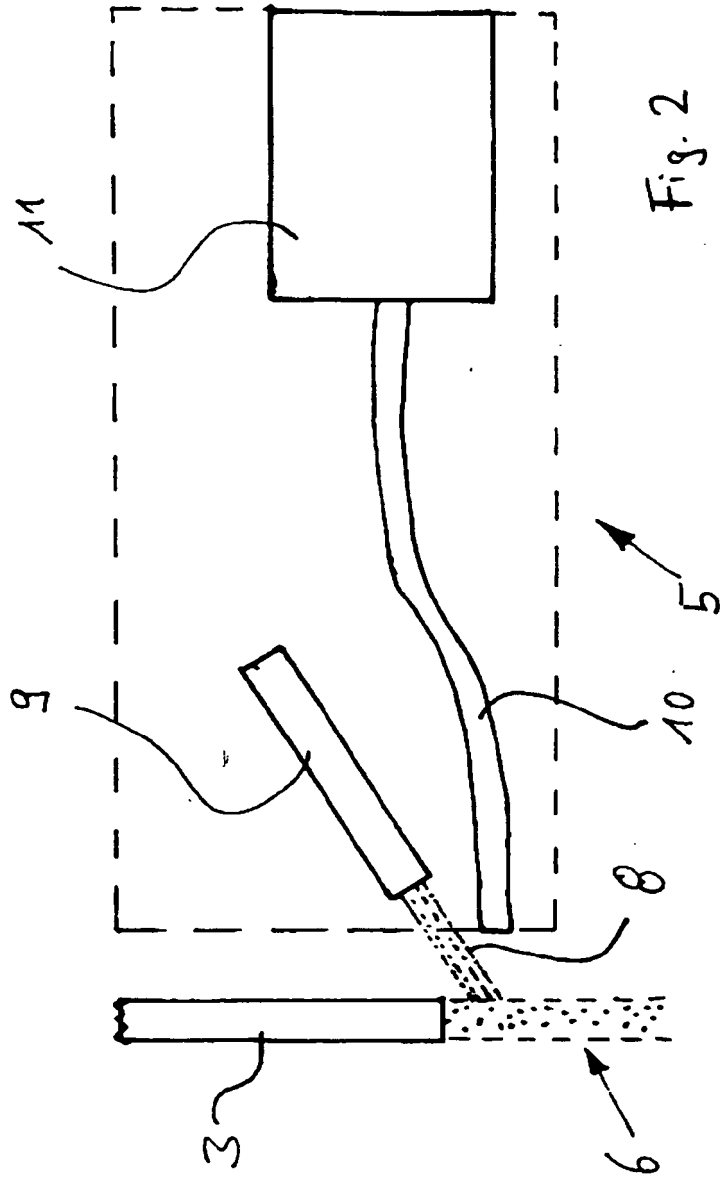


Fig. 1



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 102004059549 A1 [0006]
- JP 2003270150 A [0007]
- JP 2004069251 A [0007]