



SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(15) erzeugt wird, in den über eine Leitung (18) Partikel (19) aus dem präkeramischen Polymeren beigefügt werden. Die Energie zur Erzeugung der Schicht (20) auf einem Substrat (13) wird durch Einprägen einer hohen kinetischen Energie in den Kaltgasstrahl (15) erzeugt, so dass eine thermische Erwärmung des Kaltgasstrahls (15) nicht oder nur wenig erfolgen muss. Daher lassen sich die thermisch empfindlichen präkeramischen Polymere mittels des Kaltgasspritzens spritztechnisch als Beschichtung (20) auf ein Substrat (13) aufbringen. Damit werden Polymerkeramiken einem wirtschaftlichen Verfahren zur schnellen Erzeugung von Schichten mit verhältnismäßig großer Dicke zugänglich. Es können beispielsweise Verschleißschichten, thermische Schutzschichten und andere Funktionsschichten hergestellt werden.

Verfahren zum Herstellen von keramischen Schichten

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von keramischen Schichten, bei dem Partikel mittels einer Düse auf die zu beschichtende Oberfläche gespritzt werden und dort haften bleiben.
- 10 Die Herstellung von keramischen Schichten durch thermisches Spritzen ist beispielsweise bekannt aus einer Veröffentlichung des US-Verteidigungsministeriums (The AMPTIAC Newsletter, Frühling 2002, Vol. 6 No. 1). Danach können Mikropartikel, die die keramischen Bestandteile der zu erzeugenden keramischen Beschichtung enthalten, in einem thermischen
- 15 Spritzprozess auf die zu beschichtende Oberfläche gespritzt werden. Durch die thermische Spritzpistole wird ein Plasmastrahl erzeugt, in den die Mikropartikel des Keramikwerkstoffes eingespeist werden und dadurch zumindest teilweise
- 20 aufgeschmolzen werden. Hierdurch bildet sich bei dem Auftreffen der Mikropartikel auf das zu beschichtende Substrat bzw. die im Aufbau befindliche Schicht ein keramisches Gefüge aus, welches evtl. durch eine thermische Nachbehandlung fertig gestellt wird.
- 25
- In jüngerer Vergangenheit ist eine neue Klasse keramischer Materialien - die so genannten Polymer-Keramiken - entwickelt worden. Zu dieser neuen keramischen Klasse wird beispielsweise durch den Lehrstuhl für Glas und Keramik an der Universität Erlangen auf der Internetseite www.presse.uni-erlangen.de/Aktuelles/Keram%20Material.html (verfügbar am 06.09.2004) ausgeführt, dass Polymerkeramiken nicht im traditionellen Verfahren des Hochtemperaturglühens (Sintern) von pulverförmigen Rohstoffen hergestellt werden können, da die

keramischen Rohmaterialien (Precursor) als Polymere für dieses Verfahren eine zu hohe thermische Empfindlichkeit aufweisen. Stattdessen muss ein stark von chemischen Techniken geprägter Verfahrensansatz verfolgt werden, bei dem die siliziumhaltigen Kunststoffe, die auch als präkeramische Polymere bezeichnet werden (beispielsweise Polycarbosilane, Polysilazane und Polysiloxane), durch eine thermische Zersetzung (Pyrolyse) in keramische Hochleistungsmaterialien überführt werden. Wegen der niedrigeren Prozesstemperaturen sind jedoch thermische Spritzverfahren der Herstellung von Polymerkeramiken nicht zugänglich.

Gemäß O. Goerke und andere ist es aus „Ceramic coatings processed by spraying of siloxane precursors (polymer-spraying)“, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 2141-2147 bekannt, die Precursoren von Polymerkeramiken entweder als Lösung oder als Schmelze durch Sprühen auf eine Oberfläche aufzubringen, auf der diese Precursoren dann haften bleiben. Die Herstellung der Polymerkeramik ist durch eine geeignete thermische Behandlung der so erhaltenen Beschichtung zu erzeugen. Zunächst wird eine Polymerisation der Precursoren bei beispielsweise 200°C durchgeführt. Anschließend kann die Sinterbehandlung zur Herstellung der Keramik bei bis zu 1000 °C erfolgen.

Weiterhin ist es gemäß L. S. Schadler und andere, „Microstructure and Mechanical Properties of Thermally Sprayed Silica/Nylon Nanocomposites“, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 6 (1997), 475 bis 485 möglich, Composite bestehend aus polymeren und Keramikpartikeln durch thermisches Spritzen (HVOF-Spritzen) herzustellen. Zu diesem Zweck wird der thermisch empfindliche Polymerwerkstoff als Partikel verarbeitet, welche von dem einzubettenden keramischen Werkstoff ummantelt sind. Diese Partikel können in dem Flammstrahl des thermi-

schen Spritzverfahrens eingebracht werden, so dass der gewünschte Polymer-Keramikverbund in der gespritzten Schicht entsteht.

- 5 Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Herstellen von keramischen Schichten mittels Spritzens anzugeben, welches der Herstellung von polymerkeramischen Schichten zugänglich ist.
- 10 Diese Aufgabe wird mit dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass als Partikel Vorstufen einer Polymerkeramik (die auch als präkeramische Polymere bezeichnet werden) verwendet werden und als Düse eine Kaltspritzdüse unter Einsatz des Kaltspritzens verwendet wird.
- 15 Die Anwendung des Kaltspritzverfahrens hat den Vorteil, dass im Unterschied zu thermischen Spritzverfahren die zur Bildung der Beschichtung notwendige Energie aufgrund einer starken Beschleunigung der Beschichtungsteilchen im Kaltgasstrahl (bevorzugt auf mehrfache Schallgeschwindigkeit) erzeugt wird.
- 20 Kaltspritzverfahren sind grundsätzlich beispielsweise aus der DE 102 24 780 A1 bekannt. Die zum Betrieb des Verfahrens notwendige Vorrichtung weist beispielsweise eine Vakuumkammer auf, in der ein Substrat vor einer so genannten Kaltspritzdüse platziert werden kann. Zur Durchführung der Beschichtung
- 25 wird die Vakuumkammer evakuiert und mittels der Kaltspritzdüse (auch Kaltgasspritzpistole genannt) ein Gasstrahl erzeugt, in dem Partikel zur Beschichtung des Werkstücks eingeschleust werden können. Diese werden durch den Kaltgasstrahl stark beschleunigt, so dass ein Anhaften der Partikel auf der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates durch Umwandlung der kinetischen Energie der Partikel erreicht wird. Die Partikel können zusätzlich erwärmt werden, wobei deren Erwärmung derart begrenzt wird, dass die Schmelztemperatur der Partikel
- 30

nicht erreicht wird (dieser Umstand trägt namensgebend zum Begriff Kaltgasspritzen bei).

Der Energieeintrag in die Beschichtungsteilchen, d. h. die
5 Vorstufen der Polymerkeramik, kann durch Einstellen der Geschwindigkeit des Kaltgasstrahls sowie durch eventuell zusätzliche Einbringung thermischer Energie in den Kaltgasstrahl verändert werden. Er muss so bemessen werden, dass die Vorstufen der Polymerkeramik, die in Partikelform auf die Oberfläche des zu beschichtenden Substrates beschleunigt werden,
10 zumindest haften bleiben (hierzu im Folgenden mehr). Hierdurch lässt sich eine Beschichtung aus Polymerkeramik durch Spritzen erzeugen, deren Eigenschaften nicht durch eine thermische Überbeanspruchung der zu verspritzenden Teilchen
15 gefährdet werden.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführung der Erfindung ist es möglich, dass weitere Partikel als Füllstoff dem durch die Düse erzeugten Kaltgasstrahl zugeführt werden. Hierbei besteht vorteilhaft die Möglichkeit, Füllstoffe zu verwenden,
20 deren thermische Empfindlichkeit einen Zusatz zum Plasmastrahl eines thermischen Spritzverfahrens nicht erlauben würde. Da die bei thermischen Spritzverfahren verwendeten Keramiken im Allgemeinen einen sehr hohen Schmelzpunkt aufweisen, ist der
25 Zusatz von Füllstoffen bei konventionellen keramischen Verfahren nämlich so gut wie ausgeschlossen.

Es ist beispielsweise vorteilhaft, wenn Metalle, insbesondere Zirkon (Zr) Titan (Ti) oder Aluminium (Al) oder Metalllegierungen insbesondere aus dem genannten Materialien zugeführt
30 werden, die bei der Schichtbildung mit den Vorstufen der Polymerkeramik reagieren. Hierbei entsteht die Möglichkeit, die Zusammensetzung der Polymerkeramiken mittels Zugabe von aktiven Füllstoffen zu beeinflussen.

Weiterhin kann beispielsweise vorteilhaft auch ein Anteil an passiven Füllstoffen zugegeben werden, beispielsweise Siliziumoxid (SiO_2), Siliziumkarbid (SiC), Siliziumnitrid (SiN),
5 Bohrnitrid (BN) oder Korund. Weiterhin können passivierte oder inaktive Metalllegierungen oder Metalle zugegeben werden. Passivierte Metalle sind inaktiv, da sie eine oxidierte Oberfläche aufweisen, die keramische Eigenschaften aufweist. Inaktive Metalle weisen im Allgemeinen einen genügend hohen
10 Schmelzpunkt auf, damit sie an den bei der Bildung der Polymerkeramik beteiligten Reaktionen nicht beteiligt sind. Vorrangig kommen edle Metalle wie Gold (Au) oder Platin (Pt) infrage.

15 Die Füllstoffe können zur Steigerung der Reaktivität vorzugsweise nanopartikulär in dem Kaltspritzprozess eingebunden werden. Damit eine Verarbeitung mit dem Kaltgasspritzen möglich wird, müssen die Nanopartikel aufgrund ihrer sehr geringen Trägheit an größere Partikel gebunden werden. Beispielsweise können die Füllstoffe als Nanopartikel in eine Matrix präkeramischer Polymere als Vorstufen der Polymerkeramik eingebettet werden, wobei die Vorstufen jeweils Mikropartikel bilden, die sich mit dem Kaltgasspritzen verarbeiten lassen. Die Einbettung in die Matrix der Vorstufen ist insbesondere
25 bei reaktiven Füllstoffen besonders vorteilhaft, da diese wegen ihrer guten Verteilung und großen Oberfläche dann vollständig bei dem Bildungsprozess der Polymerkeramik reagieren können. Ein Verfahren zur Herstellung von Mikropartikeln mit in einer Matrix als Mikroverkapselung eingebetteten Nanopartikeln wird beispielsweise durch die Firma Capsulation ® an-
30 geboten.

Gemäß einer anderen Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass der Energieeintrag in den Kaltgasstrahl derart be-

messen wird, dass die Reaktion der Vorstufen der Polymerkeramik während der Schichtbildung vollständig abgeschlossen wird. Dies bedeutet, dass die Vorstufen der Polymerkeramik beim Auftreffen auf die Unterlage (Substrat bzw. sich im Aufbau befindliche Schicht) vollständig in die Polymerkeramik umgewandelt werden und dabei Füllstoffe gleichzeitig eingebaut werden bzw. mit den Vorstufen der Polymerkeramik reagieren. Hierdurch lässt sich vorteilhaft ein sehr wirtschaftliches Verfahren verwirklichen, weil eine Nachbehandlung der polymerkeramischen Schicht nicht notwendig ist. Eventuell kann ein thermischer Nachbehandlungsschritt erfolgen, der beispielsweise zum Abbau von Eigenspannungen benötigt wird.

Es ist jedoch auch möglich, dass der Energieeintrag in den Kaltgasstrahl derart bemessen wird, dass eine Haftung der Partikel gewährleistet ist, jedoch die Reaktion der Vorstufen der Polymerkeramik nicht abgeschlossen wird und anschließend eine Nachbehandlung erfolgt. Mit der Nachbehandlung kann vorteilhaft gezielt eine Umwandlung in Polymerkeramiken erfolgen, wobei dies in dem gesamten erzeugten Schichtverbund geschieht, wodurch der Aufbau von fertigungsbedingten Spannungen vorteilhaft vermindert oder sogar ausgeschlossen werden kann. Als Nachbehandlung soll in diesem Zusammenhang auch eine direkt nach dem Auftreffen der Vorstufen der Polymerkeramik eingeleitete Behandlung verstanden werden, die bereits während des Schichtaufbaus den gebildeten Anteil der Beschichtung mit zusätzlicher Energie beaufschlagt.

In diesem Zusammenhang ist es vorteilhaft, wenn die Nachbehandlung beispielsweise durch den Energieeintrag elektromagnetischer Strahlung, insbesondere von Laserlicht in die sich bildende Schicht erfolgt. Der Laser kann vorteilhaft auf die Auftreffstelle des Kaltgasstrahls ausgerichtet werden, wodurch erreicht wird, dass der Energieeintrag in die Schicht

genauso lokal erfolgt, wie dies durch den Kaltgasstrahl erreicht wird. Auf diese Weise lässt sich die Polymerkeramik in der Beschichtung auch fertig stellen, wenn aufgrund der Anforderungen des Prozesses der Energieeintrag in den Kaltgasstrahl begrenzt ist.

Der Verfahrensparameter des Energieeintrags in den Kaltgasstrahl kann außerdem vorteilhaft dazu genutzt werden, um die Haftung der Schicht auf dem Substrat günstig zu beeinflussen. Dies geschieht dadurch, dass der Energieeintrag in den Kaltgasstrahl bei der Beschichtung des noch unbeschichteten Substrates derart bemessen wird, dass die Partikel eine Verbindung mit dem Werkstoff des Substrates eingehen. Hierbei ist der Umstand zu berücksichtigen, dass die Partikel aufgrund ihrer kinetischen Energie beim Auftreffen auf das noch unbeschichtete Substrat eine Verbindung mit diesem eingehen können, wobei diese beispielsweise aus kovalenten Bindungen bestehen können. Hierdurch wird die Schichthaftung vorteilhaft verbessert, was bei einer mechanischen Beanspruchung der erzeugten keramischen Schicht beispielsweise die Gefahr ihres Abplatzens verringert.

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden im Folgenden anhand der Zeichnung beschrieben. Die einzige Figur stellt eine Vorrichtung zum Kaltgasspritzen dar. Diese weist einen Vakuumbehälter 11 auf, in dem einerseits eine Kaltspritzdüse 12, die auch als Kaltgasspritzpistole bezeichnet werden kann, und andererseits ein Substrat 13 angeordnet ist (Befestigung nicht näher dargestellt). Durch eine erste Leitung 14 kann ein Prozessgas der Kaltgasspritzpistole 12 zugeführt werden. Diese weist, wie durch die Kontur angedeutet, eine Lavalform auf, durch die das Prozessgas entspannt und in Form eines Gasstrahls (Pfeil 15) zu einer Oberfläche 16 des Substrates 13 hin beschleunigt wird. Das Prozessgas kann beispielsweise als

reaktives Gas Sauerstoff 17 enthalten. Weiterhin kann das Prozessgas in nicht dargestellter Weise erwärmt werden, wodurch sich in dem Vakuumbehälter 12 eine geforderte Prozesstemperatur einstellt.

5

Durch eine zweite Leitung 18 können der Kaltspritzdüse 12 Partikel 19 zugeführt werden, die als Matrix präkeramische Polymere 19a mit Füllstoffen 19b für die zu bildende Polymerkeramik ausgeführt sein können. Diese Partikel werden in dem Gasstrahl beschleunigt und treffen auf der Oberfläche 16 auf. Die kinetische Energie der Partikel führt zu einem Anhaften derselben auf der Oberfläche 16, wobei auch der Sauerstoff 17 in die sich ausbildende Schicht 20 eingebaut wird bzw. an den pyrolytischen Reaktionen der präkeramischen Polymere beteiligt wird. Außerdem können weitere Füllstoffpartikel 19c, die als Mikropartikel ausgeführt sind, dem Kaltgasstrahl zuge-

10 Gasstrahl beschleunigt und treffen auf der Oberfläche 16 auf. Die kinetische Energie der Partikel führt zu einem Anhaften derselben auf der Oberfläche 16, wobei auch der Sauerstoff 17 in die sich ausbildende Schicht 20 eingebaut wird bzw. an den pyrolytischen Reaktionen der präkeramischen Polymere betei-

15 ligt wird. Außerdem können weitere Füllstoffpartikel 19c, die als Mikropartikel ausgeführt sind, dem Kaltgasstrahl zuge-

mischt werden, die ebenfalls in die Schicht 21 eingebaut werden.

Zur Ausbildung der Schicht kann das Substrat 13 in Richtung des Doppelpfeils 21 vor der Kaltspritzdüse 12 hin und her bewegt werden. Alternativ ist es auch möglich, in nicht dargestellter Weise die Kaltspritzdüse 12 schwenkbar auszuführen. Während des Beschichtungsprozesses wird das Vakuum in der Vakuumkammer 11 durch die Vakuumpumpe 22 ständig aufrechterhalten, wobei das Prozessgas vor der Durchleitung durch die Vakuumpumpe 22 durch einen Filter 23 geführt wird, um Partikel auszufiltern, die beim Auftreffen auf die Oberfläche 16 nicht an diese gebunden wurden.

20 Zur Ausbildung der Schicht kann das Substrat 13 in Richtung des Doppelpfeils 21 vor der Kaltspritzdüse 12 hin und her bewegt werden. Alternativ ist es auch möglich, in nicht dargestellter Weise die Kaltspritzdüse 12 schwenkbar auszuführen. Während des Beschichtungsprozesses wird das Vakuum in der Vakuumkammer 11 durch die Vakuumpumpe 22 ständig aufrechterhalten, wobei das Prozessgas vor der Durchleitung durch die Vakuumpumpe 22 durch einen Filter 23 geführt wird, um Partikel auszufiltern, die beim Auftreffen auf die Oberfläche 16 nicht an diese gebunden wurden.

25

30

In einem Grenzbereich 24, der kreuzschraffiert dargestellt ist und sich auf den an die Oberfläche 16 angrenzenden Teil des Gefüges des Substrates 13 und die an die Oberfläche angrenzenden Partikel der sich ausbildenden Schicht bezieht,

kann durch geeignete Einstellung der Prozessparameter der Energieeintrag in die sich bildende Schicht derart gesteuert werden, dass eine gute Haftung zwischen der Schicht 20 und dem Substrat 13 bewirkt wird. Hierbei werden bevorzugt kovalente Bindungen ausgenutzt, die sich zwischen den auftreffenden Partikeln 19 und dem Substrat 13 ausbilden, ohne dass die Oberfläche 16 des Substrates 13 aufgeschmolzen wird. Hierdurch kann verhindert werden, dass Bestandteile des Substrates 13 in ungewünschter Weise in die sich bildende Schicht 20 eingebaut werden und andersherum.

Um die Schicht 20 nach der Herstellung einer geeigneten Wärmebehandlung zum Abschluss der in der Schicht 20 ablaufenden Reaktionen unterwerfen zu können, ist in dem Vakuumbehälter 11 weiterhin eine Heizung 25 vorgesehen. Mit dieser können während des Ablaufes des Beschichtungsprozesses auch die in der Vakuumkammer geforderten Temperaturen erreicht werden. Weiterhin ist zur Einbringung eines lokalen Energieeintrags in die Schicht in Form von elektromagnetischer Strahlung ein Laser 26 in dem Vakuumbehälter 11 untergebracht, der sich mittels einer schwenkbaren Aufhängung 27 bewegen lässt. Insbesondere kann dieser, wie in der Figur dargestellt, auf den Auftreffpunkt des Kaltgasstrahls 15 ausgerichtet werden, wodurch während des Schichtbildungsprozess ein zusätzlicher externer Energieeintrag erfolgen kann, der unabhängig vom Energieeintrag in den Kaltgasstrahl 15 ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von keramischen Schichten (20),
bei dem Partikel (19) mittels einer Düse auf die zu beschich-
5 tende Oberfläche (16) gespritzt werden und dort haften blei-
ben,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Partikel Vorstufen (19a) einer Polymerkeramik ver-
wendet werden und als Düse eine Kaltspritzdüse (12) unter
10 Einsatz des Kaltgasspritzens verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass weitere Partikel als Füllstoff (19b, 19c) dem durch die
15 Düse erzeugten Kaltgasstrahl (15) zugeführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass Metalle, insbesondere Zr, Ti oder Al, oder Metalllegie-
20 rungen als aktive Füllstoffe (19b, 19c) zugeführt werden, die
bei der Schichtbildung mit den Vorstufen (19a) der Polymerke-
ramik reagieren.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass Keramiken, insbesondere SiO_2 , SiC, SiN, BN oder Korund,
oder inaktiven bzw. passivierte Metalllegierungen oder Metal-
le, als passive Füllstoffe (19b, 19c) zugeführt werden, die
bei der Schichtbildung an der Reaktion der Vorstufen (19a)
30 der Polymerkeramik unbeteiligt bleiben.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass der Energieeintrag in den Kaltgasstrahl (15) derart bemessen wird, dass die Reaktion der Vorstufen (19a) der Polymerkeramik während der Schichtbildung vollständig abgeschlossen wird.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,

dass der Energieeintrag in den Kaltgasstrahl (15) derart bemessen wird, dass eine Haftung der Partikel (19) gewährleistet ist, jedoch die Reaktion der Vorstufen (19a) der Polymerkeramik nicht abgeschlossen wird und anschließend eine Nachbehandlung erfolgt.

10

7. Verfahren nach Anspruch 6,

15

dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlung durch den Energieeintrag elektromagnetischer Strahlung, insbesondere von Laserlicht in die sich bildende Schicht erfolgt.

20

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass der Energieeintrag in den Kaltgasstrahl (15) bei der Beschichtung des noch unbeschichteten Substrates (13) derart bemessen wird, dass die Partikel (19) eine Verbindung mit dem

25

Werkstoff des Substrates (13) eingehen.

