



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH

704 074 A2

(51) Int. Cl.: C23C 4/12 (2006.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 01921/10

(71) Anmelder:
Dr. Michael Dvorak, Feuerwerkerstrasse 39
3602 Thun (CH)
Franz Mielemeier, Alter Schützenweg 36
33154 Salzkotten (DE)

(22) Anmeldedatum: 15.11.2010

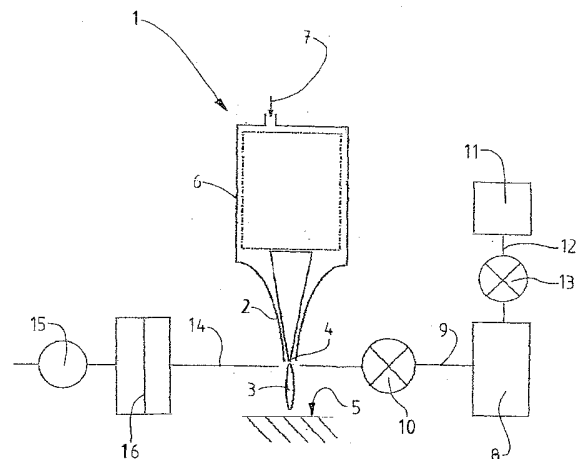
(72) Erfinder:
Dr. Michael Dvorak, 3608 Thun (CH)
Franz Mielemeier, 33154 Salzkotten (DE)

(43) Anmeldung veröffentlicht: 15.05.2012

(74) Vertreter:
Luchs & Partner Patentanwälte, Schulhausstrasse 12
8002 Zürich (CH)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus feinkörnigen Pulvern.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochwertiger Beschichtungen aus feinen und ultrafeinen Pulvern durch Einblasen des Pulvers in einen vorzugsweise als Plasmastrahl (3) arbeitenden Gasstrahl. Um die Fließfähigkeit des Beschichtungspulvers zu optimieren, wird ihm grobkörniges Pulver mit einer Korngrösse zwischen 20 µm und 200 µm beigemischt. Die Leistungsenergie des Plasmastrahls (3) und die Fördermenge des Beschichtungspulvers sind so bemessen, dass das grobkörnige Pulver beim Beschichtungsvorgang weggeblasen wird, ohne in die Beschichtung aufzugehen. Auf diese Weise wird die Agglomerationsbildung unterdrückt und die Bildung von Anbackungen weitgehend vermieden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus Pulvern durch Einblasen des Pulvers in einen vorzugsweise als Plasmastrahl arbeitenden Gasstrahl.

[0002] Ein Verfahren dieser Art ist in der EP 1 675 971 B1 geoffenbart. Nach diesem Verfahren wird ein Strahl eines Niedertemperaturplasmas auf die zu beschichtende Substratoberfläche gerichtet und das Beschichtungspulver dem Plasmastrahl dosiert zugeführt, wobei die Substrattemperaturerhöhung während und nach dem Beschichtungsprozess unterhalb 100°C, vorzugsweise unter 50°C liegen soll. Das Verfahren ermöglicht zwar die Herstellung gut haftender Beschichtungen. Beschichtungspulver geringer Partikelgrößen von kleiner 20 µm und unregelmässiger Form sind aber mit schlechten Flieseigenschaften behaftet und neigen daher zur Bildung von Agglomeraten und Anbackungen in den Förderleitungen und Apparaturen der Anlage, die sich negativ auf die Beschichtungsqualität auswirken und generell die Funktionsfähigkeit der Anlage beeinträchtigen.

[0003] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese Nachteile zu vermeiden und ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, der die störungsfreie Herstellung hochwertiger Beschichtungen mit feinen und ultrafeinen Beschichtungspulvern sicherstellt.

[0004] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass dem Beschichtungspulver grobkörniges Pulver mit einer Korngrösse zwischen 20 und 200 µm und vorzugsweise blockiger Form beigemischt wird, wobei die Leistungsenergie des Plasmastrahls und die Fördermenge des Beschichtungspulvers so bemessen sind, dass das grobkörnige Pulver beim Beschichtungs Vorgang weggeblasen und nicht in der Beschichtung aufgenommen wird.

[0005] Auf diese Weise wird die Fließfähigkeit feiner und ultrafeiner Beschichtungspulver erheblich gesteigert und somit die Agglomerationsbildung weitgehend unterdrückt.

[0006] Je nach Beschaffenheit des Beschichtungspulvers werden ihm erfindungsgemäss 5 bis 95 Volumen % grobkörniges Pulver beigemischt.

[0007] Damit sich die Vorteile der verbesserten Flieseigenschaften möglichst umfassend auswirken können, sieht die Erfindung vor, dass die Beimischung des grobkörnigen Pulvers bereits im Pulversilo für das Beschichtungspulver durchgeführt wird. Die grobkörnigen Partikel bewirken dann eine fortwährende Reinigung des Pulverleitungssystems inklusive Verteiler und Injektoren im Betrieb. Somit können dort Anbackungen vollständig vermieden werden. Das gilt auch für die den heissen Gasstrom führenden Düsen, die dadurch eine wesentlich längere Betriebsdauer erreichen können.

[0008] Hierbei ist es besonders vorteilhaft, wenn die Düsen in einem geringen Abstand von ca. 5 mm bis ca. 2 cm zum Substrat platziert sind.

[0009] Die Erfindung sieht ferner vor, dass das grobkörnige Pulver aus hochschmelzenden Werkstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit und hoher Reflektion für Wärmestrahlung, wie Al_2O_3 , hergestellt wird. Bei feinen Metallpulvern, insbesondere bei Metallpulvern reaktiver Werkstoffe wie Ti, Al, Mg und deren Legierungen, die im Kontakt mit Luftsauerstoff explosionsfähige Gemische bilden können, wird die Explosionsneigung durch die Zugabe von praktisch nichtbrennbarem grobkörnigen Pulvern entsprechend reduziert, was den Vorteil einer sicheren Handhabung und Lagerung des Beschichtungspulvers bzw. der Beschichtungspulvergemische mit sich bringt.

[0010] Die erfindungsgemässe Verfahrensweise eignet sich besonders für kalte Beschichtungsverfahren mit einer Gass- trahltemperatur im Injektionsbereich des Beschichtungspulvers < 2000°, weil unter diesen Bedingungen die hochschmelzende Beimischung nicht aufgeschmolzen wird und dank ihren physikalischen Eigenschaften dem heissen Gasjet nahezu keinen Anteil von der Energie entzieht, die zum Erhitzen des Beschichtungspulvers nötig ist.

[0011] Die erfindungsgemässe Verfahrensweise erweist sich als besonders vorteilhaft bei Beschichtungsverfahren, bei denen die Beimischung auf Partikelgeschwindigkeiten weniger als 500 m/s, vorzugsweise kleiner als 200 m/s beschleunigt wird. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass beim Auftreten der grobkörnigen Partikel auf der zu beschichtenden Oberfläche keine Beschädigungen entstehen, etwa durch eine Art Sandstrahleffekt oder gar durch Verankerung dieser Partikel auf der Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils. Dabei ist die Partikelgrösse der Beimischung so gewählt, dass ihre kinetische Energie trotz der niedrigen Partikelgeschwindigkeit ausreichend ist, um nicht gut auf der Beschichtungs- oberfläche haftende Partikel des Beschichtungspulvers zumindest teilweise zu entfernen.

[0012] Dasselbe gilt auch für feinste Oxidhäute, welche sich sonst bei der Abscheidung metallischer Schichten unter Luftatmosphäre während der Erstarrung der ultrafeinen Beschichtungs- partikel auf der Bauteiloberfläche bilden würden. Dadurch kann die Schichtqualität etwa bezüglich der Leitfähigkeit und Dichte gesteigert werden.

[0013] So lassen sich insbesondere mit niederenergetischen Beschichtungsverfahren, wie dem «Cold Plasma Deposition»-Verfahren, hochwertige metallische Schichten oder auch Schichten mit Halbleitereigenschaften selbst unter Luftatmosphäre abscheiden bzw. aufbringen.

[0014] Die Erfindung sieht ferner vor, dass das grobkörnige Pulver hinter der Beschichtungsstelle zusammen mit dem überschüssigen Beschichtungspulver abgesaugt und von diesem vorzugsweise durch Trennsiebe getrennt wird.

[0015] Zweckmässigerweise sind die Trennsiebe im Leitungssystem der Absaugeinrichtung eingebaut.

[0016] Alternativ dazu kann das aufgefangene Pulvergemisch gesammelt und zu einer Recyclingstation befördert werden, in welcher die Trennung durch Sieb- oder dergleichen Trennverfahren stattfindet.

[0017] Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 eine nach dem erfindungsgemässen Verfahren arbeitende Beschichtungsanlage, vereinfacht und schematisch dargestellt.

[0018] Die Beschichtungsanlage gemäss Fig. 1 weist ein Plasmatron 1 aus, das mit einer Plasmadüse 2 zur Erzeugung eines Plasmastrahls 3 versehen ist. Letzterer tritt aus einer unteren Düsenöffnung 4 aus und ist auf eine zu beschichtenden Substratoberfläche 5 gerichtet, die in einem geringen Abstand (ca. 5 mm bis 2 cm) von der Düsenöffnung 4 platziert ist.

[0019] Das Plasmatron 1 weist ein langgestrecktes, rohrförmiges Gehäuse 6 auf, das sich im unteren Bereich zur Düsenöffnung 4 hin konisch verjüngt. Durch eine Zuleitung 7 wird in das Plasmatron 1 ein Plasma- bzw. Arbeitsgas eingeleitet, wobei vorzugsweise Luft oder auch Wasserdampf eingesetzt wird.

[0020] Es können aber auch andere Gase, so wie Edelgase Argon und Helium, oder aber auch Gase, wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid, Methan oder auch entsprechende verdampfbare Flüssigkeiten, wie bspw. Heptan oder Alkohole oder auch entsprechende Mischungen genannter Gase und Dämpfe, um gezielte Reaktionen mit dem Beschichtungswerkstoff hervorzurufen oder auch mögliche Reaktionen mit der Umgebungsluft weiter zu reduzieren.

[0021] Zur Herstellung von hochwertigen Schichten aus stark reaktiven bspw. oxidationsempfindlichen Werkstoffen hat es sich ferner als vorteilhaft erwiesen, einen den aus dem Düsenmund austretenden Gasstrahl umhüllende Gasschirm aus einem inerten Schutzgas - wie Argon oder auch Kohlendioxid - einzusetzen. Hierbei ist zudem die Verwendung einer die Plasma- und Schutzgasstrahlachse umhüllend angeordnete Schutzglocke empfehlenswert. Der Schutzgasvolumenstrom sowie Länge und Form der Schutzglocke werden je nach Anwendung dabei so ausgelegt, dass zum einen die Länge der Glocke nur wenige mm kürzer, idealerweise 1 bis 3 mm, als der erforderliche Abstand der Düse zur Substratoberfläche ist und das die nicht auf der Substratoberfläche haftenden Partikel gezielt aus der Schutzglocke herausgeführt werden, und damit auch das Eindringen der Umgebungsluft auf ein Minimum reduziert wird.

[0022] Die Beschichtungsanlage ist zur Herstellung hochwertiger Beschichtungen aus feinen und ultrafeinen Pulvern mit einer Korngrösse im Nanometer- bis Mikrometerbereich (vorzugsweise $< 20 \mu\text{m}$) ausgelegt. Das in einem Pulversilo 8 befindliche Beschichtungspulver wird über eine Leitung 9 in den aus der Düse 2 austretenden Plasmastrahl 3 eingeblasen. Hierfür ist ein Pulverförderer 10 vorgesehen, der geeignet ist, dem Plasmastrahl dosierte Mengen des feinen bis ultrafeinen Beschichtungspulvers zuzuführen.

[0023] Um die Fliessfähigkeit des Beschichtungspulvers durch die Rohrleitungen und Apparaturen der Anlage zu optimieren, wird ihm erfindungsgemäss grobkörniges Pulver mit einer Korngrösse $> 20 \mu\text{m} < 200 \mu\text{m}$ und vorzugsweise blockiger Form beigemischt, das dem Pulversilo 8 von einem Pulverbehälter 11 über eine Leitung 12 zugeführt wird. Hierzu dient ein in der Leitung 12 angeordneter Pulverförderer 13, der dem Pulversilo 8 dosierte Mengen des grobkörnigen Pulvers zuführt. Je nach Beschaffenheit des Beschichtungspulvers wird ihm 5 bis 95 Volumen % grobkörniges Pulver beigemischt.

[0024] Die Beimischung von grobkörnigem Pulver bewirkt eine Auflockerung und damit eine wesentlich bessere Fliessfähigkeit des feinen bis ultrafeinen Beschichtungspulvers entlang der Förderstrecke, die das Beschichtungspulver vom Pulversilo 8 bis zur Substratoberfläche 5 zurücklegt. Diese Eigenschaften wirken sich aus sowohl in den Förderleitungen als auch in den darin befindlichen Apparaturen der Anlage. Dadurch wird in allen Anlagenteilen die Bildung von Agglomerationen und Anbackungen weitgehend unterdrückt. Es ist selbstverständlich auch möglich, die Beimischung gezielt in besonders gefährdeten Bereichen der Beschichtungsanlage vorzunehmen.

[0025] Das grobkörnige Pulver ist aus hochschmelzenden Werkstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit und hoher Reflektion für Wärmestrahlung hergestellt. Bei Verwendung von metallischen Beschichtungspulvern, die im Kontakt mit Luftsauerstoff explosionsfähige Gemische bilden können, wird auf diese Weise die Explosionsneigung durch Zugabe von praktisch nicht brennbarem grobkörnigen Pulver herabgesetzt.

[0026] Während des Beschichtungsvorgangs sind die Leistungsenergie des Plasmastrahls 3 und die Fördermenge des Beschichtungspulvers so bemessen, dass das grobkörnige Pulver beim Beschichtungsvorgang weggeblasen wird, ohne in die Beschichtung aufzugehen. Hierbei ist es zweckmässig, die grobkörnige Beimischung auf Partikelgeschwindigkeiten $< 500 \text{ m/s}$, vorzugsweise $< 200 \text{ m/s}$ zu beschleunigen. Dadurch ist sichergestellt, dass das grobkörnige Pulver keine Beschädigung der beschichteten Oberfläche verursacht.

[0027] Die erfindungsgemässe Verfahrensweise eignet sich insbesondere für kalte Beschichtungsverfahren mit einer Gasstrahltemperatur $< 2000^\circ$, weil unter diesen Bedingungen die nicht aufschmelzende Beimischung aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften dem heissen Gasjet nahezu keinen Anteil von der Energie entzieht, die zum Erhitzen des Beschichtungspulvers nötig ist.

[0028] Das grobkörnige Pulver wird hinter der Beschichtungsstelle durch eine Absaugleitung 14 zusammen mit dem überschüssigen Beschichtungspulver abgesaugt. Hierfür ist in der Leitung eine Absaugpumpe 15 installiert. Im Absaugsystem

kann gegebenenfalls das grobkörnige Pulver vom überschüssigen Beschichtungspulver abgetrennt werden. Hierfür ist in der Absaugleitung 14 ein Trennfilter 16 angeordnet. Das wiedergewonnene Pulver kann für den weiteren Beschichtungsprozess verwendet werden.

[0029] Das erfindungsgemässe Beschichtungsverfahren ermöglicht die Herstellung grösserer Schichtdicken, da die Anhaftung der Schicht (auch innerhalb der Schicht) sowie die intrinsischen Spannungen positiv beeinflussbar sind.

[0030] Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht ferner die präzisere Herstellung dünnerer Schichten, weil die Pulverförderer im nicht kritischen Bereich gefahren werden können, d.h. mit vergleichsweise hohen Förderraten (beispielsweise 10 g/min aber ein Mischungsverhältnis von 1:10, woraus 1 g/min resultiert).

[0031] Weitere Vorteile sind ein zeitlich stabilerer Beschichtungsprozess sowie keine Reaktion der Beimischungen mit dem Beschichtungswerkstoff. Nicht als Schicht verbleibende Pulverreste, insbesondere metallische Pulver, sind aufgrund der Beimischung weniger gefährlich. Dadurch kann die Maschinensicherheit verbessert werden.

[0032] Durch die Beimischungen wird ferner die Staubemission der ultrafeinen Partikel beim Handling der Beschichtungspulvergemische und während des Beschichtungsvorganges erheblich reduziert. Ausserdem können erheblich längere Förderleitungen eingesetzt werden, wodurch eine grössere räumliche Trennung der Pulverförderertechnik von der Beschichtungsanlage möglich ist. Beispielsweise kann sich der Pulverförderer in einem anderen Raum als die Beschichtungsanlage befinden. Dies ist insbesondere bei Anwendungen in Reinräumen von technischem Vorteil.

[0033] Das erfindungsgemässe Beschichtungsverfahren ist auch bei der Beschichtung von Al-Wärmetauscherrohren vorteilhaft, weil dadurch die Verwendung preiswerter feinerer Pulver und Pulvermischungen zum Auftragen von Flussmitteln und Loten möglich ist.

[0034] Weitere Anwendungsgebiete sind die grossflächige Metallisierung von Siwavern, die Auftragung von Leiterbahnen auf Solarzellen und auf 3D-Strukturen aus Kunststoffen, sowie die Herstellung von aktiven Kühlelementen, beispielsweise Wismuttellurit auf Halbleiterstrukturen, und die Herstellung elektrischer Leiterbahnen auf flexiblen Schaltungen oder für RFID-Technik auf Kunststoff- oder Papierträgern.

[0035] Des weiteren sind Anwendungen möglich, wie die Herstellung von funktionellen, bspw. Verschleiss- und Korrosionsschutzschichten auf oxidationsempfindlichen Oberflächen, wie Bauteilen aus Magnesium, Aluminium oder auch Titan und deren Legierungen, zum Beispiel Führungsflächen von Kolbenringen auf Magnesiumkolben zum Einsatz in Verbrennungskraftmaschinen. Auch ist die punktuelle Aufarbeitung von Fehlstellen auf der Oberfläche grosser Bauteile aus hochwertigen Metallen und Legierungen mit gleichen oder artverwandten Stoffen möglich, beispielsweise durch Lochfrass-Korrosion hervorgerufene Fehlstellen in chemischen Reaktoren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus Pulvern durch Einblasen des Pulvers in einen vorzugsweise als Plasmastrahl arbeitenden Gasstrahl, dadurch gekennzeichnet, dass dem Beschichtungspulver grobkörniges Pulver mit einer Korngrösse vorzugsweise zwischen 20 µm und 200 µm beigemischt wird, wobei die Leistungsenergie des Plasmastrahls und die Fördermenge des Beschichtungspulvers so bemessen sind, dass das grobkörnige Pulver beim Beschichtungsvorgang weggeblasen wird, ohne in der Beschichtung aufgenommen zu werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Beschichtungspulver 5 bis 95 Volumenprozent grobkörniges Pulver vorzugsweise blockiger Form beigemischt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Beimischung im Pulversilo für das Beschichtungspulver durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Düse des Plasmastrahls in einem geringen Abstand von ca. 5 mm bis 2 cm zum Substrat platziert ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das grobkörnige Pulver aus hochschmelzenden Werkstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit und vorzugsweise hoher Rejektion für Wärmestrahlung hergestellt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es bei kalten Beschichtungsverfahren mit einer Gasstrahltemperatur im Injektionsbereich des Beschichtungspulvers kleiner als 2000° angewandt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Beimischung auf Partikelgeschwindigkeiten weniger als 500 m/s, vorzugsweise weniger als 200 m/s beschleunigt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das grobkörnige Pulver hinter der Beschichtungsstelle zusammen mit dem überschüssigen Beschichtungspulver abgesaugt und von diesem vorzugsweise durch Trennsiebe getrennt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennsiebe im Leitungssystem der Absaugeinrichtung eingebaut sind.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das aufgefangene Pulvergemisch gesammelt und zu einer Recyclingstation gefördert wird, in welcher die Trennung durch Sieb- oder dergleichen Trennverfahren stattfindet.

Fig. 1

