

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 911 424 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

28.04.1999 Patentblatt 1999/17

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 4/12**

(21) Anmeldenummer: **98120103.1**

(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 19747384**

(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) Herstellung von Verbundkörpern

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbundkörpern aus mindestens zwei unterschiedlichen Werkstoffen. Erfindungsgemäß wird ein Grundkörper eines Werkstoffes durch thermisches Spritzen beschichtet, wobei ein pulverförmiger Zusatzwerkstoff mittels eines Gases auf die zu beschichtende Oberfläche des Grundkörpers geleitet wird. Die Temperatur des Gasstrahles kann so gewählt werden, beispielsweise im Bereich zwischen 30 und 800 °C, daß die Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes im Gasstrahl nicht geschmolzen werden. Die Erfindung ermöglicht die Herstellung von:

- aufgrund der Spritzschicht gasdichte und/oder vakuumdichte Verbundkörpern,
- Verbundkörpern mit elektrisch und/oder magnetisch leitfähiger Spritzschicht und
- Verbundkörpern, deren Grundkörper durch die Spritzschicht verstärkt ist und die eine gewünschte mechanische Belastbarkeit aufweisen.

EP 0 911 424 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbundkörpern.

[0002] Verbundkörper gewinnen in der Industrie zunehmend an Bedeutung. Insbesondere sind dabei Verbundkörper aus Werkstoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften interessant. Gerade bei diesen Verbundkörpern können die Materialeigenschaften mit Gewinn ergänzt werden.

[0003] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Verbundkörpern aufzuzeigen, welches eine einfache Art und Weise der Herstellung ermöglicht und/oder welches wesentlich dazu beiträgt, die Qualität und die Eigenschaften von Verbundkörpern zu verbessern und damit ihren Einsatzbereich erweitert.

[0004] Die gestellte Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Grundkörper eines Werkstoffes durch thermisches Spritzen beschichtet wird, wobei ein pulverförmiger Zusatzwerkstoff mittels eines Gases auf die zu beschichtende Oberfläche des Grundkörpers geleitet wird.

[0005] 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.

[0006] 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 Oberflächen-technik 1992, Band 48, 1991, Seiten 304 bis 327, Metall-Verlag GmbH, beschrieben.

[0007] 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.

[0008] In Ausgestaltung der Erfindung wird der pulverförmige Zusatzwerkstoff auf die zu beschichtende Oberfläche des Grundkörpers geleitet, ohne daß die Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes im Gasstrahl geschmolzen werden.

[0009] 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 Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes (EP 0 484 533 B1) oder aber nur in geringem Maße oberhalb der Schmelztemperatur des Pulvers. 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 lediglich auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes oder auf Temperaturen des Gasstrahles von 100 K bis zu 200 K oberhalb des Schmelzpunktes der Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes.

[0010] 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.

[0011] 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. Die mit dem Kaltgasspritzverfahren erzeugten Schichten 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 Grundkörper und auch kein Verzug von Werkstücken durch Wärmespannungen infolge des thermischen

Spritzens auftreten.

[0012] Es hat sich gezeigt, daß die zahlreichen verfahrenstechnischen Möglichkeiten des thermischen Spritzens nach dem Kaltgasverfahren für die Herstellung von Verbundkörpern genutzt werden können. Durch die Möglichkeiten der Verwendung unterschiedliche Pulvermaterialien und Pulvermischungen eröffnet sich eine breite Palette für die Zusammensetzung von Verbundkörpern. Es lassen sich Verbundkörper für die unterschiedlichsten Anforderungen auf einfache Art und Weise herstellen.

[0013] So können Bauteile wie beispielsweise ein Keramikrohr mit einer Schicht aus Metallen, Metallegierungen, Hartstoffen, Keramiken und/oder Kunststoffen beschichtet werden, um das Rohr gasdicht und/oder vakuumdicht zu bekommen.

[0014] Eine andere Möglichkeit besteht darin, eine elektrisch und/oder magnetisch leitfähige Schicht aufzutragen. Auf diese Weise können beispielsweise Bauteile aus Keramik, Glas, Kunststoff oder Verbundwerkstoff (z.B. CFK) über die aufgespritzte Schicht leitfähig gemacht werden.

[0015] Ferner können Bauteile verstärkt werden und erhalten dadurch eine höhere mechanische Belastbarkeit. Beispielsweise kann ein dünnes Bauteil, das aus einem teuren Werkstoff besteht und/oder materialspezifische physikalische Eigenschaften aufweist, mit einem kostengünstigen Spritzmaterial, beispielsweise einem Metall, einer Metallegierung und/oder einer Keramik, beschichtet werden. Dabei können relativ dünne Grundkörper als Ausgangsmaterial verwendet werden. Dieser Grundkörper wird anschließend durch Aufspritzen von zum Werkstoff des Grundkörpers unterschiedlichem Material auf der Innen- und/oder der Außenseite auf die notwendige Dicke verstärkt. Es ist auch möglich, daß der Grundkörper eine geringere Dicke aufweist als die durch thermisches Spritzen aufgespritzte Schicht. Ein Grundkörper kann insbesondere durch Aufspritzen einer Schicht oder eines Überzugs mittels des Kaltspritzverfahrens verstärkt werden.

[0016] Erfindungsgemäß kann das Gas für das thermische Spritzen Stickstoff, Helium, Argon, Neon, Krypton, Xenon, ein Wasserstoff enthaltendes Gas, ein kohlenstoffhaltiges Gas, insbesondere Kohlendioxid, Sauerstoff, ein Sauerstoff enthaltendes Gas, Luft, Wasserstoff oder Mischungen der vorgenannten Gase enthalten. Neben den aus der EP 0 484 533 B1 bekannten Gasen Luft und/oder Helium eignen sich auch für das den pulverförmigen Zusatzwerkstoff tragende Gas ein Stickstoff, Argon, Neon, Krypton, Xenon, Sauerstoff, ein Wasserstoff enthaltendes Gas, ein kohlenstoffhaltiges Gas, insbesondere Kohlendioxid, Wasserstoff oder Mischungen der vorgenannten Gase und Mischungen dieser Gase mit Helium. Der Anteil des Helium am Gesamtgas kann bis zu 90 Vol.-% betragen. Bevorzugt wird ein Heliumanteil von 10 bis 50 Vol.-% im Gasgemisch eingehalten.

[0017] Es 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 so hergestellten Schichten haften sehr gut auf den verschiedensten Substratwerkstoffen, beispielsweise auf Metall, Metallegierungen, Keramik einschließlich 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 für das Kaltgasspritzen gewährleisten zu können. Das Gas kann dabei inerte und/oder reaktive Gase enthalten. Mit den genannten Gasen ist die Herstellung von sehr dichten und besonders gleichmäßigen Beschichtungen möglich, welche sich außerdem durch ihre Härte und Festigkeit auszeichnen. Die Schichten weisen extrem geringe Oxidgehalte auf.

[0018] 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.

[0019] In Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Temperatur des Gasstrahles im Bereich zwischen 300 und 500 °C gewählt. Diese Gas Temperaturen eignen sich insbesondere für den Einsatz von reaktiven Gasen oder reaktiven Gasbestandteilen. Als reaktive Gas oder Gasbestandteile sind insbesondere Wasserstoffzumischungen, kohlenstoffhaltige Gase oder stickstoffhaltige Gase zu erwähnen.

[0020] 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. Es eignen sich insbesondere 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.

[0021] 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 zwischen 1250 und 1600 m/s, da in diesem Fall die Energieübertragung in Form von kinetischer Energie besonders hoch ausfällt.

[0022] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Pulver besitzen bevorzugt Partikelgrößen von 1

bis 100 µm.

[0023] 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.

[0024] Besondere Vorteile bringen folgende nach der Erfindung hergestellte Verbundkörper mit sich:

- aufgrund der Spritzschicht gasdichte und/oder vakuumdichte Verbundkörper,
- Verbundkörper mit elektrisch und/oder magnetisch leitfähiger Spritzschicht und
- Verbundkörper, deren Grundkörper durch die Spritzschicht verstärkt ist und die eine gewünschte mechanische Belastbarkeit aufweisen.

[0025] Die Erfindung wird im folgenden anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0026] Hierbei zeigt:

Figur 1 ein erfindungsgemäßen Verbundkörper aus Grundkörper und Schicht.

[0027] In Figur 1 ist im Bild A ein Keramikrohr 1 dargestellt. Um das Keramikrohr 1 gasdicht und vakuumdicht zu bekommen, wurde es - wie in Bild B gezeigt - mittels thermischen Spritzens nach dem Kaltgasspritzverfahren mit einer Schicht 2 aus Metall überzogen.

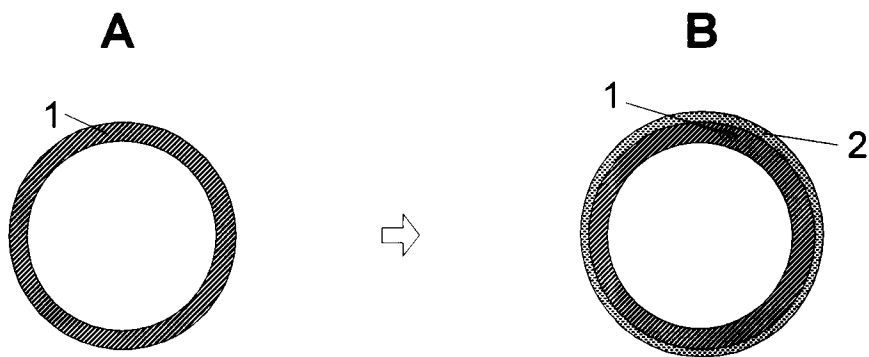
Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellung von Verbundkörpern (1, 2) aus mindestens zwei unterschiedlichen Werkstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Grundkörper (1) eines Werkstoffes durch thermisches Spritzen beschichtet (2) wird, wobei ein pulverförmiger Zusatzwerkstoff mittels eines Gases auf die zu beschichtende Oberfläche des Grundkörpers (1) geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pulverförmige Zusatzwerkstoff auf die zu beschichtende Oberfläche des Grundkörpers (1) geleitet wird, ohne daß die Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes im Gasstrahl geschmolzen werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas für das thermische Spritzen Stickstoff, Helium, Argon, Neon, Krypton, Xenon, ein Wasserstoff enthaltendes Gas, ein kohlenstoffhaltiges Gas, insbesondere Kohlendioxid, Sauerstoff, ein Sauerstoff enthaltendes Gas, Luft, Wasserstoff oder Mischungen der vorgenannten Gase enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Gasstrahles beim thermischen Spritzen im Bereich zwischen 30 und 800 °C liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasstrahl beim thermischen Spritzen einen Druck von 5 bis 50 bar aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverpartikel beim thermischen Spritzen auf eine Geschwindigkeit von 300 bis 1600 m/s beschleunigt werden.
7. Verbundkörper (1, 2) aus mindestens zwei unterschiedlichen Werkstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Verbundkörper zumindest einen Grundkörper (1) aus einem Werkstoff und eine Spritzschicht (2) aus einem anderen Werkstoff umfaßt.
8. Verbundkörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundkörper durch die Spritzschicht (2) gasdicht und/oder vakuumdicht ausgebildet ist.
9. Verbundkörper nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Spritzschicht (2) elektrisch und/oder magnetisch leitfähig ist.
10. Verbundkörper nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper (1) durch die Spritzschicht (2) verstärkt ist und der Verbundkörper (1, 2) eine gewünschte mechanische Belastbarkeit aufweist.

Fig. 1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 12 0103

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	WO 95 07768 A (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 23. März 1995 * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 11 * * Seite 2, Zeile 7 - Zeile 12; Ansprüche 1,2 *	1-7	C23C4/12
A,D	EP 0 484 533 A (INSTITUT TEORETICHESKOI I PRIKLADNOI MEKHANIKI SIBIRSKOGO OTDELENIA AK) 13. Mai 1992 * Ansprüche 1-7 *	2-6	
A	CH 658 045 A (CASTOLIN) 15. Oktober 1986 * Seite 1, Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 40; Anspruch 1 * * Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 21 *	1-3,10	
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	
A	US 3 165 570 A (ALEXANDER T. DEUTSCH) 12. Januar 1965 * Ansprüche 1-8,10; Abbildungen 1-3 *	1,2	
A	DE 195 20 885 C (DAIMLER-BENZ) 23. Mai 1996 * Spalte 3, Zeile 47 - Spalte 4, Zeile 6; Ansprüche 1-12; Beispiel 1 *	1,2,5-8,10	
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 : 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 0103

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
WO 9507768	A	23-03-1995	EP	0667810 A	23-08-1995
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
CH 658045	A	15-10-1986	KEINE		
US 3165570	A	12-01-1965	KEINE		
DE 19520885	C	23-05-1996	KEINE		

EPO FORM P0461

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