

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 924 315 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.06.1999 Patentblatt 1999/25

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 4/12, B05B 7/16**

(21) Anmeldenummer: **98123464.4**

(22) Anmeldetag: **11.12.1998**

(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: **18.12.1997 DE 19756594**

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

(72) Erfinder:
• **Heinrich, Peter, Dipl.-Ing.
82110 Germering (DE)**
• **Meinass, Helmut, Dipl.-Ing.
82538 Geretsried (DE)**
• **Kreye, Heinrich, Prof. Dr.-Ing.
22175 Hamburg (DE)**

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

(54) Heissgaserzeugung beim thermischen Spritzen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Beschichten von Substratwerkstoffen durch thermisches Spritzen, wobei das Gas oder Gasgemisch aus mindestens einem Gasdruckbehälter in einen Gaspufferbehälter und von diesem Gaspufferbehälter zu einer Vorrichtung zum Vermischen eines pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch geleitet wird, wobei das Gas oder Gasgemisch erhitzt wird und wobei der Zusatzwerkstoff mittels des Gases oder Gasgemisches auf die zu beschichtende Oberfläche des Substratwerkstoffes geleitet wird.

Erfindungsgemäß wird das Gas oder Gasgemisch nach Verlassen des Gaspufferbehälters erhitzt.

Die Heissgaserzeugung kann mittels einer elektrischen Widerstandsheizung oder induktiver Erwärmung erfolgen. Das Gas oder Gasgemisch kann aber auch mittels eines Flambrenners oder mittels eines Plasmabrenners erhitzt werden.

EP 0 924 315 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Substratwerkstoffen durch thermisches Spritzen, wobei das Gas oder Gasgemisch aus mindestens einem Gasdruckbehälter in einen Gaspufferbehälter und von diesem Gaspufferbehälter zu einer Vorrichtung zum Vermischen eines pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch geleitet wird, wobei das Gas oder Gasgemisch erhitzt wird und wobei der Zusatzwerkstoff mittels des Gases oder Gasgemisches auf die zu beschichtende Oberfläche des Substratwerkstoffes geleitet wird. Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zum Beschichten von Substratwerkstoffen durch thermisches Spritzen, wobei die Vorrichtung mindestens einen Gasdruckbehälter, mindestens einen Gaspufferbehälter, eine Vorrichtung zum Vermischen eines pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch und eine Vorrichtung zum Erhitzen des Gases oder Gasgemisches, sowie Leitungen für das Gas oder Gasgemisch aus dem Gasdruckbehälter in den Gaspufferbehälter und von diesem Gaspufferbehälter zu der Vorrichtung zum Vermischen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch umfaßt.

[0002] Das thermische Spritzen zum Beschichten kennt als Verfahrensvarianten das autogene Flamm-spritzen oder das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, 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 Hochge-

schwindigkeits-Flammspritzens. 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] Das Gas oder Gasgemisch, mit dessen Hilfe der Zusatzwerkstoff auf die zu beschichtende Oberfläche des Substratwerkstoffes geleitet wird, wird üblicherweise in einem oder mehreren Gasdruckbehälter, beispielsweise einem oder mehreren Gastanks, unter hohem Druck gespeichert. Im Falle der Speicherung als tiefkalt verflüssigter Gase ist üblicherweise zunächst eine Hochdruckverdampfer vorhanden, in welchem das verflüssigte Gas in den gasförmigen Aggregatzustand überführt wird. Außerdem ist eine Druckerhöhung erforderlich.

[0007] Als Gase für das thermische Spritzen kommen beispielsweise Stickstoff, Helium, Argon, Neon, Krypton, Xenon, ein Wasserstoff enthaltendes Gas, ein kohlenstoffhaltiges Gas, insbesondere Kohlendioxid, Sauerstoff, ein Sauerstoff enthaltendes Gas, Luft oder Mischungen der vorgenannten Gase in Frage. 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, 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.

[0008] Es hat sich gezeigt, daß durch den Einsatz von unterschiedlichen Gasen zum Beschleunigen und Tragen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes die Flexibilität und Wirksamkeit des thermischen Spritzverfahrens wesentlich vergrößert werden kann. Die so hergestellten Schichten haften sehr gut auf den verschiedensten Substratwerkstoffen, beispielsweise auf Metall, Metalllegierungen, Keramik, Glas, Kunststoffe und Verbundwerkstoffe. Die 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 erwähnten 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 ent-

halten. 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. 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 Grundkörper und auch kein Verzug von Werkstücken durch Wärmespannungen infolge des thermischen Spritzens auftreten.

[0009] Um sich für die Güte der gespritzten Schicht nachteilig auswirkende Druckschwankungen des Gases oder Gasgemisches zu verhindern, kann das Gas oder Gasgemisch gepuffert werden. Dabei ist denkbar, die Heißgaserzeugung direkt im Pufferbehälter vorzunehmen, d.h. das zur Pufferung gespeicherte Gas oder Gasgemisch im Pufferbehälter zu erhitzen. Dies erscheint vorteilhaft, da in diesem Fall mit Hilfe einer Steuereinheit leicht der gewünschte Druck und die gewünschte Temperatur für den das pulverförmigen Zusatzwerkstoff tragenden Gasstrahl eingestellt werden können.

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren und die Vorrichtung weiterzubilden, insbesondere die Effizienz und die Flexibilität zu vergrößern.

[0011] Die gestellte Aufgabe wird für das Verfahren dadurch gelöst, daß das Gas oder Gasgemisch nach Verlassen des Gaspufferbehälters erhitzt wird.

[0012] Die gestellte Aufgabe wird für die Vorrichtung dadurch gelöst, daß die Vorrichtung zum Erhitzen des Gases oder Gasgemisches in Strömungsrichtung nach dem Gaspufferbehälter angeordnet ist.

[0013] Der Vorteil der Erfindung liegt darin, daß einerseits nur das direkt benötigte Gas und nicht die gesamte gepufferte Gasmenge erhitzt wird und somit die Heißgaserzeugung effizienter, leichter einstellbar und kostengünstiger wird.

[0014] Dadurch, daß das Gas oder Gasgemisch unmittelbar vor der Vorrichtung zum Vermischen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch erhitzt wird, kann die energetische Effizienz weiter und zusätzlich die Flexibilität erhöht werden. Denn bei der Heißgaserzeugung im Pufferbehälter muß die Gasleitung zwischen Pufferbehälter und Vorrichtung zum Vermischen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch thermisch isoliert werden und/oder der Wärmeverlust in dieser Leitung beim Erhitzen des Gases oder Gasgemisches berücksichtigt werden. Insbesondere eine thermische Isolierung führt aber zu dicken relativ steifen und wenig oder gar nicht biegsamen Leitungen. Diese schränken die Flexibilität ein und reduzieren oder verhindern die Beweglichkeit der Vorrichtung zum Vermischen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch. Mit

der Erfindung wird ermöglicht, daß die Vorrichtung zum Vermischen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch, beispielsweise eine Spritzpistole, auch gegebenenfalls von Hand geführt werden kann.

[0015] Die Heißgaserzeugung kann mittels einer elektrischen Widerstandsheizung erfolgen. Diese bringt den Vorteil einer gut handhabbaren und wenig aufwendigen Heizung. Das Gas oder Gasgemisch kann aber auch mittels eines Flammbrenners oder mittels eines Plasmabrenners erhitzt werden. Diese Möglichkeiten sind in der Regel energetisch besonders günstig. Darüber hinaus kann auch eine induktive Erwärmung (Induktionsheizung) zur Erhitzung des Gases oder Gasgemisches vorgesehen sein.

[0016] Der Gasstrahl kann auf eine Temperatur im Bereich zwischen 30 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 800 °C erwärmt werden, wobei alle bekannten pulverförmigen Spritzmaterialien eingesetzt werden können, beispielsweise Spritzpulver aus Metallen, Metallegierungen, Hartstoffen, Keramiken und/oder Kunststoffen.

[0017] Im Zusammenhang mit der Erfindung kann insbesondere ein Gasstrahl mit einem Druck von 5 bis 50 bar eingesetzt werden. 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 eigenen deutschen Patentanmeldung DE 197 16 414.5 beschriebene Verfahren bzw. die dort beschriebene Gasversorgungsanlage sichergestellt werden.

[0018] Die Pulverpartikel können vorteilhafterweise auf eine Geschwindigkeit von 300 bis 1600 m/s beschleunigt werden. Es 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.

[0019] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Pulver besitzen bevorzugt Partikelgrößen von 1 bis 100 µm.

[0020] Die Erfindung bietet auch die Möglichkeit, in Verbindung mit einer Automatisierung und mit computergesteuerter Bewegung des Substrats oder der Vorrichtung zum Vermischen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch bzw. der Spritzpistole das thermische Spritzverfahren besonders rasch und kostengünstig durchzuführen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Substratwerkstoffen durch thermisches Spritzen, wobei das Gas

oder Gasgemisch aus mindestens einem Gasdruckbehälter in einen Gaspufferbehälter und von diesem Gaspufferbehälter zu einer Vorrichtung zum Vermischen eines pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch geleitet wird, wobei das Gas oder Gasgemisch erhitzt wird und wobei der Zusatzwerkstoff mittels des Gases oder Gasgemisches auf die zu beschichtende Oberfläche des Substratwerkstoffes geleitet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gas oder Gasgemisch nach Verlassen des Gaspufferbehälters erhitzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas oder Gasgemisch unmittelbar vor der Vorrichtung zum Vermischen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch erhitzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas oder Gasgemisch mittels einer elektrischen Widerstandsheizung erhitzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas oder Gasgemisch mittels eines Flambrenners oder mittels eines Plasmabrenners erhitzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas oder Gasgemisch mittels induktiver Erwärmung erhitzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas oder Gasgemisch auf eine Temperatur für das thermische Spritzen im Bereich zwischen 30 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 800 °C erhitzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Gaspufferbehälter ein Gasflaschenbündel eingesetzt wird.
8. Vorrichtung zum Beschichten von Substratwerkstoffen durch thermisches Spritzen, wobei die Vorrichtung mindestens einen Gasdruckbehälter, mindestens einen Gaspufferbehälter, eine Vorrichtung zum Vermischen eines pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch und eine Vorrichtung zum Erhitzen des Gases oder Gasgemisches, sowie Leitungen für das Gas oder Gasgemisch aus dem Gasdruckbehälter in den Gaspufferbehälter und von diesem Gaspufferbehälter zu der Vorrichtung zum Vermischen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch umfaßt, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorrichtung zum Erhitzen des Gases oder Gasgemisches in Strömungsrichtung nach dem

Gaspufferbehälter angeordnet ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zum Erhitzen des Gases oder Gasgemisches unmittelbar vor der Vorrichtung zum Vermischen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes mit dem Gas oder Gasgemisch angeordnet ist.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zum Erhitzen des Gases oder Gasgemisches eine elektrische Widerstandsheizung umfaßt.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zum Erhitzen des Gases oder Gasgemisches einen Flambrenner oder Plasmabrenner umfaßt.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zum Erhitzen des Gases oder Gasgemisches Mittel zum induktiven Erwärmen umfaßt.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Gaspufferbehälter aus einem Gasflaschenbündel besteht.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 12 3464

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE 35 43 484 A (INST MATERIALOVEDENIJA AKADEMI) 11. Juni 1987 * Spalte 3, Zeile 36 - Spalte 4, Zeile 36; Abbildung 1 *	1,8	C23C4/12 B05B7/16
A	GB 1 326 116 A (SAVIEM) 8. August 1973 * Abbildung 9 *	1-13	
A	WO 95 07768 A (EUROP PROPULSION ; NIKITIN PIOTR VASILIEVICH (RU); FROLOV YOURI PAV) 23. März 1995 * Seite 4, Zeile 15 - Zeile 31; Abbildung 1 *	1-13	
A	WO 97 36692 A (METALSPRAY U S A INC) 9. Oktober 1997 * Seite 25, Zeile 17 - Zeile 29; Abbildung 8A *	1-13	
A	US 5 459 811 A (GLOVAN RONALD J ET AL) 17. Oktober 1995 * Spalte 9, Zeile 8 - Spalte 10, Zeile 28; Abbildungen 1,6 *	1-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C23C B05B
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25. März 1999	Prüfer Patterson, A
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 Patentedokument, 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 3464

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

25-03-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3543484 A	11-06-1987	FR 2590907 A	05-06-1987
		CA 1248347 A	10-01-1989
		GB 2183678 A,B	10-06-1987
		SE 455603 B	25-07-1988
		SE 8505582 A	27-05-1987
		US 4669658 A	02-06-1987
GB 1326116 A	08-08-1973	FR 2106780 A	05-05-1972
		FR 2130812 A	10-11-1972
		DE 2147332 A	10-05-1972
WO 9507768 A	23-03-1995	EP 0667810 A	23-08-1995
WO 9736692 A	09-10-1997	AU 2219897 A	22-10-1997
US 5459811 A	17-10-1995	KEINE	

EPO FORM P0461

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