



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.09.2001 Patentblatt 2001/36

(51) Int Cl.7: **C23C 4/12, B05D 1/34**

(21) Anmeldenummer: **01100956.0**

(22) Anmeldetag: **17.01.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH
70442 Stuttgart (DE)**

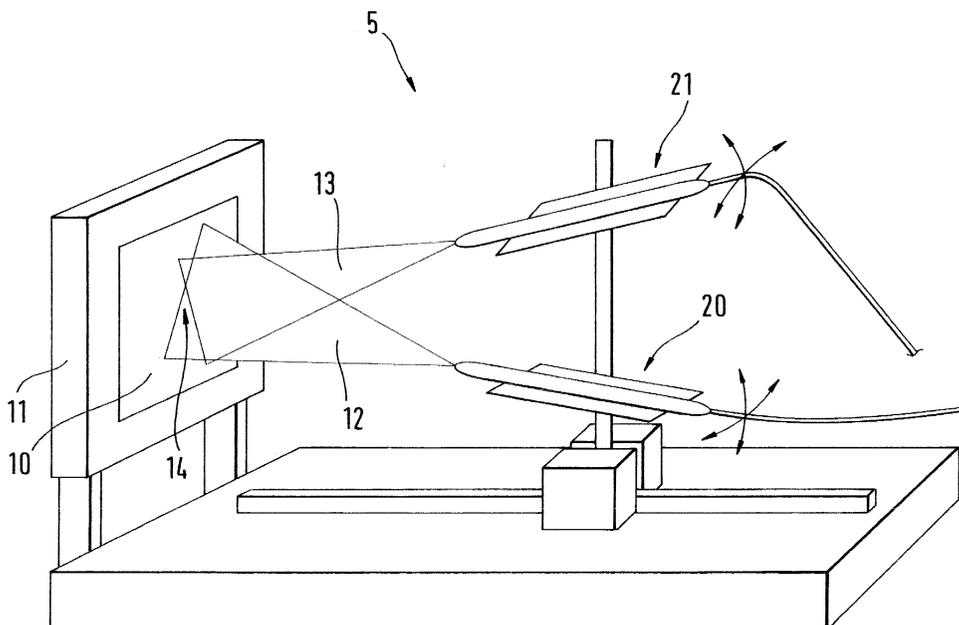
(72) Erfinder:
• **Hruschka, Martin
70825 Korntal-Muenchingen (DE)**
• **Hasenkox, Ulrich
71254 Ditzingen (DE)**

(30) Priorität: **29.02.2000 DE 10009598**

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung einer Beschichtung auf einem Substrat durch Versprühen einer Flüssigkeit**

(57) Es wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Abscheidung einer insbesondere keramischen Beschichtung (10) auf einem Substrat (11) durch Versprühen einer Flüssigkeit vorgeschlagen. Dazu wird zunächst eine erste Beschichtungslösung (12) und mindestens eine weitere Beschichtungslösung (13) versprüht, die bei ihrem Zusammentreffen chemisch miteinander reagieren. Das dabei entstehende Reaktionsprodukt bildet auf dem Substrat (11) die Beschichtung (10) oder wird in einem nachfolgenden weiteren Verfahrensschritt in die Beschichtung (10) überführt. Die vorgeschlagene

Vorrichtung weist eine Sprüheinrichtung (20) mit Mitteln derart auf, dass das Zusammenführen der ersten Beschichtungslösung (12) und der weiteren Beschichtungslösung (13) und deren Reaktion zu dem Reaktionsprodukt unmittelbar vor oder während des Versprühens der Flüssigkeit in der Sprüheinrichtung (20) erfolgt. Alternativ weist die vorgeschlagene Vorrichtung eine erste Sprüheinrichtung (20) und eine mindestens eine weitere Sprüheinrichtung (21) auf, so dass das Zusammenführen der Beschichtungslösungen (12, 13) und die Reaktion zu dem Reaktionsprodukt erst nach dem Aufsprühen erfolgt.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Abscheidung einer insbesondere keramischen Beschichtung auf einem Substrat durch Versprühen einer Flüssigkeit nach der Gattung der unabhängigen Ansprüche.

Stand der Technik

[0002] Um Energieverluste durch Reibung sowie Verschleiß von Werkstoffen durch Abrieb und Korrosion zu minimieren, sind Schutzschichten aus keramischen Hochleistungswerkstoffen als reibungs- und verschleißmindernde Beschichtungen bekannt. Derartige Beschichtungen zeichnen sich durch hohe mechanische Härte, Hochtemperaturbeständigkeit und chemische Stabilität gegenüber korrosiven Medien aus.

[0003] Zur Abscheidung solcher Beschichtungen sind eine Reihe von Verfahren wie das Sol-Gel-Verfahren, das Aufspütern, das Plasmaspritzen oder PVD- bzw. CVD-Verfahren bekannt. Daneben sind auch nasschemische Herstellungsverfahren bekannt, bei denen zunächst Beschichtungslösungen synthetisiert und danach durch Tauchen oder Aufschleudern auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht werden.

[0004] So wird in K. Pae et al., Progress in Advanced Materials and Mechanics 1, Beijing, China, 1996, Seiten 570 bis 573, ein Verfahren zur Herstellung nanokristalliner TiO₂-Partikel über Gasfluss-Kondensation beschrieben. Aus F. Kirkbir et al., Chemical Letters, 5, 1998, Seiten 791 bis 794, ist weiter die Umsetzung von Titanisopropoxid in einem Röhrenreaktor mit Wasserdampf zu TiO₂-Partikeln bekannt. V. Belov et al., J. Am. Ceram. Soc., 80, (4), 1997, Seiten 982 bis 990, beschreiben die Herstellung von ZrO₂-Partikeln durch Einspritzen einer zirkoniumhaltigen Lösung in eine wässrige Ammoniaklösung. Einen Übersichtsartikel zum Thema nasschemische Beschichtungen auf Metallen, insbesondere zum Korrosionsschutz, wurde schließlich von M. Guglielmi, Sol-Gel-Coatings on Metals, J. Sol-Gel Science and Technology, 8, (1997), Seiten 443 bis 449, veröffentlicht.

[0005] Nachteilig bei den vorgenannten Verfahren sind die teilweise sehr hohen Prozesstemperaturen, die zu einer starken thermischen Belastung des beschichteten Basiswerkstoffes bzw. Substrates und zu einer Beeinträchtigung von dessen mechanischen Eigenschaften führen.

[0006] Nasschemische Verfahren haben weiter den Nachteil, dass zunächst ein nasser Film einer bereits fertigen Beschichtungslösung erzeugt wird, welcher anschließend getrocknet und dann bei hohen Temperaturen zu der eigentlichen Beschichtung umgesetzt wird. Neben der hohen thermischen Belastung des zu beschichtenden Substrates spielen dabei auch die relativ hohen anfallenden Energiekosten eine wesentliche Rolle.

[0007] Um die für viele Anwendungen erforderlichen Schichtdicken im Bereich einiger Mikrometer zu erreichen, ist es zudem vielfach erforderlich, die zu beschichtenden Bauteile mehrfach in die Beschichtungslösung einzutauchen oder diese mehrfach aufzuschleudern. Derartige Mehrfachbeschichtungen bedeuten jedoch eine verstärkte Erzeugung lokaler Defekte durch äußere Einflüsse sowie einen erheblichen Mehraufwand an Zeit bei der Produktion.

[0008] Sofern andererseits relativ dicke nasse Filme bereits in einem Verfahrensschritt aufgebracht werden, tritt im Nachhinein vielfach eine starke Schwindung dieser Filme ein, die von Rissbildung begleitet ist.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens und einer Vorrichtung, mit dem sich insbesondere keramische, in erster Linie im Bereich des Korrosions- und/oder Verschleißschutzes einsetzbare Beschichtungen in unterschiedlichster Zusammensetzungen bei möglichst niedrigen Temperaturen mit Hilfe eines nasschemischen Verfahrens auf einem Substrat abscheiden lassen.

Vorteile der Erfindung

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Abscheidung einer Beschichtung, das auf dem Prinzip des reaktiven Sprühen beruht, und die erfindungsgemäße Vorrichtung, haben gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass sich damit insbesondere keramische Beschichtungen unterschiedlichster Zusammensetzung bei niedrigen Prozesstemperaturen mit Hilfe eines nasschemischen Verfahrens auf einer zu beschichtenden Oberfläche kostengünstig und bei Bedarf auch kontinuierlich abscheiden lassen.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren hat weiter den Vorteil, dass über das beim Versprühen erst entstehende Reaktionsprodukt bzw. Precursormaterial auch Beschichtungen auf einem Substrat synthetisiert oder erhalten werden können, die nicht direkt aus einer bereits vorbereiteten fertigen Lösung abscheidbar sind, weil beispielsweise beim Zusammenbringen der reaktiven Komponenten in der Lösung bereits unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen gebildet werden, die dann nicht oder nur noch unter erheblichen verfahrenstechnischen Schwierigkeiten auf das zu beschichtende Bauteil aufgebracht werden können. Zudem sind gerade in diesem Fall vielfach unerwünscht hohe Temperaturen zur Ausbildung der gewünschten keramischen Struktur der Beschichtung erforderlich.

[0012] Insgesamt weist das erfindungsgemäße Verfahren somit den wesentlichen Vorteil auf, dass die vielfältigen, als Beschichtungslösungen einsetzbaren reaktiven Komponenten getrennt gehandhabt werden können.

[0013] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt auch darin, dass das auf dem Substrat abgeschiedene Reaktionsprodukt nur aus wenigen, meist aus lediglich zwei Beschichtungslösungen er-

zeugt wird, während bekannte fertig vorbereitete Beschichtungslösungen vielfach aus einer Vielzahl von reaktiven Komponenten bestehen.

[0014] Darüber hinaus ist es vorteilhaft möglich, als Reaktionsprodukt auch direkt ein festes Material zu erzeugen, das nach dem Versprühen bereits feste Beschichtung auf dem Substrat vorliegt, oder das in einem nachfolgenden weiteren Verfahrensschritt mittels einer beispielsweise der Verdichtung dienenden Nachbehandlung, insbesondere einer Wärmebehandlung oder einer Bestrahlung, in die zu erzeugende Beschichtung überführt wird.

[0015] Durch die Möglichkeit der getrennten Aufbewahrung und des gezielt gesteuerten Zusammentreffens bzw. Mischens der einzelnen reaktiven Komponenten bzw. Beschichtungslösungen zu dem Reaktionsprodukt bzw. Precursormaterial erst unmittelbar auf der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates bzw. unmittelbar vor oder während dem Versprühen entfallen zudem verfahrenstechnische Schwierigkeiten, die sich aus einer begrenzten Haltbarkeit bzw. Verarbeitbarkeit der fertig gemischten Beschichtungslösung oder einem Verkleben bzw. Verschmutzen der verwendeten Sprüheinrichtung ergeben.

[0016] Die erfindungsgemäße Vorrichtung hat den Vorteil, dass auf bekannte Techniken bzw. Sprüheinrichtungen zurückgegriffen werden kann, die lediglich geringfügig modifiziert werden müssen.

[0017] Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

[0018] So weist die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Zerstäubung der Beschichtungslösung vorteilhaft eine Sprüheinrichtung mit einer Düse bzw. einem Sprühkopf auf. Diese Düse bzw. dieser Sprühkopf beruht beispielsweise auf einem elektrostatischen Funktionsprinzip, der Anwendung von Ultraschall oder einem sogenannten Ink-Jet-Verfahren. Daneben kommt auch der Einsatz eines Trägergases in Frage. Die eingesetzte Sprühvorrichtung ist im Übrigen nicht auf den Einsatz lediglich einer Düse oder eines Sprühkopfes beschränkt, sondern es können vorteilhaft auch mehrere Düsen eingesetzt werden, die weitgehend beliebig angeordnet und beispielsweise mit schwenkbaren Haltern und variabler Entfernung von der Oberfläche des Substrates angebracht sind.

[0019] Zur Durchführung der Wärmebehandlung oder Bestrahlung in dem weiteren Verfahrensschritt, die zur Verdichtung und/oder Umsetzung des in dem ersten Verfahrensschritt abgeschiedenen Precursormaterials bzw. Reaktionsproduktes zu der zu erzeugenden Beschichtung dient, eignen sich ebenfalls eine Vielzahl von jeweils an sich bekannten und technisch gut beherrschbaren Verfahren. So kann die Wärmebehandlung oder Bestrahlung unter Einsatz eines Ofens, einer Infrarot- oder UV-Lampe, mit Hilfe eines Lasers, einer Mikrowellenquelle, eines Elektronenstrahls oder allgemein durch resistive oder induktive Erwärmung des

Substrates erfolgen. Dabei ist vorteilhaft, daß die bei der Umsetzung des Reaktionsproduktes bzw. des zunächst entstandenen Precursormaterials zu der zu erzeugenden Beschichtung in dem weiteren Verfahrensschritt die erforderlichen Prozesstemperaturen denen das Substrat ausgesetzt ist typischerweise bei Werten von 50°C bis 400°C liegen, d. h. stets weit unterhalb der thermischen Belastbarkeit von beispielsweise metallischen Substraten.

[0020] Besonders vorteilhaft ist weiter, wenn die als Beschichtungslösungen eingesetzten reaktiven Komponenten zumindest weitgehend erst auf der Oberfläche des zu beschichtenden Substrat zusammentreffen, so dass dort erst deren chemische Reaktion einsetzt.

Zeichnungen

[0021] Die Erfindung wird anhand der Zeichnung und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Die Figur zeigt eine Prinzipskizze einer Sprühvorrichtung mit zwei separaten Sprühköpfen beim Aufsprühen einer Flüssigkeit.

Ausführungsbeispiele

[0022] Ein erstes Ausführungsbeispiel wird mit Hilfe der Figur erläutert. Dazu ist eine Sprühvorrichtung 5 vorgesehen, die eine erste Sprüheinrichtung 20 und eine zweite, davon getrennte, separat ansteuerbare zweite Sprüheinrichtung 21 aufweist. Die Sprüheinrichtungen 20, 21 sind jeweils in bekannter Weise auf einem automatisiert ansteuerbaren und schwenkbaren Halter angeordnet. Weiter kann der Abstand der ersten und der zweiten Sprüheinrichtung 20, 21 von einem zu beschichtenden Substrat 11 variabel eingestellt werden. Zudem kann die erste und/oder die zweite Sprüheinrichtung 20, 21 mit Hilfe einer an sich bekannten Steuereinheit derart bewegt werden, dass das Substrat 11 gleichmäßig besprüht wird.

[0023] Im Einzelnen ist gemäß der Figur vorgesehen, dass der ersten Sprüheinrichtung 20 eine erste Beschichtungslösung 12 und der zweiten Sprüheinrichtung 21 eine zweite Beschichtungslösung als weitere Beschichtungslösung 13 zugeführt wird. Diese beiden Beschichtungslösungen 12, 13, werden durch die entsprechenden Sprüheinrichtungen 20, 21 jeweils separat auf das Substrat 11, beispielsweise einen Stahlzylinder, einen Pumpenkolben oder ein Aluminium- oder Kunststoffbauteil, aufgesprüht, und treten zunächst beispielsweise in Form von hochfein zerstäubten, insbesondere mikroskaligen Tröpfchen aus den Sprüheinrichtungen 20, 21 aus. Auf dem Substrat 11 treffen diese Tröpfchen der Beschichtungslösungen 12, 13 dann zusammen, wobei es zu einer chemischen Reaktion unter Ausbildung eines zunächst flüssigen Reaktionsproduktes in Form eines Precursormaterials 14 kommt. Das Reaktionsprodukt kann dabei beispielsweise auch die Form einer Suspension von nanoskaligen Partikeln haben,

die durch die Reaktion der Beschichtungslösungen 12, 13 miteinander in einem aus der Reaktion verbliebenen Lösungsmittel entstanden sind. Das aus der chemischen Reaktion der Beschichtungslösungen 12, 13 entstandene Precursormaterial 14 bildet somit zunächst ein Vorprodukt einer nachfolgend zu erzeugenden festen, beispielsweise keramischen Beschichtung 10, das in einem weiteren Verfahrensschritt, insbesondere durch thermische Nachbehandlung oder Bestrahlung, dann in die eigentliche Beschichtung 10 überführt wird.

[0024] Alternativ kann es beim Zusammentreffen der Beschichtungslösungen 12, 13 durch deren chemische Reaktion aber auch bereits zur Bildung eines festen Reaktionsproduktes kommen, welches bereits die fertige Beschichtung darstellt oder in einem weiteren Verfahrensschritt durch thermische Verdichtung in diese überführt wird.

[0025] Die Zerstäubung der Beschichtungslösungen 12, 13 in der Sprühvorrichtung 5 erfolgt im Übrigen weiter beispielsweise mit Hilfe eines üblichen Trägergases, mittels einer elektrostatischen Zerstäubungstechnik, durch Einsatz von Ultraschall oder mit einem bekannten Ink-Jet-System.

[0026] Alternativ zu dem Ausführungsbeispiel gemäß der Figur kann vorgesehen sein, dass das Zusammentreffen der ersten Beschichtungslösung 12 und der weiteren Beschichtungslösung 13 zeitlich auch bereits unmittelbar vor dem Versprühen dieser Beschichtungslösungen 12, 13 auf das Substrat 11 erfolgt. Dazu weist die Sprühvorrichtung 5 dann lediglich eine Sprüheinrichtung 20 auf, die mit zwei separaten Zuleitungen verbunden ist, wobei über diese Zuleitungen einerseits die erste Beschichtungslösung 12 und andererseits die weitere Beschichtungslösung 13 der ersten Sprüheinrichtung 10 zugeführt wird. Die zugeführten Beschichtungslösungen 12, 13 vermischen sich somit unmittelbar vor dem Versprühen bereits innerhalb der Sprüheinrichtung 20 und werden in-derart vermishtem Zustand durch die Düse versprüht, so dass sie beim Versprühen bereits chemisch miteinander reagieren und als Reaktionsprodukt bzw. dem Precursormaterial 14 auf dem Substrat 11 auftreffen. In dieser Ausführungsvariante setzt somit die Reaktion der ersten Beschichtungslösung 12 mit der weiteren Beschichtungslösung 13 bereits unmittelbar beim oder vor dem Versprühen in der Sprüheinrichtung 20 ein. Das Vermischen der ersten Beschichtungslösung 12 mit der weiteren Beschichtungslösung 13 im Rahmen dieses Ausführungsbeispiels kann weiter einerseits durch eine der eigentlichen Düse bzw. dem eigentlichen Sprühkopf unmittelbar vorgeschaltete Mischvorrichtung erfolgen, oder andererseits durch direktes Zuführen der beiden Beschichtungslösungen 12, 13 in die Düse bzw. den Sprühkopf.

[0027] Wichtig in den beiden vorgeschlagenen Ausführungsbeispielen ist stets, dass die erste Beschichtungslösung 12 und die weitere Beschichtungslösung 13 erst zeitlich in unmittelbarer Nähe zum Versprühen oder nach dem Versprühen zusammentreffen, so dass

auch die chemische Reaktion der Beschichtungslösungen 12, 13 erst unmittelbar vor oder während des Versprühens bzw. nach dem Auftreffen der separat aufgesprühten Beschichtungslösungen 12, 13 auf dem Substrat 11 erfolgt.

[0028] Im Übrigen kann in den vorgenannten Ausführungsvarianten auch vorgesehen sein, dass die erste Beschichtungslösung 12, beispielsweise mit Hilfe der ersten Sprüheinrichtung 20, und die weitere Beschichtungslösung 13, beispielsweise mit Hilfe der zweiten Sprüheinrichtung 21, nacheinander, insbesondere abwechselnd, auf das Substrat 11 aufgesprüht werden und dort in der vorstehend erläuterten Weise zusammentreffen und miteinander reagieren.

[0029] Als aus den zusammentreffenden Beschichtungslösungen 12, 13 durch die einsetzende chemische Reaktion entstehendes Reaktionsprodukt bzw. Precursormaterial 14 eignet sich besonders ein Material, das in eine keramische Beschichtung oder eine organische oder anorganische Schutzschicht, insbesondere eine Korrosions- oder Verschleißschutzschicht, überführt werden kann oder ein solches bildet. Konkret sind dies Materialien wie Titanoxide, Zirkoniumoxide, Siliziumoxide, Aluminiumoxide, $ZrSiO_4$, $LaPO_4$, ZrP_2O_7 oder $AlPO_4$.

[0030] Bevorzugt unmittelbar nach dem Aufsprühen des Precursormaterials 14 auf das Substrat 11 oder alternativ dem Erzeugen eines festen Reaktionsproduktes auf dem Substrat 11 wird dieses dann in einem weiteren Verfahrensschritt im Bereich der besprühten Oberfläche einer Wärmebehandlung oder einer Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung unterzogen.

[0031] Diese Wärmebehandlung bzw. Bestrahlung kann beispielsweise mittels Laserbestrahlung über eine Zeitdauer von einigen Mikrosekunden oder mittels eines konventionellen Ofenprozesses über eine Zeitdauer von bis zu mehreren Stunden erfolgen. Bei dieser Wärmebehandlung oder Bestrahlung wird das auf der Oberfläche des Substrates 11 abgeschiedene Reaktionsprodukt auf Temperaturen von $50^\circ C$ bis zu einigen Tausend $^\circ C$ erhitzt, so um beispielsweise eine Umwandlung des Precursormaterials 14 in die zu erzeugende Beschichtung 10 zu induzieren oder ein bereits zuvor in fester Form abgeschiedenes Reaktionsprodukt zu verdichten. Die Temperatur des Substrates 11 steigt dabei in jedem Fall nicht über Werte von $50^\circ C$ bis $400^\circ C$, bevorzugt nicht über $300^\circ C$.

[0032] Neben dem Einsatz eines Lasers oder eines Ofens ist für die Wärmebehandlung oder Bestrahlung auch die Verwendung einer Infrarot-Lampe oder einer UV-Lampe sowie die Einstrahlung von Mikrowellen oder eine Elektronenstrahlheizung möglich. Darüber hinaus können auch weitere, allgemein bekannte resistive oder induktive Heizprinzipien zum Beheizen des Substrates 11 eingesetzt werden.

[0033] In diesem Zusammenhang sei auch auf hingewiesen, dass das Substrat 11 bevorzugt mit einem Pro-

benhalter mit integrierter Heizung in Kontakt ist, wobei dieser Probenhalter entweder planar ist oder auf einer gegenüber den Sprüheinrichtungen 20, 21 rotierenden Halterung angebracht ist.

[0034] Besonders vorteilhaft ist, wenn die Wärmebehandlung mit Hilfe eines in die erste Sprüheinrichtung 20 und/oder die zweite Sprüheinrichtung 21 integrierten Lasers erfolgt.

[0035] Nach dem weiteren Verfahrensschritt ist somit auf dem Substrat 11 eine Beschichtung 10 entstanden, die eine typische Dicke von 50 Nanometer bis 500 Mikrometer aufweist.

[0036] Bevorzugt wird mit Hilfe der in Figur erläuterten Vorrichtung und dem damit durchgeführten Verfahren eine Beschichtung 10 erzeugt, die ein Metalloxid, insbesondere Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Titanoxid oder Zirkoniumoxid, ein Metallcarbid, insbesondere Siliziumcarbid, Zirkoniumcarbid, Borcarbid oder Titancarbid, ein Metallnitrid, insbesondere Siliziumnitrid, Titanitrid, Bornitrid oder Siliziumnitrid, ein Phosphat, insbesondere des Zirkoniums, Titans, Aluminiums oder eines Elementes der Lanthanide, oder eine Mischung aus diesen Materialien enthält oder daraus besteht.

[0037] Die Zusammensetzung der Beschichtung 10 ergibt sich dabei natürlich durch die Wahl der eingesetzten Beschichtungslösungen 12, 13. So eignen sich zur Herstellung der vorgenannten Beschichtungen als erste Beschichtungslösung 12 und/oder als weitere Beschichtungslösung 13 beispielsweise eine Lösung von gut löslichen Metall- oder Siliziumverbindungen, insbesondere reaktiven Metallalkoxiden oder Silanen. Das Lösungsmittel ist beispielsweise ein Alkohol, eine Carbonsäure, ein Keton, ein Esther oder Wasser. Als weitere Beschichtungslösung 13 zur Reaktion mit der ersten Beschichtungslösung 12 eignet sich Wasser oder eine anorganische Säure oder Salzlösung.

[0038] Insbesondere der Einsatz einer ersten Beschichtungslösung 12 mit einem darin enthaltenen Metallalkoxid und die Verwendung von Wasser als weitere Beschichtungslösung 13 hat den Vorteil, dass bei Kontakt des Metallalkoxides mit dem Wasser eine Abspaltung von Alkoholen sowie eine Kondensation der Metallalkoxide unter Bildung von Polymeren erfolgt. Durch eine geeignete Wahl der zugeführten Menge des Wassers bzw. des Alkoxides, läßt sich somit eine nahezu vollständige Umsetzung dieses Alkoxides zu einem Metalloxid bzw. zu einer Keramik erreichen.

[0039] Da die bei der Reaktion des Metallalkoxides mit Wasser entstehenden Reaktionsprodukte, insbesondere Wasser oder Alkohol, flüchtig sind, kann somit schließlich eine dichte, je nach Verfahrensbedingungen kristalline bis amorphe Beschichtung erzielt werden.

[0040] Neben Lösungen von Metallalkoxiden eignen sich als erste Beschichtungslösung 12 beispielsweise auch Lösungen mit Acetaten oder Nitraten des Aluminiums, des Zirkoniums, des Titans oder eines der Elemente der Lanthaniden. Dieser ersten Beschichtungslösung 12 wird als weitere Beschichtungslösung 13 dann bei-

spielsweise eine Lösung eines Phosphates oder eine Phosphorsäurelösung zugeführt. Konkret eignet sich als erste Beschichtungslösung 12 eine Ceracetat-Lösung oder ein Zirkoniumbutoxid, während die weitere Beschichtungslösung 13 verdünnte Phosphorsäure oder eine Ammoniumphosphatlösung ist. In diesen Fällen reagieren die beiden aufgesprühten Beschichtungslösungen 12, 13 typischerweise direkt auf dem Substrat 11 unter Bildung einer unlöslichen Verbindung als Precursormaterial 14. Eine nachfolgende Temperaturbehandlung bewirkt dann die gewünschte Ausbildung einer keramischen Schutzschicht als Beschichtung 10.

[0041] Im Übrigen können die zugeführten Beschichtungslösungen 12, 13 neben reaktiven Komponenten, die die chemische Reaktion miteinander bewirken, zusätzlich auch einen Feststoff als Partikel enthalten, d.h. die Beschichtungslösungen 12, 13 werden als Suspensionen eingesetzt. Dieser Feststoff kann einerseits dem entstehenden Reaktionsprodukt entsprechen oder andererseits ein davon verschiedenes Material sein, so dass nach der chemischen Reaktion der Beschichtungslösungen 12, 13 zu dem Reaktionsprodukt auf dem Substrat 11 schließlich eine Beschichtung 10 entsteht, bei der die Feststoffpartikel aus der Beschichtungslösung in einer Matrix aus einem gleichen oder anderen Material aus dem Reaktionsprodukt eingebettet sind. Auf diese Weise ist die Erzeugung von Verbundwerkstoffen möglich.

[0042] Bevorzugt eignen sich als Feststoffpartikel in den Beschichtungslösungen 12, 13 Trockenschmierstoffe oder Stoffe, die eine Schwindung der erhaltenen Beschichtung 10 im Laufe einer thermischen Nachbehandlung oder Bestrahlung vermindern.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung einer insbesondere keramischen Beschichtung (10) auf einem Substrat (11), wobei eine erste Beschichtungslösung (12) und mindestens eine weitere Beschichtungslösung (13) versprüht werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Beschichtungslösung (12) und mindestens eine der weiteren Beschichtungslösungen (13) bei ihrem Zusammentreffen chemisch miteinander reagieren und das entstehende Reaktionsprodukt auf dem Substrat (11) die Beschichtung (10) bildet oder in einem weiteren Verfahrensschritt in die Beschichtung (10) überführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Reaktionsprodukt zunächst ein Precursormaterial (14) entsteht, das nach dem Aufsprühen auf dem Substrat (11) abgeschieden ist, und das in dem weiteren Verfahrensschritt in die Beschichtung (10) überführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-

- kennzeichnet, dass das Zusammentreffen der ersten Beschichtungslösung (12) und mindestens einer der weiteren Beschichtungslösungen (13) unmittelbar vor dem Versprühen oder während des Versprühens der ersten Beschichtungslösung (12) und der weiteren Beschichtungslösung (13) erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Beschichtungslösung (12) und mindestens eine der weiteren Beschichtungslösungen (13) zumindest weitgehend erst nach Versprühen auf dem Substrat (11) zusammentreffen.
 5. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Beschichtungslösung (12) und mindestens einer der weiteren Beschichtungslösungen (13) unmittelbar vor dem Versprühen innerhalb einer Düse einer Sprüheinrichtung (20, 21) zusammentreffen, wobei die chemische Reaktion einsetzt.
 6. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Beschichtungslösung (12) mit Hilfe einer ersten Sprüheinrichtung (20) und mindestens einer der weiteren Beschichtungslösungen (13) mit Hilfe einer zweiten Sprüheinrichtung (21) gleichzeitig oder nacheinander, insbesondere abwechselnd, auf das Substrat (11) aufgesprüht werden.
 7. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Beschichtungslösung (12) und mindestens einer der weiteren Beschichtungslösungen (13) unmittelbar vor dem Versprühen zusammentreffen und miteinander vermischt werden, wobei die chemische Reaktion einsetzt, und dass diese Mischung unmittelbar danach einer Sprüheinrichtung (20, 21) zugeführt wird, die sie auf das Substrat (11) aufsprüht.
 8. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Precursormaterial (14) auf dem Substrat (11) zunächst flüssig oder in Form einer Suspension abgeschieden wird.
 9. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das auf dem Substrat (10) abgeschiedene Reaktionsprodukt eine keramische Beschichtung oder eine organische oder anorganische Beschichtung, insbesondere eine Korrosions- oder Verschleißschutzschicht, bildet, oder dass das Reaktionsprodukt oder das Precursormaterial (14) in dem weiteren Verfahrensschritt in eine keramische Beschichtung oder eine organische oder anorganische Beschichtung, insbesondere eine Korrosions- oder Verschleißschutzschicht, überführt wird.
 10. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt oder das Precursormaterial (14) in dem weiteren Verfahrensschritt insbesondere unmittelbar nach dem Aufsprühen auf das Substrat (11) einer Wärmebehandlung oder einer Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung unterzogen wird.
 11. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als erste Beschichtungslösung (12) und/oder als weitere Beschichtungslösung (13) eine Lösung von insbesondere gut löslichen Metall- oder Siliziumverbindungen, insbesondere Metallalkoxiden oder Silanen, eingesetzt wird.
 12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung bei Temperaturen von 50°C bis 400°C, insbesondere 90°C bis 300°C, erfolgt.
 13. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Beschichtungslösung (13) Wasser oder eine Lösung einer oder mehrerer Metall- oder Siliziumverbindungen, insbesondere von Metallalkoxiden oder Silanen, eingesetzt wird.
 14. Vorrichtung zur Abscheidung einer Beschichtung (10) auf einem Substrat (11) durch Versprühen einer Flüssigkeit, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, mit einer ersten Sprüheinrichtung (20), der eine erste Beschichtungslösung (12) und mindestens eine weitere, bei ihrem Zusammentreffen mit der ersten Beschichtungslösung chemisch zu einem Reaktionsprodukt, insbesondere einem Precursormaterial (14), reagierende Beschichtungslösung (13) zuführbar ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Sprüheinrichtung (20) Mittel aufweist, derart, dass das Zusammentreffen der ersten Beschichtungslösung (12) und der weiteren Beschichtungslösung (13) unmittelbar vor dem Versprühen oder während des Versprühens in der Sprüheinrichtung (20) erfolgt.
 15. Vorrichtung zur Abscheidung einer Beschichtung (10) auf einem Substrat (11) durch Versprühen einer Flüssigkeit, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, mit einer ersten Sprüheinrichtung (20), der eine erste Beschichtungslösung (12) zuführbar ist, und mindestens einer weiteren Sprüheinrichtung (21), der mindestens eine weitere, bei

ihrem Zusammentreffen mit der ersten Beschichtungslösung chemisch zu einem Reaktionsprodukt reagierende Beschichtungslösung (13) zuführbar ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste und die weitere Sprüheinrichtung (20) derart angeordnet sind, dass das Zusammentreffen der ersten Beschichtungslösung (12) und der weiteren Beschichtungslösung (13) zumindestweitgehend erst nach dem Versprühen erfolgt.

5

10

16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Mittel zur Wärmebehandlung und/oder Bestrahlung des Substrates (11) vorgesehen sind.

15

17. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel eine Düse, ein Sprühkopf oder eine Zuleitung zu der Düse oder dem Sprühkopf ist.

20

18. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die erste und/oder die weitere Sprüheinrichtung (20, 21) beweglich angeordnet ist und/oder dass das Substrat (11) auf einem gegenüber der Sprüheinrichtung (20, 21) beweglichen Substratträger angeordnet ist.

25

30

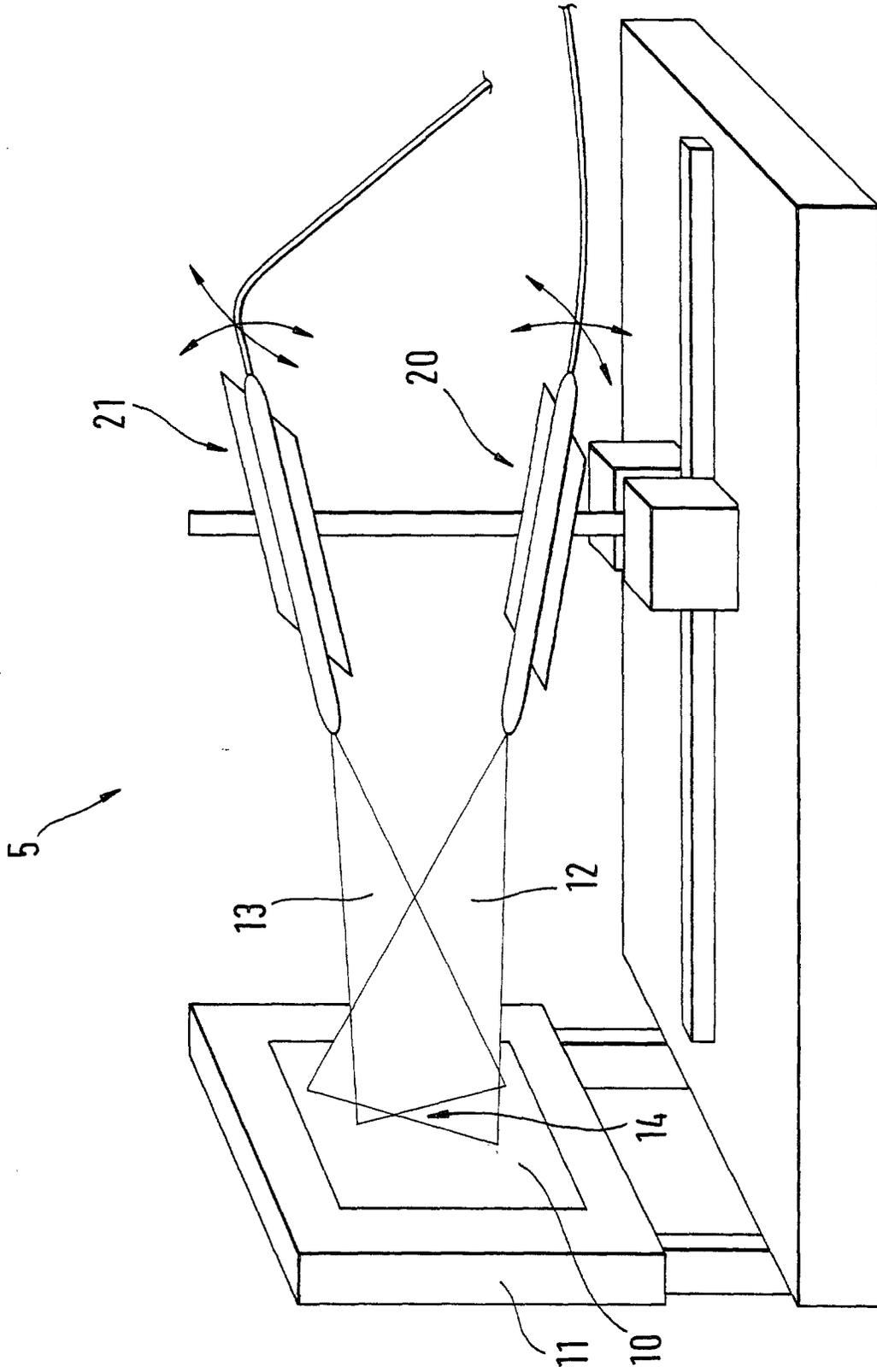
35

40

45

50

55





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
X	GB 949 650 A (THE STATE OF ISRAEL) * Seite 2, Zeile 20 - Zeile 22; Ansprüche 1-13 *	1-21	C23C4/12 B05D1/34
X	WO 89 05870 A (OSPREY METALS) 29. Juni 1989 (1989-06-29) * Ansprüche 1-7, 12, 13 *	1, 3, 10	
A	US 6 017 580 A (JPSEPH SOLTYS) 25. Januar 2000 (2000-01-25) * Ansprüche 1-11 *	1, 3, 9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)
A	US 3 677 975 A (JOHN E. BENNETT) 18. Juli 1972 (1972-07-18) * Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 38 * * Spalte 3, Zeile 37 - Zeile 51; Ansprüche 1-8 *	1, 7, 9	
A	US 3 696 502 A (ALAN SYDNEY DARLING) 10. Oktober 1972 (1972-10-10) * Ansprüche 1, 5 *	1, 3	C23C B05D
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 000419 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD; NHK SPRING CO LTD), 6. Januar 1998 (1998-01-06) * Zusammenfassung *	1, 7	
A	GB 643 678 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC INTERNATIONAL COMPANY) 27. September 1950 (1950-09-27) * Spalte 2, Zeile 54 - Zeile 58; Ansprüche 1, 7; Abbildung 1 *	1, 3	
X		14, 17	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27. Juni 2001	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		1 : 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 (P/4003)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 0956

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)	
A	WO 00 00660 A (UNIVERSITY OF CONNECTICUT) 6. Januar 2000 (2000-01-06) * Seite 9, Zeile 1 - Zeile 5; Ansprüche 1-6,17 *	1,10		
A	WO 98 54373 A (IMPERIAL COLLEGE OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND MEDICINE) 3. Dezember 1998 (1998-12-03) * Ansprüche 1,6,9,11,19,23-25 *	1,10		
A	US 5 716 433 A (HIDENORI AONUMA) 10. Februar 1998 (1998-02-10) * Spalte 3, Zeile 21 - Zeile 23; Ansprüche 1,2 *	1,3		
A	LAWLEY A ET AL: "SPRAY FORMING OF METAL MATRIX COMPOSITES" POWDER METALLURGY, GB, METALS SOCIETY. LONDON, Bd. 37, Nr. 2, 1994, Seiten 123-128, XP000466704 ISSN: 0032-5899 * Seite 124, Spalte 2 * * Seite 126, Spalte 1, Absatz 1 *	1		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	FR 2 617 095 A (GLAVERBEL) 30. Dezember 1988 (1988-12-30) * Ansprüche 5-7; Abbildung 1 *	1,4,15,17		
X	EP 0 270 265 A (ALCAN INTERNATIONAL) 8. Juni 1988 (1988-06-08) * Ansprüche 1,2; Abbildungen 1-3 *	14,15,17		
A,P	WO 01 23103 A (AMERICAN SPRAY COATINGS) 5. April 2001 (2001-04-05) * Ansprüche 3-17,25,27,29,35 *	1,3,14		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt				
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27. Juni 2001	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 01 10 0956

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

27-06-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 949650 A		KEINE	
WO 8905870 A	29-06-1989	AU 2821089 A	19-07-1989
US 6017580 A	25-01-2000	AU 5336099 A WO 0012227 A US 6218019 B US 2001000332 A	21-03-2000 09-03-2000 17-04-2001 19-04-2001
US 3677975 A	18-07-1972	KEINE	
US 3696502 A	10-10-1972	DE 1935329 A FR 2012909 A GB 1280815 A JP 54003803 B NL 6910671 A, B,	22-01-1970 27-03-1970 05-07-1972 27-02-1979 14-01-1970
JP 10000419 A	06-01-1998	KEINE	
GB 643678 A	27-09-1950	KEINE	
WO 0000660 A	06-01-2000	AU 4851499 A	17-01-2000
WO 9854373 A	03-12-1998	AU 7666098 A EP 0985056 A	30-12-1998 15-03-2000
US 5716433 A	10-02-1998	JP 3001183 B JP 9087858 A	24-01-2000 31-03-1997
FR 2617095 A	30-12-1988	GB 2206129 A AT 157388 A, B BE 1002215 A CA 1298149 A CH 675259 A DE 3820444 A IT 1219369 B US 4894278 A US 5006418 A	29-12-1988 15-11-1993 16-10-1990 31-03-1992 14-09-1990 05-01-1989 11-05-1990 16-01-1990 09-04-1991
EP 270265 A	08-06-1988	AU 612609 B AU 8119187 A BR 8706130 A CA 1269284 A CN 87107803 A, B DE 3780131 A DE 3780131 T	18-07-1991 19-05-1988 21-06-1988 22-05-1990 27-07-1988 06-08-1992 14-01-1993

EPO FORM P0461

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

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 0956

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.

27-06-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 270265 A		JP 63145762 A ZA 8708404 A	17-06-1988 05-05-1988
WO 0123103 A	05-04-2001	KEINE	

EPO FORM P0481

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