



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 593 437 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.11.2005 Patentblatt 2005/45

(51) Int Cl.7: **B05B 7/14, C23C 24/04**

(21) Anmeldenummer: **05009467.1**

(22) Anmeldetag: **29.04.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR LV MK YU

(30) Priorität: **04.05.2004 DE 102004021846**
17.06.2004 DE 102004029354

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

(72) Erfinder:
• **Heinrich, Peter**
82110 Germering (DE)

- **Kreye, Prof. Dr. Heinrich**
22175 Hamburg (DE)
- **Stoltenhoff Dr. Thorsten**
58256 Ennepatal (DE)
- **Schmidt, Tobias**
59889 Eslohe (DE)
- **Borchert, Ralf**
95473 Prebitz (DE)
- **Ballhorn, Reinhard**
64297 Darmstadt (DE)

(74) Vertreter: **Gellner, Bernd et al**
Linde Aktiengesellschaft,
Zentrale Patentabteilung,
Dr.-Carl-von-Linde-Strasse 6-14
82049 Höllriegelskreuth (DE)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zum Kaltgasspritzen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Kaltgasspritzen. Erfindungsgemäß wird den Partikeln mit Mikrowellentechnik Energie zugeführt. Dazu ist die Düse (1), in welcher Gasstrahl und Partikeln beschleunigt werden, von einem Mikrowellen-

hohlleiter (6) umgeben oder/und ein/der Mikrowellenhohlleiter (6) umschließt zumindest teilweise den Spritzfreistrah zwischen Düsenauslauf (3) und Substrat. Vorteilhafterweise ist ein Abschnitt des Düsenauslaufs (3) aus einer Keramik (4) gefertigt.

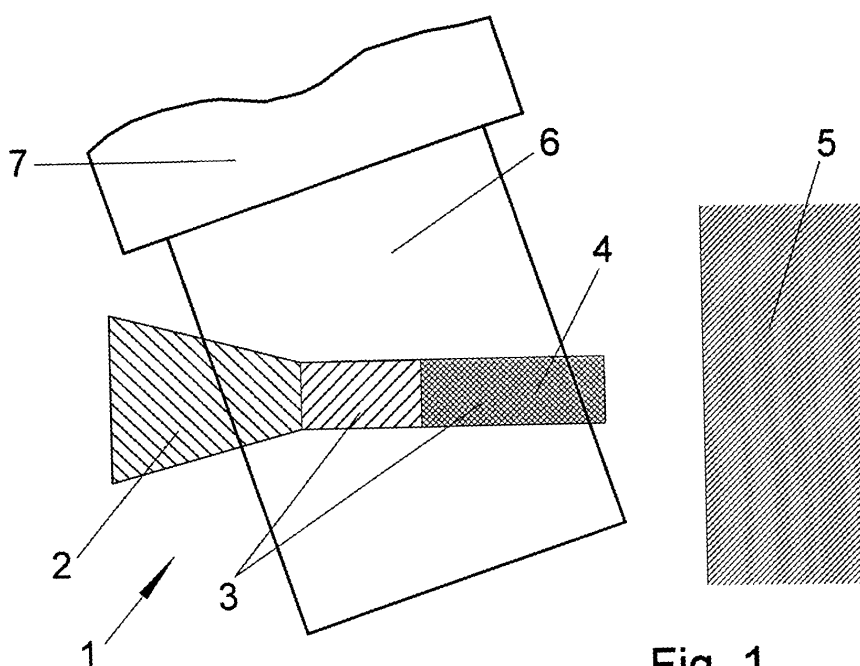


Fig. 1

EP 1 593 437 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Kaltgasspritzen, wobei Partikel in einem Gasstrahl beschleunigt werden und die Partikel mit hoher Geschwindigkeit auf ein Werkstück auftreffen, und wobei der Gasstrahl durch Entspannung in einer Düse beschleunigt wird und sich dabei abkühlt. Ferner betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zum Kaltgasspritzen umfassend eine Düse, die sich in einen konvergent zulaufenden Düsenabschnitt und einen Düsenauslauf gliedert.

[0002] Beim Kaltgasspritzen wird ein Gas in einer de Laval-Düse auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt. Der Beschichtungswerkstoff wird als Pulver vor oder nach dem Düsenhals in den Gasstrahl injiziert und auf das Substrat hin beschleunigt. Die auf hohe Geschwindigkeit gebrachten Partikel bilden beim Aufprall eine dichte und fest haftende Schicht. Dazu müssen sich die Partikel verformen. Ein Aufheizen des Gasstrahls erhöht die Strömungsgeschwindigkeit des Gases und somit auch die Partikelgeschwindigkeit. Die damit ebenfalls verbundene Erwärmung der Partikel begünstigt das Verformen beim Aufprall. Die Gastemperatur liegt aber deutlich unterhalb der Schmelztemperatur des Beschichtungswerkstoffs, so dass ein Schmelzen der Partikel im Gasstrahl nicht stattfinden kann. Im Vergleich zu den Verfahren des thermischen Spritzens lassen sich beim Kaltgasspritzen die mit dem Schmelzen verbundenen Nachteile wie Oxidation und andere Phasenumwandlungen vermeiden.

[0003] Das Verfahren des Kaltgasspritzens beinhaltet beispielsweise die EP 484 533. In jüngster Zeit hat sich gezeigt, dass dichte und fest haftende Schichten nicht nur dann entstehen, wenn das Gas in einer Laval-Düse auf Überschallgeschwindigkeit sondern auch wenn das Gas nur auf Geschwindigkeiten nahe an der Schallgeschwindigkeit beschleunigt wird. Ein Verfahren mit Beschleunigung auf Geschwindigkeiten nahe der Schallgeschwindigkeit beinhaltet beispielsweise die DE 101 19 288. Eine Laval-Düse gliedert sich in einen konvergenten Abschnitt, der im Düsenhals endet, und in einen am Düsenhals beginnenden divergenten Abschnitt. Eine Düse, in der Gas auf nahezu Schallgeschwindigkeit beschleunigt wird, gliedert sich in einen konvergenten Abschnitt, der im Düsenhals endet und einen sich am Düsenhals anschließenden Abschnitt, der konisch oder zylindrisch gestaltet ist.

[0004] Von Vorteil für die Schicht ist, wenn die Partikel beim Aufprall auf das Substrat warm (aber nicht angeschmolzen) sind, da dies die plastische Verformung unterstützt. Ein Anschmelzen der Partikel kann die Eigenschaften der Beschichtung zu ihren Ungunsten verändern. Die Praxis hat gezeigt, dass sich die Partikel in dem heißen Gasstrahl gut erwärmen und Temperaturen nahe der Gastemperatur erreichen. In dem zweiten Abschnitt der Düse, dem Düsenauslauf, sowie im Spritzfreistrahl zwischen Düsenaustritt und Substrat kühlen die Partikel sehr schnell wieder ab. Damit fehlt beim Auf-

prall Wärme, welche die plastische Verformbarkeit begünstigt. Dies kann sich nachteilig auf die Schichteigenschaften auswirken. Die Abkühlung ist darauf zurückzuführen, dass im Düsenauslauf die Gasbeschleunigung stattfindet und die Gasbeschleunigung mit einer Abkühlung des Gases einhergeht. Bei manchen Düsengeometrien liegt die Gastemperatur am Düsenaustritt weit unter dem Gefrierpunkt. Da die Partikel mit dem Gasstrahl sehr gut wechselwirken, sinkt auch die Temperatur der Partikel stark ab.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, die eine vergleichsweise hohe Temperatur der Partikel beim Aufprall auf das Substrat ermöglichen.

[0006] Die Aufgabe wird für das Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass den Partikeln über Mikrowellentechnik Energie zugeführt wird. Durch die mit Hilfe der Mikrowellentechnik zugeführte Energie werden die Partikel erwärmt. Wärmere Partikel verformen sich beim Auftreffen auf das Werkstück besser als kältere Partikel, da neben der kinetischen Energie auch die thermische Energie der Partikel zur Schichtausbildung zur Verfügung steht. Dies verbessert die Qualität der Beschichtung in Bezug auf Schichteigenschaften und Haftung auf dem Untergrund. Die Erhöhung der zur Verfügung stehenden Energie führt zu einer Verbesserung der Haftung der Partikel auf dem Untergrund und der Partikel untereinander. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Verlust an Wärme, den die Partikel aufgrund des bei der Beschleunigung des Gasstrahls erfolgenden Sinkens der Gastemperatur erfahren, zumindest zu einem Teil kompensiert. Bevorzugt wird der Wärmeverlust durch den Energieeintrag über die Mikrowellentechnik nicht nur aufgefangen, sondern die Partikel werden über die vor dem Düsenhals vorliegende Ausgangstemperatur hinaus erwärmt. Da die Wärme die plastische Verformbarkeit begünstigt, gilt: je stärker die Partikel erwärmt werden, desto leichter lassen sich die Partikel beim Aufprall verformen. Solange die Temperatur der erwärmten Partikel unter dem Schmelzpunkt der Partikel liegt, bildet sich eine Beschichtung oder ein Formteil aus, die in ihren Eigenschaften für das Kaltgasspritzen typisch ist. Werden bei der Erwärmung Temperaturen über dem Schmelzpunkt der Partikel erreicht, werden die Partikel an- oder aufgeschmolzen. Ein Schmelzen der Partikel ändert die Eigenschaften der Beschichtung, insbesondere in Bezug auf die Spannungsverhältnisse in der Beschichtung. Jedoch können in verschiedenen Fällen auch Beschichtungen, die aus an- oder durchgeschmolzenen Partikel gebildet werden, von Vorteil sein.

[0007] Mit besonderem Vorteil wird den Partikeln die Energie in der Düse zugeführt. Der Verlust an Wärme, welchen die Partikel in der Düse durch die Abkühlung des Gasstrahls erfahren, wird dort teilweise kompensiert, vollständig kompensiert oder überkompensiert, wo die Abkühlung der Partikel erfolgt, die auf die Beschleunigung des Gases in der Düse und der damit ver-

bundenen Abkühlung zurückzuführen ist. Die Temperatur der Partikel sinkt deshalb nur wenig ab und extreme Schwankungen werden vermieden.

[0008] Vorteilhafterweise wird den Partikeln die Energie zugeführt, nachdem sie die Düse verlassen haben. Hierzu gibt es zwei mögliche Ausgestaltungen: Bei der ersten wird den Partikeln Energie in der Düse und nach dem Verlassen der Düse zugeführt. In diesem Fall ist die Zeitspanne, die zur Erwärmung zur Verfügung steht besonders lang. Von Vorteil ist dies, wenn die Partikel sehr stark erwärmt werden sollen beziehungsweise sich sehr schlecht erwärmen lassen oder wenn die Mikrowellentechnik nur eine geringe Leistung liefert. Bei der zweiten Ausgestaltung wird den Partikeln nur nach dem Verlassen der Düse Energie zugeführt. Von Vorteil ist hierbei, dass der Mikrowellenhohlleiter nicht die Düse umgeben muss und auch nicht in seinen Eigenschaften von der Düse beeinflusst wird.

[0009] In vorteilhafter Ausgestaltung werden metallische Partikel oder nichtmetallische Partikel, die Mikrowellen absorbieren, verwendet. Absorbieren die Partikel die Mikrowellenstrahlung, werden die Partikel durch eine direkte Wechselwirkung mit den Mikrowellen erwärmt. Metallische Partikel absorbieren Mikrowellen und eignen sich als Beschichtungsmaterial. Von den nichtmetallischen, Mikrowellen absorbierenden Partikeln eignen sich insbesondere Siliziumkarbide und Zirkonoxide als Beschichtungsmaterial.

[0010] Vorteilhafterweise treffen die Partikel mit einer Temperatur von 10 bis 800 °C, vorzugsweise von 20 bis 500 °C, besonders bevorzugt von 100 bis 400 °C auf das Substrat. Liegt die Temperatur der Spritzpartikel zwischen in etwa Raumtemperatur und den angegebenen Werten im Bereich von einigen hundert Grad Celsius sind die Partikel gut erwärmt, so dass sie sich bei Aufprall leicht verformen, aber in der Regel noch nicht aufgeschmolzen, so dass für das Kaltgasspritzen typische Beschichtungen entstehen.

[0011] Mit besonderem Vorteil wird die Energie mit einer Frequenz von 915 MHz, 2,45 GHz oder/und 5,8 GHz zugeführt. Mikrowellenstrahlung dieser ISM-Frequenzen sind besonders gut handhabbar und eignen sich zur Erwärmung der Partikel.

[0012] Die Aufgabe wird für die Vorrichtung erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Düse zumindest teilweise von einem Mikrowellenhohlleiter (6) umgeben ist oder/und ein/der Mikrowellenhohlleiter (6) zumindest teilweise den Spritzfreistrah zwischen Düsenaustritt (3) und Substrat umschließt. Erfindungsgemäß ist die Düse somit zumindest teilweise von einem Mikrowellenhohlleiter umgeben oder/und an den Düsenauslauf schließt sich entweder direkt oder mit Abstand ein/der Mikrowellenhohlleiter an. Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist somit die vorgenannten Vorteile aus.

[0013] In vorteilhafter Ausgestaltung ist zumindest ein Abschnitt des Düsenauslaufs aus einer Keramik, vorzugsweise aus Aluminiumoxid, gefertigt.

[0014] Weiterhin umgibt der Mikrowellenhohlleiter

vorteilhafterweise zumindest den keramischen Abschnitt des Düsenauslaufs. Die Mikrowellen durchdringen den keramischen Abschnitt besonders verlustarm und werden von den Partikeln im Düseninnem absorbiert, wobei sich die Partikeln erwärmen.

[0015] In vorteilhafter Ausgestaltung ist der Düsenauslauf divergierend oder zylindrisch oder konisch zulaufend gestaltet. Derartige Düsengeometrien eignen sich in besonderer Weise zum Kaltgasspritzen.

[0016] Im Folgenden wird die Erfindung in zwei beispielhaften Ausgestaltungen mit Hilfe von Figuren näher erläutert. Hierzu zeigt

Figur 1 eine beispielhafte Ausgestaltung, in welcher die Düse zu einem großen Teil von einem Mikrowellenhohlleiter umgeben ist, und

Figur 2 eine beispielhafte Ausgestaltung, in welcher ein Teil des Düsenauslaufs und der Weg der Partikel von der Düse bis in die Nähe des Substrats von einem Mikrowellenhohlleiter umgeben ist.

[0017] Figur 1 und 2 beinhalten eine Düse 1 mit einem konvergenten Düsenabschnitt 2 und einem Düsenauslauf 3 und einem keramischen Abschnitt 4 sowie ein Substrat 5 und einen Mikrowellenhohlleiter 6 mit einem Anschluss 7 an eine Mikrowellenquelle.

[0018] In der beispielhaften Ausgestaltung gemäß Figur 1 gliedert sich die Düse 1 in den konvergenten Düsenabschnitt 2, der am Düsenhals in den Düsenauslauf 3 übergeht. Die Düse ist in den Mikrowellenhohlleiter 6 eingeführt. Der Mikrowellenhohlleiter 6 ist über einen Anschluss 7 an die Mikrowellenquelle angeschlossen. Bei einem Teil der Düse, der hier den Großteil des Düsenauslaufs 3 umfasst und bis zum Düsenende reicht, ist der metallische Werkstoff, aus welchem Düsen normalerweise gefertigt werden, durch eine Keramik ersetzt. In diesen keramischen Abschnitt des Düsenauslaufs 4 dringen nun die Mikrowellen des Mikrowellenhohlleiters 6 in die Düse ein, während der metallische Werkstoff der Düse die Mikrowellen abschirmt. Im Inneren der Düse werden die Mikrowellen von den Partikeln absorbiert und die Partikel erwärmen sich. Die erwärmten Partikel treffen auf das Substrat 5 und bilden dort die Beschichtung aus.

[0019] In der beispielhaften Ausgestaltung gemäß Figur 2 ist der metallische Werkstoff nur in einem kleinen Bereich am Ende des Düsenauslaufs 3 durch eine Keramik ersetzt. Dieser keramische Abschnitt 4 in etwa und nahezu der gesamte Weg, den die Partikel zwischen Düsenaustritt und Substrat 5 als Spritzfreistrah zurücklegen, wird von dem Mikrowellenhohlleiter 6 umgeben. Die Partikel werden somit auf dem letzten Stück in der Düse und nach dem Düsenaustritt bis kurz vor das Substrat 5 erwärmt.

[0020] Bei diesen beispielhaften Ausgestaltungen wird mit Vorteil ein Mikrowellenhohlleiter verwendet, der als Rechteckmikrowellenhohlleiter ausgestaltet ist. Mi-

krowellenhohlleiter werden eingesetzt, um Mikrowellen über kurze Distanzen zu übertragen. Partikel, die sich im Mikrowellenhohlleiter bewegen absorbieren die Mikrowellen und erwärmen sich dadurch. Im Rechteckmikrowellenhohlleiter bildet sich eine Stehwelle aus, welche sich besonders gut zur Energieübertragung eignet. Vorteilhafterweise wird dieser mit ISM-Frequenzen betrieben.

Bezugszeichenliste

[0021]

- | | | |
|---|--|----|
| 1 | Düse | |
| 2 | konvergenter Düsenabschnitt | 15 |
| 3 | Düsenauslauf | |
| 4 | keramischer Abschnitt des Düsenauslaufs | |
| 5 | Substrat | |
| 6 | Mikrowellenhohlleiter | |
| 7 | Anschluss des Mikrowellenhohlleiter an die Mikrowellenquelle | 20 |

Patentansprüche

- | | | |
|----|---|----------|
| 1. | Verfahren zum Kaltgasspritzen, wobei Partikel in einem Gasstrahl beschleunigt werden und die Partikel mit hoher Geschwindigkeit auf ein Substrat (5) auftreffen, und wobei der Gasstrahl durch Entspannung in einer Düse (1) beschleunigt wird und sich dabei abkühlt, dadurch gekennzeichnet, dass den Partikeln über Mikrowellentechnik (6, 7) Energie zugeführt wird. | 25
30 |
| 2. | Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass den Partikeln die Energie in der Düse zugeführt wird. | 35 |
| 3. | Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass den Partikeln die Energie zugeführt wird, nachdem sie die Düse verlassen haben. | 40 |
| 4. | Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass metallische Partikel oder nichtmetallische Partikel, die Mikrowellen absorbieren, verwendet werden. | 45 |
| 5. | Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel mit einer Temperatur von 10 bis 800 °C, vorzugsweise von 20 bis 500 °C, besonders bevorzugt von 100 bis 400 °C auf das Substrat auftreffen. | 50 |
| 6. | Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Energie mit einer Frequenz von 915 MHz, 2,45 GHz oder/und 5,8 GHz zugeführt wird. | 55 |

7. Vorrichtung zum Kaltgasspritzen umfassend eine Düse (1), die sich in einen konvergent zulaufenden Düsenabschnitt (2) und einen Düsenauslauf (3) gliedert, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Düse zumindest teilweise von einem Mikrowellenhohlleiter (6) umgeben ist oder/und ein/der Mikrowellenhohlleiter (6) zumindest teilweise den Spritzfreistrahl zwischen Düsenaustritt (3) und Substrat (5) umschließt.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest ein Abschnitt des Düsenauslaufs aus einer Keramik (4), vorzugsweise aus Aluminiumoxid, gefertigt ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mikrowellenhohlleiter (6) zumindest den keramischen Abschnitt (4) des Düsenauslaufs (3) umgibt.

10. Vorrichtung nach einem Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Düsenauslauf (3) divergierend oder zylindrisch oder konisch zulaufend gestaltet ist.

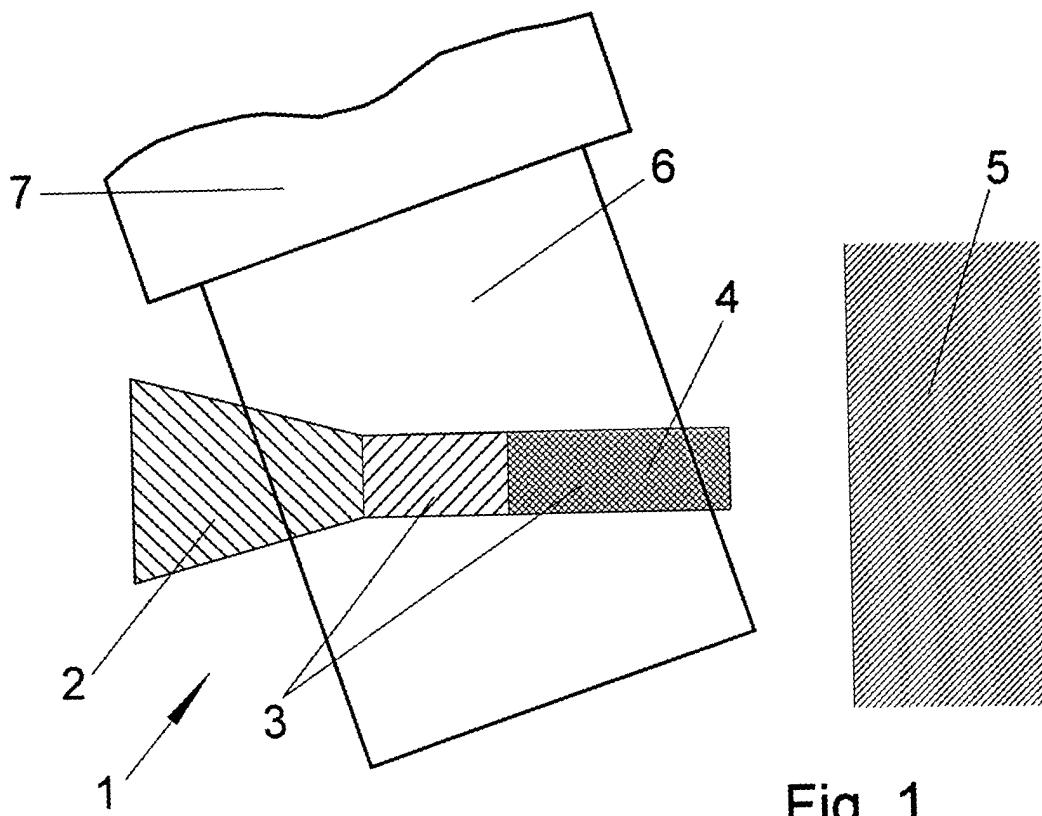


Fig. 1

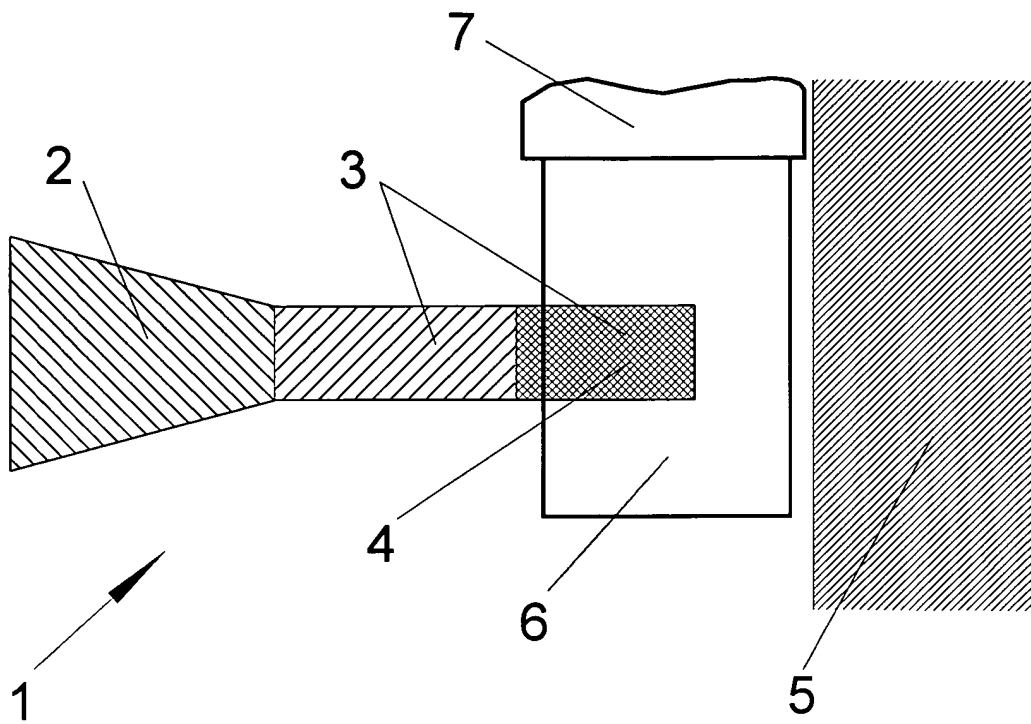


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 00 9467

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,D	DE 101 19 288 A1 (KOPPENWALLNER, GEORG; BERGER, HERBERT) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) * Absatz [0020] - Absatz [0021]; Abbildungen *	1-10	B05B7/14 C23C24/04
A,D	EP 0 484 533 A (INSTITUT TEORETICHESKOI I PRIKLADNOI MEKHANIKI SIBIRSKOGO OTDELENIA AK) 13. Mai 1992 (1992-05-13) * Seite 7, Zeile 55 - Seite 9, Zeile 49; Abbildungen *	1-10	
A	DE 102 07 525 A1 (LINDE AG) 4. September 2003 (2003-09-04) * das ganze Dokument *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B05B C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 3. August 2005	Prüfer Krysta, 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			

2
EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 05 00 9467

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.

03-08-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10119288	A1	24-10-2002	KEINE		

EP 0484533	A	13-05-1992	WO	9119016 A1	12-12-1991
			DE	69016433 D1	09-03-1995
			DE	69016433 T2	20-07-1995
			EP	0484533 A1	13-05-1992
			US	5302414 B1	25-02-1997
			US	5302414 A	12-04-1994

DE 10207525	A1	04-09-2003	KEINE		

EPO FORM P0461

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