



(11) **EP 1 988 185 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.11.2008 Patentblatt 2008/45

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

(21) Anmeldenummer: **08152248.4**

(22) Anmeldetag: **04.03.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

(71) Anmelder: **Sulzer Metco AG**
5610 Wohlen (CH)

(72) Erfinder: **Heggemann, Marc, Dr.**
8405 Winterthur (CH)

(74) Vertreter: **Sulzer Management AG**
Patentabteilung / 0067
Zürcherstrasse 12
8401 Winterthur (CH)

(30) Priorität: **25.04.2007 EP 07106892**

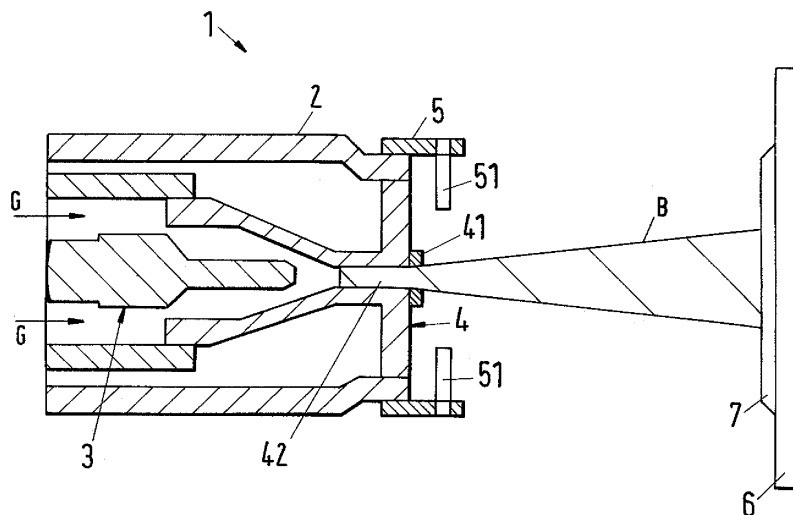
(54) **Computergestütztes Verfahren zum Einstellen partikelspezifischer Parameter in einem thermischen Spritzprozess**

(57) Es wird ein computergestütztes Verfahren vorgeschlagen zum Einstellen von mindestens einem partikelspezifischen Parameter in einem thermischen Spritzprozess, bei welchem Partikel mittels eines Fluidstrom (G) von einer Spritzvorrichtung zu einem Substrat (6) transportiert werden, welches Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- Vorgeben ein Zielwerts für den partikelspezifischen Parameter,
- Erstellen eines Betriebsmodells (110) für den thermischen Spritzprozess oder für die thermische Spritzvorrichtung,

mit dem eine Simulation des thermischen Spritzprozesses durchführbar ist, wobei das Betriebsmodell (110) Stellgrößen umfasst, deren Variation Änderungen in dem partikelspezifischen Parameter bewirken, -Auswerten des Betriebsmodells (110) für mindestens einen Satz von Anfangswerten für die Stellgrößen, -Einstellen des partikelspezifischen Parameters auf den Zielwert durch eine automatische Optimierungsprozedur, bei welcher die Stellgrößen so lange verändert werden, bis sich aus dem Betriebsmodell (110) der Zielwert für den partikelspezifischen Parameter ergibt.

Fig.1



EP 1 988 185 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein computergestütztes Verfahren zum Einstellen von mindestens einem partikelspezifischen Parameter in einem thermischen Spritzprozess, bei welchem Partikel mittels eines Fluidstroms von einer Spritzvorrichtung zu einem Substrat transportiert werden..

[0002] Thermische Spritzprozesse wie beispielsweise das Plasmaspritzen werden heute für eine grosse Vielfalt von Beschichtungen auf ganz unterschiedlichen Substraten eingesetzt, beispielsweise als Korrosionsschutzschichten oder als Hartbeschichtungen. Dazu wird in einer Plasmaspritzvorrichtung, wie einem Plasmabrenner, ein Lichtbogen zwischen einer Anode und einer Kathode erzeugt. Ein Gas wird zwischen den Elektroden ionisiert, sodass ein Plasma entsteht. Der für die zu erzeugende Beschichtung benötigte Werkstoff wird üblicherweise in Pulverform in das heisse Plasma eingeblasen, dort verdampft oder aufgeschmolzen oder zumindest plastisch gemacht und durch den Gasstrom mit hoher Geschwindigkeit auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht.

[0003] Es sind aber auch solche Spritzprozesse bekannt, bei welchen das Prozessgas im Vergleich zum klassischen Plasmaspritzen "kalt" ist, beispielsweise höchstens einige hundert Kelvin, sodass die Partikel im Gasstrom nicht aufgeschmolzen werden und nur aufgrund ihrer kinetischen Energie am Substrat anhaften. Diese in der Literatur als Kaltgasspritzen oder kinetisches Gasspritzen bezeichnete Prozesse sowie Hybrid-Prozesse (Plasma-Kaltgas-Spritzen) sollen im Rahmen dieser Anmeldung auch von dem Begriff "thermisches Spritzen" umfasst sein.

[0004] Da die zu erzeugenden Beschichtungen oft ganz unterschiedlicher Natur sind, muss der thermische Spritzprozess üblicherweise an den jeweiligen Anwendungsfall angepasst werden. Oft ist dabei das zu erzielende Ergebnis vorgegeben, wie beispielsweise die Ablagerungsrate, die Schichtdicke, die Schichtstruktur oder andere Schichteigenschaften wie die Porösität, die Adhäsion, die Oberflächenrauigkeit, die elektrische Leitfähigkeit, die thermische Leitfähigkeit, die Viskosität, die Verschleissfestigkeit, der Anteil der ungeschmolzenen Partikel oder chemische Eigenschaften wie der Oxidationsgrad der Schicht.

[0005] Daneben ist es insbesondere auch für industrielle Anwendungen sehr wichtig, dass der Spritzprozess an sich eine hohe Stabilität aufweist, also reproduzierbare Ergebnisse liefert, und dass er eine hohe Prozess- und Ablagerungseffizienz beinhaltet.

[0006] Um die thermischen Spritzvorrichtungen und -verfahren unter diesen beispielhaft erwähnten Aspekten an die jeweilige Anwendung anzupassen, werden häufig empirische Methoden angewendet, die jedoch regelmässig mit hohem Kosten- und Zeitaufwand verbunden sind und zudem sehr viel Erfahrung voraussetzen.

[0007] Um diesen Aufwand zu reduzieren, sind in letzter Zeit auch mathematische Methoden eingesetzt wor-

den, mit denen versucht wird, den thermischen Spritzprozess zu simulieren. Insbesondere werden hierfür die Methoden der numerischen Strömungssimulation CFD (Computational Fluid Dynamics) verwendet.

5 **[0008]** Aus der europäischen Patentanmeldung Nr. 07102707 (Anmeldedatum 20. Februar 2007) ist beispielsweise ein Verfahren zur Bestimmung von Prozessparametern in einem thermischen Spritzprozess bekannt, bei welchem ein Betriebsmodell errichtet wird, mit dem eine Simulation des thermischen Spritzprozesses durchführbar ist. Das Betriebsmodell basiert vorzugsweise auf einer strömungsmechanischen Modellierung mittels CFD, die mit einem elektromagnetischen Modell gekoppelt wird, welches den Lichtbogen beschreibt bzw. 10 die durch den Lichtbogen oder das Plasma generierten elektromagnetischen Effekte berücksichtigt. Hierdurch wird eine zumindest realitätsnahe Simulation des thermischen Spritzprozesses ermöglicht.

15 **[0009]** Auch wenn sich dieses Verfahren der Simulation des thermischen Spritzprozesses sehr bewährt hat, besteht für die Praxis dennoch Potential für Verbesserungen, um in möglichst einfacher Weise aus den durch die jeweilige Anwendung vorbestimmten Eigenschaften der zu erzeugenden Schicht möglichst optimale Bedingungen bzw. Parameter für den thermischen Spritzprozess und/oder die Spritzvorrichtung zu ermitteln, um eben diese Eigenschaften der Schicht möglichst gut zu realisieren. Dieser Aufgabe widmet sich die vorliegende Erfindung.

20 **[0010]** Das diese Aufgabe lösende Verfahren ist durch die Merkmale des unabhängigen Anspruchs 1 gekennzeichnet.

25 **[0011]** Erfindungsgemäss wird also ein computergestütztes Verfahren vorgeschlagen zum Einstellen von mindestens einem partikelspezifischen Parameter in einem thermischen Spritzprozess, bei welchem Partikel mittels eines Fluidstrom (G) von einer Spritzvorrichtung zu einem Substrat (6) transportiert werden, welches Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- 30
- 35
- 40
- Vorgeben ein Zielwerts für den partikelspezifischen Parameter,
 - Erstellen eines Betriebsmodells für den thermischen Spritzprozess oder für die thermische Spritzvorrichtung, mit dem eine Simulation des thermischen Spritzprozesses durchführbar ist, wobei das Betriebsmodell Stellgrössen umfasst, deren Variation Änderungen in dem partikelspezifischen Parameter bewirken,
 - 45 - Auswerten des Betriebsmodells für mindestens einen Satz von Anfangswerten für die Stellgrössen,
 - Einstellen des partikelspezifischen Parameters auf den Zielwert durch eine automatische Optimierungsprozedur, bei welcher die Stellgrössen so lange verändert werden, bis sich aus dem Betriebsmodell der Zielwert für den partikelspezifischen Parameter ergibt.
- 50
- 55

[0012] Ein wesentlicher Aspekt der Erfindung ist die Erkenntnis, dass es speziell die partikelspezifischen Parameter, wie beispielsweise die Partikeltemperatur oder die Partikelgeschwindigkeit, sind, welche auf einen anwendungsabhängigen Zielwert eingestellt werden müssen, um die gewünschten Eigenschaften der zu erzeugenden Schicht zu realisieren. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist es, dass das Betriebsmodell zu einer automatisierten Optimierung herangezogen wird, bei welcher die Stellgrößen so lange variiert werden, bis der Zielwert für den oder die partikelspezifischen Parameter möglichst gut realisiert wird. Hierdurch werden zeitaufwändige Modellanpassungen und schrittweise von Hand durchgeführte Iterationen, deren erfolgreiche Durchführung zudem einiger Erfahrung bedarf, nicht mehr benötigt, was in der Praxis eine enorme Zeitersparnis bedeutet und den Einsatz von weniger qualifiziertem Personal anstelle hochqualifizierter Experten ermöglicht.

[0013] Besonders bevorzugt umfasst der partikelspezifische Parameter oder umfassen die partikelspezifischen Parameter den Energiezustand der Partikel. Es hat sich nämlich gezeigt, dass dieser Energiezustand der Partikel, der beispielsweise durch die (Oberflächen-) Temperatur und die Geschwindigkeit der Partikel beschreibbar ist, einen ganz wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der zu erzeugenden Schicht hat. Daher ist es insbesondere vorteilhaft, zumindest die Partikelgeschwindigkeit und die Partikeltemperatur als partikelspezifische Parameter zu ermitteln.

[0014] Um zu vermeiden, dass die automatische Optimierungsprozedur sich lediglich einem lokalen Minimum für den Zielwert nähert, ist es vorteilhaft, zumindest zwei unterschiedliche Sätze von Anfangswerten für die Stellgrößen auszuwerten.

[0015] Eine weitere vorteilhafte Massnahme besteht darin, dass das Betriebsmodell die Wechselwirkung zwischen den Partikeln und dem Fluidstrom umfasst. Für manche Anwendungen und/oder zur Ermittlung einer ersten Näherung kann es durchaus ausreichend sein, die Wechselwirkung zwischen dem Fluidstrom und den Partikeln im Betriebsmodell zu vernachlässigen, bevorzugt werden sie jedoch berücksichtigt.

[0016] Insbesondere kann das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Verbesserung bzw. zur Optimierung der geometrischen Ausgestaltung und der Abmessungen der Spritzvorrichtung bzw. von Teilen davon verwendet werden. Dazu wird die Geometrie der Spritzvorrichtung als Stellgröße berücksichtigt.

[0017] Somit ist es eine bevorzugte Ausgestaltung des Verfahrens, die Geometrie der Spritzvorrichtung zu optimieren, um den partikelspezifischen Parameter auf den Zielwert einzustellen.

[0018] Ferner ist es vorteilhaft für die Stellgrößen eine Sensitivitätsanalyse durchzuführen. Hiermit lässt sich erkennen, wie stark bzw. wie empfindlich der oder die partikelspezifischen Parameter auf Variationen in den einzelnen Stellgrößen reagieren. Durch eine solche Sensitivitätsanalyse lässt sich der Optimierungsprozess be-

schleunigen.

[0019] In einer speziellen und bevorzugten Anwendung, bei welcher die thermische Spritzvorrichtung eine Düse umfasst, durch welche der Fluidstrom austritt, wird das Betriebsmodell zur Optimierung der Düse herangezogen.

[0020] Auch wird durch die Erfindung ein Computerprogrammprodukt zur Implementierung eines erfindungsgemässen Verfahrens in eine Datenverarbeitungsanlage vorgeschlagen.

[0021] Weitere vorteilhafte Massnahmen und bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

[0022] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und anhand der Zeichnung näher erläutert. In der schematischen Zeichnung zeigen:

Fig. 1: eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels einer thermischen Spritzvorrichtung, die als Plasmaspritzvorrichtung ausgestaltet ist, und

Fig. 2: eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemässen Verfahrens.

[0023] Durch die Erfindung wird ein computergestütztes Verfahren vorgeschlagen zum Einstellen von mindestens einem partikelspezifischen Parameter in einem thermischen Spritzprozess, bei welchem Partikel mittels eines Fluidstroms, beispielsweise einem Gasstroms von einer Spritzvorrichtung zu einem Substrat transportiert werden.

[0024] In der überwiegenden Zahl der Anwendungen von thermischen Spritzprozessen, bei denen eine Schicht auf einem Substrat aufgebracht wird, ist es so, dass die Eigenschaft der zu erzeugenden Schicht vorgegeben ist, beispielsweise, ob es sich um eine Korrosionsschutzbeschichtung oder eine thermische Schutzbeschichtung oder eine Hartbeschichtung oder eine Anstreichschicht handelt. Nun muss der thermische Spritzprozess derart durchgeführt werden, dass die vorgegebenen Eigenschaften der Schicht möglichst optimal realisiert werden, wobei der Spritzprozess zudem rational und effizient durchgeführt werden soll. Ein für die Erfindung wesentlicher Aspekt ist die Erkenntnis, dass es für die Realisierung der vorgegebenen Schichteigenschaften wesentlich ist, die partikelspezifischen Parameter und besonders bevorzugt den Energiezustand der Partikel auf den richtigen Wert einzustellen.

[0025] Im Folgenden wird auf den für die Praxis besonders wichtigen Anwendungsfall Bezug genommen, dass der thermische Spritzprozess ein Plasmaspritzprozess ist und die Spritzvorrichtung eine Plasmaspritzvorrichtung. Natürlich ist die Erfindung nicht auf solche Anwendungen beschränkt, sondern eignet sich auch für andere thermische Spritzverfahren wie beispielsweise Radio-Frequency (RF)-Plasmaspritzen oder Lichtbogen-drahtspritzen. Auch ist die Erfindung für Kaltgas- bzw.

kinetische Gasspritzprozesse sowie hybride Plasma-Kaltgas-Spritzprozesse geeignet. Alle diese und ähnliche Prozesse sollen im Rahmen dieser Anmeldung mit dem Begriff "thermische Spritzprozesse" gemeint sein.

[0026] Fig. 1 zeigt in einer stark schematischen Darstellung ein Ausführungsbeispiel einer Plasmaspritzvorrichtung, die gesamthaft mit dem Bezugszeichen 1 bezeichnet ist. Die Plasmaspritzvorrichtung 1 umfasst ein Gehäuse 2, in welchem eine Kathodenanordnung 3 und eine dagegen elektrisch isolierte Anode 4 vorgesehen ist. Die Anode 4 ist hier als Ringanode ausgestaltet, die in ihrem Zentrum eine Auslassöffnung 42 aufweist, die mit einer Düse 41 versehen ist. Während des Betriebs wird in axialer Richtung ein Gas durch die Plasmaspritzvorrichtung 1 geblasen wie dies durch die beiden mit dem Bezugszeichen G bezeichneten Pfeile angedeutet ist. In Strömungsrichtung gesehen hinter der ringförmigen Anode 4 ist eine Pulverzuführung 5 vorgesehen, die einen oder mehrere Zuführkanäle 51 aufweist, die sich im wesentlichen in radialer Richtung erstrecken. Natürlich ist es auch möglich, dass sich die Zuführkanäle 51 für das Pulver bzw. die Partikel in axialer Richtung oder schräg - also zwischen axialer und radialer Richtungen erstrecken, oder auch in tangentialer Richtung.

[0027] Auf die Darstellung weiterer an sich bekannter Komponenten der Plasmaspritzvorrichtung 1 wie beispielsweise, Kühlung, Energieversorgung und Kontroll-einrichtungen wurde aus Gründen der besseren Übersicht verzichtet.

[0028] Die Plasmaspritzvorrichtung 1 kann insbesondere auch ein Mehrkathodenbrenner sein, wie beispielsweise der Brenner, der von der Anmelderin unter dem Handelsnamen TriplexPro vertrieben wird. Bei diesem Brenner umfasst die Kathodenanordnung 3 insgesamt drei Kathoden. Im Betriebszustand entstehen dann drei Lichtbögen.

[0029] Während des Betriebs wird das in axialer Richtung durch die Plasmaspritzvorrichtung 1 strömende Gas G ionisiert und es wird zwischen der Kathodenanordnung 3 und der Anode 4 mindestens ein Lichtbogen erzeugt. Das durch das Plasma erhitzte Gas G tritt mit hoher Geschwindigkeit und hoher Temperatur durch die Düse 41 aus der Anode aus. Direkt hinter der Anode 4 (in Strömungsrichtung des Gases gesehen) werden durch die Zuführkanäle 51 der Pulverzuführung 5 Partikel in Form eines Pulvers in den heissen Gasstrom eingeblasen. Die Partikel werden in dem Gasstrom aufgeschmolzen oder zumindest plastisch gemacht, von dem Gasstrom beschleunigt und auf ein Substrat 6 geschleudert, wo sie eine Beschichtung 7 bilden. Der mit den Partikeln beladene Gasstrom ist in Fig.1 schematisch als Beschichtungsstrahl B dargestellt.

[0030] Häufig ist es im Anwendungsfall so, dass das zu erzielende Ergebnis - also die Beschichtung 7 auf dem Substrat 6 bzw. deren Eigenschaften vorgegeben sind und der thermische Spritzprozess so einzustellen ist, dass das gewünschte Ergebnis möglichst gut, effizient, kostengünstig und reproduzierbar realisiert wird. Hierfür

ist es insbesondere wichtig, die partikelspezifischen Parameter auf einen für den Anwendungsfall geeigneten Wert einzustellen.

[0031] Mit "partikelspezifischen Parametern" sind dabei alle Parameter gemeint, die im Spritzprozess die Eigenschaften der Partikel bzw. des Partikelstroms beschreiben: Hierzu gehören insbesondere (in nicht abschliessender Aufstellung): Geschwindigkeit und Geschwindigkeitsverteilung der Partikel, Temperatur und/oder Oberflächentemperatur der Partikel, Energiezustand der Partikel, Verteilung des Energiezustandes der Partikel, Grösse und Form der Partikel, Duktilität der Partikel, Aggregatzustand der Partikel, Wärmehalt der Partikel, Spur der Partikel, Massenfluss der Partikel, Verhältnis aus Massenfluss der Partikel zum Massenfluss des Gases.

[0032] Natürlich ist das erfindungsgemässe Verfahren nicht darauf beschränkt, dass nur genau ein partikelspezifischer Parameter eingestellt wird. Es ist durchaus auch möglich und kann auch vorteilhaft sein, wenn zwei oder mehr Parameter herangezogen werden.

[0033] Im Folgenden wird auf das besonders bezugte Ausführungsbeispiel Bezug genommen, dass als partikelspezifischer Parameter der Energiezustand der Partikel herangezogen wird. Speziell wird in diesem Ausführungsbeispiel der Energiezustand der Partikel durch die Oberflächentemperatur der Partikel und die Geschwindigkeit der Partikel beschrieben. Dabei dient die Oberflächentemperatur als ein Mass für die innere thermische Energie und damit den thermischen Zustand der Partikel (z. B. ob sie bereits angeschmolzen oder aufgeschmolzen sind), und die Geschwindigkeit dient als Mass für die kinetische Energie der Partikel. Mit Temperatur und Geschwindigkeit der Partikel sind üblicherweise die Temperatur und die Geschwindigkeit beim Auftreffen auf das Substrat gemeint.

[0034] Der Zusammenhang mit den Eigenschaften der zu erzeugenden Schicht soll zumindest qualitativ anhand einiger Beispiele verdeutlicht werden.

[0035] Will man beispielsweise harte und dichte Schichten erzeugen, so müssen die Partikel eine hohe kinetische Energie aufweisen, also eine möglichst grosse Geschwindigkeit aufweisen und die Partikeltemperatur ist so einzustellen, dass sich die Partikel gerade am oder wenig unterhalb des Schmelzpunktes des Pulvermaterials befinden. Dann schmelzen die Partikel beim Auftreffen auf das Substrat und frieren dort unverzüglich aus (werden also wieder fest) Die durch die hohe Partikelgeschwindigkeit verursachte hohe kinetische Energie kompaktiert die abgeschiedene Schicht und macht sie dadurch sehr hart. Natürlich darf die kinetische Energie nicht so hoch sein, dass die aufprallenden Partikel bereits abgelagertes Material aus der Schicht oder Material aus dem Substrat ausschlagen.

[0036] Zur Erzeugung einer porösen Keramikstruktur als Schicht auf dem Substrat ist die thermische Energie, d.h. die Temperatur der Partikel, so einzustellen, dass sich die Partikel deutlich oberhalb der Schmelztempera-

tur und deutlich unterhalb der Verdampfungstemperatur befinden. Durch diese Massnahme haben die Partikel nach ihrer Abscheidung auf dem Substrat genügend Zeit zum Rekristallisieren. Die kinetische Energie der Partikel, d.h. ihre Geschwindigkeit wird so eingestellt, dass sie möglichst gering ist. Die Partikel müssen nur genügend Geschwindigkeit aufweisen, um das Substrat zu erreichen und die Schicht zu bilden.

[0037] Zur Herstellen einer Hochtemperaturlegierung, deren Eigenschaften möglichst nahe an denen einer geschmiedeten Schicht sind, ist es besonders vorteilhaft, Kaltgasspritzprozesse mit Prozessgastemperaturen von maximal wenigen hundert Grad zu verwenden. Die Partikeltemperatur ist so einzustellen, dass die Partikel gerade duktil sind, aber so niedrig, dass Phasenumwandlungen oder chemische Reaktionen nicht auftreten können. Die Partikelgeschwindigkeit wird sehr hoch gewählt, damit überhaupt eine Ablagerung erfolgt und um sicherzustellen, dass eine Kompaktierung der Schicht zu einer dichten Struktur erfolgt. Hierzu können - vorzugsweise in zweistufigen kinetischen Gasspritzvorrichtungen - Partikelgeschwindigkeiten von über 1000 m/s realisiert werden.

[0038] Diese Beispiele verdeutlichen, dass es zur Realisierung der gewünschten Schichteigenschaften wichtig ist, einen oder mehrere partikelspezifische Parameter auf einen vorgebbaren Zielwert einzustellen.

[0039] Es wird nun beschrieben, wie dies mit einem Ausführungsbeispiel des erfindungsgemässen computergestützten Verfahrens, das in Fig. 2 schematisch als Flussdiagramm dargestellt ist, geschehen kann.

[0040] Zunächst werden die partikelspezifischen Parameter festgelegt, welche durch das Verfahren eingestellt werden sollen, also beispielsweise die Partikeltemperatur und die Partikelgeschwindigkeit. Natürlich ist es auch durchaus möglich, nur einen partikelspezifischen Parameter vorzugeben. Dann wird im Schritt 100 für jeden einzustellenden partikelspezifischen Parameter ein Zielwert vorgegeben. Dieser Zielwert kann beispielsweise aufgrund empirischer Daten, aus Erfahrungswerten, durch technische Überlegungen, durch Schätzungen oder auch durch Messungen bestimmt werden. Mit heute bekannten Partikeldiagnosesystemen wie beispielsweise dem Produkt DPV-2000 der Firma Tecnar ist es möglich, die Partikelgeschwindigkeit und die Temperatur bzw. die Oberflächentemperatur der Partikel im thermischen Spritzprozess messtechnisch zu erfassen.

[0041] Der Zielwert kann jeweils entweder ein einzelner Wert oder auch ein Bereich von Werten sein. Im letzteren Fall wird dann beispielsweise als Zielwert eine Untergrenze und eine Obergrenze für den einzustellenden partikelspezifischen Parameter vorgegeben, z. B. dass die Partikelgeschwindigkeit grösser als ein erster Wert und kleiner als ein zweiter Wert sein muss. Insbesondere beim Einstellen von mehreren partikelspezifischen Parametern ist es in der Regel sinnvoll, als Zielwert jeweils Bereiche vorzugeben. Auch ist es möglich, als Zielwert charakteristische Grössen einer Verteilung vorzugeben,

beispielsweise die Standardabweichung der Geschwindigkeitsverteilung der Partikel. Nachdem für jeden partikelspezifischen Parameter ein Zielwert vorgegeben ist wird ein Betriebsmodell 110 für den thermischen Spritzprozess oder für die thermische Spritzvorrichtung erstellt. Hierfür gibt es natürlich viele Möglichkeiten. Wesentlich ist, dass mit dem gewählten Betriebsmodell eine Simulation des thermischen Spritzprozesses durchführbar ist, wobei das Betriebsmodell Stellgrössen umfasst, deren Variation Änderungen in dem oder den partikelspezifischen Parameter oder Parametern bewirkt.

[0042] Mit Stellgrössen sind dabei alle einstellbaren Grössen gemeint, mit denen der Spritzprozess beeinflusst werden kann. Grob kann man die Stellgrössen in zwei Gruppen einteilen, nämlich die Stellgrössen, welche die Geometrie der Spritzvorrichtung festlegen, und die Stellgrössen, welche den Prozess festlegen.

[0043] Zur ersten Gruppe gehören beispielsweise die Austrittsfläche der Düse oder der Düsen, die Position der Düse, ihre Länge, die geometrische Gestaltung des Düsenrandes, die Länge und die Krümmung des divergierenden Teils der Düse, im Falle von lavalartigen Düsen die Länge und die Krümmung des konvergierenden Düsentails, die Geometrie und die Orientierung der Zuführkanäle 51 (Fig. 1) für das Pulver usw.

[0044] Zur zweiten Gruppe gehören beispielsweise die Art des Spritzprozesses (Plasma, Kaltgas, Drahtspritzen, HVOF usw.), die Morphologie des Pulvers (Partikelgrösse und -form, Aggregatzustand), Typ und Flussraten der im Prozess verwendeten Gase, Zuführrate des Pulvers, Verhältnis aus Pulverzuführrate zur Gasflussrate, Prozessatmosphäre (Normaldruck, Unterdruck, Vakuum, Gasatmosphäre), Strom, Spannung, Gasdruck usw.

[0045] Viele dieser Stellgrössen beispielsweise die Atmosphäre, in welcher der Spritzprozess durchgeführt wird, oder die Art des Spritzprozesses, sind bereits grundsätzlich durch die Art der zu erzeugenden Schicht vorgegeben und werden daher im Betriebsmodell 110 fixiert. Es bleiben jedoch genügend Stellgrössen übrig, die im Betriebsmodell 110 quasi als "Stellschrauben" dienen, um die partikelspezifischen Parameter auf den vorgegebenen Zielwert einzustellen.

[0046] Es ist vorteilhaft, wenn anhand von Überlegungen oder Simulationen oder anderer Berechnungen für diejenigen einzelnen Stellgrössen, die im Betriebsmodell nicht fixiert werden sondern variabel sind, eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt wird, um festzustellen, wie empfindlich die partikelspezifischen Parameter auf Änderungen in den einzelnen Stellgrössen reagieren.

[0047] Das Betriebsmodell 110 ist vorzugsweise ein CFD-Modell (computational fluid dynamics Modell), basiert also auf einer numerischen Strömungssimulation. Speziell für Plasma- und andere Lichtbogenspritzprozesse ist das Betriebsmodell besonders bevorzugt ein CFD-Modell, das mit einem elektromagnetischen Modell gekoppelt wird. Eine solche Modellierung ist beispielsweise in der bereits erwähnten europäischen Patentanmeldung

Nr. 07102707.2 der Sulzer Metco AG ausführlich beschrieben, deren Inhalt hiermit zum integralen Bestandteil der vorliegenden Anmeldung erklärt wird. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ist es daher nicht mehr notwendig, auf diese Art der Modellierung näher einzugehen.

[0048] Die CFD-Methode hat sich in den letzten Jahren zu einem sehr effizienten Werkzeug zur Untersuchung von Strömungen entwickelt. Die CFD und ihre Grundlagen an sich sind dem Fachmann bekannt und brauchen daher hier nicht näher erläutert zu werden.

[0049] Für jede Strömung gelten die drei fundamentalen Prinzipien der Erhaltung von Masse, Impuls und Energie. Die hieraus resultierenden physikalischen Zusammenhänge und Gleichungen (die Navier-Stokes-Gleichungen) sind jedoch in ihrer allgemeinen Form nicht mehr analytisch lösbar. Es ist der Gegenstand der CFD, numerische Lösungen für solche Gleichungen zu bestimmen, um so ein Strömungsfeld möglichst realistisch zu beschreiben. Die Navier-Stokes-Gleichungen enthalten die die Strömung beschreibenden Variablen wie Geschwindigkeit, Druck, Dichte, Viskosität und Temperatur als Funktion von Ort und Zeit.

[0050] Im Rahmen dieser Anmeldung wird CFD als die Methode der Berechnung von sowohl reibungslosen als auch reibungsbehafteten Strömungen ein- oder mehrphasiger Fluide (kontinuierliche Phase) gegebenenfalls unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Bewegung von flüssigen Tropfen oder festen Partikeln (disperse Phase) verstanden. Die Fluide können kompressibel oder inkompressibel sein. Die Interaktion oder Wechselwirkung der kontinuierlichen Phase mit der dispersen Phase kann sowohl mit den Lagrange-Euler- als auch mit den Euler-Euler-Modellen beschrieben werden. Der Austausch von Masse, Impuls und Energie kann entweder in eine Richtung (von der kontinuierlichen zur diskreten Phase bzw. one-way-coupling oder umgekehrt) oder in beiden Richtungen (vollständige Kopplung bzw. two-way-coupling) betrachtet werden.

[0051] Es sind also sowohl solche CFD-Methoden gemeint, bei denen die disperse Phase in das Modell einbezogen wird als auch CFD-Methoden, bei denen die disperse Phase nicht in das Modell einbezogen wird. Das heisst, die Partikel müssen nicht zwangsläufig im Modell berücksichtigt werden. Vorzugsweise umfasst das Betriebsmodell jedoch auch die Partikel und die Wechselwirkung zwischen den Partikeln und dem Gasstrom.

[0052] Sowohl die kontinuierliche Phase als auch die diskrete Phase können jeweils mehrere Komponenten enthalten (multi-component phase). Beispielsweise kann beim Plasmaspritzen ein Gemisch aus Argon und Helium verwendet werden, dann umfasst die kontinuierliche Gasphase die beiden Komponenten Argon und Helium. Auch die diskrete Phase kann mehrere Komponenten enthalten, wenn beispielsweise eine Pulvermischung verschiedener Substanzen als Partikel beim Plasmaspritzen verwendet wird, oder wenn bereits aufgeschmolzene und noch feste Partikel zwei Komponenten

der diskreten Phase bilden.

[0053] Es gibt zahlreiche an sich bekannte und kommerziell erhältliche Computerprogrammprodukte und Algorithmen für CFD, die dem Fachmann hinreichend bekannt sind, sodass hierauf nicht weiter eingegangen wird.

[0054] Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel umfasst das CFD-Betriebsmodell 110 zur Simulation des Spritzprozesses, das je nach Art des Spritzprozesses mit einem elektromagnetischen auf den Maxwell-Gleichungen basierenden Modell gekoppelt werden kann, mehrere Module. Im Modul 111 wird zunächst der zu berechnende Strömungsraum als dreidimensionaler Volumenkörper definiert, beispielsweise wird ein parametrisches CAD-Modell erstellt. Dabei ist es optional möglich, nicht den gesamten Strömungsraum zu erfassen sondern Symmetrien auszunutzen und die Berechnungen auf einen Teilraum, beispielsweise auf ein Drittel des Strömungsraums zu beschränken. Im Modul 112 wird das Gitter erzeugt. Dazu werden kleine finite Sub-Volumina definiert, in die der Volumenkörper eingeteilt wird. Diese Sub-Volumina bilden das numerische Rechengitter. Die Randbedingungen werden festgelegt, welche die physikalischen Betriebsbedingungen definieren, beispielsweise Massenströme oder Flussrate beim Eintritt, Temperatur des Gases beim Eintritt, Temperatur an den Wänden, Stromstärke oder ähnliches.

[0055] Im Modul 113 erfolgt die Simulation des Spritzprozesses. Dazu werden für die variablen Stellgrößen Anfangswerte eingesetzt und mit diesen Anfangswerten über an sich bekannte numerische Prozeduren die Strömungsgrößen wie Druck, Geschwindigkeit oder Temperatur in jedem Sub-Volumen bestimmt. Die Ergebnisse führen zu einem dreidimensionalen Strömungsfeld, welches dann quantitativ und qualitativ ausgewertet wird, um so Werte für die einzustellenden partikelspezifischen Parameter zu erhalten.

[0056] Diese Werte werden dann in einem Analysemodul 120 ausgewertet, wobei insbesondere im Schritt 130 überprüft wird, ob der Zielwert bzw. die Zielwerte realisiert ist bzw. realisiert sind.

[0057] Falls ja, sind die partikelspezifischen Parameter auf die vorgegebenen Zielwerte eingestellt und das Verfahren endet im Schritt 140.

[0058] Falls nein, erfolgt eine automatische Optimierungsprozedur. Hierzu werden im Analysemodul 120 aufgrund der durchgeführten Analyse Änderungen für die Stellgrößen bestimmt und diese geänderten Stellgrößen werden in das Betriebsmodell 110 eingespeist, um eine neue Simulation zu berechnen. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis alle partikelspezifischen Parameter auf ihren jeweiligen Zielwert eingestellt sind.

[0059] Das Analysemodul, welches die Änderungen der Stellgrößen zur Optimierung durchführt, hat dabei Zugriff auf alle Module des Betriebsmodells 110. Es kann somit insbesondere auch Änderungen im Design der Spritzvorrichtung, d. h. in der geometrischen Ausgestaltung verursachen, nämlich indem es auf das Modul 111 mit dem parametrischen CAD-Modell zugreift und dort

Änderungen vornimmt.

[0060] Erfindungsgemäss erfolgt der Optimierungsprozess zum Einstellen der partikelspezifischen Parameter auf den jeweiligen Zielwert automatisch.

[0061] Es sind Computerprogrammprodukte bekannt, mit denen solche automatischen Optimierungsprozeduren durchführbar sind. Mit beispielhaftem Charakter sei hier das Produkt modeFRONTIER der Firma Esteco genannt, das für die Integration in das erfindungsgemässen Verfahrens geeignet ist. Da die automatische Optimierung an sich dem Fachmann bekannt ist, wird sie hier nicht näher erläutert.

[0062] Eine vorteilhafte Massnahme besteht darin, zumindest zwei und vorzugsweise mindestens zehn unterschiedliche Sätze von Anfangswerten für die variablen Stellgrössen auszuwerten. Hierdurch lässt es sich nämlich zumindest mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschliessen, dass die Optimierungsprozedur in ein lokales Minimum oder Maximum führt.

[0063] Das erfindungsgemässe computergestützte Verfahren eignet sich insbesondere auch, um das Design, d.h. die konkrete geometrische Ausgestaltung der Spritzvorrichtung oder Teilen davon, wie beispielsweise der Düse 41, zu optimieren.

[0064] Dadurch, dass durch das Betriebsmodell der gesamte thermische Spritzprozess simuliert werden kann und zudem eine automatische Optimierung erfolgt, wird es möglich, die thermische Spritzvorrichtung wesentlich schneller und effizienter an den jeweiligen Anwendungsfall anzupassen bzw. für den jeweiligen Anwendungsfall zu optimieren. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Neu- und Weiterentwicklung von thermischen Spritzvorrichtungen bzw. Teilen davon ein wichtiger Vorteil. Es sind nämlich für die Anpassung und Optimierung keine zeit- und kostenintensiven Versuchsreihen mehr notwendig, in welchen empirisch motivierte Modifikationen getestet werden, sondern der Einfluss von Änderungen auf die partikelspezifischen Parameter kann anhand des Betriebsmodells ohne experimentellen Aufwand untersucht werden.

[0065] Die durch die automatische Optimierung mittels Simulation bewirkte Einfachheit und Schnelligkeit ist insbesondere auch bei der Ausgestaltung von neuen anwendungsspezifischen Düsen ein grosser Vorteil. So lassen sich insbesondere auch lavalartige Düsen mit einem konvergierenden und einem divergierenden Teil zum Beschleunigen des Gases auf Überschallgeschwindigkeit besser und schneller optimieren.

[0066] Für manche Anwendungen ist es im Hinblick auf die Optimierung vorteilhaft, wenn als einzustellende partikelspezifische Parameter mindestens zwei solche Parameter gewählt werden, die nicht gleichzeitig gut optimiert werden können, die mithin derart unvereinbar sind, dass ab einem gewissen Punkt eine Verbesserung bezüglich des einen Parameters zwangsläufig zu einer Verschlechterung des anderen Parameters führt. In solchen Fällen ist keine eindeutige Optimierung möglich, es wird dann eine Pareto-Optimierung durchgeführt, deren

Ergebnis eine Pareto-Front ist. Als konkretes Anwendungsbeispiel sei hier genannt, dass der eine partikelspezifische Parameter die Partikelgeschwindigkeit ist und der ander partikelspezifische Parameter das Verhältnis aus Massenfluss der Partikel zum Massenfluss des Gases.

[0067] Die erfindungsgemässe automatische Optimierung lässt sich insbesondere sehr gut mit den Verfahren kombinieren, die in der bereits erwähnten europäischen Patentanmeldung Nr. 07102707.2 der Sulzer Metco AG offenbart bzw. beansprucht sind.

[0068] Das erfindungsgemässe Verfahren ist vorzugsweise in Form eines Computerprogrammprodukts in einer Datenverarbeitungsanlage implementiert.

Patentansprüche

1. Computergestütztes Verfahren zum Einstellen von mindestens einem partikelspezifischen Parameter in einem thermischen Spritzprozess, bei welchem Partikel mittels eines Fluidstrom (G) von einer Spritzvorrichtung zu einem Substrat (6) transportiert werden, welches Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- Vorgeben ein Zielwerts für den partikelspezifischen Parameter,
- Erstellen eines Betriebsmodells (110) für den thermischen Spritzprozess oder für die thermische Spritzvorrichtung, mit dem eine Simulation des thermischen Spritzprozesses durchführbar ist, wobei das Betriebsmodell (110) Stellgrössen umfasst, deren Variation Änderungen in dem partikelspezifischen Parameter bewirken,
- Auswerten des Betriebsmodells (110) für mindestens einen Satz von Anfangswerten für die Stellgrössen,
- Einstellen des partikelspezifischen Parameters auf den Zielwert durch eine automatische Optimierungsprozedur, bei welcher die Stellgrössen so lange verändert werden, bis sich aus dem Betriebsmodell (110) der Zielwert für den partikelspezifischen Parameter ergibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der mindestens eine partikelspezifische Parameter den Energiezustand der Partikel umfasst.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem zumindest die Partikelgeschwindigkeit und die Partikeltemperatur als partikelspezifische Parameter ermittelt werden..

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche bei welchem zumindest zwei unterschiedliche Sätze von Anfangswerten für die Stellgrössen ausgewertet werden.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem das Betriebsmodell (110) die Wechselwirkung zwischen den Partikeln und dem Fluidstrom (G) umfasst. 5
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem die Geometrie der Spritzvorrichtung als Stellgrösse berücksichtigt wird.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem die Geometrie der Spritzvorrichtung optimiert wird, um den partikelspezifischen Parameter auf den Zielwert einzustellen. 10
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Parameter, bei welchem für die Stellgrössen eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt wird. 15
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem die thermische Spritzvorrichtung eine Düse (41) umfasst, durch welche der Fluidstrom (G) austritt, wobei das Betriebsmodell (110) zur Optimierung der Düse (41) herangezogen wird. 20
10. Computerprogrammprodukt zur Implementierung eines Verfahrens gemäss einem der Ansprüche 1-9 in eine Datenverarbeitungsanlage. 25

30

35

40

45

50

55

Fig.1

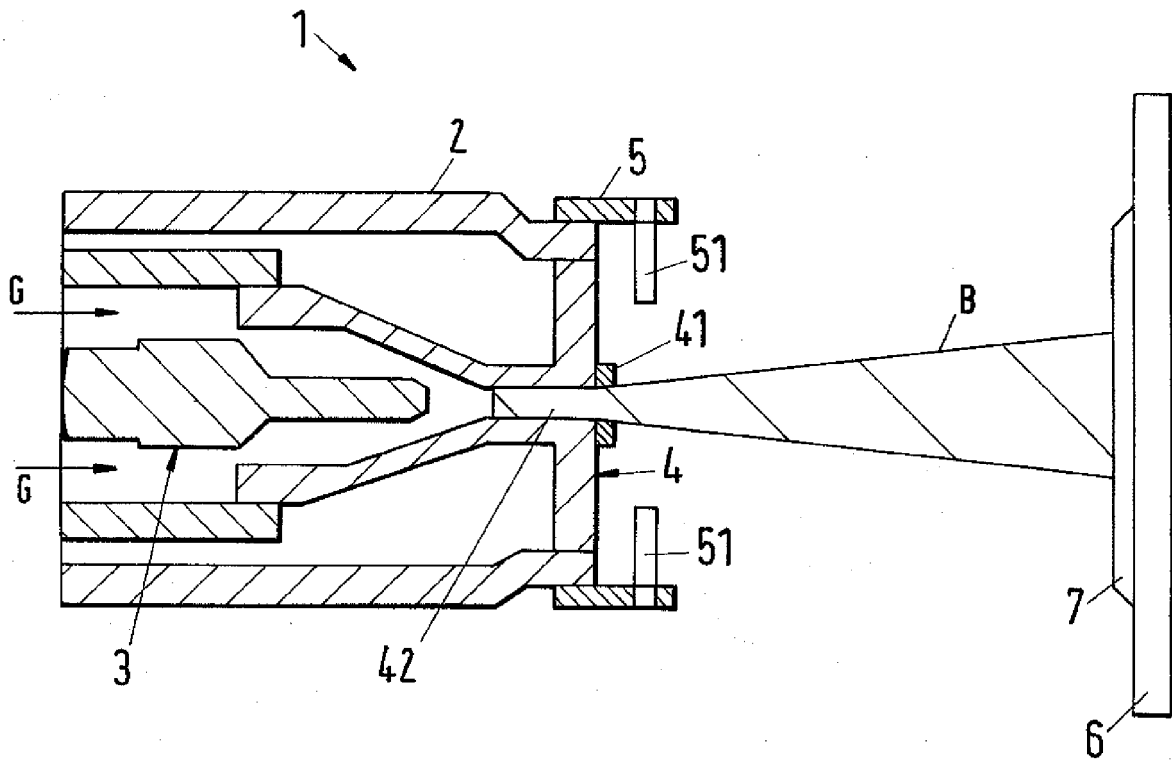
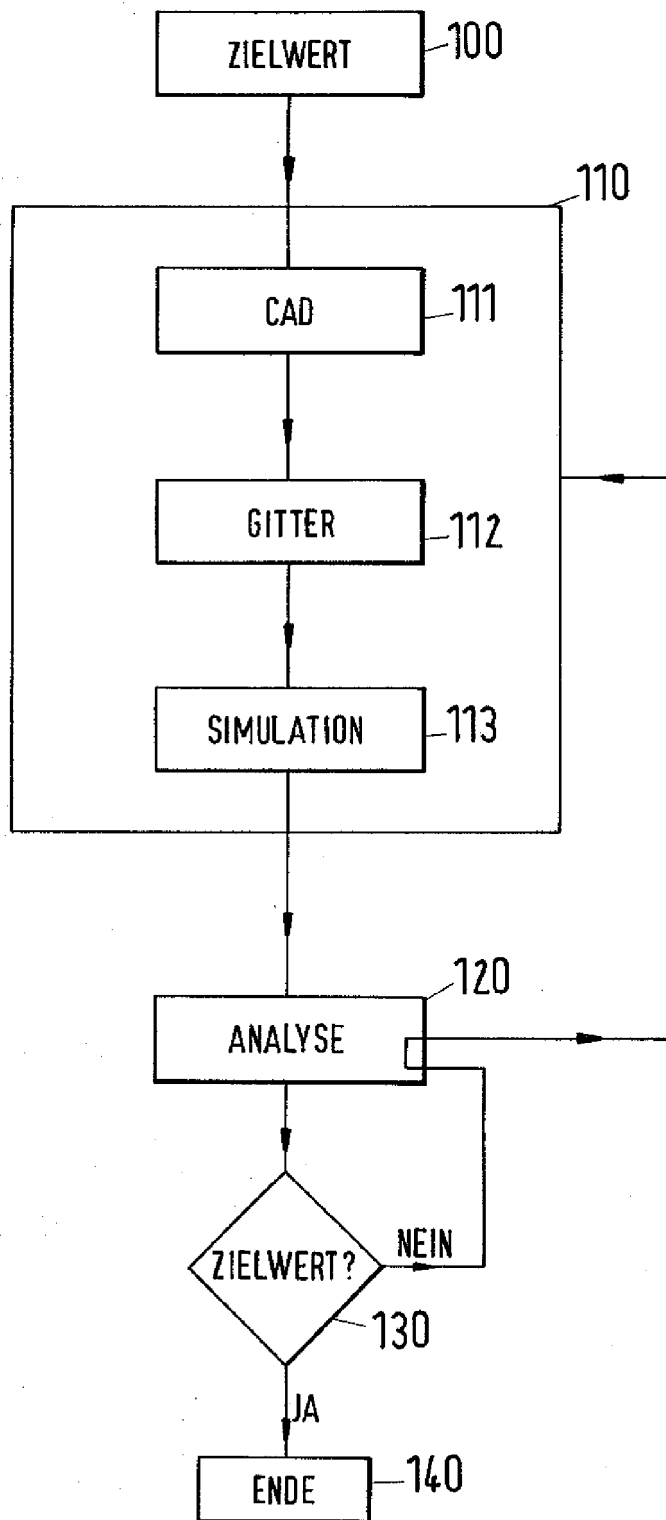


Fig.2





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	AHMED I ET AL: "Optimization of Plasma Spray Processing Parameters for Deposition of Nanostructured Powders for Coating Formation" JOURNAL OF FLUIDS ENGINEERING, ASME, NEW YORK, NY, US, Bd. 128, Nr. 2, 2006, Seiten 394-401, XP008082889 ISSN: 0098-2202 * Seite 394 - Seite 400 * -----	1-10	INV. C23C4/12
Y	KUNDAS S ET AL: "Computer simulation and control of plasma spraying processes" MATERIALS AND MANUFACTURING PROCESSES, MARCEL DEKKER, NEW YORK, NY, US, Bd. 17, Nr. 1, 2002, Seiten 85-96, XP008082885 ISSN: 1042-6914 * Seite 85 - Seite 96 * -----	1-10	
A	ZHANG ET AL: "Computer model to simulate the random behaviour of particles in a thermal-spray jet" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 201, Nr. 6, 17. November 2006 (2006-11-17), Seiten 3552-3563, XP005729323 ISSN: 0257-8972 * Seite 3552 - Seite 3563 * -----	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C
A	US 6 256 597 B1 (WANG HSIN-PANG [US] ET AL) 3. Juli 2001 (2001-07-03) * Abbildung 2 * ----- -/--	1-10	
6 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 18. August 2008	Prüfer Elsen, Daniel
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 03.02 (P04C03)



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	BORISOV YU ET AL: "Comparison of computer modeling and measurements in plasma spraying of Ni and Al2O3" SURFACE MODIFICATION TECHNOLOGIES, XX, XX, 1999, Seiten 183-188, XP008082897 * Seite 183 - Seite 188 *	1-10	
A	BAO Y ET AL: "Non-steady state heating of substrate and coating during thermal-spray deposition" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 194, Nr. 1, 20. April 2005 (2005-04-20), Seiten 82-90, XP004749166 ISSN: 0257-8972 * Seite 82 - Seite 90 *	1-10	
A	FU X ET AL: "MODELING AND OPTIMIZING SOFTWARE OF SPRAY DEPOSITION PROCESS" ACTA METALLURGICA SINICA, EDITORIAL BOARD OF ACTA METALLURGICA SINICA, SHEYANG,, CN, Bd. 35, Nr. 2, Februar 1999 (1999-02), Seiten 147-151, XP008047578 ISSN: 1006-7191 * Seite 147 *	1-10	
A	EP 0 837 305 A (SULZER METCO AG [CH]) 22. April 1998 (1998-04-22) * Ansprüche 17-33; Abbildung 1 *	1-10	
A	WO 2005/085489 A (MTU AERO ENGINES GMBH [DE]; ABDULLAHI HASSAN [DE]; JAKIMOV ANDREAS [DE]) 15. September 2005 (2005-09-15) * Ansprüche 1-5; Abbildungen 1-3 *	1-10	
----- -/--			
6 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 18. August 2008	Prüfer Elsen, Daniel
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 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 03.02 (P04C03)



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	GUESSASMA S ET AL: "DESIGNING EXPERT SYSTEM USING NEURAL COMPUTATION IN VIEW OF THE CONTROL OF PLASMA SPRAY PROCESSES" MATERIALS AND DESIGN, LONDON, GB, Bd. 24, Nr. 7, 1. Januar 2003 (2003-01-01), Seiten 497-502, XP008047570 ISSN: 0261-3069 * Seite 497 - Seite 501 * -----	1-10	
A	WO 02/36845 A (ISIS INNOVATION [GB]; DUNCAN STEPHEN RICHARD [GB]; GRANT PATRICK SPENC) 10. Mai 2002 (2002-05-10) * Ansprüche 1-37; Abbildungen 1-9 * -----	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 18. August 2008	Prüfer Elsen, Daniel
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 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	

6
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 08 15 2248

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.

18-08-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6256597	B1	03-07-2001	KEINE

EP 0837305	A	22-04-1998	CA 2218604 A1 21-04-1998
			JP 10134993 A 22-05-1998
			US 5912471 A 15-06-1999

WO 2005085489	A	15-09-2005	DE 102004010782 A1 22-09-2005
			EP 1721024 A1 15-11-2006
			US 2007264439 A1 15-11-2007

WO 0236845	A	10-05-2002	AU 1246802 A 15-05-2002
			EP 1332237 A1 06-08-2003
			JP 2004512941 T 30-04-2004
			US 2004020624 A1 05-02-2004

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 07102707 A [0008] [0047] [0067]