

(19)



(11)

EP 2 524 973 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.11.2012 Patentblatt 2012/47

(51) Int Cl.:
C23C 4/12 (2006.01) **C23C 4/18** (2006.01)
B05B 7/22 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12159394.1**

(22) Anmeldetag: **14.03.2012**

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

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

(72) Erfinder: **van Rodijnen, Fred**
5941 GW Velden (NL)

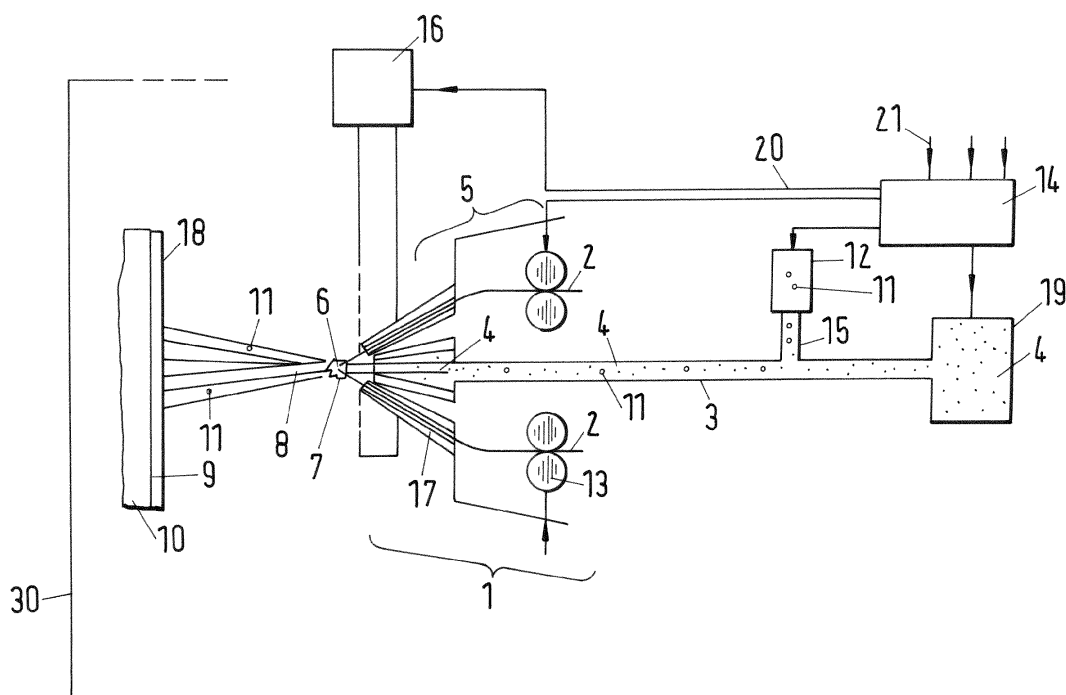
(74) Vertreter: **Sulzer Management AG**
Patentabteilung / 0067
Zürcherstrasse 14
8401 Winterthur (CH)

(30) Priorität: **18.05.2011 EP 11166560**

(54) Lichtbogenspritzverfahren zum Herstellen einer dichten Schicht

(57) Es wird ein Lichtbogenspritzverfahren vorgeschlagen zum Herstellen einer dichten Schicht auf einem Substrat, bei welchem an zwei elektrisch leitende Spritzdrähte (2) eine elektrische Spannung angelegt wird, mit welcher ein Lichtbogen (6) zwischen den Spritzdrähten (2) gezündet wird, wobei aus den Spritzdrähten (2) in einem Schmelzbereich (7) eine Schmelze (8) erzeugt wird, wobei die Schmelze (8) mit einem Fluid (4) beauf-

schlagt wird, welches die Schmelze (8) zu dem Substrat (10) transportiert, wo die Schmelze (8) zur Erzeugung der Schicht (18) abgeschieden wird. Der Schmelze (8) werden oxidierbare Partikel (11) zugeführt, die gemeinsam mit der Schmelze (8) auf dem Substrat (10) abgelagert werden und nach Beendigung des Spritzens werden die oxidierbaren Partikel (11) zum Dichten der Schicht (8) zumindest teilweise oxidiert.

Fig.1**EP 2 524 973 A1**

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Lichtbogenspritzverfahren zum Herstellen einer dichten Schicht gemäß dem Oberbegriff des unabhängigen Verfahrensanspruchs. Die Erfindung betrifft ferner eine dichte Schicht, die gemäss einem solchen Verfahren hergestellt ist.

[0002] Beschichtungen, die mittels thermischen Spritzens hergestellt werden, sind häufig korrosiven Belastungen ausgesetzt. Beispielsweise sind Bodenbeschichtungen auf Schiffen sehr stark der salzwasserhaltigen Seeluft ausgesetzt und daher besonders anfällig für Korrosionsschäden. Zwar ist es bekannt, Korrosionsschutzschichten beispielsweise in Form von speziellen Farben oder Beschichtungen aufzubringen, aber hierbei kommt es nicht selten zu dem als Unterkorrosion bezeichneten Effekt, dass es unter der Beschichtung auf dem Substrat zur Korrosion kommt. Diese Korrosion kann dazu führen, dass die Beschichtung - also beispielsweise die Schutzfarbe oder die thermisch gespritzte Schutzschicht von dem Substrat abplatzt. Die Ursache dieser Unterkorrosion können natürlich Beschädigungen der schützenden Beschichtung sein, durch welche das die Korrosion verursachende Material, z.B. Salzwasser, auf das Substrat gelangt und dort zur Korrosion führt. Es ist aber auch möglich, dass das die Korrosion verursachende Material über Kapillareffekte oder Diffusionsprozesse die an sich intakte Schutzschicht durchdringt und so an das Substrat gelangt. Die Schutzschicht ist also quasi nicht dicht genug. Dieser Effekt wird insbesondere auch dann begünstigt, wenn die Schutzschicht eine hohe Rauigkeit aufweist. Eine hohe Rauigkeit der Schutzschicht ist aber oft aus Sicherheitsgründen wünschenswert, beispielsweise auf dem Boden von Schiffen zur Minimierung der Rutschgefahr für die Besatzung des Schiffes.

[0003] Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, ein kostengünstiges und einfaches Verfahren zum Herstellen einer dichten Schicht auf einem Substrat vorzuschlagen, welches einen Schutz des unter der Schicht befindlichen Substrats insbesondere gegen Korrosion ermöglicht. Ferner soll durch die Erfindung eine entsprechende dichte Schicht bereitgestellt werden.

[0004] Die diese Aufgabe lösenden Gegenstände der Erfindung sind durch den unabhängigen Anspruch der jeweiligen Kategorie gekennzeichnet.

[0005] Erfindungsgemäss wird also ein Lichtbogenspritzverfahren vorgeschlagen zum Herstellen einer dichten Schicht auf einem Substrat, bei welchem an zwei elektrisch leitende Spritzdrähte eine elektrische Spannung angelegt wird, mit welcher ein Lichtbogen zwischen den Spritzdrähten gezündet wird, wobei aus den Spritzdrähten in einem Schmelzbereich eine Schmelze erzeugt wird, wobei die Schmelze mit einem Fluid beaufschlagt wird, welches die Schmelze zu dem Substrat transportiert, wo die Schmelze zur Erzeugung der Schicht abgeschieden wird. Der Schmelze werden oxidierbare Partikel zugeführt, die gemeinsam mit der

Schmelze auf dem Substrat abgelagert werden, und nach Beendigung des Spritzens werden die oxidierbaren Partikel zum Dichten der Schicht zumindest teilweise oxidiert.

[0006] Lichtbogenspritzen, dass häufig auch genauer als Lichtbogendrahtspritzen bezeichnet wird, ist ein thermisches Spritzverfahren, mit welchem sich in kostengünstiger und einfacher Weise Schichten auf einem Substrat abscheiden lassen. Die der Schmelze zugeführten oxidierbaren Partikel werden nach dem Spritzprozess zumindest teilweise oxidiert. Durch die Oxidation vergrössern die Partikel ihr Volumen und dichten damit die Schicht, bzw. wird die Schicht versiegelt. Hiermit kann das unter der Schicht befindliche Substrat ganz besonders effizient geschützt werden, insbesondere auch gegen Korrosion. Da die Partikel in der ganzen Schicht verteilt sind, wird nicht nur die Oberfläche der Schicht gedichtet, sondern die gesamte Schicht wird in ihrem Inneren versiegelt.

[0007] In der Praxis hat es sich als besonders günstig erwiesen, wenn die oxidierbaren Partikel einen Volumenanteil von 3% bis 20% des Volumens der Schicht einnehmen.

[0008] Gemäss einer ersten bevorzugten Verfahrensführung werden die oxidierbaren Partikel dem Fluid beigemischt, bevor das Fluid die Schmelze beaufschlagt.

[0009] Die Partikel treffen dann also gemeinsam mit dem Fluid auf den Schmelzbereich auf und transportieren von dort die Schmelze auf das Substrat.

[0010] Eine andere bevorzugte Verfahrensführung besteht darin, die oxidierbaren Partikel der Schmelze zwischen dem Schmelzbereich und dem Substrat beizufügen. Bei dieser Variante werden die oxidierbaren Partikel also stromabwärts des Schmelzbereichs in den "Strahl" eingebracht, welcher die Schmelze zum Substrat transportiert.

[0011] Ferner ist es möglich, dass die oxidierbaren Partikel Bestandteil zumindest eines Spritzdrahts sind. Der Spritzdraht ist dann beispielsweise als Hohl Draht oder als sogenannter "cored wire" ausgestaltet, d. h. die oxidierbaren Partikel sind in den Spritzdraht integriert.

[0012] Eine weitere mögliche Verfahrensführung besteht darin, dass ein dritter Spritzdraht vorgesehen ist, welcher die oxidierbaren Partikel enthält.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die oxidierbaren Partikel Eisen oder Zink oder Aluminium oder Magnesium oder Legierungen dieser Elemente. Diese Elemente bzw. ihre Legierungen lassen sich besonders einfach oxidieren. Bezüglich Eisen gibt es eine Vielzahl oxidierbarer Eisenverbindungen bzw. Eisenbasismaterialien mit einem Eisengehalt von mindestens 50 Gewichtsprozent, die für das erfindungsgemässe Verfahren geeignet sind, beispielsweise Eisenbasismaterial mit Chrom und/oder Aluminium. Auch elementares Aluminium oder Magnesium oder Zink eignen sich aufgrund ihrer leichten Oxidierbarkeit und der damit verbundenen Volumenzunahme. So hat beispielsweise oxidiertes Aluminiumpulver etwa das dreifache Volumen

wie das nicht oxidierte Aluminiumpulver. Ferner ist die Legierung ZnAl 85/15 geeignet die 85 Gew. % Zink und 15 Gew. % Al enthält. Ein Kriterium für die geeignete Wahl der oxidierbaren Partikel ist es, dass diese keine ausgeprägte Neigung haben, mit dem Spritzmaterial Legierungen zu bilden. Es ist nämlich durchaus möglich, wenn auch nicht notwendig, dass die oxidierbaren Partikel bei dem erfindungsgemässen Verfahren aufschmelzen oder plastifiziert werden und dann wieder erstarren, wenn sie zusammen mit der Schmelze auf dem Substrat aufgebracht worden sind. In solchen Fällen ist es nicht erwünscht, dass die oxidierbaren Partikel mit dem Spritzmaterial Legierungen bilden und dann gegebenenfalls nicht mehr oder zumindest nicht mehr einfach oxidierbar sind. Eine Ausnahme hiervon kann möglich sein, wenn die oxidierbaren Partikel mit Komponenten des Spritzmaterials leicht oxidierbare Legierungen oder sonstige Verbindungen bilden. Dann kann es natürlich gezielt genutzt werden, dass die oxidierbaren Partikel erst beim Spritzprozess generiert werden oder dass die oxidierbaren Partikel Verbindungen eingehen, die wiederum oxidierbare Partikel darstellen.

[0014] Eine besonders einfache Möglichkeit ist es, wenn die oxidierbaren Partikel mittels Wasser oxidiert werden.

[0015] Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich insbesondere auch für solche Anwendungen, bei welchen das Substrat aus Stahl besteht, oder eine Oberfläche aus Stahl aufweist. Insbesondere kann die Unterkorrosion des Stahls unter der Schicht durch die Versiegelung der Schicht bzw. durch die Dichte der Schicht zumindest effizient gehemmt oder verzögert wenn nicht sogar gänzlich und dauerhaft verhindert werden.

[0016] Durch die Erfindung wird ferner eine dichte Schicht vorgeschlagen, die nach einem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt ist.

[0017] Vorzugsweise weist die dichte Schicht Druckeigenspannungen auf. Diese Druckeigenspannungen in der Schicht können durch die Oxidation der oxidierbaren Partikel gezielt generiert werden, weil die mit der Oxidation verbundene Volumenzunahme zur Ausbildung von Druckeigenspannungen führt, welche die Haltbarkeit bzw. die Anhaftung der Schicht auf dem Substrat deutlich verbessern können.

[0018] Weitere vorteilhafte Massnahmen und bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

[0019] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und anhand der Zeichnung näher erläutert. In der schematischen Zeichnung zeigen teilweise im Schnitt:

Fig. 1 die wesentlichen Teile einer Lichtbogenspritzvorrichtung zum Durchführen eines ersten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemässen Verfahrens,

Fig. 2 wie Fig. 1 jedoch für ein zweites Ausführungs-

beispiel des erfindungsgemässen Verfahrens,

Fig. 3 einen Spritzdraht für ein weiteres Ausführungsbeispiel des erfindungsgemässen Verfahrens, und

Fig. 4 eine schematische Darstellung zur Verdeutlichung eines weiteren Ausführungsbeispiels.

[0020] Fig. 1 zeigt in einer schematischen Darstellung die wesentlichen Teile einer Lichtbogenspritzvorrichtung, die zur Durchführung eines ersten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemässen Verfahrens geeignet ist, und mit welcher eine dichte Schicht 18 auf einem Substrat 10 herstellbar ist.

[0021] Die Lichtbogenspritzvorrichtung umfasst eine Spritzpistole 1, eine erste Zuführeinrichtung 3, einen Vorratsbehälter 12 für oxidierbare Partikel 11, die üblicherweise in Pulverform in dem Vorratsbehälter 12 vorliegen, und eine Ansteuereinheit 14 zum Steuern des Prozesses. Die Spritzpistole 1 umfasst in an sich bekannter Weise zwei elektrisch leitende Spritzdrähte 2, die zur Versorgung mit elektrischer Energie mit einer Energiequelle 16 verbunden sind, so dass zwischen den Spritzdrähten 2 in einem Schmelzbereich 7 ein Lichtbogen 6 gezündet und über einen vorgebbaren Zeitraum stabil aufrecht erhalten werden kann. Die Spritzdrähte 2 sind aus einer nicht dargestellten Vorrats Einrichtung einer Drahtführung 5 zuführbar. Die Drahtführung 5 umfasst einen Drahtvorschub 13, der dazu geeignet ist, den Spritzdraht 2 durch eine Führungseinrichtung 17 dem Schmelzbereich 7 zuzuführen. Die Führungseinrichtung 17 ist bevorzugt so ausgelegt, dass sie als elektrisch leitende Einrichtung mit der Energiequelle 16 verbindbar ist und mit dem Spritzdraht 2 elektrisch leitend in Kontakt steht, so dass über die Führungseinrichtung 17 die für die Erzeugung des Lichtbogens 6 notwendige elektrische Energie dem Spritzdraht 2 zugeführt werden kann. Da beim Lichtbogenspritzen im Schmelzbereich 7 kontinuierlich Material des Spritzdrahtes 2 in eine Schmelze 8 überführt wird, muss der Spritzdraht 2 zur Aufrechterhaltung des Lichtbogens 6 kontinuierlich durch die Drahtführung 5 in den Schmelzbereich 7 nachgeführt werden.

[0022] Das Lichtbogenspritzverfahren kann, muss aber nicht, unter einer kontrollierten Atmosphäre durchgeführt werden. In diesem Fall wird das Verfahren in einer Prozesskammer 30 durchgeführt, die in Fig. 1 nur angedeutet ist und deren Atmosphäre in an sich bekannter Weise mit nicht dargestellten Pumpen und Gaszuführungen einstellbar bzw. kontrollierbar ist.

[0023] Die aus dem Material des Spritzdrahtes 2 im Lichtbogen 6 gebildete Schmelze 8 wird durch ein Fluid 4 beaufschlagt, welches über die erste Zuführeinrichtung 3 aus einem Gasvorrat 19 zugeführt wird. Das Fluid 4 transportiert die Schmelze 8 auf eine Oberfläche 9 des zu beschichtenden Substrats 10, wodurch sich die Schicht 18 ausbildet. Durch das Fluid 4, das bevorzugt ein Gas, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Argon, He-

lium, Umgebungsluft, ein Gemisch dieser oder ein anderes Gas ist, wird die Schmelze 8 mit einem vorgebbaren Arbeitsdruck beaufschlagt, wodurch die Schmelze 8 auf die Oberfläche 9 des Substrats 10 geschleudert wird. Dort kondensiert die Schmelze 8 in einen festen Zustand.

[0024] Erfindungsgemäss werden der Schmelze 8 die oxidierbaren Partikel 11 derart zugeführt, dass die oxidierbaren Partikel 11 gemeinsam mit der Schmelze 8 auf dem Substrat 10 abgelagert werden. Dazu werden gemäss dem hier beschriebenen ersten Ausführungsbeispiel die oxidierbaren Partikel 11 dem Fluid 4 beige-

[0025] Dazu ist eine Verbindung 15 vorgesehen, durch welche die oxidierbaren Partikel 11 aus dem Vorratsbehälter 12 in die Zuführeinrichtung 3 gelangen können, wo sie von dem Fluid 4 mitgenommen werden, sodass die Partikel 11 gemeinsam mit dem Fluid 4 die Schmelze 8 im Schmelzbereich 7 beaufschlagen. Somit werden der Schmelze 8 durch das Fluid 4 die oxidierbaren Partikel 11 zugeführt, sodass die Partikel 11 im Schmelzbereich 7 mit der Schmelze 8 vermischt werden und gemeinsam mit der Schmelze 8 auf die Oberfläche 9 des Körpers 10 aufgebracht werden.

[0026] Bei diesem Prozess können die oxidierbaren Partikel 11 an- oder aufgeschmolzen oder plastifiziert werden. In diesem Fall sollte das Material für die Partikel 11 vorzugsweise so gewählt werden, dass es nicht zu einer wesentlichen Legierungs- oder Verbindungsbildung zwischen den Partikeln 11 und dem Material der Spritzdrähte 2 kommt. Es ist aber auch möglich, dass die oxidierbaren Partikel 11 während ihres Transports in der Schmelze 8 im wesentlichen fest und formbeständig bleiben. Die Partikel 11, die üblicherweise Festkörperpartikel sind, werden also dann in der Schmelze 8 selbst nicht geschmolzen, sondern behalten ihre äussere Form und bleiben im wesentlichen fest. Natürlich ist es möglich, dass es nur zu einem geringfügigen Anschmelzen der Partikel 11 an ihrer Oberfläche kommt.

[0027] Nach Beendigung des thermischen Spritzvorgangs werden die oxidierbaren Partikel 11 in der Schicht 18 oxidiert. Dies geschieht durch Beaufschlagung mit einem Oxidationsmittel. Ein mögliches Oxidationsmittel ist Wasser. Dieses kann beispielsweise auf die Schicht 18 aufgesprüht werden oder die Schicht 18 oder das Substrat 10 mit der Schicht 18 werden in ein Tauchbad gebracht. Natürlich sind auch andere Oxidationsmittel als Wasser einsetzbar. Durch die Oxidation nimmt das Volumen der oxidierbaren Partikel 11 im Vergleich zum nicht-oxidierten Zustand zu, die Partikel 11 "quellen" also quasi auf, wodurch Poren, kapillare Kanäle oder sonstige Öffnungen bzw. Durchgänge in der Schicht 18 verschlossen bzw. aufgefüllt werden. Durch diese Oxidation wird die Schicht 18 somit versiegelt. Diese Versiegelung findet nicht nur an der Oberfläche der Schicht 18 statt, sondern auch überall in der Schicht 18. Dies hat zur Folge, dass anschliessend praktisch keine Flüssigkeiten mehr die Schicht 18 durchdringen können, sodass das Substrat 10 sehr effizient geschützt ist, insbesondere auch

gegen Unterkorrosion. Da die Versiegelung bzw. die Dichtung in der ganzen Schicht 18 erfolgt, ist es ohne Qualitätseinbusse möglich, die Oberfläche der Schicht 18 rau zu gestalten. Dies ist beispielsweise vorteilhaft als Rutschschutz, wenn die Schicht 18 ein Boden, z.B. ein Schiffsboden, ist, auf dem Personen laufen.

[0028] Eine weiterer vorteilhafte Massnahme, die durch die Volumenzunahme der Partikel 11 realisiert werden kann, ist das Erzeugen von Druckeigenspannungen in der Schicht 18. Durch das Aufquellen der Partikel 11 bei der Oxidation werden Druckspannungen in der Schicht 18 erzeugt, welche sich positiv auf die Haltbarkeit bzw. die Anhaftung der Schicht 18 auswirken.

[0029] Ist es erwünscht, dass die oxidierbaren Partikel 11 während des Spritzprozesses nicht aufschmelzen, so kann die Formstabilität der Partikel 11 in der Schmelze 8 durch einige Parameter gewährleistet werden, zum einen natürlich durch eine geeignete Wahl des Materials für die Partikel 11, zum anderen durch die Grösse der Partikel 11 oder durch die Flussrate des Fluids 11. Durch die gleichen Parameter lässt sich natürlich auch ein Aufschmelzen der Partikel 11 realisieren.

[0030] Als oxidierbare Partikel 11, die zum anschliessenden Dichten der Schicht 18 dienen, sind sehr viele Materialien insbesondere in Form von Festkörperpartikeln geeignet. Beispielsweise geeignet sind: Zink, Aluminium, Magnesium, Eisen, oder Legierungen dieser Elemente untereinander oder mit anderen Elementen. Insbesondere Eisenbasisverbindungen mit einem Eisen-gehalt von mehr als 50% sind geeignet oder auch die Legierung ZnAl 85/15 die 85% Zink und 15% Eisen enthält.

[0031] Zur Steuerung oder Regelung des Prozesses weist die Lichtbogenspritzvorrichtung beispielsweise eine frei programmierbare Ansteuereinheit 14 auf, mit welcher insbesondere die folgenden Parameter geregelt bzw. eingestellt werden können: der Arbeitsdruck, mit dem das Fluid 4 die Schmelze 8 beaufschlagt, die zugeführte Menge von Partikeln 11, der Drahtvorschub 13, die den Spritzdrähten 2 zugeführte elektrische Energie. Dazu ist die Ansteuereinheit 14 über Signalleitungen 20 mit den jeweiligen Komponenten der Vorrichtung verbunden. Desweiteren kann die Ansteuereinheit 14 Sensorleitungen 21 umfassen, durch die der Ansteuereinheit 14 von nicht dargestellten Sensoren verschiedene Betriebsparameter, wie beispielsweise aktueller Arbeitsdruck, Gasdruck in der Prozesskammer, Umgebungsdruck, Temperatur, elektrische Betriebsparameter der Energiequelle oder andere Parameter, übermittelbar sind.

[0032] Zur Herstellung der dichten Schicht 18 wird nun zunächst mittels des Lichtbogenspritzverfahrens die im Schmelzbereich 7 generierte Schmelze 8 von dem mit den Partikeln 11 beladenen Fluidstrom zur Oberfläche 9 des Substrats 10 transportiert, wo die Schmelze 8 in Form von Spritzern bzw. Tropfen (droplets) abgelagert wird. In die sich ausbildenden Schicht 18 werden die oxidierbaren Partikel 11, die in Form fester Partikel oder in an- bzw. aufgeschmolzener Form vorliegen, eingebaut.

Ist die gewünschte Schichtdicke erreicht, so wird der thermische Spritzvorgang beendet. In einem weiteren Bearbeitungsschritt werden nun die oxidierbaren Partikel 11 in der erstarrten Schicht 18 oxidiert, wodurch die Schicht 18 versiegelt wird.

[0033] Fig. 2 zeigt die wesentlichen Teile einer Lichtbogenspritzvorrichtung zum Durchführen eines zweiten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemässen Verfahrens. Im Folgenden wird nur auf die Unterschiede zum ersten Ausführungsbeispiel eingegangen. Die vorangehenden Erläuterungen bezüglich des ersten Ausführungsbeispiels gelten in sinngemäss gleicher Weise auch für das zweite Ausführungsbeispiel. Gleiche Bezugszeichen bezeichnen die gleichen Teile bzw. von der Funktion her gleichwertige Teile wie bei dem ersten Ausführungsbeispiel.

[0034] Der wesentliche Unterschied zum ersten Ausführungsbeispiel liegt darin, dass beim zweiten Ausführungsbeispiel die oxidierbaren Partikel 11 in Strömungsrichtung gesehen erst hinter dem Schmelzbereich 7 beigefügt werden.

[0035] Dazu ist eine zweite Zuführeinrichtung 31 vorgesehen, durch welche die oxidierbaren Partikel 11 aus dem Vorratsbehälter 12 in die Schmelze 8 eingebracht werden können, wobei hier der Eintrag der Partikel 11 erst zwischen dem Schmelzbereich 7 und dem Substrat 10 erfolgt. Dazu weist die zweite Zuführung 31 eine Mündung 32 auf, welche in der Nähe des Schmelzbereichs 7 jedoch substratseitig des Schmelzbereichs 7 angeordnet ist, sodass die Partikel 11 von dort in den von Schmelze 8 und Fluid 4 gebildeten Beschichtungsstrahl eingebracht werden können. Die Partikel 11 können auch bei diesem Ausführungsbeispiel mithilfe des Fluids 4 durch die zweite Zuführeinrichtung 31 transportiert werden. Dazu ist beispielsweise die zweite Zuführung 31 mit dem Gasvorrat 19 oder einem separaten Fluidvorrat verbunden (in Fig. 2 nicht dargestellt).

[0036] Die in Fig. 2 dargestellte Vorrichtung weist natürlich auch eine Energiequelle 16 auf, auf deren Darstellung hier aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet wurde.

[0037] Die aus dem Material des Spritzdrahtes 2 im Lichtbogen 6 gebildete Schmelze 8 wird analog zu dem zuvor beschriebenen Ausführungsbeispiel auch hier durch das Fluid 4 über die erste Zuführeinrichtung 3 aus einem Gasvorrat 19 auf die Oberfläche 9 des Substrats 10 aufgebracht. Die oxidierbaren Partikel 11 gelangen aus der Mündung 32 in die Schmelze 8 und werden dann zusammen mit dieser zu dem Substrat 10 transportiert.

[0038] Gemäss einem weiteren Ausführungsbeispiel des erfindungsgemässen Verfahrens können die oxidierbaren Partikel auch in einem oder beiden der Spritzdrähte 2 vorgesehen sein. Der Spritzdraht 2 ist dann als Fülldraht (cored wire) ausgestaltet, der neben dem eigentlichen beispielsweise metallischen Beschichtungsmaterial zusätzlich die oxidierbaren Partikel 11 enthält. Fig. 3 zeigt einen solchen Spritzdraht 2 im Querschnitt. Bei diesem Ausführungsbeispiel ist es dann nicht mehr notwen-

dig, die oxidierbaren Partikel 11 zusätzlich aus einem Vorratsbehälter zuzuführen so wie das in den Fig. 1 und 2 gezeigt ist. Bei diesem weiteren Ausführungsbeispiel werden die oxidierbaren Partikel 11 beim Schmelzen des Spritzdrahtes 2 im Schmelzbereich 7 freigesetzt und gelangen dann vom Fluid 4 zusammen mit der Schmelze 8 transportiert zum Substrat 10. Der erzielte Volumenanteil der Partikel 11 an der Schicht 18 lässt sich dann über den relativen Anteil der Partikel 11 im Spritzdraht 2 einstellen.

[0039] Ein weiteres Ausführungsbeispiel ist schematisch in Fig. 4 verdeutlicht. Bei diesem Ausführungsbeispiel ist mindestens ein dritter Spritzdraht 22 vorgesehen, welcher die oxidierbaren Partikel 11 enthält. Dieser dritte Spritzdraht 22 wird in den Schmelzbereich 7 eingebracht, wo seine Spitze zum Schmelzen gebracht wird, wodurch die oxidierbaren Partikel 11 freigesetzt werden, um dann gemeinsam mit der Schmelze 8 von dem Fluid 4 zum Substrat 10 transportiert zu werden. Es versteht sich, dass auch für den dritten Spritzdraht 22 ein Drahtvorschub vorgesehen ist. Der dritte Spritzdraht 22 kann stromführend oder stromlos zugeführt werden. Ist der dritte Spritzdraht 22 stromführend, so kann er wahlweise als Kathode oder als Anode geschaltet werden. Dabei entsteht beispielsweise mindestens ein weiterer Lichtbogen. Es ist aber auch möglich, den dritten Spritzdraht stromlos zu führen, sodass er nur durch die Wärme des Schmelzbereichs aufschmilzt, welche durch den Lichtbogen zwischen den beiden Spritzdrähten 2 erzeugt wird.

Patentansprüche

1. Lichtbogenspritzverfahren zum Herstellen einer dichten Schicht auf einem Substrat, bei welchem an zwei elektrisch leitende Spritzdrähte (2) eine elektrische Spannung angelegt wird, mit welcher ein Lichtbogen (6) zwischen den Spritzdrähten (2) gezündet wird, wobei aus den Spritzdrähten (2) in einem Schmelzbereich (7) eine Schmelze (8) erzeugt wird, wobei die Schmelze (8) mit einem Fluid (4) beaufschlagt wird, welches die Schmelze (8) zu dem Substrat (10) transportiert, wo die Schmelze (8) zur Erzeugung der Schicht (18) abgeschieden wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schmelze (8) oxidierbare Partikel (11) zugeführt werden, die gemeinsam mit der Schmelze (8) auf dem Substrat (10) abgelagert werden und dass nach Beendigung des Spritzens die oxidierbaren Partikel (11) zum Dichten der Schicht (8) zumindest teilweise oxidiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1 bei welchem die oxidierbaren Partikel (11) einen Volumenanteil von 3% bis 20% des Volumens der Schicht (18) einnehmen.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem die oxidierbaren Partikel (11) dem

Fluid (4) beigemischt werden, bevor das Fluid (4) die Schmelze (8) beaufschlagt.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem die oxidierbaren Partikel (11) der Schmelze (8) zwischen dem Schmelzbereich (7) und dem Substrat (10) beigefügt werden. 5
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem die oxidierbaren Partikel (11) Bestandteil zumindest eines Spritzdrahtes (2) sind. 10
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem ein dritter Spritzdraht (22) vorgesehen ist, welcher die oxidierbaren Partikel (11) enthält. 15
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem die oxidierbaren Partikel (11) Eisen oder Zink oder Aluminium oder Magnesium oder Legierungen dieser Elemente enthalten. 20
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem die oxidierbaren Partikel (11) mittels Wasser oxidiert werden. 25
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem das Substrat (10) aus Stahl besteht, oder eine Oberfläche aus Stahl aufweist. 30
10. Dichte Schicht hergestellt nach einem Verfahren gemäss einem der vorangehenden Ansprüche.
11. Dichte Schicht nach Anspruch 10, welche Druckeigenspannungen aufweist. 35

40

45

50

55

Fig. 1

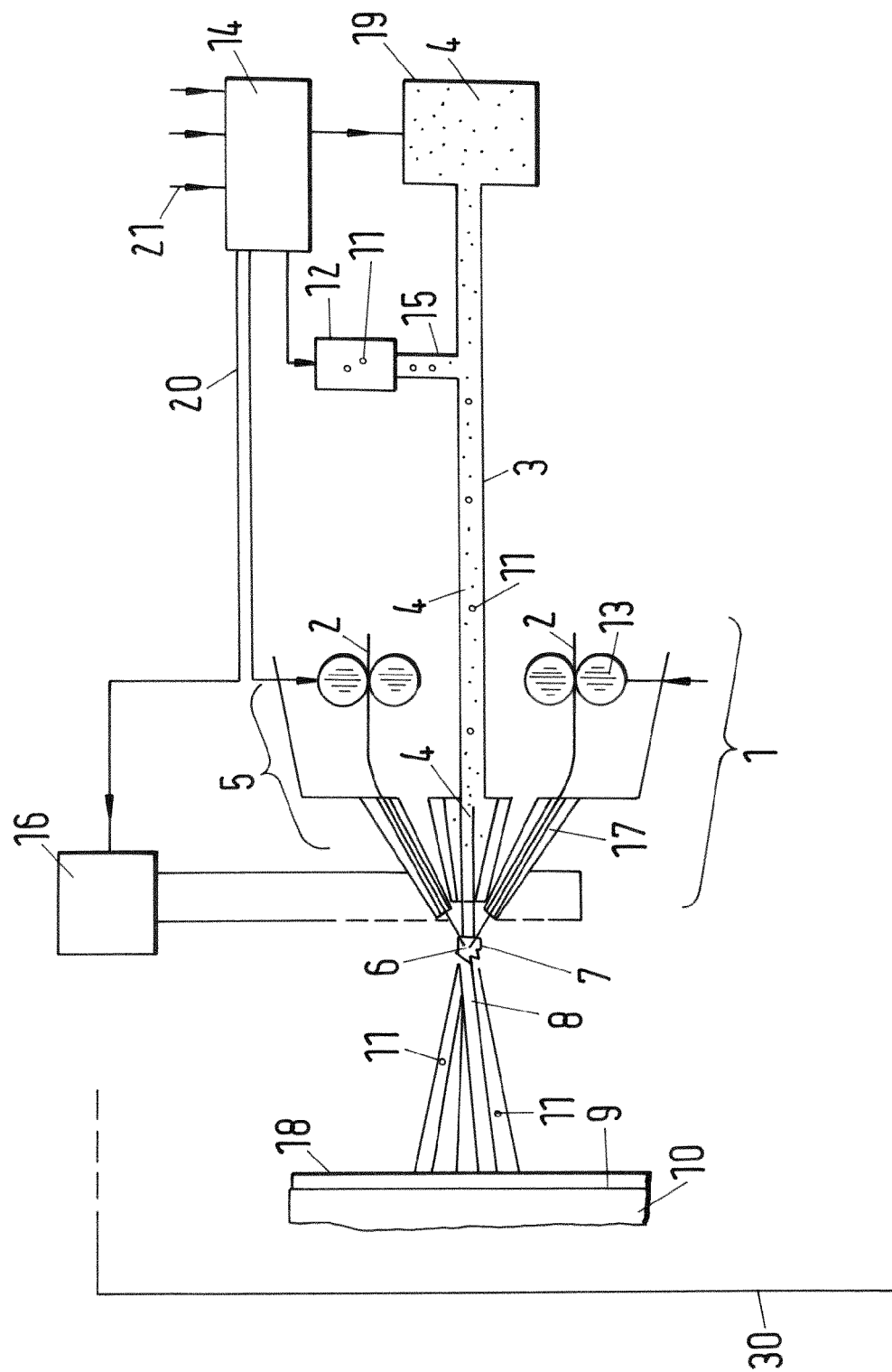


Fig.2

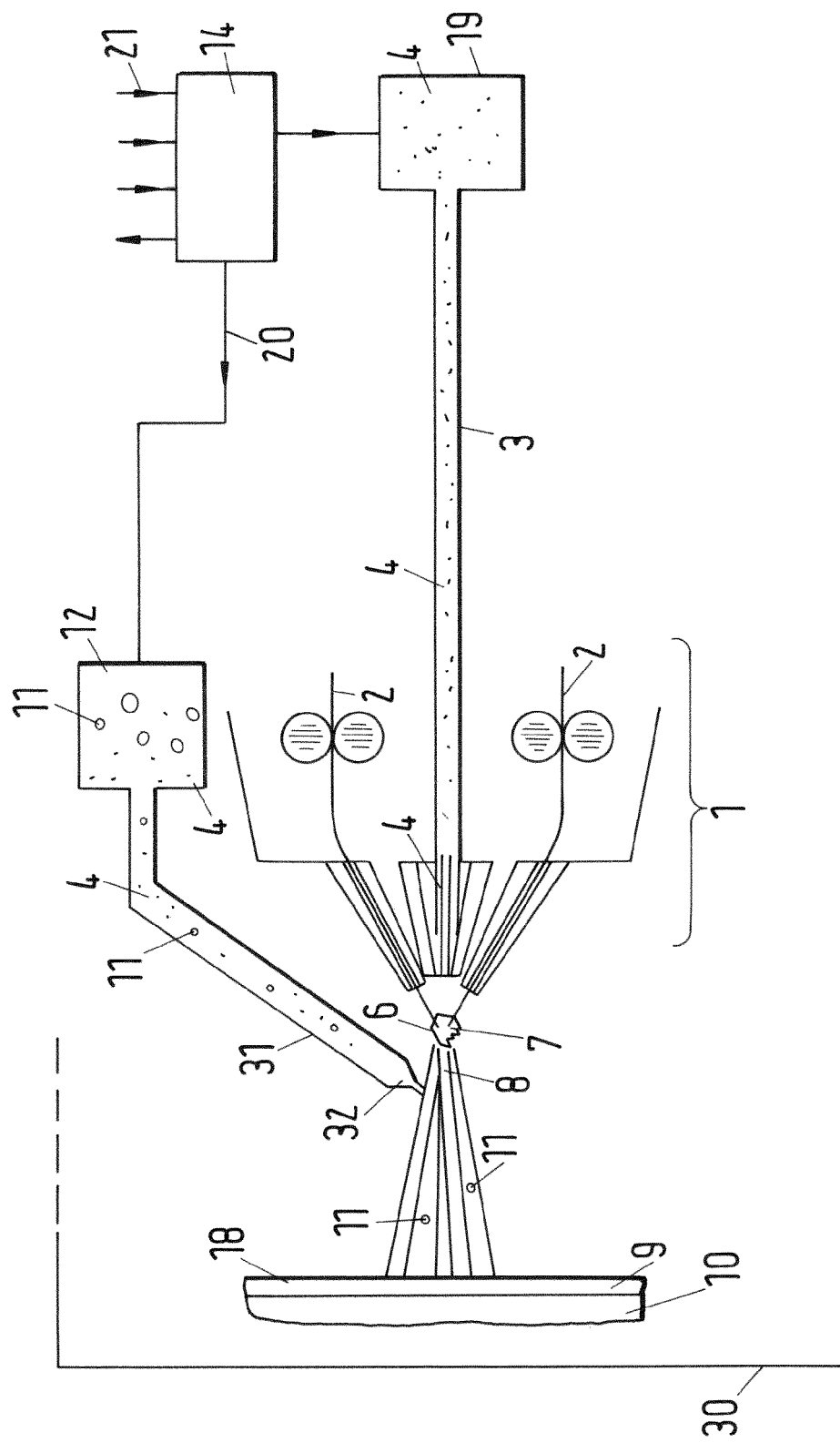


Fig.3

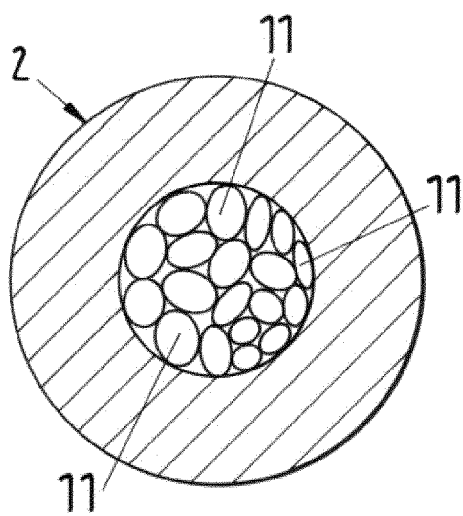
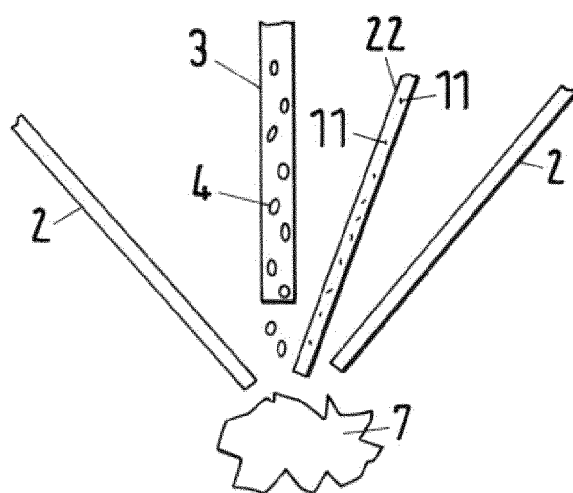


Fig.4





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 12 15 9394

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 358 943 A1 (SULZER METCO AG [CH]) 5. November 2003 (2003-11-05)	10,11	INV. C23C4/12
Y	* Absätze [0019], [0023] - [0025]; Ansprüche 1,3,5; Abbildungen 1,2 *	1-9	C23C4/18 B05B7/22
Y	EP 1 111 089 A1 (SULZER MARKETS & TECHNOLOGY AG [CH]) 27. Juni 2001 (2001-06-27) * Ansprüche 1,2 *	1-9	
A	US 2006/014032 A1 (LAMPMANN FLORIAN [DE] ET AL) 19. Januar 2006 (2006-01-19) * Absatz [0065]; Anspruch 1 *	5,6,9	
A	WO 2004/074535 A2 (DAIMLER CHRYSLER AG [DE]; GRAU STEFAN [DE]; SCHEYDECKER MICHAEL [DE];) 2. September 2004 (2004-09-02) * Ansprüche 1,2,4,5,7 * * Seite 7, Zeilen 25-30 * * Seite 8, Zeilen 26-36 *	5,6,9-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C B05B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 8. Mai 2012	Prüfer Chalaftris, Georgios
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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

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

EP 12 15 9394

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.

08-05-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1358943	A1	05-11-2003	KEINE	
EP 1111089	A1	27-06-2001	KEINE	
US 2006014032	A1	19-01-2006	DE 102004040460 A1	09-02-2006
			US 2006014032 A1	19-01-2006
WO 2004074535	A2	02-09-2004	DE 10306919 A1	09-09-2004
			US 2006078749 A1	13-04-2006
			WO 2004074535 A2	02-09-2004

EPO FORM P0461

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