(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 617 868 A1**

# (12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
**24.07.2013 Patentblatt 2013/30**

(51) Int Cl.:
***C23C 24/04*** *(2006.01)* ***C23C 24/08*** *(2006.01)*
***B05B 7/14*** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **12002884.0**

(22) Anmeldetag: **24.04.2012**

(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**

(30) Priorität: **17.01.2012 DE 102012000816**

(71) Anmelder: **Linde Aktiengesellschaft**
**80331 Munich (DE)**

(72) Erfinder:
- **Gärtner, Frank, Dr.**
  **22119 Hamburg (DE)**
- **Heinrich, Peter**
  **82110 Germering (DE)**
- **Klassen, Thomas, Prof. Dr.**
  **21465 Wentorf (DE)**
- **Kreye, Heinrich, Prof. Dr.**
  **22175 Hamburg (DE)**
- **Krömmer, Werner**
  **84034 Landshut (DE)**

## (54) Verfahren und Vorrichtung zum thermischen Spritzen

(57) Ein Verfahren zum thermischen Spritzen, bei dem Spritzpartikel (P) eines pulverförmigen Spritzwerkstoffes in einen heißen Trägergasstrom (G) eingebracht, durch den hei-βen Trägergasstrom (G) erwärmt und mittels einer Spritzdüse (10) auf eine Oberfläche eines Substrats (S) gespritzt werden, wobei die Temperatur der Spritzpartikel (P) beim Aufprall auf das Substrat (S) die Schmelztemperatur des Spritzwerkstoffs unterschreitet, wird vorgeschlagen. Hierbei werden die Spritzpartikel (P) in dem heißen Trägergasstrom (G) vor dem Düsenhals (14) auf eine Temperatur erwärmt, die dort ein wenigstens teilweises Aufschmelzen der Spritzpartikel (P) bewirkt.

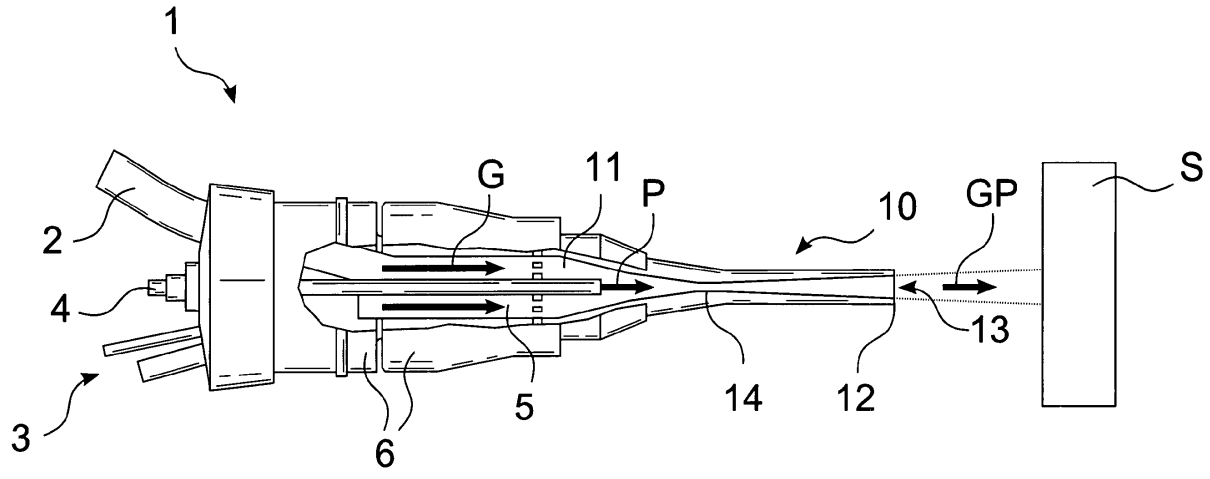


**Fig. 1**

EP 2 617 868 A1

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum thermischen Spritzen gemäß den Oberbegriffen der unabhängigen Patentansprüche.

Stand der Technik

**[0002]** Beim Kaltgasspritzen handelt es sich um ein thermisches Spritzverfahren, bei dem ein pulverförmiger Spritzwerkstoff (nachfolgend als "Spritzpartikel" bezeichnet) mittels eines expandierenden Gases (nachfolgend als "Trägergasstrom" bezeichnet) verarbeitet wird. Das Gas wird dabei nicht verbrannt. In der Regel werden Spritzpartikel von 1 bis 250 μm verwendet und in dem Trägergasstrom auf Geschwindigkeiten von 200 bis 1600 m/s beschleunigt. Hierzu wird üblicherweise, jedoch nicht immer, eine Lavaldüse verwendet, die einen konvergierenden Bereich und einen divergierenden Bereich aufweist. Die Spritzpartikel werden vor dem Verspritzen nicht aufgeschmolzen. Beim Aufprall auf das Substrat bildet sich durch plastische Verformung und der damit verbundenen Erwärmung der Kontaktzone eine Beschichtung.

**[0003]** Beim Kaltgasspritzen kann, um den Wirkungsgrad zu erhöhen, der Trägergasstrom erwärmt werden. In dem warmen Trägergasstrom erwärmen sich auch die Partikel, so dass sich diese beim Aufprall leichter verformen. Die Trägergastemperatur wird jedoch stets nur so hoch eingestellt, dass sichergestellt ist, dass die Temperatur der Spritzpartikel stets und auf jeden Fall unter deren Schmelztemperatur bleibt. Der Trägergasstrom wird daher als "kalter" Gasstrom bezeichnet und das Verfahren als Kaltgasspritzen.

**[0004]** Das Kaltgasspritzen zeichnet sich damit gegenüber anderen thermischen Spritzverfahren durch relativ niedrige Prozesstemperaturen und hohe Partikelgeschwindigkeiten aus. Es erfolgt kein Aufschmelzen und keine Phasenumwandlung des Beschichtungsmaterials sowie eine nur geringe thermische Belastung des Substrats. Der Beschichtungswerkstoff oxidiert kaum und ermöglicht die Herstellung nahezu porenfreier Schichten mit hohem Spritzwirkungsgrad und geringem Spritzverlust.

Offenbarung der Erfindung

**[0005]** Die vorliegende Erfindung schlägt ein Verfahren und eine Vorrichtung zum thermischen Spritzen mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche vor. Bevorzugte Ausgestaltungen sind Gegenstand der jeweiligen Unteransprüche sowie der nachfolgenden Beschreibung.

Vorteile der Erfindung

**[0006]** Bei dem vorgeschlagenen Verfahren handelt es sich um ein thermisches Spritzverfahren, bei dem bereits der Spritzwerkstoff pulverförmig vorliegt. Das Verfahren unterscheidet sich damit von Verfahren, bei welchen der Zusatzwerkstoff aufgeschmolzen wird, wie dem Flammspritzen, dem Plasmaspritzen und dem Lichtbogenspritzen. In dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt der Energieeintrag mittels eines heißen Gases, also nicht mittels anderer Energieträger wie einer Brennerflamme, eines Lichtbogens, eines Plasmas, eines Laserstrahls oder dergleichen. Das Verfahren kann mit geeigneten Kaltgasspritzanlagen ausgeführt werden. Daher ist das erfindungsgemäße Verfahren dem Kaltgasspritzen von der Durchführung her in Vielem sehr ähnlich, jedoch unterscheidet es sich vom Kaltgasspritzen in entscheidenden und wesentlichen Merkmalen, wie im Folgendem näher erläutert werden soll.

**[0007]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden, wie beim Kaltgasspritzen üblich und eingangs erläutert, Spritzpartikel eines pulverförmigen Spritzwerkstoffes in einen heißen Trägergasstrom eingebracht, in dem heißen Trägergasstrom erwärmt und mittels einer Spritzdüse auf eine Oberfläche eines Substrats gespritzt. Beim herkömmlichen Kaltgasspritzen findet kein An- oder Aufschmelzen der Spritzpartikel statt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Spritzpartikel jedoch teilweise an- und aufgeschmolzen. Dazu werden die Partikel stromaufwärtig des Düsenhalses auf eine Temperatur erwärmt, bei welcher die Spritzpartikel wenigstens teilweise aufschmelzen. Stromabwärtig des Düsenhalses, also im divergenten Abschnitt der Düse, in welcher eine Entspannung des Trägergasstroms erfolgt, kühlen Gas und Spritzpartikel ab. Im erfindungsgemäßen Verfahren hat dies zur Folge, dass die Spritzpartikel wieder fest werden, da ja die Schmelztemperatur wieder unterschritten wird. Trotzdem weisen die Spritzpartikel beim Auftreffen auf das Substrat eine hohe Temperatur auf, da die aufgeschmolzenen Partikel - bevor sie Abkühlen - Erstarren und dabei die Schmelzwärme, welche vor dem Düsenhals beim Aufschmelzen aufgenommen wurde, wieder abgegeben wird.

**[0008]** Die Angabe "teilweises Aufschmelzen" kann einerseits umfassen, dass nur einige Spritzpartikel aufschmelzen. Dies kann beispielsweise dann der Fall sein, wenn Spritzpartikel aus unterschiedlichen Materialien verwendet werden, die voneinander abweichende Schmelztemperaturen besitzen. Die Spritzpartikel mit einer niedrigeren Schmelztemperatur werden dann bei entsprechenden Temperaturen zumindest teilweise verflüssigt, wohingegen die Spritzpartikel aus höher schmelzendem Material in der festen Phase bleiben. Ein derartiges "teilweises" Aufschmelzen kann sich jedoch auch dann ergeben, wenn Spritzpartikel mit unterschiedlichen Größen verwendet werden. In diesem Fall werden gegebenenfalls kleinere Partikel vollständig, d.h. bis in ihren Kern, aufschmelzen, wohingegen bei größeren Partikeln lediglich die Peripherie anschmilzt, der Kern jedoch fest bleibt. Dies gilt selbstredend auch für Partikel aus unterschiedlichen Materialien. Die Angabe "teilweises Aufschmelzen" kann also auch dahingehend verstanden

werden, dass zumindest bei einem Teil der Spritzpartikel an irgendeiner Stelle eine Verflüssigung eintritt. Ein "wenigstens" teilweises Aufschmelzen umfasst dabei auch eine vollständige oder zumindest überwiegende Verflüssigung aller oder zumindest fast aller Spritzpartikel. In der Regel wird jedoch den Partikeln nicht die vollständige Schmelzwärme zugeführt, so dass keine vollständige Verflüssigung eintritt.

**[0009]** Da die Schmelztemperatur und die Schmelzwärme von dem Material beziehungweise der Materialzusammensetzung abhängt, hängt die Temperatur, auf welche die Spritzpartikel zum teilweisen Aufschmelzen erwärmt werden müssen, vom Spritzpulver selbst ab. Unter einem heißen Trägergasstrom, in welche ja die Spritzpartikel eingebracht werden, ist folglich ein Trägergasstrom zu verstehen, der mindestens auf eine Temperatur erwärmt wurde, die der Schmelztemperatur des Werkstoffes enspricht. Im Falle, dass die Spritzpartikel aus unterschiedlichen Materialien zusammengesetzt ist, entspricht diese Mindesttemperatur der Schmelztemperatur derjenigen Komponente, die die niedrigste Schmelztemperatur aufweist. Da die Wärme von dem Trägergas auf die Spritzpartikel übergehen muss, liegt die notwendige Trägergastemperatur über der Mindestemperatur. Um wieviel die Mindestemperatur überschritten werden muss, hängt von dem Wärmeübergang zwischen dem Trägergas und den Spritzpartikeln und von der Verweilzeit der Spritzpartikel im heißen Trägergas ab. Es kann also in manchen Fällen genügen, die Mindesttemperatur nur um wenige Kelvin zu überbieten, während in anderen Fällen die Temperatur sogar um mehrere hundert Kelvin (und mehr) überschritten werden muss. Dies bedeutet, dass die Trägergastemperatur zwischen 40 °C und 2000°C liegen kann. Die angegebene Obergrenze ergibt sich aus Beschränkungen der Kaltgasspritzanlage, die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt wird, und nicht aus dem Verfahren selbst. Die notwendige Trägergastemperatur lässt rechnerisch ermitteln und ist durch einfache Versuchsreihen bestimmbar.

**[0010]** Die zu verwendenden Trägergastemperaturen richten sich folglich nach dem jeweiligen Spritzwerkstoff und der mit der jeweiligen Spritzvorrichtung erzielbaren Einwirkzeit auf die Partikel. Sie lässt sich rechnerisch ermitteln und ist auch mit routinemäßigen Versuchsreihen bestimmbar. Die Schmelztemperatur der unterschiedlichen Spritzwerkstoffe ist in der Regel bekannt und wird vom Hersteller angegeben oder ist entsprechenden Nachschlagewerken zu entnehmen. Die Einwirkzeit entspricht der Verweildauer der Partikel bei der jeweiligen Temperatur. Diese richtet sich insbesondere nach dem Weg, den die Partikel in der Erwärmungszone zurücklegen, sowie nach der Geschwindigkeit, mit der die Partikel durch die Erwärmungszone transportiert werden, sowie nach der Gasart des Trägergasstroms, da die Wärmeübertragung von dem verwendeten Gas abhängt.

**[0011]** Die Tatsache, dass die Spritzpartikel während des Verfahrens teilweise aufgeschmolzen waren, hat Auswirkungen auf die Beschichtung selbst. Folglich kann man aus dem Gefüge und den Eigenschaften der Beschichtung schließen, ob diese mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt wurden. Waren die Partikel, wie beim erfindungsgemäßen Verfahren, teilweise aufgeschmolzen, findet beim Erstarren der Partikel in dem geschmolzenen Bereich eine Gefügeneubildung statt, so dass sich das Gefüge der aufgeschmolzenen und der nicht aufgeschmolzenen Bereiche unterscheidet. Beim herkömmlichen Kaltgasspritzen zeigen sich diese Unterschiede im Gefüge nicht, da ja kein Aufschmelzen der Partikel erfolgt und es somit keine unterschiedlichen Bereiche gibt. Bei den klassischen thermischen Spritzverfahren hingegen werden sie Spritzwerkstoffe vollständig geschmolzen, so dass auch hier keine Bereiche unterschiedlicher Gefüge und Eigenschaften entstehen. Gefüge und Eigenschaften lassen sich im Schliff unter dem Mikroskop beurteilen, so dass die Art der Entstehung der Beschichtung der Beschichtung selbst entnommen werden kann.

**[0012]** Bei herkömmlichen Spritzverfahren, in denen der Spritzwerkstoff in aufgeschmolzener Form auf das Substrat trifft, ist ohne aufwendige Zusatzmaßnahmen kein ausreichender Oxidationsschutz möglich. Insbesondere im geschmolzenen Zustand weisen Metalle eine hohe Oxidationsanfälligkeit auf. Dieser Nachteil tritt beim Kaltgasspritzen in sehr viel geringerem Umfang auf, da die Partikel in "kalter" Form, d.h. in nicht geschmolzendem Zustand, auf das Substrat auftreffen. Auch in dem erfindungsgemäßen Verfahren ist ein Oxidationsschutz sichergestellt, weil die Spritzpartikel nur in einem Teilbereich der Spritzdüse in (teil)flüssiger Form vorliegen, und beim Verlassen der Düse vorteilhafterweise bereits wieder erstarrt sind, so dass die Oxidation zumindest weitgehend verhindert wird. Die Oxidation der aufgeschmolzenen Partikel kann durch eine geeignete Wahl des Trägergasstroms verhindert werden, indem geeignete Inertgase wie beispielsweise Stickstoff, Helium, oder Argon oder deren Gemische, verwendet werden. Duch das erfindungsgemäße Verfahren kann daher eine hohe Energiemenge eingebracht und damit die Verformbarkeit der Spritzpartikel gesteigert werden, ohne eine übermäßige Oxidation zu verursachen.

**[0013]** Für den Trägergasstrom kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Vorteil Stickstoff, Helium oder Luft oder ein Gemisch daraus verwendet werden. Ferner kann auch ein Argon oder ein anderes Gas oder ein Gasgemisch daraus verwendet werden. Soll eine Oxidation vermieden werden, muss selbstverständlich ein Gasgemisch ohne Sauerstoff verwendet werden.

**[0014]** In einer üblicherweise zum Kaltgaspritzen verwendeten Düse durchlaufen die Spritzpartikel im Trägergasstrom beispielsweise zunächst einen konvergierenden Bereich, in dem sich der Querschnitt des Düsenkanals verringert und damit der Trägergasstrom beschleunigt wird. Dem konvergenten Bereich der Düse schließt sich nach dem Düsenhals, welcher gegebenenfalls ein verlängerter Halsabschnitt sein kann, ein divergierender Bereich an. Im divergenten Teil der Düse wird der Trä-

gergasstrom entspannt, womit eine Beschleunigung und eine Abkühlung einhergeht. Da sich der Trägergasstrom abkühlt, kühlen sich auch die Spritzpartikel ab. Auch wenn keine divergierende Düse verwendet wird, sinkt die Temperatur von Trägergas und Spritzpartikel nach dem engsten Querschnitt der Düse bis zum Auftreffen auf das Substrat ab.

**[0015]** Wie zuvor angegeben, umfasst das erfindungsgemäße Verfahren eine Einstellung der Temperatur der Spritzpartikel derart, dass diese beim Aufprall auf das Substrat die Schmelztemperatur des Spritzwerkstoffs unterschreitet. Dennoch ist diese aufgrund der zuvor vorgenommenen Erwärmung bis zum teilweisen Aufschmelzen der Partikel signifikant höher als bei herkömmlichen Kaltgasspritzverfahren.

**[0016]** Sämtliche Temperaturen der Spritzpartikel können im Rahmen der vorliegenden Erfindung durch eine Steuerung der Temperatur des Trägergasstroms und/oder des Drucks, mit dem dieser der Spritzdüse zugeführt wird, und durch die Verweilzeit der Spritzpartikel in dem heißen Trägergas eingestellt werden. Wird also das Trägergas ausreichend erwärmt und werden die Spritzpartikel so injiziert, dass sie ausreichend lange im heißen Gasstrom verweilen, werden die Spritzpartikel teilweise aufschmelzen und es handelt sich dann um das erfindungsgemäße Verfahren. Eine zusätzliche Erwärmung, z.B. stromabwärtig der Düse, ist zwar als Zusatz möglich, aber in der Regel nicht erforderlich. Ein derartiges Verfahren lässt sich damit einfach und kostengünstig implementieren, weil bereits vorhandene Steuer- bzw. Regeleinheiten weiter genutzt werden können. Gleichwohl kann auch eine Nacherwärmung der Spritzpartikel erfolgen, beispielsweise durch Mikrowellen wie in der EP 1 593 437 B1 offenbart. Dies ermöglicht eine weitere Erhöhung des Energieeintrags.

**[0017]** Eine Kaltgasspritzanlage ist folglich für das erfindungsgemäße Verfahren geeigent, wenn diese derart ausgestaltet ist, dass sie eine Trägergastemperatur und eine Verweildauer der Partikel in dem heißen Trägergas erlaubt, welche die Spritzpartikel hinreichend erwärmen, so dass diese die zuvor erläuterten Bedingungen erfüllen.

**[0018]** Vorteilhafterweise werden die Partikel zumindest teilweise derart erwärmt, dass ihre mittlere Temperatur beim Aufprall auf das Substrat mindestens 60%, 70% oder 80% der Schmelztemperatur des Spritzwerkstoffs in Kelvin beträgt. Dies erfolgt durch eine entsprechende Einstellung der Temperatur, auf die die Spritzpartikel vor dem Düsenhals erwärmt werden. Bei 100% der Schmelztemperatur werden die Partikel flüssig, so dass dieser Wert in der Regel die Obergrenze eines günstigen Temperaturbereichs beim Aufprall darstellt. Werden unterschiedliche Spritzwerkstoffe verwendet, versteht sich, dass für einige der Partikel der genannte Wertebereich erreicht sein kann, für andere hingegen noch nicht. Für höher schmelzende Partikel kann daher die Temperatur beim Aufprall auf das Substrat bei 50% der Schmelztemperatur in Kelvin liegen, für niedriger schmelzende Partikel bei 90% oder darüber. Dieser Sachverhalt wird durch die verwendete Formulierung erfasst, wonach die Temperatur "wenigstens eines Teils der Spritzpartikel" beim Aufprall auf das Substrat eine entsprechende Temperatur aufweist.

**[0019]** Der Einfluss von Wärme bei beliebigen Prozessschritten während der Herstellung und der Verarbeitung von Werkstoffen sowie bei deren schließlicher Anwendung richtet sich bekanntermaßen nach der Temperatur, der die Werkstoffe ausgesetzt sind, und der entsprechenden Expositionszeit. Die Temperatur kann dabei auf die Schmelztemperatur der Werkstoffe bezogen und in °C oder K angegeben werden. Wird ein Werkstoff mit einer Schmelztemperatur von 1000 °C (1273 K) auf 500 °C (773 K) erwärmt, beträgt die Temperatur 50% der Schmelztemperatur in °C und ca. 61% der Schmelztemperatur in Kelvin.

**[0020]** Sämtliche bisher bekannten Verfahren zum Kaltgasspritzen umfassen eine Erwärmung der Spritzpartikel auf nicht wesentlich mehr als ca. 60% ihrer Schmelztemperatur in Kelvin. Beispielsweise kommt zum Verspritzen von Titan, das eine Schmelztemperatur von 1680 °C (1953 K) aufweist, in der Regel ein Gasstrom mit 1000 °C (773 K) zum Einsatz. Spritzpartikel mit 20 µm Durchmesser prallen dabei, wie experimentell feststellbar, mit ca 530 °C (803 K), also ca. 41 % ihrer Schmelztemperatur in K, auf das Substrat. Die Temperatur von Kupferpartikeln mit einer Partikelgröße von 20 µm beträgt bei Verwendung einer Gastemperatur von 800 °C beim Aufprall 53% der Schmelztemperatur in K. Wird Zink, das eine Schmelztemperatur von 420 °C aufweist, in einer Partikelgröße von ebenfalls 20 µm bei einer Gastemperatur von 400 °C gespritzt, beträgt die Aufpralltemperatur 63% der Schmelztemperatur in Kelvin. Es sei betont, dass diese Temperaturen für das Kaltgasspritzen bereits sehr hohe Werte darstellen, regelmäßig verwendete Werte liegen weit darunter.

**[0021]** Es hat sich gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere zur Herstellung von Schichten und Komponenten aus sogenannten warmfesten Werkstoffen vorteilhaft ist. Warmfeste Werkstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Verformbarkeit erst dann signifikant ansteigt, wenn sie auf eine Temperatur erwärmt werden, die über einem Wert von 0,5 bis 0,6 der Schmelztemperatur liegt; d.h. die Verformbarkeit steigt ab einer Temperatur von 50 % bis 60 % der Schmelztemperatur stark an. Eine gute Verformbarkeit unterstützt die Bildung der Schicht. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich deshalb Beschichtungen aus warmfesten Werkstoffen besonders effektiv herstellen. Diese Feststellung trifft für viele unterschiedliche Werkstoffe zu. Insbesondere zählen dazu Legierungen auf Eisen-, Nickel- und Kobaltbasis. Auch die sogenannten MCrAlY's gehören dazu. MCrAlY's werden sehr viel im Triebwerk- und Turbinenbau eingesetzt. Dazugehörige Legierungen auf Ni-Basis werden auch als Nickelbasis-Superlegierungen bezeichnet. Eine beispielhafte und typische MCrAlY-Legierung, wie sie im Triebwerks- und

Turbinenbau zum Einsatz kommt, weist eine Schmelztemperatur von ca. 1400 °C (1673 K) auf. Diese Legierung weist erst ab einer Temperatur von 730 °C (1003 K, also 60% der Schmelztemperatur) eine ausreichende Verformbarkeit auf, so dass die Spritzpartikel nur dann auf dem Substrat gut haften, wenn sie beim Auftreffen eine Temperatur von 730 °C und mehr aufweisen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist nun gewährleistet, das die hochwarmfesten Werkstoffe beim Auftreffen auf das Substrat diese Temperatur aufweisen.

**[0022]** Ein entsprechendes Verfahren kann auch insbesondere zum Spritzen von Spritzpartikeln verwendet werden, die aus einem Spritzwerkstoff bestehen, der Aluminium, Eisen, Kupfer, Nickel, Zink und/oder Zinn und/oder Legierungen hiervon aufweist.

**[0023]** Auch zur Herstellung von Schichten und Komponenten aus Kompositmaterialien ist das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft, weil sich hierbei eine nichtmetallische Komponente, z.B. Keramik oder Graphit, aufgrund der guten plastischen Verformbarkeit des erwärmten Metalls besonders gut in das Materialgefüge einbinden lässt. Das erfindungsgemäße Verfahren lässt auch die Verarbeitung relativ grober und damit kostengünstiger Partikel zu, die sich herkömmlicherweise nicht ausreichend verformen lassen und damit keine dichten Schichten bilden. Aus demselben Grund kann auch auf Material mit weniger enger Partikelgrößenverteilung zurückgegriffen werden, was ebenfalls Kostenvorteile bietet.

**[0024]** Ebenfalls ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Schichten und Komponenten aus Werkstoffen, die eine glasartige, amorphe Struktur aufweisen, von Vorteil. Dazu werden Spritzpartikel aus Werkstoffen, die eine glasartige Struktur aufweisen, insbesondere aus Kunststoffen oder metallischen Gläsern verwendet. Werkstoffe mit einer glasartigen oder auch amorphen Struktur sind erst oberhalb einer sogenannten Glasübergangstemperatur plastisch verformbar. Dazu gehören beispielsweise sowohl metallische Gläser, bei denen die einzelnen Atome weitgehend regellos angeordnet sind, als auch Kunststoffe, bei denen die Moleküketten regellos angeordnet sind. Die Bezeichnung glasartig besagt also, das die Bausteine, d.h. die Atome oder Moleküle, nicht regelmäßig wie in einem Kristallgitter angeordnet sind, sondern regellos wie beispielsweise die Atome in einem Fensterglas.

**[0025]** Vorteilhafterweise wird in einem erfindungsgemäßen Verfahren eine Spritzdüse verwendet, in der der Trägergasstrom mit den Spritzpartikeln in einem konvergierenden Düsenabschnitt komprimiert und in einem divergierenden Düsenabschnitt expandiert wird. Eine für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbare Einrichtung weist also beispielsweise eine Lavaldüse auf. Eine derartige Lavaldüse erlaubt eine starke Beschleunigung der Spritzpartikel auf das Substrat.

**[0026]** Die Spritzpartikel werden hierbei stromaufwärtig des Düsenhalses der Lavaldüse, also in oder stromaufwärtig des konvergenten Bereichs der Düse bzw. ihres engsten Querschnitts, in den Gasstrom eingebracht. In diesem Zusammenhang ist jeodch auch eine Anordnung vorteilhaft, wie sie in der EP 1 369 498 B1 offenbart ist. Durch eine entsprechende Einbringung der Spritzpartikel lässt sich eine relativ lange Kontaktzeit der Spritzpartikel mit dem Gasstrom erzielen und dabei eine große Energiemenge einbringen. Gleichzeitig wird ein Anbakken der Spritzpartikel an die Düseninnenwand reduziert. Das erfindungsgemäße Verfahren kann jedoch auch ohne die Verwendung einer Lavaldüse durchgeführt werden, weil die Spritzpartikel durch die vorgeschaltete starke Erwärmung bereits eine ausreichend gute Verformbarkeit aufweisen, die ein Anhaften am Substat auch ohne übermäßige Beschleunigung sicherstellt. Dies erlaubt eine mechanische Schonung des Substrats.

**[0027]** Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird eine Spritzdüse verwendet, die eine Vorkammer und/oder einen verlängerten konvergenten Abschnitt zur Erwärmung der Spritzpartikel aufweist, wie z.B. in der EP 1 791 645 B1 offenbart. Wird nun der verwendeten Spritzdüse eine Vorkammer vorgeschaltet oder der konvergente Abschnitt, z.B. einer Lavaldüse, ausreichend verlängert, lässt sich sicherstellen, dass beispielsweise mindestens 80% der Spritzpartikel eine Temperatur erreichen, die zumindest 70% der des Trägergasstroms entspricht.

**[0028]** Vorteilhafterweise wird zur Erwärmung des Trägergasstroms, durch den wiederum die Spritzpartikel erwärmt werden, wenigsten ein externer Gasheizer verwendet. Ein verwendbarer Gasheizer ist z.B. in der EP 0 924 315 B1 offenbart. Das verwendete Gas oder Gasgemisch wird in einem Gasdruckbehälter vorgehalten und wird in einem Gaspufferbehälter zwischengespeichert. Nach der Entnahme aus dem Gaspufferbehälter wird das Gas oder Gasgemisch mittels einer elektrischen Widerstandsheizung, induktiv und/oder mittels eines Plasmabrenners erwärmt. Eine ausreichend starke Erwärmung kann auch durch Verwendung von mehreren Heizern, insbesondere Vor- und Nachheizern wie in der DE 10 2005 004 117 offenbart, erzielt werden. Die EP 1 785 679 A1 offenbart einen ebenfalls verwendbaren Heizer, der beheizbare Filamente aufweist.

**[0029]** Besonders vorteilhaft ist ein Heizer, der einen resistiv beheizbaren Graphitfilz aufweist. Graphitfilze bestehen aus dünnen Fäden aus Graphit, die sich zusammengeknäuelt berühren. Wird bei geeigneter Kontaktierung eine elektrische Spannung an einen Graphitfilz angelegt, fließt trotz der Unterbrechung der Fäden ein Strom, weil dieser sich auch über die Kontaktstellen der Fäden ausbreiten kann. Ein Graphitfilz erwärmt sich daher in seiner Gesamtheit im Stromdurchgang und kann daher ein Gas erhitzen, das durch den Graphitfilz strömt. Weil die Graphitfasern im Graphitfilz sehr dünn sind, ist die Oberfläche, über die die Wärme auf das Gas übertragen wird, insgesamt sehr groß. Hierdurch wird eine Gaserhitzung bei hohen Drücken und hohen Temperaturen mögich. Die erzielbaren Temperaturen können bei mehr als 1500 °C liegen und bis zu 2000 °C reichen.

**[0030]** Besonders vorteilhaft ist ein entsprechendes Verfahren, wenn hierbei eine Spritzdüse verwendet wird, die zumindest in einem Bereich ihrer Innenwand in einem Kontaktbereich mit den Spritzpartikeln ein Graphitmaterial aufweist.

**[0031]** Ein "Graphitmaterial" bezeichnet dabei im Rahmen dieser Anmeldung jegliches graphithaltige Material, darunter Reingraphit als Vollmaterial, aber auch insbesondere entsprechende Verbundmaterialien oder Beschichtungen. Graphitmodifikationen wie beispielsweise Glaskohlenstoff sind hiervon ebenfalls umfasst.

**[0032]** Es wurde herausgefunden, dass ein Graphitmaterial in dem genannten Einsatzgebiet eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften aufweist, die insbesondere in Kombination die erläuterten deutlich erhöhten Temperaturen zulassen. Zudem hat ein Graphitmaterial den Vorteil, dass es ein Anbacken der heißen Spritzpartikel an der Düseninnenwand unterbindet und somit auch das Verspritzen (teil)flüssiger Partikel erlaubt. Insbesondere kann für ein erfindungsgemäßes Verfahren eine Düse zum Einsatz kommen, die Glaskohlenstoff als Graphitmaterial aufweist. Glaskohlenstoff, auch als glasartiger Kohlenstoff bezeichnet, vereinigt dabei glasartige keramische Eigenschaften mit denen des Graphits und bietet damit besondere Vorteile. Auch metallische, teil- oder vollkeramische Spritzdüsen und/oder Spritzdüsen mit entsprechenden Einsätzen, z.B. Keramikdüsen mit Graphiteinsätzen oder Metalldüsen mit Keramikeinsätzen können vorteilhaft sein. Die jeweiligen Materialien können auch in Form von Beschichtungen aufgebracht werden, was gegenüber Vollmaterialien eine besonders kostengünstige Herstellung ermöglicht. Ein Vollmaterial hat beispielsweise im Fall von Graphit den Vorteil, dass sich dessen Wärmeleiteigenschaften in besonderer Weise wirksam werden können. Eine entsprechende Düse kann daher Wärme besonders effektiv abführen.

**[0033]** Ein Einsatz bzw. eine Einlage aus einem entsprechenden Material, z.B. Keramik, Graphit oder Glaskohlenstoff, lässt sich beispielsweise bei Abnutzung sehr einfach ersetzen. Mit besonderem Vorteil können Graphitmaterialien auch in Form von Verbundwerkstoffen eingesetzt werden. Hierbei kann es sich um Materialien auf Grundlagen von Metallen und/oder Kunststoffen handeln.

**[0034]** Die erfindungsgemäß ebenfalls vorgeschlagene Vorrichtung, insbesondere in Form einer Spritzpistole mit einer ein Graphitmaterial aufweisenden Düse, profitiert in gleicher Weise von den Vorteilen des erläuterten Verfahrens.

**[0035]** Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen.

**[0036]** Die Erfindung ist anhand eines Ausführungsbeispieles in der Zeichnung schematisch dargestellt und wird im Folgenden unter Bezugnahme auf die Zeichnung ausführlich beschrieben.

Figurenbeschreibung

**[0037]**

Figur 1 zeigt eine Spritzpistole in schematischer Darstellung, die zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens eingerichtet sein kann.

**[0038]** In Figur 1 ist eine Spritzpistole schematisch dargestellt und insgesamt mit 1 bezeichnet. Die Spritzpistole 1 weist eine Spritzdüse 10 auf.

**[0039]** Die Spritzpistole 1 ist auf ein Substrat S gerichtet und weist Gaseinlässe 2, 3 auf, über die ein Gasstrom G, insbesondere ein auf die oben genannten Temperaturen erwärmter Gasstrom G, bereitgestellt werden kann. Zur Erwärmung eines Gasstroms G kann eine stromaufwärtig der Spritzpistole 1 angeordnete Gasheizeinrichtung vorgesehen sein. Weitere Gaseinlässe 3 können zur Einstellung eines Gasgemischs und/oder einer Gastemperatur des Gasstroms G verwendet werden.

**[0040]** Eine Spritzpistole 1 kann einen externen Pulverförderer aufweisen (nicht dargestellt), in den ein Teil des Gasstroms G geleitet wird, mit dem die Spritzpartikel P in die Spritzpistole 1 eingespeist werden. Ein Partikeleinlass 4 ist vorgesehen, mittels dessen Spritzpartikel P in die Spritzpistole 1 eingespeist werden können. Hierzu ist eine stromaufwärtig der Spritzpistole 1 bereitgestellte, jedoch nicht dargestellte Partikeleinspeiseeinrichtung in Form eines Pulverförderers vorgesehen, über die ein Teil des Gasstroms G, ggf. in (teil)erwärmter Form, geleitet wird. Der Trägergasstrom G und die Spritzpartikel P gelangen in eine Mischkammer 5, die innerhalb eines mehrteiligen Gehäuses 6 der Spritzpistole 1 angeordnet ist. Das Gehäuse 6 ist teilweise eröffnet dargestellt. Die Mischkammer 5 kann weitere Einrichtungen zur Vermischung des Gasstroms G und der Spritzpartikel P aufweisen.

**[0041]** Eine Spritzdüse 10 besitzt spritzpistolenseitig einen Düseneingang 11 und substratseitig eine Düsenmündung 12. Zwischen Düseneingang 11 und Düsenmündung 12 erstreckt sich ein Düsenkanal 13. Der Düsenkanal 13 weist, falls die Spritzdüse 10 als Lavaldüse ausgebildet ist, an strömungsoptimierter Position einen Düsenhals 14 auf. Vom Düseneingang zum Düsenhals 14 verjüngt sich der Querschnitt des Düsenkanals 13. Vom Düsenhals 14 zur Düsenmündung 12 erweitert sich der Düsenkanal 13, so dass mittels des Laval-Effekts eine Beschleunigung eines komprimierten und erwärmten Gasstroms bewirkt werden kann. Der Gasstrom mit den entsprechend erwärmten Partikeln P wird als Gas-Spritzpartikel-Gemisch GP auf das Substrat S geschleudert. Die Spritzdüse 10 weist vorteilhafterweise insbesondere zwischen Düsenhals 14 und Düsenmündung 12 innenseitig ein Graphitmaterial auf.

Bezugszeichenliste

**[0042]**

| | |
|---|---|
| S | Substrat |
| G | Gasstrom |
| P | Partikel |
| GP | Gas-Partikel-Gemisch |
| 1 | Kaltgasspritzpistole |
| 2 | Gaseinlass |
| 3 | Gaseinlass |
| 4 | Partikeleinlass |
| 5 | Mischkammer |
| 6 | Gehäuse |
| 10 | Spritzdüse |
| 11 | Düseneingang |
| 12 | Düsenmündung |
| 13 | Düsenkanal |
| 14 | Düsenhals |

**Patentansprüche**

**1.** Verfahren zum thermischen Spritzen, bei dem Spritzpartikel (P) eines pulverförmigen Spritzwerkstoffes in einen heißen Trägergasstrom (G) eingebracht, durch den heißen Trägergasstrom (G) erwärmt und mittels einer Spritzdüse (10) auf eine Oberfläche eines Substrats (S) gespritzt werden, wobei die Temperatur der Spritzpartikel (P) beim Aufprall auf das Substrat (S) die Schmelztemperatur des Spritzwerkstoffs unterschreitet, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spritzpartikel (P) in dem heißen Trägergasstrom (G) vor dem Düsenhals (14) auf eine Temperatur erwärmt werden, die dort ein wenigstens teilweises Aufschmelzen der Spritzpartikel bewirkt.

**2.** Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Temperatur, auf die die Spritzpartikel (P) vor dem Düsenhals (14) erwärmt werden, durch Steuern einer Temperatur des Trägergasstroms (G) und/oder eines Drucks, mit dem der Trägergasstrom (G) der Spritzdüse (10) zugeführt wird, eingestellt wird.

**3.** Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Temperatur, auf die die Spritzpartikel (P) vor dem Düsenhals (14) erwärmt werden, derart eingestellt wird, dass die Temperatur wenigstens eines Teils der Spritzpartikel beim Aufprall auf das Substrat mehr als 60%, 70% oder 80% der Schmelztemperatur des entsprechenden Spritzwerkstoffs in Kelvin beträgt.

**4.** Verfahren nach einem der vorstehenen Ansprüche, bei dem Spritzpartikel (P) aus metallischen Wekrstoffen verwendet werden, insbesonders aus warmfesten Legierungen auf Eisen-, Nickel- oder Kobaltbasis, besonders bevorzugt aus einer MCrAlY-Legierung und/oder aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Nickel, Zink und/oder Zinn und/oder Legierungen, welche zumindest eines dieser Elemente enthalten.

**5.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem Spritzpartikel (P) aus Kompositmaterialien verwendet werden.

**6.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem Spritzpartikel (P) aus Werkstoffen mit einer glasartigen Struktur verwendet werden, insbesonders aus Kunststoffen oder metallischen Gläsern.

**7.** Verfahren nach einem der vorstehenen Ansprüche, bei dem eine Spritzdüse (10) verwendet wird, in der der Trägergasstrom (G) mit den Spritzpartikeln (P) zunächst in einen konvergierenden Düsenabschnitt eingeleitet und anschließend in einem divergierenden Düsenabschnitt expandiert wird.

**8.** Verfahren nach einem der vorstehenen Ansprüche, bei dem eine Spritzdüse (10) verwendet wird, die zumindest in einem Bereich ihrer Innenwand in einem Kontaktbereich mit den Spritzpartikeln (P) ein Graphit- und/oder ein Keramikmaterial aufweist und/oder aus einem Graphit- und/oder einem Keramikmaterial besteht.

**9.** Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem eine Spritzdüse (10) verwendet wird, die eine Vorkammer und/oder einen verlängerten konvergenten Abschnitt zur Erwärmung der Spritzpartikel (P) aufweist.

**10.** Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem zur Erwärmung des Trägergasstroms (G), durch den die Spritzpartikel (P) erwärmt werden, wenigstens eine externe Gasheizung vorgesehen ist.

**11.** Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem für den Trägergasstrom Stickstoff, Helium oder Luft oder ein Gemisch daraus verwendet wird.

**12.** Vorrichtung (1), die zur Durchführung eines Verfah-

rens nach einem der vorstehenden Ansprüche eingerichtet ist, **gekennzeichnet durch** Mittel, die dazu ausgebildet sind, Spritzpartikel (P) eines pulverförmigen Spritzwerkstoffes in einen heißen Trägergasstrom (G) einzubringen, **durch** den heißen Trägergasstrom (G) zu erwärmen und mittels einer Spritzdüse (10) auf eine Oberfläche eines Substrats (S) zu spritzen, wobei die Temperatur der Spritzpartikel (P) beim Aufprall auf das Substrat (S) die Schmelztemperatur des Spritzwerkstoffs unterschreitet und die Spritzpartikel (P) vor dem Düsenhals (14) auf eine Temperatur erwärmbar sind, die dort ein wenigstens teilweises Aufschmelzen der Spritzpartikel bewirkt.

**13.** Vorrichtung (1) nach Anspruch 10, bei der die Verfahren nach einem der vorstehenen Ansprüche, bei dem eine Spritzdüse (10) verwendet wird, die zumindest in einem Bereich ihrer Innenwand ein Graphit- und/oder ein Keramikmaterial aufweist und/oder aus einem Graphit- und/oder einem Keramikmaterial besteht.

**14.** Vorrichtung (1) nach Anspruch 10 oder 11, die eine Spritzdüse (10), die eine Vorkammer und/oder einen verlängerten konvergenten Abschnitt der Spritzdüse (10) zur Erwärmung der Spritzpartikel (P) umfasst.

**15.** Vorrichtung (1) nach Anspruch 12, welche eine externe Gasheizung zur Erwärmung des Trägergasstroms (G) aufweist.

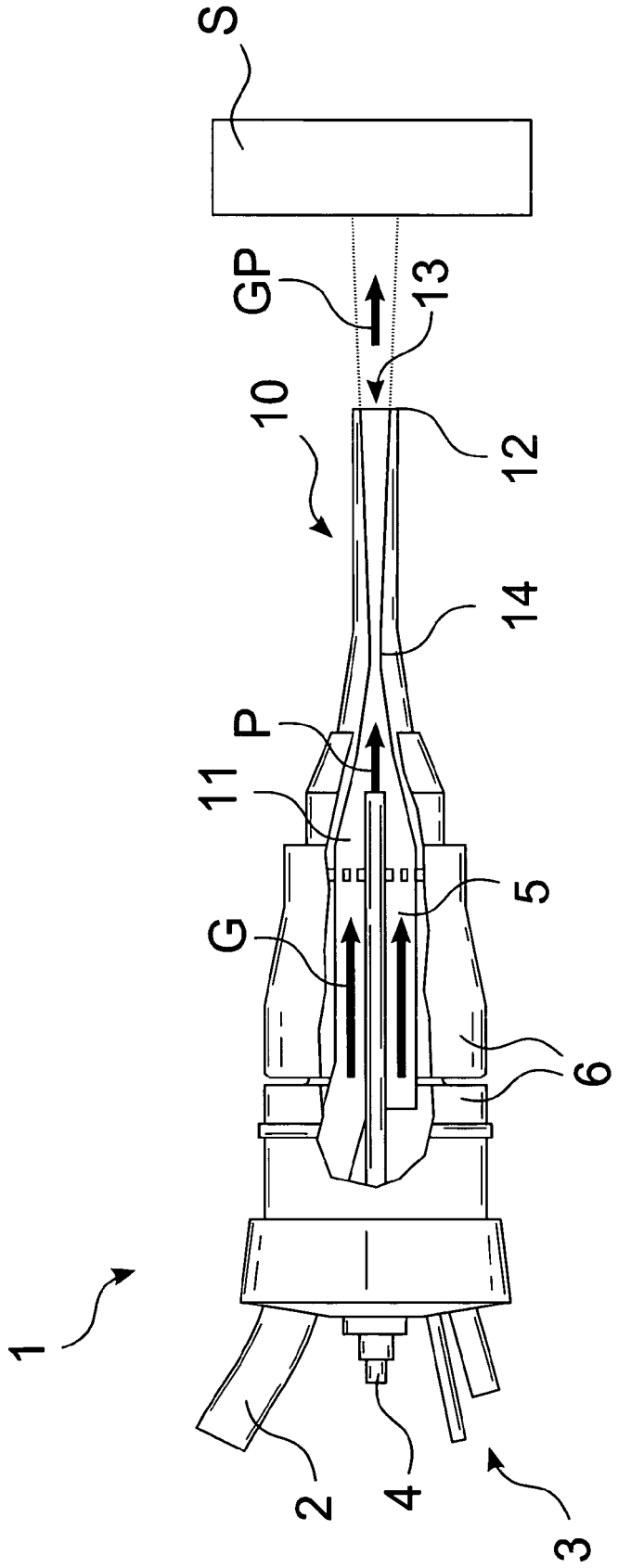


Fig. 1

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 12 00 2884

## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
|---|---|---|---|
| X<br>A | US 2004/058064 A1 (FULLER BRIAN K [US] ET AL) 25. März 2004 (2004-03-25)<br>* Ansprüche 1,7,14,15; Abbildungen 1,2 * | 12-15<br>1 | INV.<br>C23C24/04<br>C23C24/08<br>B05B7/14 |
| X<br>A | US 2004/058065 A1 (STEENKISTE THOMAS HUBERT VAN [US] ET AL VAN STEENKISTE THOMAS HUBERT [])<br>25. März 2004 (2004-03-25)<br>* Anspruch 1; Abbildung 1 * | 12-15<br>1 | |
| A | DE 10 2006 014124 A1 (LINDE AG [DE])<br>27. September 2007 (2007-09-27)<br>* Ansprüche 1-22; Abbildungen 1-3 * | 12-15 | |
| A,D | EP 1 791 645 B1 (LINDE AG [DE])<br>12. Dezember 2007 (2007-12-12)<br>* Absätze [0014], [0015], [0016], [0026], [0027]; Ansprüche 5,7 * | 9,11,14 | |
| A,D | EP 0 924 315 A1 (LINDE AG [DE])<br>23. Juni 1999 (1999-06-23)<br>* Absätze [0007], [0015]; Ansprüche 3,10 * | 10,11,15 | |
| A,D | DE 10 2005 004117 A1 (LINDE AG [DE])<br>6. April 2006 (2006-04-06)<br>* Ansprüche 1-10 * | 9,10,14, 15 | |
| A,D | EP 1 785 679 A1 (LINDE AG [DE])<br>16. Mai 2007 (2007-05-16)<br>* Ansprüche 1-18 * | 10,15 | |

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)

C23C
B05B

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer |
|---|---|---|
| Den Haag | 20. Juli 2012 | 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 : 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

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

## ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 12 00 2884

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.

20-07-2012

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|
| US 2004058064 A1 | 25-03-2004 | KEINE | |
| US 2004058065 A1 | 25-03-2004 | EP 1403396 A1 | 31-03-2004 |
| | | US 2004058065 A1 | 25-03-2004 |
| DE 102006014124 A1 | 27-09-2007 | CA 2645846 A1 | 04-10-2007 |
| | | CN 101410551 A | 15-04-2009 |
| | | DE 102006014124 A1 | 27-09-2007 |
| | | EP 1999297 A1 | 10-12-2008 |
| | | JP 2009531167 A | 03-09-2009 |
| | | KR 20090006119 A | 14-01-2009 |
| | | US 2007221746 A1 | 27-09-2007 |
| | | WO 2007110134 A1 | 04-10-2007 |
| EP 1791645 B1 | 12-12-2007 | AT 380599 T | 15-12-2007 |
| | | DE 102005004116 A1 | 06-04-2006 |
| | | EP 1791645 A1 | 06-06-2007 |
| | | ES 2297754 T3 | 01-05-2008 |
| | | WO 2006034778 A1 | 06-04-2006 |
| EP 0924315 A1 | 23-06-1999 | DE 19756594 A1 | 24-06-1999 |
| | | EP 0924315 A1 | 23-06-1999 |
| DE 102005004117 A1 | 06-04-2006 | DE 102005004117 A1 | 06-04-2006 |
| | | WO 2006034777 A1 | 06-04-2006 |
| EP 1785679 A1 | 16-05-2007 | DE 102005053731 A1 | 24-05-2007 |
| | | EP 1785679 A1 | 16-05-2007 |
| | | JP 2009515132 A | 09-04-2009 |
| | | US 2009226156 A1 | 10-09-2009 |

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 1593437 B1 **[0016]**
- EP 1369498 B1 **[0026]**
- EP 1791645 B1 **[0027]**
- EP 0924315 B1 **[0028]**
- DE 102005004117 **[0028]**
- EP 1785679 A1 **[0028]**