

(19)



(11)

EP 2 737 101 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.11.2018 Patentblatt 2018/46

(51) Int Cl.:

C23C 4/04 (2006.01) **C23C 4/06** (2016.01)
C23C 4/12 (2016.01) **C23C 24/04** (2006.01)
C23C 4/08 (2016.01) **C23C 4/129** (2016.01)
C23C 4/134 (2016.01) **C23C 4/123** (2016.01)

(21) Anmeldenummer: **12741314.4**(22) Anmeldetag: **25.07.2012**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/064639

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/014214 (31.01.2013 Gazette 2013/05)

(54) **BESCHICHTUNGSVERFAHREN NUTZEND SPEZIELLE PULVERFÖRMIGE BESCHICHTUNGSMATERIALIEN UND VERWENDUNG DERARTIGER BESCHICHTUNGSMATERIALIEN**

COATING METHOD USING SPECIAL POWDERED COATING MATERIALS AND USE OF SUCH COATING MATERIALS

PROCÉDÉ DE REVÊTEMENT METTANT EN OEUVRE DES MATÉRIAUX DE REVÊTEMENT PULVÉRULENTS SPÉCIAUX ET UTILISATION DE TELS MATÉRIAUX DE REVÊTEMENT

(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

- **WOLFRUM, Christian**
91052 Erlangen (DE)
- **REIS, Andreas**
90425 Nürnberg (DE)

(30) Priorität: **25.07.2011 DE 102011052121**

(74) Vertreter: **Louis Pöhlau Lohrentz**
Patentanwälte
Postfach 30 55
90014 Nürnberg (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.06.2014 Patentblatt 2014/23

(73) Patentinhaber: **Eckart GmbH**
91235 Hartenstein (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 1 647 610 WO-A1-2009/062769
DE-A1-102007 006 820 DE-C1- 10 000 979
US-A- 4 513 020 US-A1- 2003 191 009
US-A1- 2006 134 343 US-A1- 2009 202 735

(72) Erfinder:

- **HÖFENER, Sebastian**
90482 Nürnberg (DE)
- **RUPPRECHT, Markus**
92265 Edelsfeld (DE)

EP 2 737 101 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung behandelt spezielle pulverförmige Beschichtungsmaterialien. Ferner umfasst die vorliegende Erfindung die Verwendung derartiger pulverförmiger Beschichtungsmaterialien. Ferner umfasst die vorliegende Erfindung Verfahren zur Substratbeschichtung unter Verwendung derartiger pulverförmiger Beschichtungsmaterialien.

[0002] Es sind bereits eine Vielzahl an Beschichtungsverfahren für unterschiedliche Substrate bekannt. Beispielsweise werden Metalle oder deren Vorstufen aus der Gasphase auf einer Substratoberfläche abgeschieden, siehe z.B. PVD- oder CVD-Verfahren. Ferner können entsprechende Stoffe beispielsweise aus einer Lösung mittels galvanischer Verfahren abgeschieden werden. Zudem ist es möglich, Beschichtungen beispielsweise in der Form von Lacken auf die Oberfläche aufzubringen. Alle Verfahren besitzen jedoch spezifische Vor- und Nachteile. Beispielsweise werden bei der Auftragung in Form von Lacken große Mengen an Wasser und/oder organische Lösemittel benötigt, eine Trocknungszeit ist erforderlich, das aufzubringende Beschichtungsmaterial muss mit dem Basislack kompatibel sein und ein Rest der Basislackes verbleibt ebenfalls auf dem Substrat. Beispielsweise die Aufbringung mittels PVD-Verfahren erfordert große Mengen an Energie, um schwerflüchtige Stoffe in die Gasphase zu bringen.

[0003] In Anbetracht der vorgenannten Einschränkungen wurde eine Vielzahl von Beschichtungsverfahren entwickelt, um die für den jeweiligen Verwendungszweck gewünschten Eigenschaften bereitzustellen. Bekannte Verfahren nutzen zur Erzeugung der Beschichtungen beispielsweise kinetische Energie, thermische Energie oder Mischungen hiervon, wobei die thermische Energie beispielsweise aus einer konventionellen Verbrennungsflamme oder einer Plasmaflamme stammen kann. Letztere werden weiter unterschieden in thermische und nichtthermische Plasmen, denen gemein ist, dass ein Gas partiell oder vollständig in freie Ladungsträger wie Ionen oder Elektronen aufgetrennt wird.

[0004] Beim Kaltgasspritzen erfolgt die Bildung der Beschichtung durch Aufbringen eines Pulvers auf eine Substratoberfläche, wobei die Pulverpartikel stark beschleunigt werden. Hierzu wird ein erhitztes Prozessgas durch Expansion in einer Lavalldüse auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt und anschließend das Pulver injiziert. Infolge der hohen kinetischen Energie bilden die Partikel beim Auftreffen auf der Substratoberfläche eine dichte Schicht.

[0005] Beispielsweise offenbart die WO 2010/003396 A1 die Verwendung des Kaltgasspritzens als Beschichtungsverfahren zum Aufbringen von Verschleißschutzbeschichtungen. Weiterhin finden sich Offenbarungen des Kaltgasspritzverfahrens beispielsweise in EP 1 363 811 A1, EP 0 911 425 B1 und US 7,740,905 B2.

[0006] Das Flammsspritzen gehört zur Gruppe der thermischen Beschichtungsverfahren. Hierbei wird ein pulverförmiges Beschichtungsmaterial in die Flamme eines Brenngas-Sauerstoff-Gemisches eingebracht. Hierbei können beispielsweise mit Acetylen-Sauerstoffflammen Temperaturen von bis zu ungefähr 3200 °C erreicht werden. Details zum Verfahren können Publikationen wie z.B. EP 830 464 B1 und US 5,207,382 A entnommen werden. Beispielsweise wird die Verwendung von plättchenförmigen Pulvern aus Fe-, Ni- oder Co-basierten Legierungen für das Flammsspritzen in US 4 513 020 A offenbart. Beim thermischen Plasmaspritzen wird ein pulverförmiges Beschichtungsmaterial in ein thermisches Plasma injiziert. Im typischerweise verwendeten thermischen Plasma werden Temperaturen von bis zu ca. 20 000 K erreicht, wodurch das injizierte Pulver aufschmilzt und als Beschichtung auf einem Substrat abgeschieden wird. Das Verfahren des thermischen Plasmaspritzens und spezifische Ausführungsformen sowie Verfahrensparameter sind dem Fachmann bekannt. Exemplarisch wird auf die WO 2004/016821 verwiesen, die den Einsatz des thermischen Plasmaspritzens zum Aufbringen einer amorphen Beschichtung beschreibt. Ferner offenbart beispielsweise EP 0 344 781 den Einsatz des Flammsspritzens und des thermischen Plasmaspritzens als Beschichtungsverfahren unter Einsatz eines Wolframcarbidpulvergemisches. Spezifische Geräte zur Verwendung in Plasmaspritzverfahren sind vielfach in der Literatur beschrieben, wie beispielsweise in EP 0 342 428 A2, US 7,678,428 B2, US 7,928,338 B2 und EP 1 287 898 A2.

Beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen wird ein Kraftstoff unter hohem Druck verbrannt, wobei als Kraftstoff sowohl Brenngase, flüssige Brennstoffe und Mischungen hiervon eingesetzt werden können. In die hochbeschleunigte Flamme wird ein pulverförmiges Beschichtungsmaterial injiziert. Dieses Verfahren ist bekannt dafür, dass es sich durch verhältnismäßig dichte Spritzschichten auszeichnen soll. Auch das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen ist dem Fachmann gut bekannt und wurde bereits in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben. Beispielsweise offenbart EP 0 825 272 A2 eine Substratbeschichtung mit einer Kupferlegierung unter Einsatz des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens. Ferner offenbaren beispielsweise WO 2010/037548 A1 und EP 0 492 384 A1 das Verfahren des Hochgeschwindigkeitflammspritzens und Geräte zur Verwendung hierin. Darüber hinaus offenbart EP 1 647 610 A2 die Verwendung von pulverförmigen Chrom-Eisen-Legierungen zum Hochgeschwindigkeitsflammspritzen.

[0007] Das nichtthermische Plasmaspritzen erfolgt weitgehend analog zum thermischen Plasmaspritzen und Flammsspritzen. Ein pulverförmiges Beschichtungsmaterial wird in ein nichtthermisches Plasma injiziert und hiermit auf eine Substratoberfläche aufgetragen. Wie beispielsweise der EP 1 675 971 B1 entnommen werden kann, zeichnet sich dieses Verfahren durch eine besonders niedrige thermische Belastung des beschichteten Substrats aus. Auch dieses Verfahren, besondere Ausführungsformen und entsprechende Verfahrensparameter sind dem Fachmann aus verschiedenen Publikationen bekannt. Beispielsweise beschreibt die EP 2 104 750 A2 die Anwendung dieses Verfahrens und

eine Vorrichtung zu dessen Durchführung. Beispielsweise DE 103 20 379 A1 beschreibt die Herstellung eines elektrisch beheizbaren Elementes unter Einsatz dieses Verfahrens. Weitere Offenbarungen hinsichtlich des Verfahrens oder Vorrichtungen für das nichtthermische Plasmaspritzen finden sich beispielsweise in EP 1 675 971 B1, DE 10 2006 061 435 A1, WO 03/064061 A1, WO 2005/031026 A1, DE 198 07 086 A1, DE 101 16 502 A1, WO 01/32949 A1, EP 0 254 424 B1, EP 1 024 222 A2, DE 195 32 412 A1, DE 199 55 880 A1 und DE 198 56 307 C1.

Ein allgemeines Problem von Beschichtungsverfahren unter Einsatz eines pulverförmigen Beschichtungsmaterials ist es jedoch, dass unter verhältnismäßig milden Beschichtungsbedingungen nur eine unzureichende Beschichtungsqualität erreicht wird. Insbesondere bilden sich bei einem unvollständigen Aufschmelzen der Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials Hohlräume, die beispielsweise die optischen, haptischen oder elektrischen Eigenschaften, die Barriere Wirkung und/oder die Wärmeleitfähigkeit der Beschichtung beeinflussen können.

[0008] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein für die Verwendung in Beschichtungsverfahren geeignetes pulverförmiges Beschichtungsmaterial bereitzustellen, wobei die Herstellung bekannter Beschichtungen verbessert oder die Herstellung neuer Beschichtungen ermöglicht werden.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, durch das unter möglichst milden Beschichtungsbedingungen (Temperatur, Geschwindigkeit der auftreffenden Teilchen) die Erzeugung einer hochwertigen und homogenen Beschichtung ermöglicht.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines pulverförmigen Beschichtungsmaterials, das Vorteile gegenüber den bekannten pulverförmigen Beschichtungsmaterialien beim Einsatz bei der Beschichtung von Substraten bietet.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Partikel-haltigen pulverförmigen Beschichtungsmaterials bei einem Beschichtungsverfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaltgasspritzen, Flamspritzen, Hochgeschwindigkeitsflamspritzen, thermischem Plasmaspritzen und nichtthermischem Plasmaspritzen, wobei die Partikel einen relativen Verformbarkeitsfaktor V_m von höchstens 0,1 aufweisen und der relative Verformbarkeitsfaktor gemäß Formel (I) definiert ist:

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \quad (I).$$

wobei d die durchschnittliche geringste Dicke der Partikel, gemessen vertikal zur und in der mittleren Hälfte der Längsachse der Partikel, und D_{50} der mittlere Durchmesser der volumengemittelten Partikelgrößenverteilung ist, wobei das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert aus einem Bereich von 1,5 bis 84 μm aufweist und wobei der Span des pulverförmigen Beschichtungsmaterials einen Bereich von 0,4 bis 2,9 aufweist, wobei der Span gemäß Formel (III) definiert ist:

$$\text{Span} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (III)$$

und wobei die Partikel Metallpartikel umfassen oder sind und das Metall ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Silber, Gold, Platin, Palladium, Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt, Germanium, Antimon, Aluminium, Zink, Zinn, Eisen, Kupfer, Nickel, Titan, Silizium, Legierungen und Mischungen davon.

[0009] Hierbei bezeichnet V_m den relativen Verformbarkeitsfaktor. Ferner kennzeichnet d die durchschnittliche geringste Dicke der Partikel, gemessen vertikal zur und in der mittleren Hälfte der Längsachse der Partikel. Zur Bestimmung dieser Dicke werden mindestens 50 zufällig ausgewählte Partikel vermessen und hieraus der Mittelwert gebildet. Der Begriff D_{50} ist die mittlere Partikelgröße bei der 50 % der volumengemittelten Partikelgrößenverteilung unterhalb der genannten Größe liegen. Die Bestimmung des D_{50} erfolgt vorzugsweise mittels Lasergranulometrie, wobei beispielsweise ein Partikelgrößenanalysator vom Typ HELOS der Fa. Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, eingesetzt wird. Die Dispergierung eines trockenen Pulvers kann hierbei mit einer Dispergiereinheit vom Typ Rodos T4.1 bei einem Primärdruck von beispielsweise 4 bar erfolgen. Alternativ kann Größenverteilungskurve der Partikel beispielsweise mit einem Gerät der Fa. Quantachrome (Gerät: Cilas 1064) gemäß Herstellerangaben vermessen werden. Hierzu werden 1,5 g des pulverförmigen Beschichtungsmaterials in ca. 100 ml Isopropanol suspendiert, 300 Sekunden im Ultraschallbad (Gerät: Sonorex IK 52, Fa. Bandelin) behandelt und anschließend mittels einer Pasteurpipette in die Probenvorbereitungszelle des Messgerätes gegeben und mehrmals vermessen. Aus den einzelnen Messergebnissen werden die resultierenden Mittelwerte gebildet. Die Auswertung der Streulichtsignale erfolgt dabei nach der Fraunhofer Methode.

[0010] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendung ist der relative Verformbarkeitsfaktor unter Berücksichtigung der auf die Mohshärte von Silber bezogenen Mohshärte der Partikel gemäß Formel (II) definiert:

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \cdot \frac{H_X}{H_{Ag}} \quad (II),$$

wobei H_X die Mohshärte der Partikel und H_{Ag} die Mohshärte von Silbers ist. Für Stoffe X mit einer Mohshärte (H_X) kleiner als die Mohshärte des Silbers (H_{Ag}) ist die Mohshärte des Silbers zu verwenden.

[0011] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen beträgt der relative Verformbarkeitsfaktor des pulverförmigen Beschichtungsmaterials höchstens 0,01.

[0012] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen beträgt die technische Elastizitätsgrenze der Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials mehr als 45 N/mm².

Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen beträgt der in [K] gemessene Schmelzpunkt des Beschichtungsmaterials bis zu 60 % der in [K] gemessenen Temperatur des im Beschichtungsverfahren eingesetzten auf das Substrat gerichteten Mediums, beispielsweise des Gasstromes, der Verbrennungsflamme oder der Plasmaflamme.

[0013] Bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen umfassen oder sind die Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials Metallpartikel, wobei das Metall ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Silber, Gold, Platin, Palladium, Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt, Germanium, Antimon, Aluminium, Zink, Zinn, Eisen, Kupfer, Nickel, Titan, Silizium, Legierungen und Mischungen davon.

Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen wird das Beschichtungsverfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Flammsspritzen, und nichtthermisches Plasmaspritzen. Vorzugsweise ist das Beschichtungsverfahren bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen das nichtthermische Plasmaspritzen.

[0014] Bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert aus einem Bereich von 1,5 bis 84 μm auf.

Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert aus einem Bereich von 3,7 bis 26 μm , einen D_{50} -Wert aus einem Bereich von 6 bis 49 μm und einen D_{90} -Wert aus einem Bereich von 12 bis 86 μm auf.

[0015] Bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen beträgt der Span des pulverförmigen Beschichtungsmaterials höchstens 2,9, wobei der Span gemäß Formel (III) definiert ist:

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (III).$$

Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen sind die Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials zumindest teilweise beschichtet. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen sind die Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials beschichtet.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaltgasspritzen, Flammsspritzen, Hochgeschwindigkeitsflammsspritzen, thermischem Plasmaspritzen und nichtthermischem Plasmaspritzen, wobei das Verfahren den Schritt umfasst, dass ein Partikel-haltiges pulverförmiges Beschichtungsmaterial in ein auf das Substrat gerichtetes Medium eingebracht wird, wobei die Partikel einen relativen Verformbarkeitsfaktor V_m von höchstens 0,1 aufweisen und der relative Verformbarkeitsfaktor gemäß Formel (I) definiert ist:

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \quad (I),$$

wobei d die durchschnittliche geringste Dicke der Partikel, gemessen vertikal zur und in der mittleren Hälfte der Längsachse der Partikel, und D_{50} der mittlere Durchmesser der volumengemittelten Partikelgrößenverteilung ist, wobei das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert aus einem Bereich von 1,5 bis 84 μm aufweist und wobei der Span des pulverförmigen Beschichtungsmaterials einen Bereich von 0,4 bis 2,9 aufweist, wobei der Span gemäß Formel (III) definiert ist:

$$Span = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (III)$$

und wobei die Partikel Metallpartikel umfassen oder sind und das Metall ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Silber, Gold, Platin, Palladium, Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt, Germanium, Antimon, Aluminium, Zink, Zinn,

Eisen, Kupfer, Nickel, Titan, Silizium, Legierungen und Mischungen davon. Bei bestimmten Ausführungsformen des vorgenannten Verfahrens wird das Verfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Flamspritzen und nichtthermischem Plasmaspritzen. Vorzugsweise ist das Beschichtungsverfahren bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen das nichtthermische Plasmaspritzen.

[0016] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verfahren wird das pulverförmige Beschichtungsmaterial als Aerosol gefördert.

[0017] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verfahren ist das auf das Substrat gerichtete Medium Luft oder wurde aus Luft erzeugt. Die vorgenannte Luft kann aus der Umgebungsatmosphäre entnommen werden. Bei bestimmten Ausführungsformen, bei denen beispielsweise eine besonders hohe Reinheit der Beschichtung gewünscht ist, wird die Luft vor ihrem Einsatz gereinigt, wobei beispielsweise Staub und/oder Wasserdampf abgetrennt wird. Ebenfalls kann es bevorzugt sein, dass auch die gasförmigen Bestandteile der Luft außer Stickstoff und Sauerstoff weitgehend vollständig abgetrennt werden (Gesamtmenge < 0,01 Vol.-%, vorzugsweise < 0,001 Vol.-%).

[0018] Der Begriff "pulverförmiges Beschichtungsmaterial" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Partikelgemisch, das auf das Substrat als Beschichtung aufgebracht wird. Es ist hierbei nicht erforderlich, dass die erfindungsgemäßen Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials eine gleichmäßige Dicke aufweisen. Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass sich die erfindungsgemäßen Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials besonders leicht mechanisch verformen lassen und dadurch bedeutend einfacher Unebenheiten des Substrats und Lücken in der bereits aufgetragenen Beschichtung ausfüllen können, ohne dass die Notwendigkeit besteht, die Partikel mittels großer Menge thermischer Energie aufzuschmelzen oder sehr stark zu beschleunigen, um ausreichend kinetische Energie zur Verformung bereitzustellen. Dies wird beispielsweise nicht nur beobachtet bei gleichmäßig dünnen Partikeln, sondern auch bei Partikeln unregelmäßiger Dicke, da die dünnsten Stellen hierbei nach Ansicht der Erfinder als Schwachpunkte besonders leicht verformbar sind und durch Verformung der Partikel an derartigen Schwachstellen eine besonders leichte Anpassung an den Untergrund ermöglicht wird.

[0019] Zur Überraschung der Erfinder wurde gefunden, dass durch den Einsatz des erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungsmaterials deutlich homogenere Beschichtungen mit verminderter Anzahl und Größe oder sogar gänzlich ohne Hohlräume auch unter sehr milden Bedingungen erhalten werden können. Dies wird erreicht durch die Herstellung und den Einsatz pulverförmiger Beschichtungsmaterialien, die eine besonders hohe relative Verformbarkeit aufweisen. Diese hohe relative Verformbarkeit wird hervorgerufen durch im Verhältnis zu der gemittelten Größe der Gesamtpartikel sehr dünne Stellen oder Bereiche. Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass derartige dünne Stellen oder Bereiche Schwachstellen aufweisen, an denen eine Verformung der Partikel besonders leicht stattfinden kann. Hierdurch erfolgt eine besonders gute Anpassung an beispielsweise die Oberflächenstruktur des Substrats bereits unter sehr milden Bedingungen.

[0020] Zudem wurde überraschenderweise beobachtet, dass das erfindungsgemäße pulverförmige Beschichtungsmaterial während der Aufbringung der Beschichtung in verringertem Maße von der Oberfläche des Substrats abspritzt. Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass die höhere mechanische Verformbarkeit der erfindungsgemäßen Partikel in einer leichteren Umsetzung der kinetischen Energie in eine Verformung des Partikels resultiert, wodurch die Neigung zu einem elastischen Stoß resultierend in einem Abspritzen der Partikel von dem zu beschichtenden Substrat verringert wird, was beispielsweise besonders vorteilhaft bei der Verwendung teurer oder schlecht recyclebarer Beschichtungsmaterialien ist. Dieser Effekt ist von besonderer Bedeutung für Verfahren unter Verwendung hoher Gasgeschwindigkeiten, insbesondere beispielsweise dem Kaltgasspritzen und dem Hochgeschwindigkeitsflamspritzen.

[0021] Die erfindungsgemäßen Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials zeichnen sich daher durch die vorgenannte Obergrenze des relativen Verformbarkeitsfaktors aus. Der relative Verformbarkeitsfaktor ist definiert gemäß Formel I

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \quad (I)$$

[0022] Hierbei bezeichnet V_m den relativen Verformbarkeitsfaktor. Ferner kennzeichnet d die durchschnittliche geringste Dicke der Partikel, gemessen vertikal zur und in der mittleren Hälfte der Längsachse der Partikel. Zur Bestimmung dieser durchschnittlichen Dicke werden mindestens 50 zufällig ausgewählte Partikel mittels REM vermessen und hieraus der Mittelwert gebildet. Der Begriff D_{50} bezeichnet die mittlere Partikelgröße bei der 50 % der volumengemittelten Partikelgrößenverteilung unterhalb der genannten Größe liegen. Die Bestimmung des D_{50} erfolgt vorzugsweise mittels Lasergranulometrie, wobei beispielsweise ein Partikelgrößenanalysator vom Typ HELOS der Fa. Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, eingesetzt wird.

[0023] Die mechanische Verformbarkeit der Partikel ist jedoch in bestimmten Umfang auch von der Härte des einge-

setzten Materials abhängig. Bei bestimmten Ausführungsformen kann es daher bevorzugt sein, einen Korrekturfaktor basierend auf der Mohshärte des Materials einzuführen, sofern die Mohshärte über der des Silbers liegt. Für Stoffe mit einer Mohshärte unter der des Silbers ist eine derartige Korrektur jedoch lediglich geringfügig, weshalb für derartige Stoffe die Mohshärte von Silber verwendet wird. Der korrigierte relative Verformbarkeitsfaktor ergibt sich hierbei aus Formel II

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \cdot \frac{H_x}{H_{Ag}} \quad (II)$$

[0024] Hierbei ist H_{Ag} die Mohshärte des Silber (2,7) und H_x die Mohshärte des Materials der Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials.

[0025] In Fällen, in denen die Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials mit einer Beschichtung versehen wurden, deren Mohshärte über der des zugrundeliegenden Materials liegt, errechnet sich die betreffende Mohshärte des pulverförmigen Beschichtungsmaterials durch Aufsummieren der Mohshärten der Materialien der Schichten korrigiert um den relativen Anteil der betreffenden Schicht an der Gesamtdicke gemäß Formel IV:

$$H_x = r_1 \cdot H_1 + r_2 \cdot H_2 + \dots \quad (IV)$$

[0026] Hierbei bezeichnet r_x den durchschnittlichen Anteil der Dicke der Schicht X am Gesamtpartikel. Die Bestimmung der durchschnittlichen Dicke der Schicht erfolgt bevorzugt mittels REM durch Messung von 50 zufällig ausgewählten Partikeln.

[0027] Insbesondere ist es bei bestimmten Ausführungsformen bevorzugt, dass der relative Verformbarkeitsfaktor gemäß Formel (I) oder (II), gegebenenfalls unter Berücksichtigung der Formel (IV), des erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungsmaterials einen relativen Verformbarkeitsfaktor von höchstens 0,1, vorzugsweise von höchstens 0,07, mehr bevorzugt von höchstens 0,05 und noch mehr bevorzugt höchstens 0,03 aufweist. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass der relative Verformbarkeitsfaktor des pulverförmigen Beschichtungsmaterials höchstens 0,01, vorzugsweise höchstens 0,007, mehr bevorzugt höchstens 0,005 und noch mehr bevorzugt höchstens 0,003 beträgt.

[0028] Erfindungsgemäße Verfahren, die zum Aufbau von Beschichtungen eingesetzt werden können, sind Kaltgas-spritzen, thermisches Plasmaspritzen, nichtthermisches Plasmaspritzen, Flamm-spritzen und Hochgeschwindigkeits-flamm-spritzen. Besonders stark wirkt sich die Verwendung der erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungsmaterialien bei Verfahren aus, bei denen keine besonders hohen kinetischen Energien auf die Partikel übertragen werden, da eine ausreichende Verformung der Partikel bereits bei deutlich geringeren Geschwindigkeiten erreicht wird. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es daher bevorzugt, dass das Verfahren ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus thermisches Plasmaspritzen, nichtthermisches Plasmaspritzen und Flamm-spritzen.

[0029] Viele pulverförmige Beschichtungsmaterialien werden in dem thermischen Plasma beim thermischen Plasmaspritzen vollständig aufgeschmolzen, so dass lediglich eine Flüssigkeit auf der Oberfläche des Substrates auftrifft und der zusätzliche Aufwand, verbunden mit der Bereitstellung der erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungsmaterialien, unökonomisch ist. Bei bestimmten Ausführungsformen wird das Verfahren daher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaltgasspritzen, nichtthermisches Plasmaspritzen, Flamm-spritzen und Hochgeschwindigkeitsflammspritzen, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus nichtthermischen Plasmaspritzen und Flamm-spritzen.

[0030] Die Verwendung eines Plasmas bietet den Vorteil, dass als Plasmagas auch nichtbrennbare Gase eingesetzt werden können, wodurch der apparative Aufwand und insbesondere die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen erleichtert werden. So kann für die meisten Fälle ein ungefährliches, einfach zu handhabendes Gas eingesetzt und für spezielle Verfahrensvarianten geringe Mengen anderer Gase auf Lager gelegt werden. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es daher bevorzugt, dass das Verfahren ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus thermischen Plasmaspritzen und nichtthermischen Plasmaspritzen. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass als Beschichtungsverfahren das nichtthermische Plasmaspritzen genutzt wird.

[0031] Ferner wurde überraschenderweise gefunden, dass mittels den erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungsmaterialien auch besonders homogene Beschichtungen unter schonenden Beschichtungsbedingungen aus Stoffen hergestellt werden können, die eine hohe Dehngrenze aufweisen. Die Dehngrenze ist ein relativer Grenzwert, der eine Relation zwischen der auf einen Werkstoff ausgeübten Spannung der hieraus resultieren plastischen Verformung wiedergibt. Besondere Bedeutung hat hierbei die 0,2%-Dehngrenze, die auch als technische Elastizitätsgrenze bezeichnet wird. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die technische Elastizitätsgrenze des eingesetzten Beschichtungsmaterials mehr als 45 N/mm², vorzugsweise mehr als 70 N/mm², mehr bevorzugt mehr als 85 N/mm² und noch mehr bevorzugt mehr als 100 N/mm² beträgt. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausfüh-

rungsformen bevorzugt, dass die technische Elastizitätsgrenze des erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterials mehr als 130 N/mm^2 , vorzugsweise mehr als 160 N/mm^2 , mehr bevorzugt mehr als 190 N/mm^2 und noch mehr bevorzugt mehr als 210 N/mm^2 beträgt. Die Bestimmung der technischen Elastizitätsgrenze erfolgt hierbei gemäß DIN EN ISO 6892. Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass bislang verwendete pulverförmige Beschichtungsmaterialien bei der Verwendung schonender Beschichtungsbedingungen beim Auftreffen auf die Oberfläche nicht ausreichend verformbar waren, sich daher der Oberflächenstruktur bzw. Struktur der bereits aufgetragenen Beschichtung nicht ausreichend anpassen konnten und Hohlräume einschließen. Bei den erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungsmaterialien ist es jedoch nicht mehr erforderlich, dass der gesamte Partikel verformt wird, sondern lediglich die erfindungsgemäßen dünnen Stellen oder Bereiche müssen verformt werden, um eine Anpassung an die vorhandene Oberflächenstruktur zur ermöglichen. Daher sind deutlich geringere Kräfte zur Verformung von Stoffen mit hoher technischer Elastizitätsgrenze erforderlich und bedeutend mildere Beschichtungsbedingungen können zur erfindungsgemäßen Beschichtung eingesetzt werden.

[0032] Zudem wurde überraschenderweise gefunden, dass auch einfach zugängliche Partikel mit deutlich ungleichmäßiger Dicke erfindungsgemäß eingesetzt werden können. Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass die vorgenannten Stellen geringster Dicke der Partikel die Verformbarkeit maßgeblich beeinflussen und auch deutlich dickere vorhandene Stellen oder Bereiche die Anpassung der Partikel an beispielsweise die Oberfläche des Substrats nicht in gravierender Weise stören. Es kann daher bevorzugt sein, derart ungleichmäßige Partikel einzusetzen, um beispielsweise den zusätzlichen Aufwand der Bereitstellung besonders gleichmäßig ausgeformter Partikel einzusparen. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es daher bevorzugt, dass das durchschnittliche Verhältnis der größten Dicke zur geringsten Dicke gemessen vertikal zur und in der mittleren Hälfte der Längsachse der Partikel mindestens 1,3, vorzugsweise mindestens 1,4, mehr bevorzugt mindestens 1,5 und noch mehr bevorzugt mindestens 1,6 beträgt. Insbesondere ist es bei bestimmten Ausführungsformen bevorzugt, dass das durchschnittliche Verhältnis der dicksten Stelle zur dünnsten Stelle gemessen vertikal zur und in der mittleren Hälfte der Längsachse der Partikel mindestens 1,8, vorzugsweise mindestens 2,0, mehr bevorzugt mindestens 2,2 und noch mehr bevorzugt mindestens 2,4 beträgt. Die Bestimmung der durchschnittlich größten Dicke erfolgt analog zur Bestimmung der vorgenannten durchschnittlichen geringsten Dicke. Das durchschnittliche Verhältnis der größten Dicke zur geringsten Dicke wird durch den Mittelwert des Verhältnisses von mindestens 50 zufällig ausgewählten Partikeln berechnet.

[0033] Ferner haben die Erfinder überraschenderweise gefunden, dass durch die Verwendung der erfindungsgemäßen mechanisch leicht verformbaren pulverförmigen Beschichtungsmaterialien auch der Einsatz von Beschichtungsmaterialien mit einem unerwartet hohen Schmelzpunkt ermöglicht wird. Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass den erfindungsgemäß ausgewählten Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials bereits durch die im Beschichtungsverfahren eingesetzte kinetische Energie eine zumindest weitgehend ausreichende Energie zur Verfügung steht, um die Partikel an die Substratoberfläche bzw. die Lücken zwischen bereits aufgetragene Partikel anzupassen. Wenn überhaupt eine thermische Komponente erforderlich ist, so wird eine deutlich verringerte Menge an thermischer Energie benötigt, um eine feste Verbindung der aufgetragenen Partikel unter Ausbildung einer homogener Schicht zu ermöglichen.

[0034] Beispielsweise können bei bestimmten Ausführungsformen erfindungsgemäße pulverförmige Beschichtungsmaterialien auch zur Herstellung homogener Schichten eingesetzt werden, wenn der in [K] gemessene Schmelzpunkt der Partikel des Beschichtungsmaterials bis zu 60 %, vorzugsweise bis zu 70 %, mehr bevorzugt bis zu 80 % und noch mehr bevorzugt bis zu 85 % der in [K] gemessenen Temperatur des im Beschichtungsverfahren eingesetzten Mediums, beispielsweise Gasstroms, der Verbrennungsflamme und/oder der Plasmaflamme beträgt. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen können ferner erfindungsgemäß zu verwendende Partikel-haltige pulverförmige Beschichtungsmaterialien auch zur Herstellung homogener Schichten eingesetzt werden, wenn der in [K] gemessene Schmelzpunkt der Partikel des Beschichtungsmaterials bis zu 90 %, vorzugsweise bis zu 95 %, mehr bevorzugt bis zu 100 % und noch mehr bevorzugt bis zu 105 % der in [K] gemessenen Temperatur des im Beschichtungsverfahren eingesetzten Mediums, beispielsweise Gasstroms, der Verbrennungsflamme und/oder der Plasmaflamme beträgt. Die vorgenannten Prozentzahlen beziehen sich auf das Verhältnis der Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials zur Temperatur des Gasstromes beim Kaltgasspritzen, der Verbrennungsflamme beim Flammspritzen und Hochgeschwindigkeitsflammspritzen oder der Plasmaflamme beim nichtthermischen oder thermischen Plasmaspritzen in [K]. Dies gilt insbesondere bei der Verwendung des Kaltgasspritzens und des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens. Die so erhaltene Beschichtung weist nur wenige freie, vorzugsweise keine, Partikel- oder Kornstrukturen auf. Die erfindungsgemäßen "homogenen Schichten" zeichnen sich dadurch aus, dass die erzeugten Schichten weniger als 10 %, vorzugsweise weniger als 5 %, mehr bevorzugt weniger als 3 %, noch mehr bevorzugt weniger als 1 % und am meisten bevorzugt weniger als 0,1 % Hohlräume aufweisen. Insbesondere ist es bevorzugt, dass gar keine Hohlräume zu erkennen sind. Der vorgenannte Begriff "Hohlraum" im Sinne der vorliegenden Erfindung beschreibt den Anteil der in der Beschichtung eingeschlossenen Lücken an der zweidimensionalen Fläche eines Querschliffes des beschichteten Substrates, bezogen auf die in der zweidimensionalen Fläche enthaltene Beschichtung. Eine Bestimmung dieses Anteils erfolgt mittels REM an 30 zufällig ausgewählten Stellen der Beschichtung, wobei beispielsweise eine Länge von $100 \mu\text{m}$ der Substratbeschichtung be-

trachtet wird.

[0035] Zudem wurde überraschenderweise festgestellt, dass die erfindungsgemäßen Beschichtungen eine deutlich verbesserte Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen infolge beispielsweise ihrer deutlich höheren Homogenität eine Wärmeleitfähigkeit aufweisen, die nahe an der Wärmeleitfähigkeit eines homogenen Blockes des entsprechenden Beschichtungsmaterials liegt. Dies wird unter anderem darauf zurückgeführt, dass keine Einschlüsse von Luft enthalten sind, die eine Wärmeleitung behindern könnten.

[0036] Überraschenderweise hat sich ferner gezeigt, dass die Barrierewirkung der erfindungsgemäßen Beschichtungen drastisch erhöht ist. Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen eine dichtere Struktur, glattere Oberfläche und gleichmäßigere Ausformung aufweisen. Da bereits vereinzelte Lücken in der Beschichtung Angriffspunkte für beispielsweise eine Korrosion des Substrats darstellen, bieten die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen mit dichter Struktur und gleichmäßiger Ausformung einen zuverlässigeren Schutz auch bei dünnen Beschichtungen, während die glattere Oberfläche weniger Angriffsstellen bietet, bei denen beispielsweise durch mechanische Einwirkungen eine Beschädigung der Beschichtung auftritt. Ferner lassen sich durch die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen auch definierte und zuverlässige Durchlässigkeiten der Beschichtungen realisieren, da aus den vorgenannten Gründen beispielsweise keine unbegrenzt durchlässigen Lücken vorhanden sind, die gleichmäßige Ausbildung der Beschichtung eine gleichförmige Barrierewirkung über die Länge des beschichteten Substrats bietet und mechanische Einwirkungen nicht leicht zu Schäden an der Beschichtung führen.

[0037] Die Bestimmung der Größenverteilung der Partikel erfolgt vorzugsweise mittels Lasergranulometrie. Bei dieser Methode können die Partikel in Form eines Pulvers vermessen werden. Die Streuung des eingestrahnten Laserlichts wird in verschiedene Raumrichtungen erfasst und gemäß der Fraunhofer Beugungstheorie ausgewertet. Dabei werden die Partikel rechnerisch als Kugeln behandelt. Somit beziehen sich die ermittelten Durchmesser stets auf den über alle Raumrichtungen ermittelten Äquivalentkugeldurchmesser, unabhängig von der tatsächlichen Form der Partikel. Es wird die Größenverteilung ermittelt, die in Form eines Volumenmittels, bezogen auf den Äquivalentkugeldurchmesser berechnet wird. Diese volumengemittelte Größenverteilung kann als Summenhäufigkeitsverteilung dargestellt werden. Die Summenhäufigkeitsverteilung wird vereinfachend durch verschiedene Kennwerte charakterisiert, beispielsweise den D_{10} -, D_{50} - oder D_{90} -Wert.

Die Messungen können beispielsweise mit dem Partikelgrößenanalysator HELOS der Fa. Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, durchgeführt werden.

[0038] Bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert von höchstens 84 μm , vorzugsweise höchstens 79 μm , mehr bevorzugt höchstens 75 μm und noch mehr bevorzugt höchstens 71 μm auf. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert von höchstens 64 μm , vorzugsweise höchstens 61 μm , mehr bevorzugt höchstens 59 μm und noch mehr bevorzugt höchstens 57 μm aufweist.

Der Begriff " D_{50} " im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet die Partikelgröße, bei der 50 % der vorgenannten mittels Lasergranulometrie volumengemittelten Partikelgrößenverteilung unterhalb des angegebenen Wertes liegen. Die Messungen können beispielsweise gemäß dem vorgenannten Messverfahren mit einem Partikelgrößenanalysator HELOS der Fa. Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, durchgeführt werden.

[0039] Bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen weist ferner das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert von mindestens 1,5 μm , vorzugsweise mindestens 2 μm , mehr bevorzugt mindestens 4 μm und noch mehr bevorzugt mindestens 6 μm auf. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert von mindestens 7 μm , vorzugsweise mindestens 9 μm , mehr bevorzugt mindestens 11 μm und noch mehr bevorzugt mindestens 13 μm aufweist.

[0040] Bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen weist das Pulver eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert aus einem Bereich von 1,5 bis 84 μm , vorzugsweise aus einem Bereich von 2 bis 79 μm , mehr bevorzugt aus einem Bereich von 4 bis 75 μm und noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 6 bis 71 μm auf. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das Pulver eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert aus einem Bereich von 7 bis 64 μm , vorzugsweise aus einem Bereich von 9 bis 61 μm , mehr bevorzugt aus einem Bereich von 11 bis 59 μm und noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 13 bis 57 μm aufweist.

Bei anderen Ausführungsformen ist es beispielsweise bevorzugt, dass das Pulver eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert aus einem Bereich von 1,5 bis 53 μm , vorzugsweise aus einem Bereich von 2 bis 51 μm , mehr bevorzugt aus einem Bereich von 2,5 bis 50 μm und noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 3 bis 49 μm aufweist. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das Pulver eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert aus einem Bereich von 3,5 bis 48 μm , vorzugsweise aus einem Bereich von 4 bis 47 μm , mehr bevorzugt aus einem Bereich von 4,5 bis 46 μm und noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 5 bis 45 μm aufweist.

Bei wieder anderen Ausführungsformen ist es hingegen beispielsweise bevorzugt, dass das Pulver eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert aus einem Bereich von 9 bis 84 μm , vorzugsweise aus einem Bereich von 12 bis 79 μm , mehr bevorzugt aus einem Bereich von 15 bis 75 μm , noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 17 bis 71 μm aufweist. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das Pulver eine

Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert aus einem Bereich von 19 bis 64 μm , vorzugsweise aus einem Bereich von 21 bis 61 μm , mehr bevorzugt aus einem Bereich von 23 bis 59 μm und noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 25 bis 57 μm aufweist.

[0041] Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist es bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{90} -Wert von höchstens 132 μm , vorzugsweise höchstens 122 μm , mehr bevorzugt höchstens 115 μm und noch mehr bevorzugt höchstens 109 μm . Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial einen D_{90} -Wert von höchstens 97 μm , vorzugsweise höchstens 95 μm , mehr bevorzugt höchstens 91 μm und noch mehr bevorzugt höchstens 89 μm aufweist.

[0042] Der Begriff " D_{90} " im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet die Partikelgröße, bei der 90 % der vorgenannten mittels Lasergranulometrie volumengemittelten Partikelgrößenverteilung unterhalb des angegebenen Wertes liegen. Die Messungen können beispielsweise gemäß dem vorgenannten Messverfahren mit einem Partikelgrößenanalysator HELOS der Fa. Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, durchgeführt werden.

[0043] Bei bestimmten Ausführungsformen ist es daher bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{90} -Wert von mindestens 9 μm , vorzugsweise mindestens 11 μm , mehr bevorzugt mindestens 13 μm und noch mehr bevorzugt mindestens 15 μm aufweist. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{90} -Wert von mindestens 17 μm , vorzugsweise mindestens 19 μm , mehr bevorzugt mindestens 21 μm und noch mehr bevorzugt mindestens 22 μm aufweist.

[0044] Gemäß bestimmten bevorzugten Ausführungsformen weisen die pulverförmigen Beschichtungsmaterialien eine Korngrößenverteilung mit einem D_{90} -Wert aus einem Bereich von 42 bis 132 μm , vorzugsweise aus einem Bereich von 45 bis 122 μm , mehr bevorzugt aus einem Bereich von 48 bis 115 μm und noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 50 bis 109 μm auf. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial einen D_{90} -Wert aus einem Bereich von 52 bis 97 μm , vorzugsweise aus einem Bereich von 54 bis 95 μm , mehr bevorzugt aus einem Bereich von 56 bis 91 μm und noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 57 bis 89 μm aufweist.

[0045] Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist es bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von höchstens 9 μm , vorzugsweise höchstens 8 μm , mehr bevorzugt höchstens 7,5 μm und noch mehr bevorzugt höchstens 7 μm aufweist. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von höchstens 6,5 μm , vorzugsweise höchstens 6 μm , mehr bevorzugt höchstens 5,7 μm und noch mehr bevorzugt höchstens 5,4 μm aufweist.

[0046] Der Begriff " D_{10} " im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet die Partikelgröße, bei der 10 % der vorgenannten mittels Lasergranulometrie volumengemittelten Partikelgrößenverteilung unterhalb des angegebenen Wertes liegen. Die Messungen können beispielsweise gemäß dem vorgenannten Messverfahren mit einem Partikelgrößenanalysator HELOS der Fa. Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, durchgeführt werden.

[0047] Andererseits neigen auch die pulverförmigen Beschichtungsmaterialien mit hohem Feinanteil in starkem Maße zur Bildung von Feinstäuben, wodurch die Handhabung entsprechender Pulver deutlich erschwert wird. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es daher bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von mindestens 0,2 μm , vorzugsweise mindestens 0,4 μm , mehr bevorzugt mindestens 0,5 μm und noch mehr bevorzugt mindestens 0,6 μm aufweisen. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von mindestens 0,7 μm , vorzugsweise 0,8 μm , mehr bevorzugt 0,9 μm und noch mehr bevorzugt mindestens 1,0 μm aufweist.

[0048] Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen ist das pulverförmige Beschichtungsmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert aus einem Bereich von 0,2 bis 9 μm , vorzugsweise aus einem Bereich von 0,4 bis 8 μm , mehr bevorzugt aus einem Bereich von 0,5 bis 7,5 μm und noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 0,6 bis 7 μm aufweisen. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert aus einem Bereich von 0,7 bis 6,5 μm , vorzugsweise aus einem Bereich von 0,8 bis 6 μm , mehr bevorzugt aus einem Bereich von 0,9 bis 5,7 μm und noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 1,0 bis 5,4 μm aufweist.

[0049] Insbesondere ist es beispielsweise bei bestimmten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 3,7 bis 26 μm , einem D_{50} -Wert von 6 bis 49 μm und einem D_{90} -Wert von 12 bis 86 μm aufweist. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen ist es

besonders bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 5,8 bis 26 μm , einem D_{50} -Wert von 11 bis 46 μm und einem D_{90} -Wert von 16 bis 83 μm aufweist. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen ist es noch mehr bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 9 bis 19 μm , einem D_{50} -Wert von 16 bis 35 μm und einem D_{90} -Wert von 23 bis 72 μm aufweist.

[0050] Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen ist es beispielsweise bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 0,8 bis 60 μm , einem D_{50} -Wert von 1,5 bis 84 μm und einem D_{90} -Wert von 2,5 bis 132 μm aufweist. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen ist es besonders bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 2,2 bis 56 μm , einem D_{50} -Wert von 4 bis 79 μm und einem D_{90} -Wert von 4 bis 122 μm aufweist. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen ist es noch mehr bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 2,8 bis 49 μm , einem D_{50} -Wert von 6 bis 71 μm und einem D_{90} -Wert von 9 bis 109 μm aufweist.

[0051] Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen ist es beispielsweise bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 4,8 bis 44 μm , einem D_{50} -Wert von 9 bis 64 μm und einem D_{90} -Wert von 13 bis 97 μm aufweist. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen ist es besonders bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 12 bis 41 μm , einem D_{50} -Wert von 23 bis 59 μm und einem D_{90} -Wert von 35 bis 91 μm aufweist. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen ist es noch mehr bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 15 bis 39 μm , einem D_{50} -Wert von 28 bis 57 μm und einem D_{90} -Wert von 41 bis 89 μm aufweist.

Ferner wurde beobachtet, dass die Förderbarkeit des pulverförmigen Beschichtungsmaterials von der Breite der Korngrößenverteilung abhängig ist. Eine Berechnung dieser Breite kann durch Angabe des sogenannten Span-Wertes erfolgen, welcher gemäß Formel (III) definiert ist:

$$\text{Span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (\text{III})$$

Die Erfinder haben gefunden, dass durch den Einsatz eines pulverförmigen Beschichtungsmaterials mit niedrigerem Span bei bestimmten Ausführungsformen beispielsweise eine noch gleichmäßigere Förderbarkeit des pulverförmigen Beschichtungsmaterials erzielt wird, wodurch die Bildung einer homogenen und höherqualitativen Schicht weiter vereinfacht wird. Bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen ist daher der Span des pulverförmigen Beschichtungsmaterials höchstens 2,9, vorzugsweise höchstens 2,6, mehr bevorzugt höchstens 2,4 und noch mehr bevorzugt höchstens 2,1. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass der Span des pulverförmigen Beschichtungsmaterials höchstens 1,9, vorzugsweise höchstens 1,8, mehr bevorzugt höchstens 1,7 und noch mehr bevorzugt höchstens 1,6 ist.

Andererseits haben die Erfinder gefunden, dass nicht notwendigerweise ein sehr enger Span zur Bereitstellung der gesuchten Förderbarkeit erforderlich ist, was die Herstellung des pulverförmigen Beschichtungsmaterials erleichtert. Bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen ist daher der Span-Wert des pulverförmigen Beschichtungsmaterials mindestens 0,4, vorzugsweise mindestens 0,5, mehr bevorzugt mindestens 0,6 und noch mehr bevorzugt mindestens 0,7.

[0052] Insbesondere ist es bei bestimmten Ausführungsformen bevorzugt, dass der Span-Wert des pulverförmigen Beschichtungsmaterials mindestens 0,8, vorzugsweise mindestens 0,9, mehr bevorzugt mindestens 1,0 und noch mehr bevorzugt mindestens 1,1 ist.

Basierend auf der hierin offenbarten Lehre kann der Fachmann eine beliebige Kombination insbesondere der vorgenannten Span-Wertgrenzwerte auswählen, um die gewünschten Eigenschaftskombination bereitzustellen. Bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial einen Span-Wert aus einem Bereich von 0,4 bis 2,9, vorzugsweise aus einem Bereich von 0,5 bis 2,6, mehr bevorzugt aus einem Bereich von 0,6 bis 2,4 und noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 0,7 bis 2,1 auf. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial einen Span-Wert aus einem Bereich von 0,8 bis 1,9, vorzugsweise aus einem Bereich von 0,9 bis 1,8, mehr bevorzugt aus einem Bereich von 1,0 bis 1,7 und noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 1,1 bis 1,6 aufweist.

Dem Fachmann ist bewusst, dass basierend auf der hierin offenbarten Lehre je nach gewünschter Kombination der Vorteile bestimmte Kombinationen der Span-Grenzwerte oder Wertbereiche mit den oben genannten bevorzugten D_{50} -Wertbereichen bevorzugt sind. Beispielsweise weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen eine Korngrößenverteilung mit einem Span aus einem Bereich von 0,4 bis 2,9 und einem

D₅₀-Wert aus einem Bereich von 1,5 bis 53 µm, vorzugsweise aus einem Bereich von 2 bis 51 µm, mehr bevorzugt aus einem Bereich von 4 bis 50 µm, noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 6 bis 49 µm und am meisten bevorzugt aus einem Bereich von 7 bis 48 µm auf. Bei bestimmten bevorzugten der vorgenannten Ausführungsformen weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem Span aus einem Bereich von 0,5 bis 2,6 und einem D₅₀-Wert aus einem Bereich von 1,5 bis 53 µm, vorzugsweise aus einem Bereich von 2 bis 51 µm, mehr bevorzugt aus einem Bereich von 4 bis 50 µm, noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 6 bis 49 µm und am meisten bevorzugt aus einem Bereich von 7 bis 48 µm auf. Bei bestimmten weiter bevorzugten Ausführungsformen weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem Span aus einem Bereich von 0,6 bis 2,4 und einem D₅₀-Wert aus einem Bereich von 1,5 bis 53 µm, vorzugsweise aus einem Bereich von 2 bis 51 µm, mehr bevorzugt aus einem Bereich von 4 bis 50 µm, noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 6 bis 49 µm und am meisten bevorzugt aus einem Bereich von 7 bis 48 µm auf. Bei bestimmten noch weiter bevorzugten Ausführungsformen weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem Span aus einem Bereich von 0,7 bis 2,1 und einem D₅₀-Wert aus einem Bereich von 1,5 bis 53 µm, vorzugsweise aus einem Bereich von 2 bis 51 µm, mehr bevorzugt aus einem Bereich von 4 bis 50 µm, noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 6 bis 49 µm und am meisten bevorzugt aus einem Bereich von 7 bis 48 µm auf.

[0053] Ferner wurde gefunden, dass die Dichte des pulverförmigen Beschichtungsmaterials einen Einfluss auf die Förderung derartiger Pulver in Form eines Aerosols haben kann. Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass die Trägheitsunterschiede gleichgroßer Partikel unterschiedlicher Dichte zu einem unterschiedlichen Verhalten der Aerosolströme pulverförmiger Beschichtungsmaterialien mit identischer Korngrößenverteilung führen. Daher kann es sich als schwierig erweisen, Förderungsverfahren, die für einen spezifischen D₅₀ optimiert wurden, auf pulverförmige Beschichtungsmaterialien anderer Dichte zu übertragen. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es daher bevorzugt, dass die obere Grenze des Span-Wertes in Abhängigkeit von der Dichte des eingesetzten pulverförmigen Beschichtungsmaterials gemäß Formel V korrigiert wird.

$$Span_{OK} = Span_O \cdot \left(\frac{\rho_{Alu}}{\rho_X} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (V)$$

[0054] Hierbei ist Span_{OK} der korrigierte obere Span-Wert, Span_O der obere Span-Wert, ρ_{Alu} die Dichte von Aluminium (2,7 g/cm³) und ρ_X die Dichte des eingesetzten pulverförmigen Beschichtungsmaterials. Es wurde jedoch ferner gefunden, dass die Unterschiede bei pulverförmigen Beschichtungsmaterialien mit einer geringeren Dichte als Aluminium nur geringfügig sind und eine diesbezüglich optimierte Auswahl des pulverförmigen Beschichtungsmaterials keine merkliche Verbesserung der Förderbarkeit bewirkt. Für pulverförmige Beschichtungsmaterialien mit einer Dichte geringer als die Dichte von Aluminium wird daher ein pulverförmiges Beschichtungsmaterial mit unkorrigiertem oberem Span-Wert eingesetzt.

[0055] Erfindungsgemäß einsetzbare Beschichtungsverfahren sind dem Fachmann unter den Namen Kaltgasspritzen, thermisches Plasmaspritzen, nichtthermisches Plasmaspritzen, Flamspritzen und Hochgeschwindigkeitsflamspritzen bekannt.

[0056] Das Kaltgasspritzen zeichnet sich dadurch aus, dass das aufzubringende Pulver nicht im Gasstrahl aufgeschmolzen wird, sondern dass die Partikel stark beschleunigt werden und infolge ihrer kinetischen Energie eine Beschichtung auf der Oberfläche des Substrats bilden. Hierbei können verschiedene dem Fachmann bekannte Gase als Trägergas eingesetzt werden wie Stickstoff, Helium, Argon, Luft, Krypton, Neon, Xenon, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff oder Mischungen davon. Bei bestimmten Varianten ist es insbesondere bevorzugt, dass als Gas, Luft, Helium oder Gemische davon eingesetzt werden.

[0057] Durch eine kontrollierte Expansion der vorgenannten Gase in einer entsprechenden Düse werden Gasgeschwindigkeiten von bis zu 3000 m/s erreicht. Die Partikel können hierbei auf bis zu 2000 m/s beschleunigt werden. Bei bestimmten Varianten des Kaltgasspritzens ist es jedoch bevorzugt, dass sie Partikel beispielsweise Geschwindigkeiten zwischen 300 m/s und 1600 m/s, vorzugsweise zwischen 1000 m/s und 1600 m/s, mehr bevorzugt zwischen 1250 m/s und 1600 m/s erreichen.

[0058] Nachteilig ist beispielsweise die große Lärmentwicklung, die durch die hohen Geschwindigkeiten der verwendeten Gasströme hervorgerufen wird.

[0059] Beim Flamspritzen wird beispielsweise ein Pulver mittels einer Flamme in den flüssigen oder plastischen Zustand überführt und dann als Beschichtung auf ein Substrat aufgetragen. Hierbei wird z.B. eine Mischung aus Sauerstoff und einem brennbaren Gas wie Acetylen oder Wasserstoff verbrannt. In bestimmten Varianten des Flamspritzens wird ein Teil des Sauerstoffs genutzt, um das pulverförmige Beschichtungsmaterial in die Verbrennungsflamme zu befördern. Die Partikel erreichen bei gebräuchlichen Varianten dieses Verfahrens Geschwindigkeiten zwischen 24 bis 31 m/s.

[0060] Ähnlich wie bei Flammsspritzen wird auch beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen beispielsweise ein Pulver mittels einer Flamme in einen flüssigen oder plastischen Zustand überführt. Die Partikel werden jedoch im Vergleich zum vorgenannten Verfahren bedeutend höher beschleunigt. Bei spezifischen Beispielen des vorgenannten Verfahrens wird beispielsweise eine Geschwindigkeit des Gasstroms von 1220 bis 1525 m/s mit einer Geschwindigkeit der Partikel von ca. 550 bis 795 m/s genannt. Bei weiteren Varianten dieses Verfahrens werden jedoch auch Gasgeschwindigkeiten von über 2000 m/s erreicht. Im Allgemeinen ist es bei gebräuchlichen Varianten des voranstehenden Verfahrens bevorzugt, dass die Geschwindigkeit der Flamme zwischen 1000 und 2500 m/s liegt. Ferner ist es bei gebräuchlichen Varianten bevorzugt, dass die Flammentemperatur zwischen 2200 °C und 3000 °C liegt. Die Temperatur der Flamme ist somit vergleichbar zur Temperatur beim Flammsspritzen. Dies wird erreicht durch Verbrennung der Gase unter einem Druck von ca. 515 bis 621 kPa gefolgt von der Expansion der Verbrennungsgase in einer Düse. Im Allgemeinen wird die Auffassung vertreten, dass hierbei erzeugte Beschichtungen eine höhere Dichte aufweisen, verglichen mit beispielsweise Beschichtungen erhalten durch das Flammsspritzverfahren.

[0061] Das Detonations/Explosivflammspritzen kann als Unterart des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens betrachtet werden. Hierbei wird das pulverförmige Beschichtungsmaterial durch wiederholte Detonationen eines Gasgemisches wie Acetylen/Sauerstoff stark beschleunigt, wobei beispielsweise Partikelgeschwindigkeiten von ca. 730 m/s erreicht werden. Die Detonationsfrequenz des Verfahrens wird hierbei beispielsweise zwischen ca. 4 bis 10 Hz. Bei Varianten wie dem sogenannten Hochfrequenz-Gasdetonationsspritzen werden jedoch auch Detonationsfrequenzen um ca. 100 Hz gewählt.

[0062] Die erhaltenen Schichten sollen gewöhnlicherweise eine besonders hohe Härte, Stärke, Dichte und gute Bindung an die Substratoberfläche aufweisen. Nachteilig ist bei den vorgenannten Verfahren der erhöhte Sicherheitsaufwand, sowie beispielsweise die große Lärmbelastung aufgrund der hohen Gasgeschwindigkeiten.

[0063] Beim thermischen Plasmaspritzen wird beispielsweise ein Primärgas wie Argon mit einer Geschwindigkeit von 40 l/min und ein Sekundärgas wie Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 2,5 l/min durch einen Gleichstromlichtbogenofen geleitet, wobei ein thermisches Plasma erzeugt wird. Anschließend erfolgt die Zuführung von beispielsweise 40 g/min des pulverförmigen Beschichtungsmaterials unter Hilfe eines Trägergasstromes, der mit einer Geschwindigkeit von 4 l/min in die Plasmaflamme geleitet wird. Bei gebräuchlichen Varianten des thermischen Plasmaspritzens beträgt die Förderrate des pulverförmigen Beschichtungsmaterials zwischen 5 g/min und 60 g/min, mehr bevorzugt zwischen 10 g/min und 40 g/min.

[0064] Bei bestimmten Varianten des Verfahrens ist es bevorzugt Argon, Helium oder Mischungen davon als ionisierbares Gas einzusetzen. Der gesamte Gasstrom beträgt bei bestimmten Varianten ferner bevorzugt 30 bis 150 SLPM (standard liters per minute). Die zur Ionisation des Gasstromes eingesetzte elektrische Leistung ohne die infolge einer Kühlung abgeführte Wärmeenergie kann beispielsweise zwischen 5 und 100 kW, vorzugsweise zwischen 40 und 80 kW, gewählt werden. Hierbei können Plasmatemperaturen zwischen 4000 und einigen 10000 K erreicht werden.

[0065] Beim nichtthermischen Plasmaspritzen wird ein nichtthermisches Plasma zur Aktivierung des pulverförmigen Beschichtungsmaterials eingesetzt. Das hierbei verwendete Plasma wird beispielsweise mit einer Barriereentladung oder Coronaentladung mit einer Frequenz von 50 Hz bis 1 MHz erzeugt. In bestimmten Varianten des nichtthermischen Plasmaspritzens ist es bevorzugt, dass bei einer Frequenz von 10 kHz bis 100 kHz gearbeitet wird. Die Temperatur des Plasmas beträgt hierbei bevorzugt weniger als 3000 K, vorzugsweise weniger als 2500 K und noch mehr bevorzugt weniger als 2000 K. Dies minimiert den technischen Aufwand und hält den Energieeintrag in das aufzubringende Beschichtungsmaterial möglichst gering, was wiederum eine schonende Beschichtung des Substrats erlaubt. Die Größenordnung der Temperatur der Plasmaflamme ist somit bevorzugt vergleichbar mit der beim Flammsspritzen oder beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen. Durch gezielte Wahl der Parameter lassen sich auch nichtthermische Plasmen erzeugen, deren Kerntemperatur unter 1173 K oder sogar unter 773 K im Kernbereich beträgt. Die Messung der Temperatur im Kernbereich erfolgt hierbei beispielsweise mit einem Thermoelement Typ NiCr/Ni und einem Spitzendurchmesser von 3 mm in 10 mm Abstand vom Düsenaustritt im Kern des austretenden Plasmastrahls bei Umgebungsdruck. Derartige nichtthermische Plasmen sind insbesondere für Beschichtungen von sehr temperaturempfindlichen Substraten geeignet.

[0066] Zur Erzeugung von Beschichtungen mit scharfen Begrenzungen ohne die Notwendigkeit gezielt Bereiche abdecken zu müssen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, insbesondere die Austrittöffnung der Plasmaflamme derart zu gestalten, dass die Bahnbreiten der erzeugten Beschichtungen zwischen 0,2 mm und 10 mm liegen. Dies ermöglicht eine sehr genaue, flexible, energieeffiziente Beschichtung unter bestmöglicher Ausnutzung des eingesetzten Beschichtungsmaterials. Als Abstand der Spritzlanze zum Substrat wird beispielsweise eine Distanz von 1 mm gewählt. Dies ermöglicht eine größtmögliche Flexibilität der Beschichtungen und gewährleistet gleichzeitig qualitativ hochwertige Beschichtungen. Zweckdienlicherweise liegt der Abstand zwischen Spritzlanze und Substrat zwischen 1 mm und 35 mm.

[0067] Als ionisierbares Gas können im nichtthermischen Plasmaverfahren verschiedene, dem Fachmann bekannte Gase und deren Mischungen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Helium, Argon, Xenon, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff oder Luft, vorzugsweise Argon oder Luft. Ein besonders bevorzugtes ionisierbares Gas ist Luft.

[0068] Beispielsweise zur Verminderung der Lärmbelastung kann es auch hier bevorzugt sein, dass die Geschwin-

digkeit des Plasmastromes unter 200 m/s liegt. Als Strömungsgeschwindigkeit kann beispielsweise ein Wert zwischen 0,01 m/s und 100 m/s, vorzugsweise zwischen 0,2 m/s und 10 m/s gewählt werden. Insbesondere ist es bei bestimmten Ausführungsformen beispielsweise bevorzugt, dass der Volumenstrom des Trägergases zwischen 10 und 25 l/min, mehr bevorzugt zwischen 15 und 19 l/min liegt.

[0069] Gemäß der erfindungsgemäßen Ausführungsform sind die Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials vorzugsweise metallische Partikel oder metallhaltige Partikel. Insbesondere ist es bevorzugt, dass der Metallgehalt der metallischen Partikel oder metallhaltigen Partikel mindestens 95 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 99 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 99,9 Gew.-% ist. Bei den erfindungsgemäßen Ausführungsformen wird das Metall oder die Metalle aus der Gruppe bestehend aus Silber, Gold, Platin, Palladium, Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt, Germanium, Antimon, Aluminium, Zink, Zinn, Eisen, Kupfer, Nickel, Titan, Silizium, Legierungen und Mischungen davon ausgewählt. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das Metall oder die Metalle aus der Gruppe bestehend aus Silber, Gold, Aluminium, Zink, Zinn, Eisen, Kupfer, Nickel, Titan, Silizium, Legierungen und Mischungen davon, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Silber, Gold, Aluminium, Zink, Zinn, Eisen, Nickel, Titan, Silizium, Legierungen und Mischungen davon, ausgewählt wird.

Gemäß weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Metall oder werden die Metalle der Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silber, Aluminium, Zink, Zinn, Kupfer, Legierungen und Mischungen davon ausgewählt. Als bei spezifischen Ausführungsformen besonders geeignete Partikel haben sich insbesondere metallische Partikel oder metallhaltige Partikel erwiesen, bei denen das Metall oder die Metalle ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Silber, Aluminium und Zinn.

[0070] Bei weiteren alternativen, nicht erfindungsgemäßen, kann besteht das pulverförmige Beschichtungsmaterial aus anorganischen Partikeln, die vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, Oxiden, Hydroxiden, Carbiden, Halogeniden, Nitriden und Mischungen davon ausgewählt werden. Besonders geeignet sind mineralische und/oder metalloxidische Partikel.

[0071] Bei anderen nicht erfindungsgemäßen Ausführungsformen werden die anorganischen Partikel alternativ oder zusätzlich aus der Gruppe bestehend aus Kohlepartikeln oder Graphitpartikeln ausgewählt.

[0072] Eine weitere nicht erfindungsgemäße Möglichkeit besteht in der Verwendung von Mischungen der metallischen Partikel und der vorgenannten anorganischen Partikel, wie beispielsweise mineralische und/oder metalloxidische Partikel, und/oder den Partikeln, die aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, Oxiden, Hydroxiden, Carbiden, Halogeniden, Nitriden und Mischungen davon, ausgewählt werden.

[0073] Ferner kann, in einer nicht erfindungsgemäßen Ausführungsform, das pulverförmige Beschichtungsmaterial Glaspartikel umfassen oder aus ihnen bestehen. Bei diesen Ausführungsformen ist es insbesondere bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial beschichtete Glaspartikel umfasst oder aus ihnen besteht.

[0074] Zudem umfasst das pulverförmige Beschichtungsmaterial bei bestimmten nicht erfindungsgemäßen, Ausführungsformen organische und/oder anorganische Salze oder besteht aus ihnen.

[0075] Bei wieder anderen, nicht erfindungsgemäßen, Ausführungsformen umfasst das pulverförmige Beschichtungsmaterial Kunststoffpartikel oder besteht aus ihnen. Die vorgenannten Kunststoffpartikel werden gebildet aus beispielsweise reinen oder gemischten Homo-, Co-, Block- oder Präpolymeren oder Mischungen davon. Hierbei können die Kunststoffpartikel reine Kristalle sein oder Mischkristalle sein oder amorphe Phasen aufweisen. Die Kunststoffpartikel können beispielsweise durch mechanische Zerkleinerung von Kunststoffen erhalten werden.

[0076] Bei bestimmten, nicht erfindungsgemäßen, Ausführungsformen des Verfahrens umfasst oder besteht das pulverförmige Beschichtungsmaterial aus Mischungen von Partikeln unterschiedlicher Materialien. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen besteht das pulverförmige Beschichtungsmaterial insbesondere aus mindestens zwei, vorzugsweise drei, verschiedenen Partikeln unterschiedlicher Materialien.

Die Partikel können über unterschiedliche Verfahren hergestellt sein. Beispielsweise können die Metallpartikel durch Verdüsung oder Zerstäubung von Metallschmelzen erhalten werden. Glaspartikel können durch mechanische Zerkleinerung von Glas oder aber auch aus der Schmelze erzeugt werden. Im letzteren Fall kann die Glasschmelze ebenfalls zerstäubt oder verdüst werden. Alternativ kann geschmolzenes Glas auch auf rotierenden Elementen, beispielsweise einer Trommel, zerteilt werden.

Mineralische Partikel, metalloxidische Partikel und anorganische Partikel, die aus der Gruppe, die aus Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Carbiden, Nitriden, Halogeniden und Mischungen davon besteht, ausgewählt werden, können erhalten werden, indem die natürlich vorkommenden Mineralien, Gesteine, etc. zerkleinert und nachfolgend größenklassiert werden.

Das Größenklassieren kann beispielsweise mittels Zyklonen, Windsichtern, Sieben, etc. durchgeführt werden.

Bei bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind die erfindungsgemäßen leicht verformbaren Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials mit einer Beschichtung versehen worden, um beispielsweise eine verbesserte Oxidationsstabilität während der Lagerung des pulverförmigen Beschichtungsmaterials bereitzustellen.

[0077] Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann die vorgenannte Beschichtung ein Metall umfassen oder aus einem Metall bestehen. Eine derartige Beschichtung eines Partikels kann geschlossen

oder partikulär ausgebildet sein, wobei Beschichtungen mit geschlossener Struktur bevorzugt sind. Die Schichtdicke einer derartigen metallischen Beschichtung liegt vorzugsweise unter 1 μm , mehr bevorzugt unter 0,8 μm und noch mehr bevorzugt unter 0,5 μm . Bei bestimmten Ausführungsformen weisen derartige Beschichtungen eine Dicke von mindestens 0,05 μm , mehr bevorzugt von mindestens 0,1 μm auf. Bei bestimmten Ausführungsformen besonders bevorzugte Metalle zur Verwendung in einer der vorgenannten Beschichtungen, vorzugsweise als Hauptbestandteile, werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kupfer, Titan, Gold, Silber, Zinn, Zink, Eisen, Silicium, Nickel und Aluminium, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Gold, Silber, Zinn und Zink, weiter bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Silber, Zinn und Zink. Der Begriff Hauptbestandteil im Sinne der vorgenannten Beschichtung bezeichnet, dass das betreffende Metall oder eine Mischung der vorgenannten Metalle mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 95 Gew.-%, weiter bevorzugt 99 Gew.-% des Metallgehalts der Beschichtung darstellen. Es muss verstanden werden, dass im Falle einer partiellen Oxidation der Sauerstoffanteil der entsprechenden Oxidschicht nicht eingerechnet wird. Die Herstellung derartiger metallischer Beschichtungen kann beispielsweise mittels der Gasphasensynthese oder nasschemischen Verfahren erfolgen.

[0078] Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen sind die erfindungsgemäßen Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials zusätzlich oder alternativ mit einer Metalloxidschicht beschichtet. Vorzugsweise besteht diese Metalloxidschicht im Wesentlichen aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Boroxid, Zirkoniumoxid, Ceroxid, Eisenoxid, Titanoxid, Chromoxid, Zinnoxid, Molybdänoxid, deren Oxidhydraten, deren Hydroxiden und Mischungen davon. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen besteht die Metalloxidschicht im Wesentlichen aus Siliziumoxid. Der vorgenannte Begriff "besteht im Wesentlichen aus" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass mindestens 90 %, vorzugsweise mindestens 95 %, mehr bevorzugt mindestens 98 %, noch mehr bevorzugt mindestens 99 % und am meisten bevorzugt mindestens 99,9 % der Metalloxidschicht aus den vorgenannten Metalloxiden besteht, jeweils bezogen auf die Anzahl der Teilchen der Metalloxidschicht, wobei gegebenenfalls enthaltenes Wasser nicht mitgerechnet wird. Die Bestimmung der Zusammensetzung der Metalloxidschicht kann mittels dem Fachmann bekannter Verfahren wie beispielsweise dem Sputtern in Kombination mit XPS oder TOF-SIMS erfolgen. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass die Metalloxidschicht kein Oxidationsprodukt eines darunter befindlichen Metallkernes darstellt. Die Aufbringung einer derartigen Metalloxidschicht kann beispielsweise mit dem Sol-Gel-Verfahren erfolgen.

[0079] Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen wird das Substrat aus der Gruppe bestehend aus Kunststoffsubstraten, anorganischen Substraten, Cellulose-haltigen Substraten und Mischungen davon ausgewählt.

[0080] Bei den Kunststoffsubstraten kann es sich beispielsweise um Kunststofffolien oder Formkörper aus Kunststoffen handeln. Die Formkörper können dabei geometrisch einfache oder komplexe Formen aufweisen. Der Kunststoffformkörper kann beispielsweise ein Bauteil aus der Kraftfahrzeugindustrie oder der Bauindustrie sein.

[0081] Bei den Cellulose-haltigen Substraten kann es sich um Pappe, Papier, Holz, Holzenthaltende Substrate, etc. handeln.

[0082] Die anorganischen Substrate können beispielsweise metallische Substrate, wie Bleche oder metallische Formkörper oder keramische oder mineralische Substrate oder Formkörper sein. Die anorganischen Substrate können auch Solarzellen oder Siliziumwaver sein, auf die beispielsweise elektrisch leitfähige Beschichtungen oder Kontakte aufgebracht werden.

[0083] Als anorganische Substrate können auch Substrate aus Glas, wie beispielsweise Glasscheiben, verwendet werden. Das Glas, insbesondere Glasscheiben, können unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise mit elektrochromen Beschichtungen versehen werden.

[0084] Die mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate sind für sehr unterschiedliche Anwendungen geeignet.

[0085] Bei bestimmten Ausführungsformen weisen die Beschichtungen optische und/oder elektromagnetische Wirkungen auf. Hierbei können die Beschichtungen Reflexionen oder Absorptionen hervorrufen. Ferner können die Beschichtungen elektrisch leitfähig, semi-leitfähig oder nichtleitend sein.

[0086] Elektrisch leitfähige Schichten können beispielsweise in der Form von Leiterbahnen auf Bauteile aufgebracht werden. Dies kann beispielsweise dazu verwendet werden, um die Stromführung im Rahmen des Bordnetzes bei einem Kraftfahrzeugbauteil zu ermöglichen. Ferner kann eine derartige Leiterbahn jedoch auch beispielsweise als Antenne, als Abschirmung, als elektrischer Kontakt, etc. geformt sein. Dies ist beispielsweise besonders vorteilhaft für RFID-Anwendungen (radio frequency identification). Weiterhin können erfindungsgemäße Beschichtungen beispielsweise für Heizzwecke oder zur gezielten Beheizung spezieller Bauteile oder spezieller Teile größerer Bauteile verwendet werden.

[0087] Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen dienen die erzeugten Beschichtungen als Gleitschichten, Diffusionsbarrieren für Gase und Flüssigkeiten, Verschleiß- und/oder Korrosionsschutzschichten. Weiterhin können die erzeugten Beschichtungen die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten beeinflussen oder haftvermittelnde Eigenschaften aufweisen.

[0088] Die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen können ferner als Sensorflächen, beispielsweise als Mensch-Maschine-Schnittstelle (HMI: Human-Machine-Interface), beispielsweise in Form eines Berührungsbildschir-

mes (Touch Screen) verwendet werden. Ebenso können die Beschichtungen zur Abschirmung von elektromagnetischen Interferenzen (EMI) oder zum Schutz vor elektrostatischen Entladungen (ESD) verwendet werden. Die Beschichtungen können auch verwendet werden, um eine elektromagnetische Verträglichkeit (EMV) zu bewirken.

[0089] Ferner können durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Partikel Schichten appliziert werden, die beispielsweise zur Erhöhung der Stabilität entsprechender Bauteile nach deren Reparatur aufgetragen werden. Ein Beispiel sind Reparaturen im Flugzeugsektor, wobei beispielsweise ein Materialschwund infolge von Bearbeitungsschritten ausgeglichen werden muss oder eine Beschichtung beispielsweise zur Stabilisierung aufgetragen werden soll. Dies erweist sich als schwierig für beispielsweise Aluminiumbauteile und erfordert normalerweise Nachbearbeitungsschritte wie das Sintern. Mittels der erfindungsgemäßen Verfahren können hingegen festhaftende Beschichtung unter sehr schonenden Bedingungen aufgebracht werden, auch ohne dass Nachbearbeitungsschritte wie Sintern erforderlich sind.

[0090] Bei wieder anderen Ausführungsformen dienen die Beschichtungen als elektrische Kontakte und erlauben eine elektrische Verbindung zwischen verschiedenen Materialien.

[0091] Dem Fachmann ist bewusst, dass die vorstehend im Hinblick auf das erfindungsgemäße Verfahren angegebenen Spezifizierungen bezüglich des pulverförmigen Beschichtungsmaterials und der darin enthaltenen Partikel entsprechend auch für die Verwendung des pulverförmigen Beschichtungsmaterials und der darin enthaltenen Partikel gelten, sowie umgekehrt.

Abbildungen

[0092] Abbildungen 1 bis 4 zeigen einen Wafer, welcher zunächst mittels Solarkontaktpaste und nachfolgend mittels nichtthermischen Plasmaspritzen beschichtet wurde, wobei ein erfindungsgemäßes pulverförmiges Kupfer-Beschichtungsmaterial eingesetzt wurde.

Beispiele

[0093] Verwendete Materialien und Methoden.

[0094] Die Bestimmung der Größenverteilung der Partikel der verwendeten pulverförmigen Beschichtungsmaterialien erfolgte mittels eines HELOS Gerätes (Sympatec, Deutschland). Für die Messung wurden 3 g des pulverförmigen Beschichtungsmaterials in das Messgerät gegeben und vor der Messung für 30 Sekunden mit Ultraschall behandelt. Zur Dispergierung wurde eine Rodos T4.1 Dispergiereinheit eingesetzt, wobei der Primärdruck 4 bar betrug. Die Auswertung erfolgte mit der Standardsoftware des Gerätes.

[0095] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nunmehr anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert, ohne dabei auf die Beispiele beschränkt zu sein.

Beispiel 1: Flamspritzen von Kupferpartikeln

[0096] Mittels einer Flamspritzanlage der Firma CASTOLIN wurden mittels einer Acetylen/Sauerstoffflamme sphärische Kupferpartikel, die eine relative Verformbarkeit von ca. 0,6 aufweisen, mit einem D_{50} -Wert von 54 μm (Vergleichsbeispiel 1.1), sowie Kupferpartikel mit einem relativen Verformbarkeitsfaktor von 0,03 und einem D_{50} -Wert von 55 μm (erfindungsgemäßes Beispiel 1.2) auf ein Blech aufgebracht. Die erhaltenen Bleche wurden mittels REM untersucht.

[0097] Bereits beim Aufsprühen des erfindungsgemäß zu verwendenden pulverförmigen Beschichtungsmaterials zeigt sich, dass bedeutend weniger Material von dem Blech abspritzt. Das erfindungsgemäß beschichtete Blech ist in Bezug auf seine Optik wie auch Haptik deutlich homogener. REM-Aufnahmen der Oberflächen belegen die Ausbildung größerer einheitlicher Bereiche der Beschichtung, während die Oberfläche des Vergleichsbeispiels durch eine Vielzahl einzelner Partikel geprägt ist. Ferner zeigt der Querschliff, dass in der Beschichtung des erfindungsgemäßen Bleches enthaltene Hohlräume bedeutend kleiner sind.

Beispiel 2: nichtthermisches Plasmaspritzen von Kupferpartikeln

[0098] Die Applikation des pulverförmigen Beschichtungsmaterials erfolgte mittels einer Plasmatron Anlage der Firma Inocon, Attnang-Puchheim, Österreich. Als ionisierbares Gas wurde Argon verwendet. Hierbei wurden Standardprozessparameter genutzt.

[0099] Hierbei wurde ein nicht erfindungsgemäßes pulverförmiges Beschichtungsmaterial mit einem relativen Verformbarkeitsfaktor von 0,6 und einem D_{50} von 25 μm , sowie ein erfindungsgemäßes pulverförmiges Beschichtungsmaterial mit einem relativen Verformbarkeitsfaktor von 0,009 und einem D_{50} von 35 μm eingesetzt. Als Substrat diente ein mit Solarkontaktpaste beschichteter Wafer. Hierbei wurde beobachtet, dass die höheren Energien, welche vom Fachmann normalerweise zum Aufbringen der pulverförmigen Beschichtungsmaterialien gewählt werden, zu einer Beschädigung des Wafers führen können. Bei schonenderen Bedingungen wurden hingegen mit einem pulverförmigen Beschichtungs-

material mit einem relativen Verformbarkeitsfaktor von 0,6 keine befriedigenden Beschichtungen mehr erzielt, da beispielsweise die Anhaftung der Beschichtungen nicht mehr zufriedenstellend war.

[0100] Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungsmaterialien ermöglichen hingegen eine Applikation auch unter sehr milden Bedingungen. Beispielsweise kann eine sehr niedrige Aufbringungsgeschwindigkeit und/oder eine sehr niedrige Temperatur gewählt werden. Die Abbildungen 1 bis 4 zeigen verschiedene Ausschnitte eines applizierten erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungsmaterials. Die applizierte Beschichtung passt sich gut der ungleichmäßigen Oberflächenstruktur der Solarkontaktpaste an und dringt partiell sogar darin ein ohne die Struktur der Solarkontaktpaste zu beeinträchtigen oder gar den Wafer zu beschädigen.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Partikel-haltigen pulverförmigen Beschichtungsmaterials bei einem Beschichtungsverfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaltgasspritzen, Flamspritzen, Hochgeschwindigkeitsflamspritzen, thermischem Plasmaspritzen und nichtthermischem Plasmaspritzen, wobei die Partikel einen relativen Verformbarkeitsfaktor V_m von höchstens 0,1 aufweisen und der relative Verformbarkeitsfaktor gemäß Formel (I) definiert ist:

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \quad (I),$$

wobei d die durchschnittliche geringste Dicke der Partikel, gemessen vertikal zur und in der mittleren Hälfte der Längsachse der Partikel, und D_{50} der mittlere Durchmesser der volumengemittelten Partikelgrößenverteilung ist, wobei das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert aus einem Bereich von 1,5 bis 84 μm aufweist und wobei der Span des pulverförmigen Beschichtungsmaterials einen Bereich von 0,4 bis 2,9 aufweist, wobei der Span gemäß Formel (III) definiert ist:

$$\text{Span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (III)$$

und wobei die Partikel Metallpartikel umfassen oder sind und das Metall ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Silber, Gold, Platin, Palladium, Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt, Germanium, Antimon, Aluminium, Zink, Zinn, Eisen, Kupfer, Nickel, Titan, Silizium, Legierungen und Mischungen davon.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei der relative Verformbarkeitsfaktor unter Berücksichtigung der auf die Mohshärte von Silber bezogenen Mohshärte der Partikel gemäß Formel (II) definiert ist:

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \cdot \frac{H_X}{H_{Ag}} \quad (II),$$

wobei H_X die Mohshärte der Partikel und H_{Ag} die Mohshärte von Silber ist.

3. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei der relative Verformbarkeitsfaktor des pulverförmigen Beschichtungsmaterials höchstens 0,01 beträgt.
4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials eine technische Elastizitätsgrenze gemäß DIN EN ISO 6892 von mehr als 45 N/mm² aufweisen.
5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der in [K] gemessene Schmelzpunkt der Partikel des Beschichtungsmaterials maximal 60 % der in [K] gemessenen Temperatur des in dem Beschichtungsverfahren eingesetzten auf das Substrat gerichteten Mediums beträgt.
6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Beschichtungsverfahren ausgewählt wird aus der

Gruppe bestehend aus Flamspritzen und nichtthermischem Plasmaspritzen, und vorzugsweise das nichtthermische Plasmaspritzen ist.

7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert aus einem Bereich von 3,7 bis 26 μm , einen D_{50} -Wert aus einem Bereich von 6 bis 49 μm und einen D_{90} -Wert aus einem Bereich von 12 bis 86 μm aufweist.
8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials zumindest teilweise beschichtet sind.
9. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaltgasspritzen, Flamspritzen, Hochgeschwindigkeitsflamspritzen, thermischem Plasmaspritzen und nichtthermischem Plasmaspritzen, wobei das Verfahren folgenden Schritt umfasst:
Einbringen eines Partikel-haltigen pulverförmigen Beschichtungsmaterial in ein auf ein zu beschichtendes Substrat gerichtetes Medium, wobei die Partikel einen relativen Verformbarkeitsfaktor V_m von höchstens 0,1 aufweisen und der relative Verformbarkeitsfaktor gemäß Formel (I) definiert ist:

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \quad (I),$$

wobei d die durchschnittliche geringste Dicke der Partikel, gemessen vertikal zur und in der mittleren Hälfte der Längsachse der Partikel, und D_{50} der mittlere Durchmesser der volumengemittelten Partikelgrößenverteilung ist, wobei das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert aus einem Bereich von 1,5 bis 84 μm aufweist und wobei der Span des pulverförmigen Beschichtungsmaterials einen Bereich von 0,4 bis 2,9 aufweist, wobei der Span gemäß Formel (III) definiert ist:

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (III)$$

und wobei die Partikel Metallpartikel umfassen oder sind und das Metall ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Silber, Gold, Platin, Palladium, Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt, Germanium, Antimon, Aluminium, Zink, Zinn, Eisen, Kupfer, Nickel, Titan, Silizium, Legierungen und Mischungen davon.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei das Verfahren ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Flamspritzen und nichtthermischem Plasmaspritzen, und vorzugsweise nichtthermisches Plasmaspritzen ist.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10, wobei das pulverförmige Beschichtungsmaterial als Aerosol gefördert wird.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei das auf das Substrat gerichtete Medium Luft ist oder aus Luft erzeugt wurde.

Claims

1. Use of a particle-containing, powdered coating material in a coating method selected from the group consisting of cold gas spraying, flame spraying, high-speed flame spraying, thermal plasma spraying and non-thermal plasma spraying, wherein the particles have a relative deformability factor V_m of at most 0.1 and the relative deformability factor is defined in accordance with formula (I):

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \quad (I)$$

where d is the average smallest thickness of the particles, measured vertically to and in the middle half of the longitudinal axis of the particles, and D_{50} is the average diameter of the volume averaged particle size distribution, and the powdered coating material has a grain size distribution with a D_{50} value from a range of 1.5 to 84 μm and the span of the powdered coating material has a range of 0.4 to 2.9, the span being defined in accordance with formula (III):

$$\text{Span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (\text{III})$$

and the particles comprise or are metal particles and the metal is selected from the group consisting of silver, gold, platinum, palladium, vanadium, chromium, manganese, cobalt, germanium, antimony, aluminium, zinc, tin, iron, copper, nickel, titanium, silicon, alloys and mixtures thereof.

2. Use as claimed in claim 1, wherein the relative deformability factor is defined in accordance with formula (II) taking account of the Mohs hardness of the particles relative to the Mohs hardness of silver:

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \cdot \frac{H_x}{H_{Ag}} \quad (\text{II})$$

where H_x is the Mohs hardness of the particles and H_{Ag} is the Mohs hardness of silver.

3. Use as claimed in one of claims 1 or 2, wherein the relative deformability factor of the powdered coating material is at most 0.01.
4. Use as claimed in one of claims 1 to 3, wherein the particles of the powdered coating material have a technical elastic limit in accordance with DIN EN ISO 6892 of more than 45 N/mm².
5. Use as claimed in one of claims 1 to 4, wherein the melting point, measured in [K], of the particles of the coating material is at most 60% of the temperature, measured in [K], of the medium used in the coating method directed onto the substrate.
6. Use as claimed in one of claims 1 to 5, wherein the coating method is selected from the group consisting of flame spraying and non-thermal plasma spraying and is preferably non-thermal plasma spraying.
7. Use as claimed in one of claims 1 to 6, wherein the powdered coating material has a grain size distribution with a D_{10} value from a range of 3.7 to 26 μm , a D_{50} value from a range of 6 to 49 μm and a D_{90} value from a range of 12 to 86 μm .
8. Use as claimed in one of claims 1 to 7, wherein the particles of the powdered coating material are at least partially coated.
9. Method for coating a substrate selected from the group consisting of cold gas spraying, flame spraying, high-speed flame spraying, thermal plasma spraying and non-thermal plasma spraying, the method comprising the following step: introducing a particle-containing, powdered coating material into a medium directed onto a substrate to be coated, wherein the particles have a relative deformability factor V_m of at most 0.1 and the relative deformability factor is defined in accordance with formula (I):

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \quad (\text{I})$$

where d is the average smallest thickness of the particles, measured vertically to and in the middle half of the longitudinal axis of the particles, and D_{50} is the average diameter of the volume averaged particle size distribution, and the powdered coating material has a grain size distribution with a D_{50} value from a range of 1.5 to 84 μm and the span of the powdered coating material has a range of 0.4 to 2.9, the span being defined in accordance with formula (III):

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (III)$$

and the particles comprise or are metal particles and the metal is selected from the group consisting of silver, gold, platinum, palladium, vanadium, chromium, manganese, cobalt, germanium, antimony, aluminium, zinc, tin, iron, copper, nickel, titanium, silicon, alloys and mixtures thereof.

10. Method as claimed in claim 9, wherein the method is selected from the group consisting of flame spraying and non-thermal plasma spraying, and is preferably non-thermal plasma spraying.

11. Method as claimed in one of claims 9 or 10, wherein the powdered coating material is conveyed as an aerosol.

12. Method as claimed in one of claims 9 to 11, wherein the medium directed onto the substrate is air or was produced from air.

Revendications

1. Utilisation d'un matériau de revêtement pulvérulent contenant des particules, dans un procédé de revêtement choisi dans le groupe consistant en la projection à froid, la projection à la flamme, la projection à la flamme à grande vitesse, la projection thermique au plasma et la projection athermique au plasma, les particules présentant un facteur de déformabilité relative V_m d'au plus 0,1, et le facteur de déformabilité relative étant défini par la formule (I)

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \quad (I),$$

dans laquelle d est l'épaisseur minimale moyenne des particules, mesurée verticalement par rapport à l'axe longitudinal des particules et dans la moitié centrale de cet axe, et D_{50} est le diamètre moyen de la distribution granulométrique moyennée en volume, dans laquelle le matériau de revêtement pulvérulent présentant une distribution granulométrique ayant une D_{50} comprise dans la plage de 1,5 à 84 μm , dans laquelle le span du matériau de revêtement pulvérulent étant compris dans la plage de 0,4 à 2,9, dans laquelle le span étant défini par la formule (III) :

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (III)$$

et dans laquelle les particules comprenant ou étant des particules métalliques, et le métal étant choisi dans le groupe consistant en l'argent, l'or, le platine, le palladium, le vanadium, le chrome, le manganèse, le cobalt, le germanium, l'antimoine, l'aluminium, le zinc, l'étain, le fer, le cuivre, le nickel, le titane, le silicium, les alliages et mélanges de ceux-ci.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le facteur de déformabilité relative étant défini, en prenant en compte la dureté Mohs des particules, rapportée à la dureté Mohs de l'argent, par la formule (II)

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \cdot \frac{H_x}{H_{Ag}} \quad (II),$$

dans laquelle H_x est la dureté Mohs des particules et H_{Ag} est la dureté Mohs de l'argent.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle le facteur de déformabilité relative du matériau de revêtement pulvérulent étant d'au plus 0,01.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle les particules du matériau de revêtement pulvérulent présentant une limite technique d'élasticité selon DIN EN ISO 6892 supérieure à 45 N/mm².
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le point de fusion, mesuré en [K] des particules du matériau de revêtement, étant au maximum de 60 % de la température, mesurée en [K], du milieu dirigé sur le substrat, utilisé dans le procédé de revêtement.
6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle le procédé de revêtement étant choisi dans le groupe consistant en la projection à la flamme et la projection athermique au plasma, et de préférence la projection athermique au plasma.
7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle le matériau de revêtement pulvérulent présentant une distribution granulométrique ayant une D_{10} comprise dans la plage de 3,7 à 26 μm , une D_{50} comprise dans la plage de 6 à 49 μm et une D_{90} comprise dans la plage de 12 à 86 μm .
8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle les particules du matériau de revêtement pulvérulent étant au moins partiellement revêtues.
9. Procédé pour revêtir un substrat, choisi dans le groupe consistant en la projection à froid, la projection à la flamme, la projection à la flamme à grande vitesse, la projection thermique au plasma et la projection athermique au plasma, dans lequel le procédé comprend les étapes suivantes :
introduction d'un matériau de revêtement pulvérulent contenant des particules dans un milieu dirigé sur un substrat à revêtir, dans lequel les particules présentant un facteur de déformabilité relative V_m d'au plus 0,1, et le facteur de déformabilité relative étant défini par la formule (I)

$$V_m = \frac{d}{D_{50}} \quad (I),$$

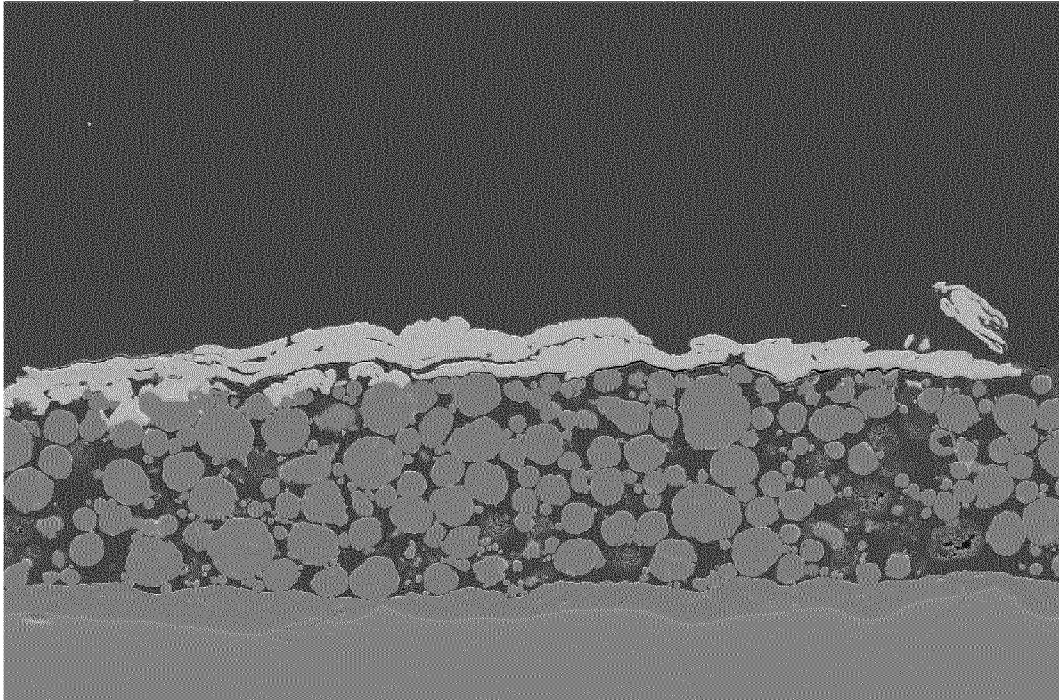
dans laquelle d est l'épaisseur minimale moyenne des particules, mesurée verticalement par rapport à l'axe longitudinal des particules et dans la moitié centrale de cet axe, et D_{50} est le diamètre moyen de la distribution granulométrique moyennée en volume, le matériau de revêtement pulvérulent présentant une distribution granulométrique ayant une D_{50} comprise dans la plage de 1,5 à 84 μm , et dans lequel le span du matériau de revêtement pulvérulent étant compris dans la plage de 0,4 à 2,9, dans lequel le span étant défini par la formule (III) :

$$\text{Span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (III)$$

et dans lequel les particules comprenant ou étant des particules métalliques, et le métal étant choisi dans le groupe consistant en l'argent, l'or, le platine, le palladium, le vanadium, le chrome, le manganèse, le cobalt, le germanium, l'antimoine, l'aluminium, le zinc, l'étain, le fer, le cuivre, le nickel, le titane, le silicium, les alliages et mélanges de ceux-ci.

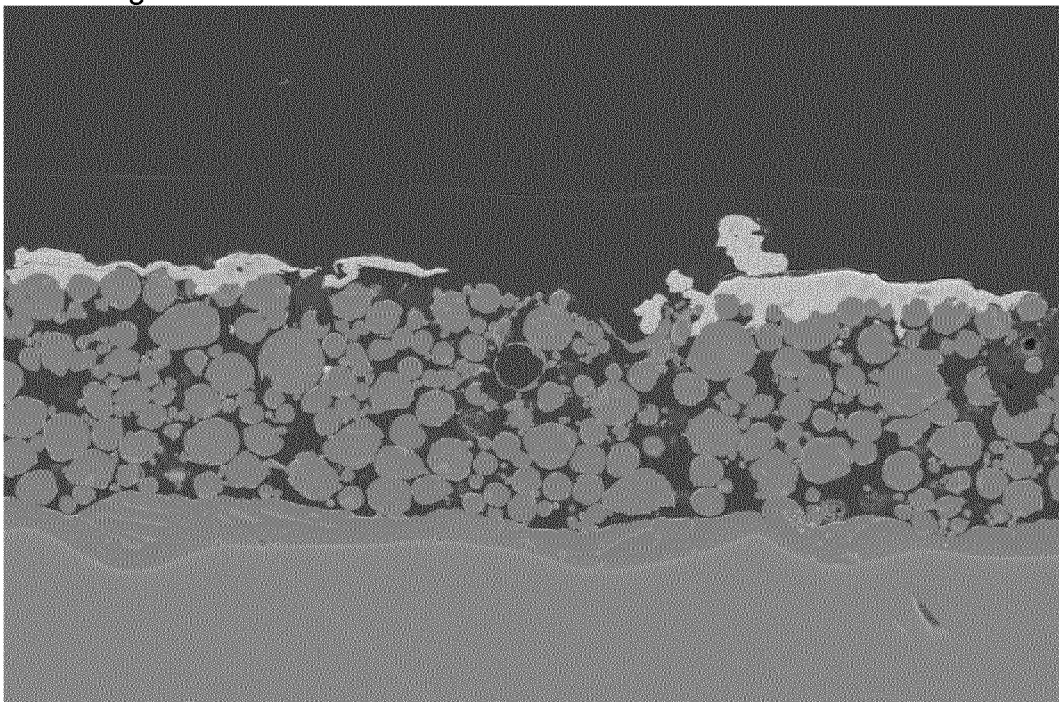
10. Procédé selon la revendication 9, I dans lequel le procédé étant choisi dans le groupe consistant en la projection à la flamme et la projection athermique au plasma, et de préférence la projection athermique au plasma.
11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, dans lequel le matériau de revêtement pulvérulent étant amené sous forme d'un aérosol.
12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, dans lequel le milieu dirigé sur le substrat étant l'air ou ayant été produit à partir d'air.

Abbildung 1:



10 µm

Abbildung 2:



10 µm

Abbildung 3:

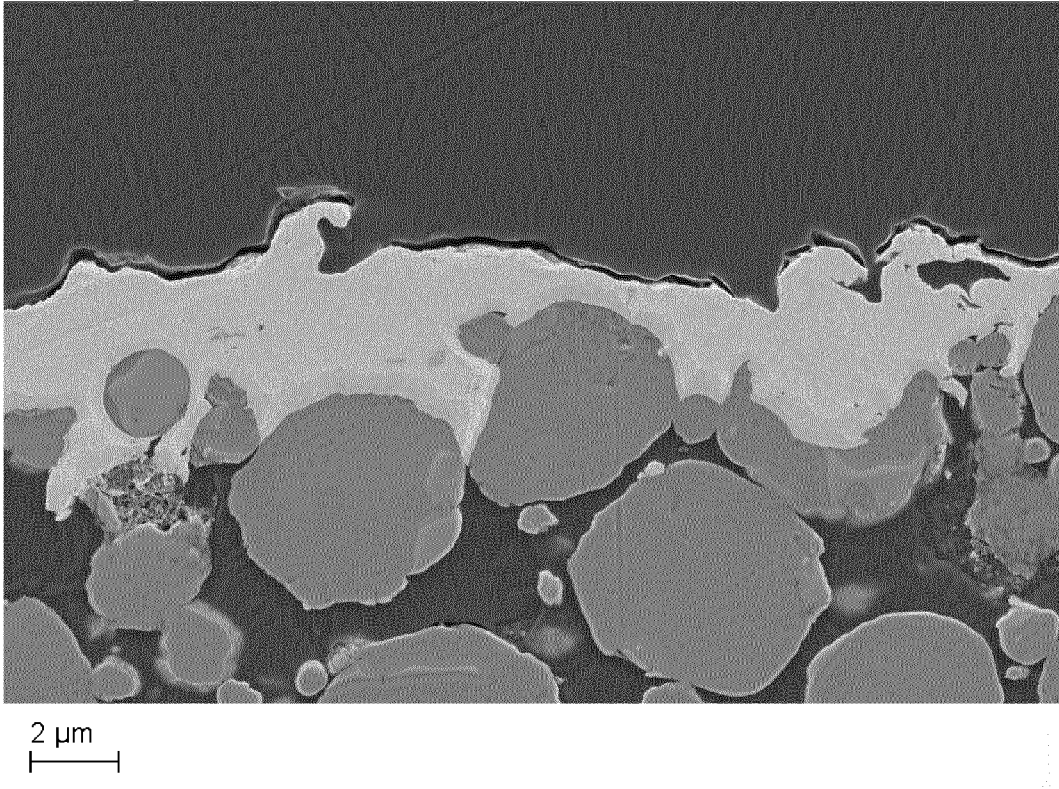
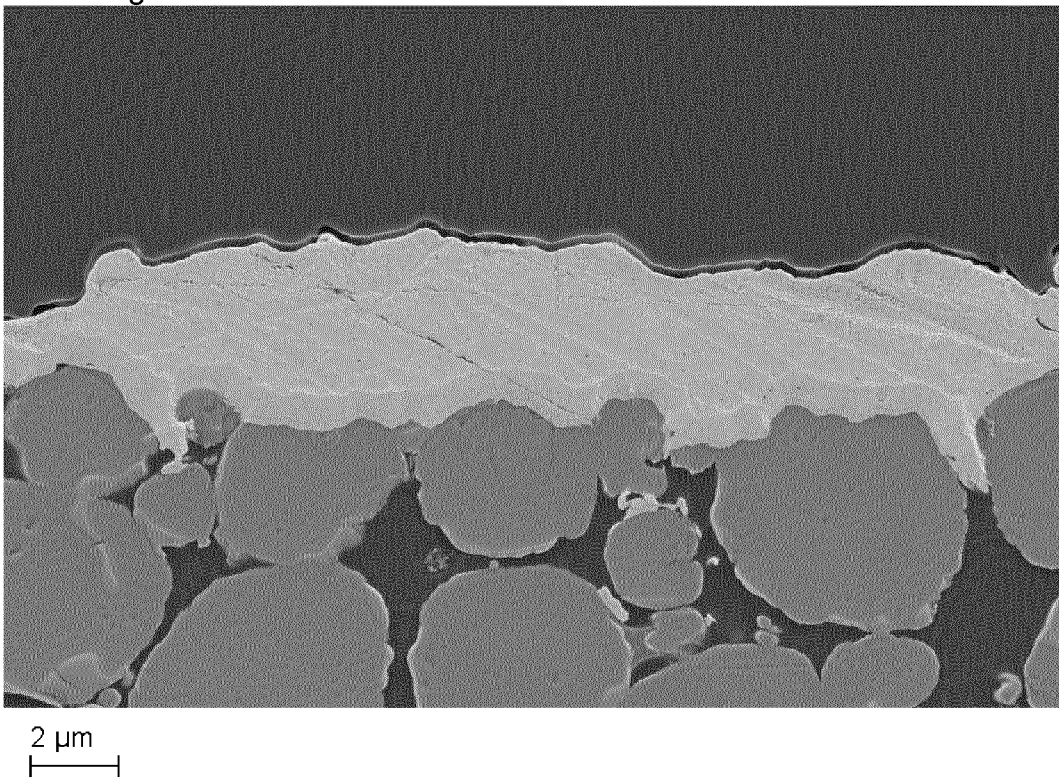


Abbildung 4:



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

- WO 2010003396 A1 [0005]
- EP 1363811 A1 [0005]
- EP 0911425 B1 [0005]
- US 7740905 B2 [0005]
- EP 830464 B1 [0006]
- US 5207382 A [0006]
- US 4513020 A [0006]
- WO 2004016821 A [0006]
- EP 0344781 A [0006]
- EP 0342428 A2 [0006]
- US 7678428 B2 [0006]
- US 7928338 B2 [0006]
- EP 1287898 A2 [0006]
- EP 0825272 A2 [0006]
- WO 2010037548 A1 [0006]
- EP 0492384 A1 [0006]
- EP 1647610 A2 [0006]
- EP 1675971 B1 [0007]
- EP 2104750 A2 [0007]
- DE 10320379 A1 [0007]
- DE 102006061435 A1 [0007]
- WO 03064061 A1 [0007]
- WO 2005031026 A1 [0007]
- DE 19807086 A1 [0007]
- DE 10116502 A1 [0007]
- WO 0132949 A1 [0007]
- EP 0254424 B1 [0007]
- EP 1024222 A2 [0007]
- DE 19532412 A1 [0007]
- DE 19955880 A1 [0007]
- DE 19856307 C1 [0007]