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

(11) **EP 2 859 133 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.01.2018 Patentblatt 2018/01

(21) Anmeldenummer: **13735004.7**

(22) Anmeldetag: **04.07.2013**

(51) Int Cl.:
C23C 24/04 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/064156

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/012797 (23.01.2014 Gazette 2014/04)

(54) **VERFAHREN ZUM KALTGASSPRITZEN MIT EINEM TRÄGERGAS**

COLD GAS SPRAYING METHOD USING A CARRIER GAS

PROCÉDÉ DE PROJECTION PAR GAZ FROID AVEC UN GAZ PORTEUR

(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

(30) Priorität: **19.07.2012 DE 102012212682**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.04.2015 Patentblatt 2015/16

(73) Patentinhaber: **Siemens Aktiengesellschaft**
80333 München (DE)

(72) Erfinder: **STIER, Oliver**
12163 Berlin (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
CN-A- 101 063 205
US-A- 3 637 320
US-A1- 2009 282 832
US-A1- 2010 143 700
US-A1- 2011 303 535

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).

EP 2 859 133 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Kaltgasspritzen, bei dem Partikel mit einem Trägergas in einer auf ein zu beschichtendes Substrat gerichteten konvergent-divergenten Düse beschleunigt werden und an einem Substrat haften bleiben.

[0002] Das Kaltgasspritzen ist ein an sich bekanntes Verfahren, bei dem für die Beschichtung vorgesehene Partikel mittels einer konvergent-divergenten Düse vorzugsweise auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt werden, damit diese aufgrund ihrer eingeprägten kinetischen Energie auf der zu beschichtenden Oberfläche haften bleiben. Hierbei wird die kinetische Energie der Teilchen genutzt, welche zu einer plastischen Verformung derselben führt, wobei die Beschichtungspartikel beim Auftreffen lediglich an ihrer Oberfläche aufgeschmolzen werden. Deshalb wird dieses Verfahren im Vergleich zu anderen thermischen Spritzverfahren als Kaltgasspritzen bezeichnet, weil es bei vergleichsweise tiefen Temperaturen durchgeführt wird, bei denen die Beschichtungspartikel im Wesentlichen fest bleiben. Vorzugsweise wird zum Kaltgasspritzen, welches auch als kinetisches Spritzen bezeichnet wird, eine Kaltgasspritzanlage verwendet, die eine Gasheizeinrichtung zum Erhitzen eines Gases aufweist. An die Gasheizeinrichtung wird eine Stagnationskammer angeschlossen, die ausgangsseitig mit der konvergent-divergenten Düse, vorzugsweise einer Lavaldüse verbunden wird. Konvergent-divergente Düsen weisen einen zusammenlaufenden Teilabschnitt sowie einen sich aufweitenden Teilabschnitt auf, die durch einen Düsenhals verbunden sind. Die konvergent-divergente Düse erzeugt ausgangsseitig einen Pulverstrahl in Form eines Gasstroms mit darin befindlichen Partikeln mit hoher Geschwindigkeit, vorzugsweise Überschallgeschwindigkeit.

[0003] Der Kaltgasstrahl wird beim Kaltgasspritzen mit einem Trägergas erzeugt, welches in der vor der konvergent-divergenten Düse liegenden Stagnationskammer unter hohem Druck (dem Stagnationsdruck) steht. Das Trägergas wird durch die Düse entspannt und stark beschleunigt und bildet so den Kaltgasstrahl. In diesem befinden sich auch die zur Beschichtung vorgesehenen Partikel. Als Trägergas werden unterschiedliche Gase verwendet.

[0004] Gemäß der EP 484 533 B1 wird ausgeführt, dass aufgrund der gasdynamischen Eigenschaften grundsätzlich Luft als Trägergas geeignet ist, der zusätzlich Helium beigemischt werden kann. Weitere Quellen, wie die EP 1 152 067 B1 führen andere Gase wie Stickstoff, Argon, Wasserstoff, Sauerstoff, Wasserdampf oder Gemische aus diesen Substanzen an. Außerdem werden die besonderen Eigenschaften von Helium hervorgehoben. Die besondere Bedeutung von Inertgasen wird auch gemäß der US 6,759,085 B2 hervorgehoben, wobei Argon und Helium aufgeführt werden und als zumischbare Gase Stickstoff und Wasserstoff erwähnt werden. Gemäß der US 2004/0037954 A1 werden wie auch gemäß der US 2010/0143700 A1 Stickstoff, Helium sowie Mischungen aus diesen beiden Gasen als besonders vorteilhaft aufgeführt, da diese Mischungen aufgrund der gasdynamischen Eigenschaften sich für das Kaltgasspritzen sogar noch günstiger verhalten, als Helium alleine. Helium oder Heliummischungen sind in jedem Falle gemäß dem Stand der Technik notwendig, wenn Gasgeschwindigkeiten von mehr als 1400 m/s erreicht werden sollen. Gemäß der US 2004/0037954 A1 ist außerdem erwähnt, dass auch Wasserstoff als Gas verwendet werden kann, welches noch günstigere gasdynamische Eigenschaften hat. Allerdings ist zu bemerken, dass Wasserstoffgas eine explosive Substanz ist und daher mit besonderer Vorsicht gehandhabt werden muss. Gemäß der US 2009/0282832 A1 wird angegeben, dass als Trägergas grundsätzlich Wasserstoff, Stickstoff oder Mischungen dieser Gase verwendet werden können. Genauere Angaben zum möglichen Mischungsverhältnis werden gemäß dieser Druckschrift allerdings nicht gemacht. In der US 2010/0015467 A1 wird Wasserstoff neben anderen Gasen wie Argon, Neon, Helium und Stickstoff aufgeführt und es wird bemerkt, dass diese Gase auch miteinander gemischt werden können. Außerdem wird gemäß der US 2011/0303535 A1 auf die Möglichkeit hingewiesen, mit Wasserstoff die höchsten Gasgeschwindigkeiten erzielen zu können. Dies gelte mit Einschränkungen auch für Mischungen von Wasserstoff mit anderen Gasen.

[0005] Aus der US 2009/0282832 A1 ist es bekannt, dass für das Kaltgasspritzen von Partikeln unterschiedliche Trägergase Verwendung finden können. Vorgeschlagen werden als Trägergase Wasserstoff und Stickstoff oder Gemische dieser beiden Trägergase. Gemäß der US 2010/0143700 A1 ist es auch möglich, Helium und Wasserstoff zur Erzeugung eines Trägergases zu mischen. Bevorzugt soll hierbei ein Mischungsverhältnis von weniger als 5 mol-% Wasserstoff zum Helium gewählt werden, um einer Explosionsneigung des Trägergases entgegenzuwirken.

[0006] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Schrifttum eine Fülle von unterschiedlichen möglichen Trägergasen offenbart wird, wobei Stickstoff, Luft, Helium und Wasserstoff häufig genannt werden. Allerdings ist Wasserstoff wegen der Explosionsgefahr nur unter hohen Sicherheitsvorkehrungen zu verwenden, weswegen dessen Anwendung unwirtschaftlich ist. Mit gewöhnlichen Kaltspritzanlagen wird daher eher Helium verarbeitet, mit dem ebenfalls sehr hohe Gasgeschwindigkeiten realisiert werden können. Allerdings ist Helium in der Beschaffung sehr teuer und liegt von den Beschaffungskosten um zwei Größenordnungen und mehr über dem Standardgas für das Kaltspritzverfahren Stickstoff. Wegen des weltweit steigenden Rohstoffbedarfs ist sogar mit einer steigenden Preisentwicklung zu rechnen, was die Anwendung von Helium für das Kaltgasspritzen zukünftig noch unattraktiver macht, wenn wirtschaftliche Argumente eine Rolle spielen. Dennoch nennt O. Stier et al. in seinem Beitrag "Cost Analysis of Cold-sprayed

MCrAlY Coatings for Industrial Power Generation Gas Turbine Blades" auf der North American Cold Spray Conference vom 25.-27.10.2011 als hauptsächlich angewendete Trägergase Stickstoff, Luft, Helium oder Mischungen jeweils von Stickstoff mit Helium oder Luft mit Helium.

[0007] Die Aufgabe der Erfindung liegt darin, ein Trägergas für das Kaltgasspritzen zur Verfügung zu stellen, welches wirtschaftlich in der Anwendung ist und dennoch technisch Gasgeschwindigkeiten von mehr als 1400 m/s ermöglicht.

[0008] Diese Aufgabe wird mit dem eingangs angegebenen Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass als Trägergas Formiergas 95/5 mit einem Stickstoffanteil von 95 mol-% und einem Wasserstoffanteil von 5 mol-% verwendet wird. Dies ist ein kommerzielles Produkt, welches u. a. durch die Firma Linde AG angeboten wird. Der geringe Anteil von 5 mol-% Wasserstoff hat den Vorteil, dass die Zündgrenze für Wasserstoff-Stickstoff-Gemische von ca. 5,7 mol-% unterschritten wird und sich daher das Formiergas sicher verarbeiten lässt. Das Gasgemisch trennt sich auch nicht, so dass bei der Verarbeitung keine Aufkonzentration an Wasserstoff erfolgen kann. Zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen über die des gewöhnlichen Kaltgasspritzens hinaus sind vorteilhaft daher nicht erforderlich. Andererseits lassen sich mit Formiergas Gasgeschwindigkeiten von mehr als 1400 m/s erreichen. Dabei soll der Anteil an Wasserstoff möglichst hoch sein, wobei dieser unter Berücksichtigung von Toleranzen 5,7 mol-% nicht überschreiten darf, um die Verarbeitungssicherheit zu gewährleisten. Wird Formiergas in der Stagnationskammer der Kaltspritzanlage beispielsweise auf 1000°C Stagnationstemperatur erwärmt und von einem Stagnationsdruck in der Stagnationskammer von 50 bar gegen Atmosphärendruck entspannt, lassen sich beispielsweise Strömungsgeschwindigkeiten von ca. 1460 m/s erreichen. Dies stellt eine eindeutige Überschreitung der für beispielsweise Sticksstoff geltenden Grenze von 1400 m/s dar, wobei Formiergas vorteilhaft im Verhältnis zu Stickstoff nur unwesentlich teurer ist und somit die hohen Kosten in Verbindung mit der Verwendung von Helium als Trägergas vorteilhaft vermieden werden können. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das Formiergas 95/5 einer zum Kaltgasspritzen verwendeten Anlage als Gemisch zugeführt wird. Dies hat den Vorteil, dass das Mischungsverhältnis mit vergleichsweise hoher Genauigkeit durch Gaslieferanten eingestellt werden kann und bereits als Gemisch in einem dafür vorgesehenen Speicher in der Nähe der Anlage gespeichert werden kann.

[0009] Gemäß einer anderen Ausgestaltung der Erfindung wird vorgesehen, dass das Formiergas 95/5 auch als Pulverfördergas zum Einspeisen der Partikel in den Trägergasstrom verwendet wird. Üblicherweise werden die zu verarbeitenden Partikel nämlich dadurch der Kaltspritzanlage zugeführt, dass diese in einem Gas gefördert werden. In diesem können sie fein dispers verteilt werden, so dass Verklumpungen entgegengewirkt wird. Außerdem kann das Pulverfördergas mit einem Druck vorliegen, mit dem der Gegendruck des Trägergases an der Einspeisungsstelle überwunden werden kann. Wenn das Pulverfördergas ebenfalls aus Formiergas besteht, so wird das Trägergas des Trägergasstroms durch Einspeisung der Partikel zusammen mit dem Pulverfördergas in seiner gewünschten Konzentration nicht verändert. Dies hat den Vorteil, dass der Kaltgasstrahl beim Verlassen der konvergent-divergenten Düse immer noch die oben bereits erläuterte optimale Zusammensetzung aufweist.

[0010] Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn das Verfahren bei einer Stagnationstemperatur von 800 - 1200 °C, bevorzugt 1000 °C, und einem Stagnationsdruck von 30 - 60 bar, bevorzugt 50 bar betrieben wird. Hierdurch lassen sich die bereits angesprochenen Gasgeschwindigkeiten von über 1400 m/s erreichen.

[0011] Weitere Einzelheiten der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnung beschrieben. Gleiche oder sich entsprechende Zeichnungselemente sind in den einzelnen Figuren jeweils mit den gleichen Bezugszeichen versehen und werden nur insoweit mehrfach erläutert, wie sich Unterschiede zwischen den einzelnen Figuren ergeben. Es zeigen

Figur 1 ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens, dargestellt, anhand eines schematischen Anlagenaufbaus für das Kaltgasspritzen unter Verwendung von vorgemischtem Formiergas und

Figur 2 ein alternatives Ausführungsbeispiel für das Mischen von Formiergas aus seinen Einzelkomponenten.

[0012] Für das erfindungsgemäße Verfahren kommt gemäß Figur 1 eine Anlage 11 zum Einsatz, die zum Kaltgasspritzen geeignet ist. Kernstück dieser Anlage 11 ist eine konvergent-divergente Düse 12, wobei in Figur 1 ein konvergenter Teil 13 und ein divergenter Teil 14 zu erkennen ist, die durch einen Düsenhals 15, der engsten Stelle in der Düse 12, miteinander verbunden sind. Vor dem konvergenten Teil 13 liegt eine Stagnationskammer 16, in der das Trägergas unter hohem Druck befindlich ist und verhältnismäßig langsam strömt.

[0013] Das Trägergas verlässt die Düse 12 in Form eines Kaltgasstrahls 17 in Richtung eines Substrates 18, wobei die nicht näher dargestellten Partikel im Kaltgasstrahl 17 auf dem Substrat 18 haften bleiben und eine Schicht 19 bilden. Das Substrat 18 wird zwecks Schichtbildung in Richtung des angedeuteten Pfeils 20 bewegt.

[0014] Das Trägergas stammt aus einem Druckbehälter 21 für das Formiergas 95/5. Durch eine erste Leitung 22 gelangt das Trägergas durch einen ersten Verdichter 23 in die Stagnationskammer 16, wobei dies auf dem Weg mit einer Heizung 24 vorgewärmt wird. Über eine zweite Leitung 25 und einen zweiten Verdichter 26 wird ein Pulverreservoir 27 mit dem in diesem Fall als Pulverfördergas verwendeten Formiergas beschickt, wobei die-

ses in dem Ausführungsbeispiel gemäß Figur 1 in den konvergenten Teil 13 der Düse eingespeist werden kann.

[0015] Gemäß Figur 2 werden zwei Druckbehälter 21a und 21b verwendet. In einem befindet sich Stickstoff, im anderen befindet sich Wasserstoff. Über eine geeignete Mischvorrichtung 28 werden diese beiden Gase über Drosselventile 29 gemischt und verlassen die Mischvorrichtung 28 als fertiges Formiergas. Der Ausgang 30 der Mischvorrichtung kann wahlweise an die erste Leitung 22 und/oder die zweite Leitung 25 der Kaltspritzanlage 11 gemäß Figur 1 angeschlossen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Kaltgasspritzen, bei dem Partikel mit einem Trägergas in einer auf ein zu beschichtendes Substrat gerichteten konvergent-divergenten Düse (12) beschleunigt werden und an einem Substrat (18) haften bleiben,
   dadurch gekennzeichnet,
   dass als Trägergas Formiergas 95/5 mit einem Stickstoffanteil von 95 mol-% und einem Wasserstoffanteil von 5 mol-% verwendet wird, wobei das Formiergas 95/5 einer zum Kaltgasspritzen verwendeten Anlage (11) als Gemisch zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet,
   dass das Formiergas 95/5 auch als Pulverfördergas zum Einspeisen der Partikel in den Trägergasstrom verwendet wird.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
   dadurch gekennzeichnet,
   dass das Verfahren bei einer Stagnationstemperatur von 800 bis 1200 °C, bevorzugt 1000 °C, und einem Stagnationsdruck von 30 bis 60 bar, bevorzugt 50 bar, betrieben wird.

Claims

1. Cold gas spraying method in which particles with a carrier gas are accelerated in a convergent-divergent nozzle (12) that is oriented towards a substrate that is to be coated, and remain stuck to a substrate (18),
   characterized in that
   as carrier gas, use is made of forming gas 95/5, having a nitrogen fraction of 95mol% and a hydrogen fraction of 5mol%, wherein the forming gas 95/5 is supplied as a mixture to an installation (11) used for the cold gas spraying.

2. Method according to Claim 1,
   characterized in that
   the forming gas 95/5 is also used as a powder conveying gas for feeding the particles into the carrier gas stream.

3. Method according to either of the preceding claims,
   characterized in that
   the method is carried out at a stagnation temperature of 800 to 1200°C, preferably 1000°C, and a stagnation pressure of 30 to 60 bar, preferably 50 bar.

Revendications

1. Procédé de projection par gaz froid, dans lequel on accélère des particules avec un gaz porteur dans une buse convergente-divergente dirigée sur un substrat à revêtir et on les laisse adhérer à un substrat (18),
   caractérisé en ce qu'
   on utilise comme gaz porteur du gaz de formage 95/5 ayant une proportion d'azote de 95% en mole et une proportion d'hydrogène de 5% en mole, le gaz de formage 95/5 étant ajouté sous la forme d'un mélange à une installation (11) utilisée pour la projection par gaz froid.

2. Procédé suivant la revendication 1,
   caractérisé en ce que
   l'on utilise le gaz de formage 95/5 également sous la forme d'un gaz de transport de poudre pour injecter les particules dans le courant de gaz porteur.

3. Procédé suivant l'une des revendications précédentes,
   caractérisé en ce que
   l'on effectue le procédé à une température de stagnation de 800 à 1200°C, de préférence de 1000°C, et sous une pression de stagnation de 30 à 60 bar, de préférence de 50 bar.

FIG 1

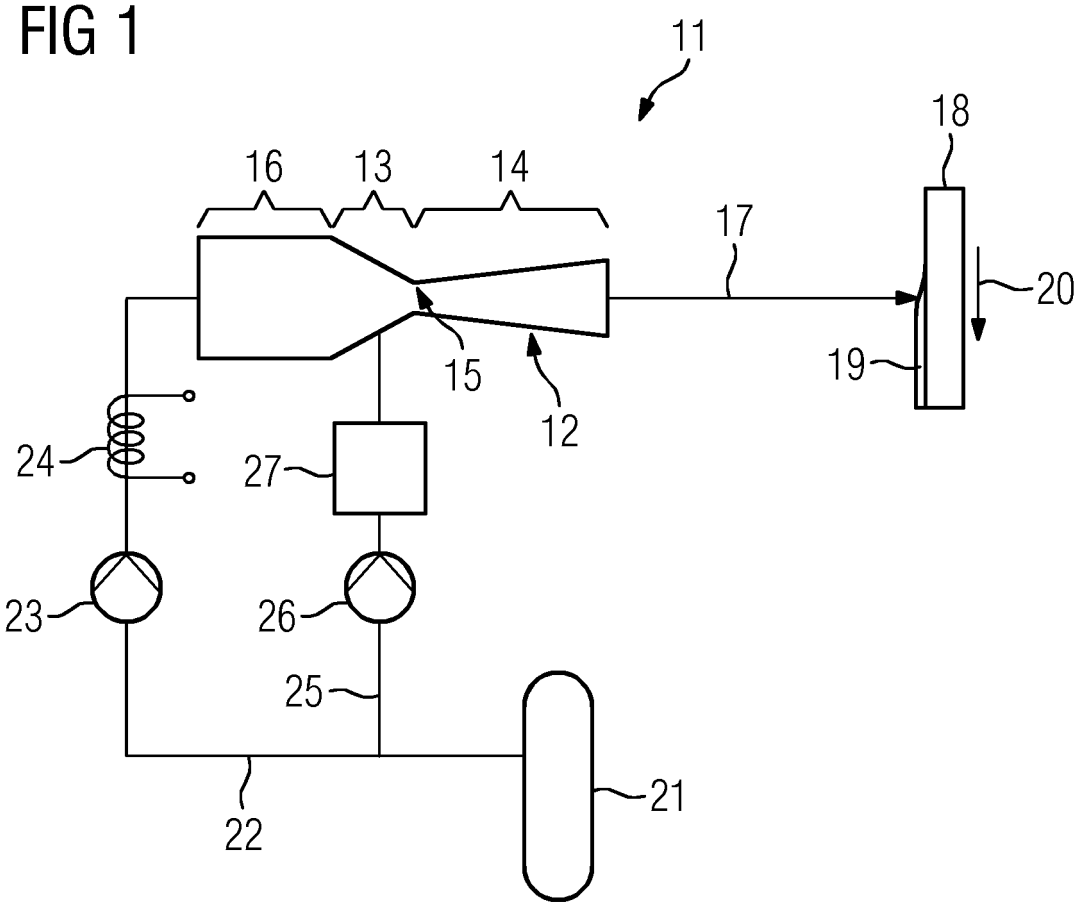
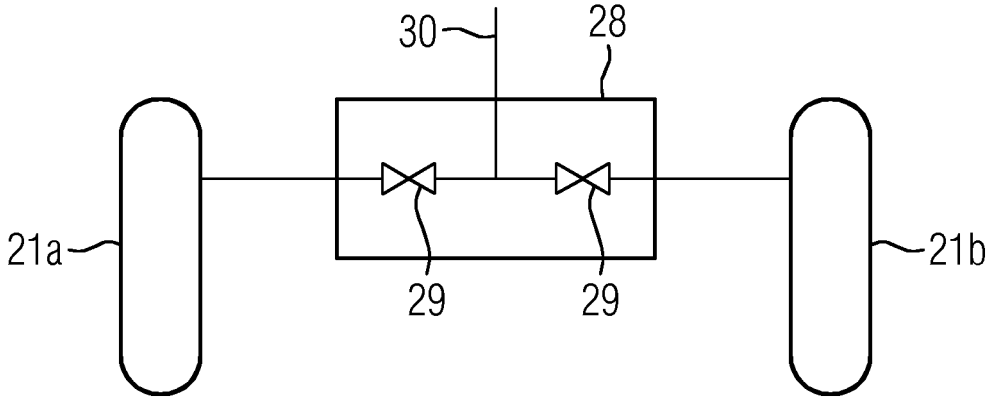


FIG 2



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 484533 B1 **[0004]**
- EP 1152067 B1 **[0004]**
- US 6759085 B2 **[0004]**
- US 20040037954 A1 **[0004]**
- US 20100143700 A1 **[0004] [0005]**
- US 20090282832 A1 **[0004] [0005]**
- US 20100015467 A1 **[0004]**
- US 20110303535 A1 **[0004]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **O. STIER et al.** Cost Analysis of Cold-sprayed MCrAlY Coatings for Industrial Power Generation Gas Turbine Blades. *North American Cold Spray Conference vom 25,* 27. Oktober 2011 **[0006]**