

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**24.05.89**

⑤① Int. Cl.\*: **B05D 1/08, C23C 4/00,**  
**C03C 17/02, C23D 5/00**

②① Anmeldenummer: **87114518.1**

②② Anmeldetag: **05.10.87**

---

⑤④ **Verfahren zum thermischen Beschichten von Oberflächen.**

---

③⑩ Priorität: **07.10.86 DE 3634153**

⑦③ Patentinhaber: **Linde Aktiengesellschaft,**  
**Abraham-Lincoln-Strasse 21, D-6200 Wiesbaden(DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**13.04.88 Patentblatt 88/15**

⑦② Erfinder: **Meinass, Helmut, Dipl.-Ing., Dompfaffenweg 12,**  
**D-8192 Geretsried(DE)**  
Erfinder: **Heinrich, Peter, Dipl.-Ing. (FH),**  
**Ritter-von-Halt-Strasse 5, D-8034 Germering(DE)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**24.05.89 Patentblatt 89/21**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR LI**

⑦④ Vertreter: **Schaefer, Gerhard, Dr., Linde**  
**Aktiengesellschaft Zentrale Patentabteilung,**  
**D-8023 Höllriegelskreuth(DE)**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 094 053**  
**DE-C- 2 615 022**

**EP 0 263 469 B1**

---

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

---

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum thermischen Beschichten von Oberflächen von Werkstücken mit einem Strahl aus einem erhitzten Gas und einem verflüssigten Werkstoff unter gleichzeitiger Kühlung der Oberflächen mit einem Kohlendioxid enthaltenden und in einer Düse erzeugten Kühlstrahl, wobei das Kohlendioxid der Düsenöffnung in flüssiger Form zugeführt wird.

Verfahren dieser Art werden dazu benutzt, Werkstücke an ihrer Oberfläche mit einer Schicht eines ausgewählten Werkstoffes zu beschichten, um sie damit in einer bestimmten, dem Verwendungszweck angepaßten Weise zu veredeln. Solche Werkstücke bestehen beispielsweise aus Metall, Keramik oder Glas, die z.B. mit Schichten hochschmelzender Metalle oder auch mit keramischen Schichten überzogen werden. Zur Herstellung dieser Beschichtungen wird in neuerer Zeit überwiegend das sogenannte Plasmaspritzverfahren benutzt, bei dem ein Gas erhitzt und ionisiert wird und der zu verflüssigende Werkstoff pulverförmig in den ionisierten Gasstrahl eingetragen wird.

Bei einem bekannten Verfahren zum Plasmaspritzen wird das zu beschichtende Werkstück in unmittelbarer Umgebung der Auftreffstelle des Beschichtungsstrahles mit Kohlendioxid gekühlt. Um einen ausreichenden Kühleffekt zu erreichen, wird dabei das Kohlendioxid einer Düse flüssig zugeführt, aus der es dann als ein Gemisch aus gasförmigem und festem Kohlendioxid austritt (DE-C 26 15 022).

Die bekannten Verfahren zum thermischen Beschichten von Oberflächen haben sich in der Praxis zwar weitgehend bewährt, doch ergeben sich immer wieder Anwendungsfälle, bei denen die erzeugten Produkte nicht in vollem Umfange den gewünschten Qualitätsanforderungen genügen. Dies gilt insbesondere für hochtemperaturempfindliche Werkstücke, für kleine Gegenstände, sowie für Gegenstände, bei denen mehrachsige Spannungszustände auftreten können. Die Ursache für die Unzulänglichkeit der beschichteten Werkstücke ist im allgemeinen in einer ungenügenden Kühlung und damit in einer Überhitzung der Werkstückoberflächen zu sehen.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, das eingangs beschriebene Verfahren zum thermischen Beschichten von Oberflächen durch eine gezielte Weiterentwicklung der Werkstückskühlung mit Kohlendioxid zu verbessern.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß dem Kohlendioxid vor oder beim Austritt aus der Düsenöffnung ein weiteres Medium mit einer kleineren Molmasse als Kohlendioxid zugemischt wird.

Durch die erfindungsgemäße Zumischung eines weiteren gasförmigen oder flüssigen Mediums kleinerer Molmasse zum Kohlendioxid als Kühlmittel wird die Kühlwirkung des Kühlmediums erheblich gesteigert, da die Wärmeleitfähigkeit des so erhaltenen Kühlmedium-Gemisches größer ist als diejenige von Kohlendioxid. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß aufgrund dieser Steigerung der Wärmeleitfähigkeit des Kühlmediums und damit einer Verminderung der Erhitzung der Werkstückoberflächen die aufgetragenen Beschichtungen besonders gut an den Werkstücken haften und eine Ribildung so gut wie ausgeschlossen ist. Dies gilt vor allem für bisher schwierig zu beschichtende hochtemperaturempfindliche Werkstücke, z.B. spröde Keramik oder Glasmaterialien. Auch das Aufspritzen von Überzügen auf kleine Werkstücke oder solche mit mehrachsigen Spannungszuständen wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wesentlich sicherer und führt damit zu Produkten gleichbleibender hoher Qualität. Von wesentlicher Bedeutung ist hierbei außerdem, daß das Kühlmedium auch als Schutzgas für die zunächst noch heiße und deshalb leicht oxidierbare Beschichtung wirkt.

Besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn als zuzumischendes Medium Wasserstoff oder Helium oder ein Wasserstoff-Helium-Gemisch in gasförmigem Zustand verwendet wird, da diese Gase gegenüber Kohlendioxid eine um mehr als eine Zehnerpotenz höhere Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

Es hat sich gezeigt, daß die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn die Menge des dem Kohlendioxid zuzumischenden Mediums zwischen 5 und 30 vol-%, vorzugsweise zwischen 10 und 20 vol-%, jeweils der gesamten Menge des Kühlmediums liegt. Bei der Zumischung brennbarer Medien, z.B. von Wasserstoff, ist selbstverständlich zu beachten, daß die Mischungen unterhalb den Explosionsgrenzen bleiben.

Die Zumischung der Zusatzmedien zum Kohlendioxid erfolgt zweckmäßigerweise unter Druck in einem Düsensystem mit Mischdüsen, dem das Kohlendioxid flüssig und das Zusatzmedium gasförmig oder flüssig zugeführt werden. Für bestimmte Anwendungsfälle besonders zweckmäßig ist hierbei eine Variante, bei der das Kohlendioxid und das zuzumischende Medium getrennt aus einem Düsensystem austreten und unmittelbar im Bereich des Austritts aufeinandertreffen und vermischt werden.

Zur Verdeutlichung der Steigerung der Wärmeleitfähigkeit des Kühlmediums durch die erfindungsgemäße Zumischung eines Zusatzmediums geringerer Molmasse als Kohlendioxid, werden in der folgenden Tabelle die Wärmeleitfähigkeiten zweier erfindungsgemäßer Mischungen mit derjenigen von Kohlendioxid verglichen.

|   | CO <sub>2</sub>           | H <sub>2</sub> | He    | Gemisch 1<br>CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> 90/10 | Gemisch 2<br>CO <sub>2</sub> /He 80/20 |
|---|---------------------------|----------------|-------|--|--|
| 5 | Molmasse (kg/mol)         | 44             | 2     | 4  |  |
|   | Wärmeleitfähigkeit (W/mK) | 0,015          | 0,171 | 0,143  | 0,031                                  |
|   |                           |                |       | 0,031  | 0,041                                  |

10 Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, wird die Wärmeleitfähigkeit gegenüber Kohlendioxid beim Gemisch 1 auf etwa das Doppelte und beim Gemisch 2 auf nahezu das Dreifache erhöht. Mit solchen Gemischen wird neben der Steigerung der Qualität der Produkte auch eine erhebliche Verminderung der Gaskosten erzielt, da insgesamt Kühlgas eingespart werden kann.

15 Weitere Einzelheiten der Erfindung werden anhand der in den Figuren schematisch dargestellten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Hierbei zeigt:

Figur 1 eine schematische Darstellung eines Anwendungsfalles des Plasmaspritzverfahrens mit erfindungsgemäßer Kühlung

20 Figuren 2a und 2b Innenmischende Düsen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
Figur 3 eine außenmischende Düse zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In Figur 1 ist ein zylindrisches Werkstück 1 dargestellt, dessen Oberfläche mit einem hochtemperaturbeständigen Metall beschichtet werden soll. Zu diesem Zweck wird das Werkstück 1 um seine Längsachse 2 in Pfeilrichtung gedreht und einem Strahl 3 ausgesetzt, der ionisiertes Gas, z.B. Argon, und verflüssigtes Metall enthält. Das ionisierte Gas wird in einem Plasmabrenner 4 erhitzt, während das Metall pulverförmig über eine Pulverzuführung 5 in den heißen Gasstrahl 3 eingebracht wird.

Das sich drehende Werkstück 1 wird erfindungsgemäß durch einen Gasstrahl 6 gekühlt, der aus einer Mischdüse 7, z.B. in der Art der in den Figuren 2 und 3 dargestellten Düsen, austritt. Das Kühlgas besteht beispielsweise aus einem Gemisch von 80 vol-% Kohlendioxid und 20 vol-% Helium. Dieses Verfahren erlaubt es auch, Werkstücke 1 kleinster Abmessungen sicher und wirtschaftlich zu beschichten.

In den Figuren 2a und 2b sind zwei sogenannte innenmischende Düsen dargestellt, die besonders geeignet sind, den Kühlgasstrahl 6 zu erzeugen. Bei diesen Düsen wird in die Kanäle 7 Kohlendioxid in flüssiger Form und in die Kanäle 8 erfindungsgemäß das Zusatzmedium, z.B. gasförmiges Helium, jeweils unter Druck eingespeist. Die Mischung der beiden Medien erfolgt bei der Düse gemäß Figur 2a, kurz vor dem Düsenaustritt und der damit verbundenen Entspannung des Gasgemisches, bei der Düse gemäß Figur 2b bei der das Zuführungsrohr 9 teilweise aus gasdurchlässigem Material besteht, im Bereich des Gasaustritts aus den Poren des Zuführungsrohres 9.

Bei der in Figur 3 dargestellten außenmischenden Düse wird flüssiges Kohlendioxid durch die mittlere Bohrung 10 zu der Düse 11 geführt, wo durch die Entspannung gasförmiges und festes Kohlendioxid entsteht. Das Zusatzmedium wird unter Druck durch die Querschnitte 12 speziellen Düsen 13 zugeleitet und dort entspannt. Die Düsen 13 sind so angeordnet, daß sich die Medien unmittelbar nach dem Austritt aus den Düsen 11 und 13 mischen.

#### 45 Patentansprüche

1. Verfahren zum thermischen Beschichten von Oberflächen von Werkstücken (1) mit einem Strahl (3) aus einem erhitzten Gas und einem verflüssigten Werkstoff unter gleichzeitiger Kühlung der Oberflächen mit einem Kohlendioxid enthaltenden und in einer Düse (7) erzeugten Kühlstrahl (6), wobei das Kohlendioxid der Düsenöffnung in flüssiger Form zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kohlendioxid vor oder beim Austritt aus der Düsenöffnung ein weiteres Medium mit einer kleineren Molmasse als Kohlendioxid zugemischt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als zuzumischendes Medium Wasserstoff oder Helium oder ein Wasserstoff-Helium-Gemisch in gasförmigem Zustand verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zuzumischende Medium in einer Menge von 5 bis 30 vol-%, vorzugsweise 10 bis 20 vol-%, der gesamten Menge an Kühlmedium zugemischt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid und das zuzumischende Medium getrennt aus einem Düsensystem austreten und unmittelbar im Bereich des Austritts aufeinandertreffen und vermischt werden.

**Claims**

1. A process for the thermal coating of surfaces of work-pieces (1) with a jet (3) comprising a heated gas and a liquefied material whilst simultaneously cooling the surfaces with a cooling jet (6) which contains carbon dioxide and is produced in a nozzle (7), the carbon dioxide being supplied to the nozzle opening in liquid form, characterised in that a further medium having a lower molecular weight than carbon dioxide is admixed with the carbon dioxide prior to or at the time of its exit from the nozzle opening.
2. A process as claimed in Claim 1, characterised in that hydrogen, or helium, or a hydrogen-helium mixture in a gaseous state is used as the medium to be admixed.
3. A process as claimed in Claim 1 or 2, characterised in that the medium to be admixed is admixed in an amount of 5 to 30 vol.-%, preferably 10 to 20 vol.-%, of the total quantity of cooling medium.
4. A process as claimed in one of Claims 1 to 3, characterised in that the carbon dioxide and the medium to be admixed emerge separately from a nozzle system and meet and are mixed directly in the region of the outlet.

**Revendications**

1. Procédé d'application thermique d'un revêtement sur des surfaces de pièces à usiner (1), à l'aide d'un jet de gaz chaud et d'un matériau liquéfié, avec refroidissement simultané des surfaces par un jet de refroidissement (6) renfermant du dioxyde de carbone et produit dans une buse (7), le dioxyde de carbone étant amené vers l'orifice de la buse à l'état liquide, caractérisé en ce qu'on ajoute au dioxyde de carbone, avant sa sortie ou lors de sa sortie hors de l'orifice de la buse, un autre fluide présentant une masse molaire inférieure à celle du dioxyde de carbone.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit autre fluide ajouté est de l'hydrogène, ou de l'hélium ou un mélange d'hydrogène et d'hélium, à l'état gazeux.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le fluide ajouté est appliqué dans une proportion de 5 à 30% en volume, de préférence de 10 à 20% en volume, en référence à la quantité totale de fluide de refroidissement.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone et le fluide ajouté sortent séparément d'un système de buse pour se réunir directement dans la zone de sortie et y être mélangés.

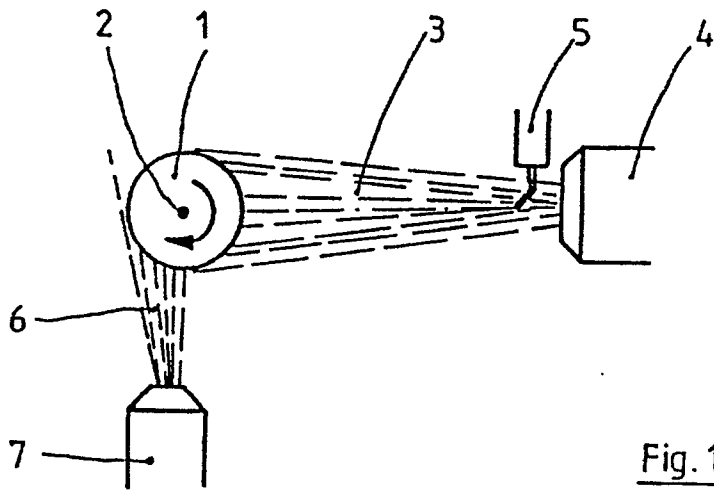


Fig. 1

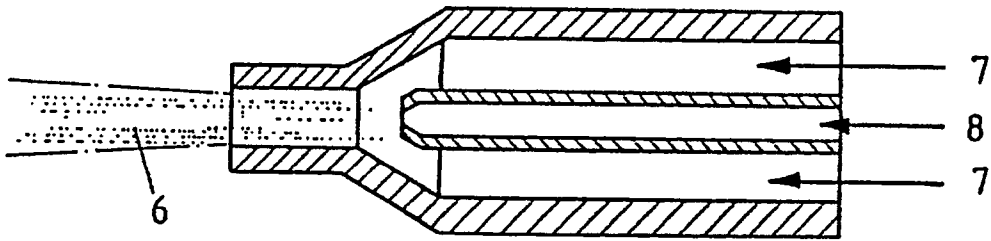


Fig. 2 a

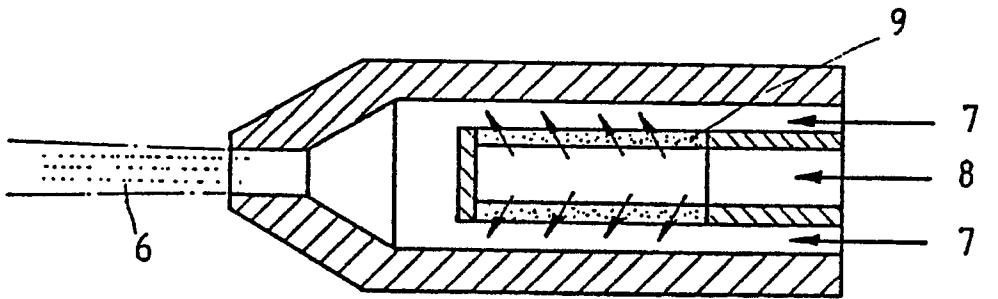


Fig. 2 b

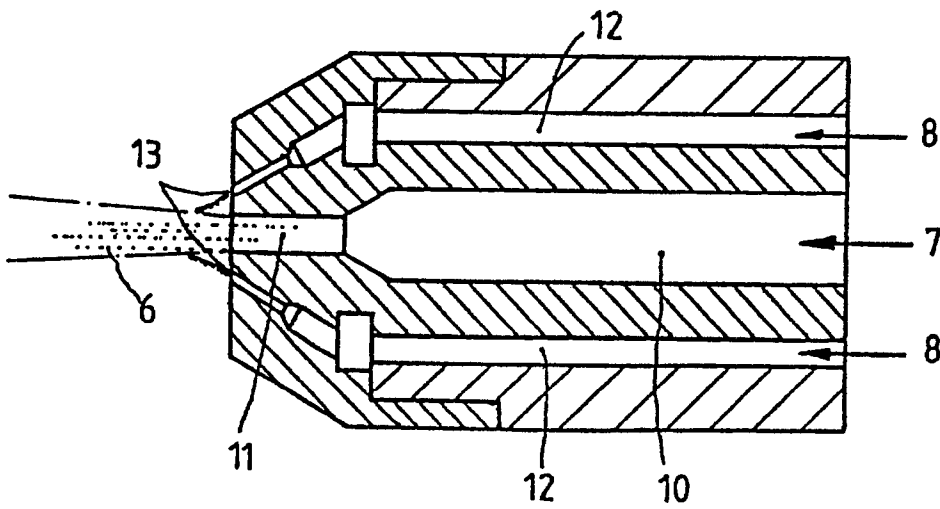


Fig. 3