DVS – DEUTSCHER VERBAND FÜR SCHWEISSEN UND VERWANDTE VERFAHREN E. V.

# Thermisches Spritzen mit Suspensionen

Merkbl tt

#### Inhalt:

- 1 Einleitung
- 2 Geltungsbereich
- 3 Suspensionen
- 4 Anlagentechnik
- 5 Substrate und Oberflächenvorbereitung des Substrates
- 6 Schichtmikrostrukturen
- 7 Prüfen der Schichten
- 8 Anwendungsmöglichkeiten
- 9 Nachbehandlung
- 10 Arbeits- und Umweltschutz
- 11 Schrifttum

#### 1 Einleitung

Beim Thermischen Spritzen mit Suspensionen wird mit den bekannten Technologien atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) und Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) eine neue Klasse von Spritzzusatz – die Suspension – verwendet. In Analogie zum Pulver- und Drahtflammspritzen erscheint es deshalb von Vorteil, die Art des Spritzzusatzes in die Verfahrensbezeichnung mit aufzunehmen und als Abkürzung APS-S bzw. HVOF-S zu verwenden.

Für die Herstellung der Schichten wird gegenwärtig in der Rege konventionelle Anlagentechnik des APS und HVOF mit entsprechenden Modifikationen verwendet. Dies betrifft primär die Fördertechnik (Suspensionsförderer) und die Injektion. Für eine Realisierung der Technologie in der industriellen Praxis müssen nehen der Verfügbarkeit einer praxistauglichen Hardware (z. B. Su pensionsfördereinheiten, Injektoren) auch alle Fragen, die nehen Verwendung von Suspensionen als Spritzzusatz in Verbindungstehen, geklärt werden. Gleichzeitig müssen Suspensionsricher raten und Auftragswirkungsgrade eine wirtschaftliche Her kellung der Schichten erlauben.

Die Verwendung von Suspensionen zum the dische Spritzen befindet sich gegenwärtig im Übergang von der Entwickung im Laborbetrieb in die industrielle Praxis. Auf Grund der aktuellen Dynamik des Prozesses ist laufend mit Neuerungen und Weiterentwicklungen zu rechnen. Gleichzung werden viele aktuelle Arbeiten aus dem kommerziellen Bereich insbesondere Anwendungsentwicklungen) auf Grund von Finschrautungen durch Geheimhaltungsmaßnahmen erst vern pätet var gar nicht publiziert.

## 2 Geltungsbereich

Dieses Merkblatt enthält Informationen uber den aktuellen Einsatz von Suspensionen als Spritz usatz bem Thermischen Spritzen.

Die Herstellung von konte nahen schichten im Bereich 10-50 µm gehört neben den geringen schrflächenrauheiten zu den besonders wichtigen spezi scher Vorteilen. Für einige Werkstoffe wie z. B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> k ant der lachweis von Schichteigenschaften erbracht werden, die mit kor entionellen Prozessen nicht möglich sind. Schichtricken -morphologien und -eigenschaften können in einem sehr weiten aureich variiert werden. Bei Wärmedämmschichten hängs die Schichtrauheit von der Ausbildung der kolumnaren St. ven au.

Ein be and fer ofteil liegt in der direkten Verwendung feindisper-

ser oxidkeramischer Pulver, wie sie zur Herst Jung en gesinterten technischen Keramiken mit einer großen vriabilität Korngröße, Reinheit, etc.) zur Verfügung stehen.

Im Merkblatt werden Hinweise und Emp anlur gen zur Auswahl der Schichtwerkstoffe, der Charakteristik eiter eche ider Suspensionen, der Schichtherstellung, insbesinde mit itmosphärischem Plasmaspritzen (APS) und mit Hoch, schwindigkeitsflammspritzen (HVOF) und der Schichtcha Loris rung gegeben. Beispiele für Beschichtungen, die mit Sus ensiellen als Zusatzwerkstoff hergestellt wurden, werden angeschie

Die Verwendung von Susper ionen als flüssiger Spritzzusatz grenzt sich ab von der Gerindung von Lösungen, die ebenfalls Gegenstand von aktur len int icklungsarbeiten ist. Während sich in Suspensionen feind in arset artikel im Lösungsmittel befinden, dissoziiert der Springer von Lösungen in Ionen. Es wird beispielsweise die verwendung von Nitraten und Alkoholaten untersucht.

## 3 Suspeninen

Suspens pner sicht als Spritzzusatz gegenwärtig bei Herstellern nur auf A. fr. ge v. rfügbar. Für die Versorgung mit Suspensionen unsch der Zuschift grundsätzlich zwei unterschiedliche Konzepte denk ar: entweder ein Vertrieb von spritzfertigen Suspensionen (ähr aus Schleifmittelsuspensionen) oder die Anfertigung der ppension direkt im Spritzbetrieb nach einem vorgegebenen Rezep Letzteres erfordert zusätzliche, aber kommerziell verfügbare, Anlagentechnik für die Suspensionsherstellung im Spritzbetrieb.

Wie bei allen anderen Spritzzusätzen entsteht die Schicht auschließlich aus dem Feststoff, die Flüssigkeit ist also ausschließch ein Hilfsmittel. Als Flüssigkeit in Entwicklungsarbeiten werden Wasser und verschiedene Alkohole verwendet. Für den Einsatz in der industriellen Praxis sprechen Kosten und Arbeitssicherheit eindeutig für die Verwendung von Wasser.



Bild 1: Parameter für die Suspensionen – durch die Feststoffe vorgegebene Eingangsparameter (blau) und resultierende Parameter (rot) der Suspension [L.-M. Berger, F.-L. Toma, A.Potthoff, Therm. Spray Bull., 2013, **6** (2), 98-101].

Bild 1 zeigt wesentliche, die Suspensionseigenschaften bestimmende Parameter. Die Gesamtheit der aus den Rohstoffeigenschaften resultierenden (im Bild mit blauem Untergrund) und durch Zugabe von Additiven optimierbaren Suspensionseigenschaften (im Bild mit rotem Untergrund) bestimmt die Anwendbarkeit einer Suspension zum thermischen Spritzen. Hohe Schichtqualitäten

be a Veröffentlichung wurde von einer Gruppe erfahrener Fachleute in ehrenamtlicher Gemeinschaftsarbeit erstellt und wird als eine wichtige Erkenntnisquelle zur Beachung empfohlen. Der Anwender muss jeweils prüfen, wie weit der Inhalt auf seinen speziellen Fall anwendbar und ob die ihm vorliegende Fassung noch gültig Eine Auftrung des DVS und derjenigen, die an der Ausarbeitung beteiligt waren, ist ausgeschlossen.

DVS, Ausschuss für Technik, Arbeitsgruppe "Thermisches Spritzen und thermisch gespritzte Schichten"

können nur durch die Verwendung homogener Suspensionen mit sehr guter Fließfähigkeit gewährleistet werden, da diese eine hohe Langzeitstabilität des Spritzprozesses ermöglichen. Das heißt, während des Spritzprozesses darf sich die Suspension nicht entmischen, sondern muss mit konstanten Eigenschaften förderbar sein. Um dies zu realisieren, müssen die Partikel vereinzelt, d. h. in einer kolloidchemisch stabilen Suspension, vorliegen. Eine weitere Anforderung an die Suspension ist, dass sie keine korrosive Wirkung auf die Anlagentechnik hat.

Die Effizienz des Spritzprozesses wird positiv beeinflusst, wenn der Feststoffgehalt der Suspension möglichst hoch (bis zu 70 Ma. %) ist, da dann die zu verdampfende Wassermenge verringert wird und die Spritzzeiten reduziert werden. Insbesondere die Verwendung von Pulvern mit Korngrößen > 1 μm erlaubt solch hohe Konzentrat⊡en.

#### 4 Anlagentechnik

Bild 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Anlage zum thermischen Spritzen mit Suspensionen. Als spezifische Anlagenkomponenten gehören dazu eine Suspensionsförder- und eindüsungseinheit, sowie eine modifizierte Spritzpistole.

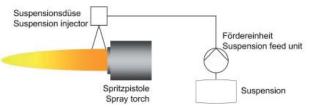


Bild 2: Schematische Darstellung des Anlagenaufbaus zum Spritzen mit Suspensionen [L.-M. Berger, F.-L. Toma, S. Langner, T. Naumann, Therm. Spray Bull., 2010, **3** (1), 24-29]

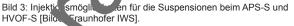
In den letzten Jahren hat es von Seiten der Industrie bereits etliche Aktivitäten zur Entwicklung von Suspensionsfördereinheiten gegeben, welche zum Teil bereits kommerziell verfügbar sind. Als Förderprinzip wird neben der Druckförderung die Förderung mit Schlauchquetschpumpen eingesetzt.

Bei der Injektion kann zwischen einer externen und einer sterne Injektion unterschieden werden. Die interne Injektion erford dabei den höheren Modifikationsaufwand. Im Fall des APS st kons ruktionsbedingt fast nur eine externe radiale Injektion mit lich. Dir Injektion erfordert auf Grund der geringen Partikelgröße bei er Sorgfalt bei der Auswahl der Injektionsbedingungen. Lediglich spezielle Plasmabrennerkonstruktionen ermögn en eine axiale Eindüsung. Bei der Verwendung des HVOF ist eine siale Eindüsung direkt in die Brennkammer leichter mör zen.

Bild 3 zeigt verschiedene Injektionsmöglich witen für die Suspensionen beim APS-S und HVOF-S.







Externe radiale In. tion als kontinuierlicher Suspensionsstrahl im APS-S (a) und im Five F-S (b) sowie axiale interne Injektion in die Brennkammer beim VOF-S: (a) austretender Suspensionsstrahl ohne Flamme), (d)

oritzpi

## 5 Substrate und Oberflächenvorbereitung des Substrates

Durch thermisches Spritzen mit Suspensionen kann die gleich Palette von Substratwerkstoffen wie mit Spritzprozessen Intel Verwendung herkömmlicher Spritzzusätze beschich Die wichtigsten Regeln zur Substratvorbereitung sind Merkblatt 2301, Punkt 7 beschrieben. Auf Grund der Peser geringeren Größe der Partikel in den Suspensione konventionellen Beschichtungspulvern muss insbesond der Verwendung von Strahlverfahren eine Anparang bedingungen (Korngröße des Strahlmittels, Stahld uck an die geringere erforderliche Oberflächenrauheit erfolg . Inst sondere bei dünnen Schichten verhindert eine zu ho e Obernachenrauheit des Substrates die Realisierung von schrigte en Schichtoberflächen, bzw. führen Strahlmittelrückstän ehlern in der Schichtmikrostruktur.

#### 6 Schichtmikrostrukturen

Es gehört zu den Vorteilen des misc. n Spritzens mit Suspensionen, dass vollkommen ( hidliche Schichtmikrostrukturen eines Werkstoffes - von o os bi dicht bei starken Unterschieden in den Schichtdic rellt werden können. Bild 4 zeigt einige ausgewählte schie mikrostrukturen. Die Schichten in den lichtmikroskopische Aufnah n in Bildern 4a und 4b zeigen chich en. Dabei zeigt die Aufnahme in HVOF-S gespritzte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bild 4a eine dichte com it mit einer licke von rund 200 µm auf einem gestrahlten Lubst at ind Bila 4b eine Schicht mit einer Dicke im Bereich 10-15 vauf inem ungestrahlten Substrat. Bild 4c PF-S garage Titanoxidschicht. Bild 4d zeigt eine zeiat ein Wärm sämm shicht aus einem La-Al-Mg-Ta-Perowskit mit kolumnaren strukt und m. APS-S hergestellt wurde. APS-S hergestellt wurde.

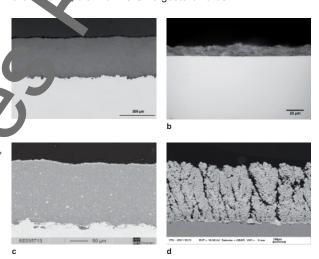


Bild 4: (a) Al $_2$ O $_3$ -Schicht [L.-M. Berger, F.-L. Toma, A. Potthoff, Therm. Spray Bull., 2013, **6** (2), 98-101], (b) dünne Al $_2$ O $_3$ -Schicht [L.-M. Berger, F.-L. Toma, A. Potthoff, Therm. Spray Bull., 2013, **6** (2), 98-101], (c) dichte TiO $_2$ -Schicht [L.-M. Berger, F.-L. Toma, S. Langner, T. Naumann, Therm. Spray Bull., 2010, **3** (1), 24-29], (d) Wärmedämmschicht aus einem La-Al-Mg-Ta-Perowskit mit kolumnarer Struktur [Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung].

### 7 Prüfen der Schichten

Die im DVS-Merkblatt 2301, Punkt 11 beschriebenen Möglichkeiten zur Prüfung der Schichten sind auch hier anwendbar.

## 8 Anwendungsmöglichkeiten

Die bis jetzt am intensivsten untersuchte Anwendung sind ZrO<sub>2</sub>-basierte Wärmedämmschichten. Auf Grund der hier gewünschten speziellen Schichtstrukturen bietet hier insbesondere das APS-S Vorteile

Entwicklungen für biomedizinische Schichten werden in der Literatur ebenfalls umfangreich beschrieben. Als Schichtwerkstoffe werden insbesondere Hydroxylapatit und Glaskeramiken verwendet.