

## Suspensionsspritzen

# Neue Herausforderungen und Möglichkeiten

In der Industrie herrscht ein stetig wachsendes Interesse an Plasmaspritzbeschichtungen unter Verwendung von flüssigen Suspensionen. Diese neue Technologie ermöglicht die Entwicklung von Beschichtungen mit feinerem Pulver, was wiederum einige Vorteile gegenüber herkömmlichen Beschichtungen bietet. Die Ingenieure von Sulzer Metco haben den Prototyp eines neuen Förderers entwickelt, der den Transport dieses feinen Pulvers ermöglicht und mit allen Plasmabrennern des Unternehmens kombinierbar ist.

Für herkömmliche Plasmaspritzbeschichtungen werden pulverförmige Werkstoffe mit einer typischen Korngröße von 30 bis 80 µm verwendet, die pneumatisch transportiert und in den Plasmastrahl injiziert werden. Mit dem zunehmend besseren Verständnis von thermischen Spritzschichten wurde jedoch deutlich, dass Beschichtungen mit feineren Korngrößen aufgrund von Korngrenzeneffekten, die erst bei Pulverkorngrößen im Submikron-Bereich messbar werden, einige Vorteile bieten.

Die vermehrte Verwendung von feineren Pulvern erfordert neue Methoden für den Transport und die Injektion des Pulvers, mit denen sowohl praktisch-technische Hürden überwunden als auch die mit Submikron-Pulvern verbundenen Gesundheits- und Sicherheitsanforderungen berücksichtigt werden können. Auch wenn der Einsatz flüssiger Suspensionen nicht neu ist, besteht doch ein zunehmender Bedarf an praktischen und robusten Lösungen, die einen erfolgreichen kommerziellen Einsatz dieses Verfahren ermöglichen.

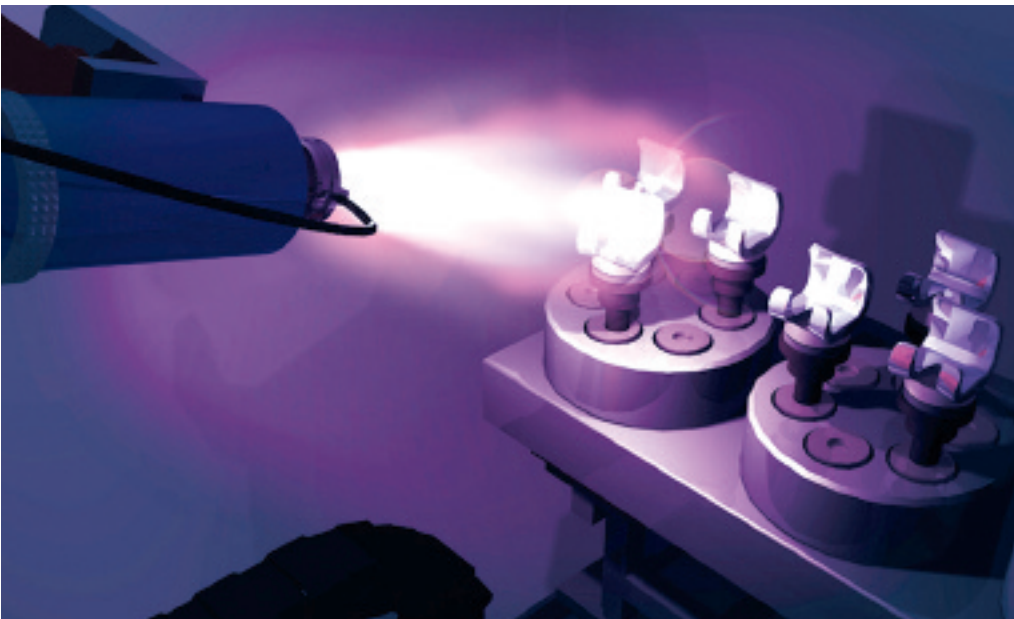
## Prinzipien der Flüssigkeitsförderung

Anders als bei der Pulverförderung, bei der das Pulver mithilfe eines Gasstroms transportiert und in den Prozessstrahl injiziert wird, wird das Beschichtungsmaterial bei der Flüssigkeitsförderung mithilfe eines flüssigen Mediums transportiert und injiziert. Folgende Varianten werden unterschieden:

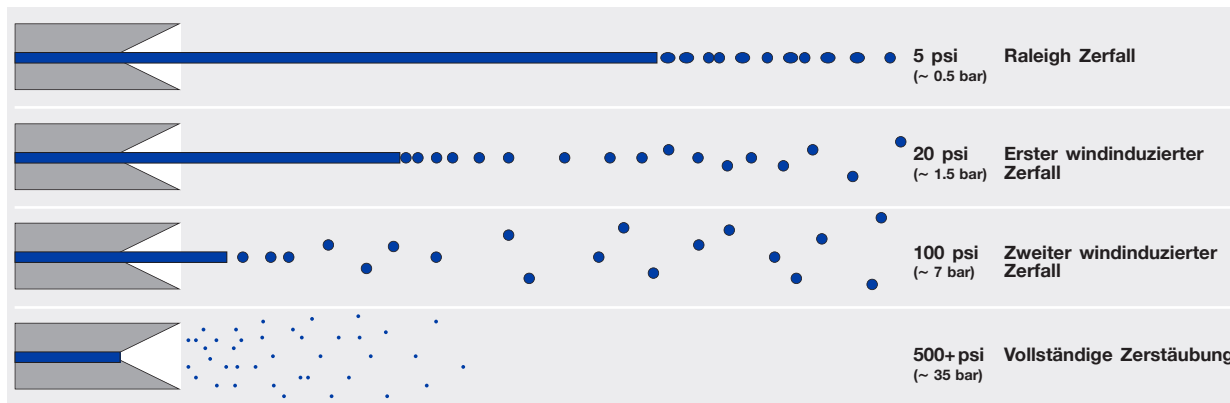
- eine Suspension aus Pulverpartikeln und einem flüssigen Medium, vorzugsweise Wasser oder Ethanol (die gängigste Form von auf Flüssigkeit basierenden Spritzzusatzwerkstoffen),
- eine Lösung, bei der das aufzubringende Material in einem flüssigen Medium, ebenfalls vorzugsweise Wasser oder Ethanol, gelöst ist, oder
- ein Prekursor, bei dem das flüssige Medium Chemikalien enthält, die im Prozessstrahl miteinander reagieren und das Beschichtungsmaterial bilden.

Das flüssige Medium wird in den thermischen Spritzstrahl injiziert und zerfällt in einzelne Tröpfchen, bevor sich die Flüssigkeit erhitzt und verdampft. Sobald die Flüssigkeit verdampft ist, kann der Beschichtungswerkstoff aufgeheizt, aufgeschmolzen und in Richtung des Substrats beschleunigt werden, wo er dann die Schicht bildet. Dabei müssen die Auswirkungen des flüssigen Mediums auf den Prozessstrahl berücksichtigt werden. So bewirkt die zusätzliche Energie, die

F4-Plasmaspritzpistole beim Beschichten von medizinischen Implantaten.



1 Zerfallsmechanismen in Abhängigkeit vom Förderdruck.



zum Aufheizen und Verdampfen der Flüssigkeit erforderlich ist, eine Abkühlung, während einige Flüssigkeiten, wie zum Beispiel Alkohol, durch Verbrennung Wärme zuführen. Ist der Massenfluss der Flüssigkeit zu groß, hat der Strahl entweder nicht genügend Energie zur Verarbeitung des Pulvers (bei Wasser), oder es gibt einen Energieüberschuss (bei Alkohol).

Bei der Injektion einer Flüssigkeit in einen thermischen Spritzstrahl stellt die Zerstäubung eine weitere Herausforderung dar. Idealerweise sollte der Flüssigkeitsstrom bei der Injektion in den Strahl in kleine Tröpfchen zerfallen, um das Verdampfen der Flüssigkeit zu unterstützen. Sind die Tröpfchen jedoch zu klein, kann es sein, dass sie nicht in den Strahl eindringen können. Sind sie hingegen zu groß, besteht die Gefahr, dass sie nicht schnell genug verdampfen.

Bei der Zerstäubung wird ein Flüssigkeitsstrom unter Druck beim Austreten aus einer Düse aufgebrochen. Hierbei gilt: Je höher der Druck, desto höher der Durchfluss und desto kleiner die Tröpfchen. Auch Einspritzanlagen in Kraftfahrzeugen arbeiten nach diesem Prinzip. Es gibt drei Methoden der Zerstäubung:

- Auf Druck basierende Zerstäubung – hierbei wird eine Flüssigkeit unter Druck durch eine Düse gepresst und in Tröpfchen aufgebrochen.
- Gasgestützte Zerstäubung – hierbei wird das Aufbrechen des Flüssigkeitsstroms beim Austreten aus einer Düse durch ein unter Druck stehendes Gas unterstützt (diese Methode wird häufig zur Zerstäubung von Flüssigkeiten in Spraydosen verwendet).

- Mechanische Zerstäubung – hierbei wird die Flüssigkeit beim Verlassen der Düse mechanisch aufgebrochen und verteilt.

Die Bewertung und Prüfung der drei Methoden hat gezeigt, dass sich mit einem einfachen Drucksystem im Hinblick auf den erforderlichen Gesamtmassenfluss, die Kontrolle der Tropfengröße, den erreichbaren Zerfallsmechanismus und die Komplexität bei der Injektion von Flüssigkeit in einen Plasmastrahl die besten Ergebnisse erzielen lassen. Die Versuche haben ferner ergeben, dass der ideale Zerfallsmechanismus für das Eindüsen von Flüssigkeiten in einen Plasmastrahl zwischen dem sogenannten «Ersten windinduzierten Zerfall» und dem «Zweiten windinduzierten Zerfall» liegt 1. Die erzeugte Tröpfchengröße liegt dann zwischen 50 und 200 µm, was der typischen in Plasmaabrennern verwendeten Pulverkorngröße entspricht.

Aufnahmen, die mit einer Hochgeschwindigkeitskamera an einer 0,2 mm großen Injektordüse gemacht wurden 2, bestätigen diese theoretischen Daten. Der Injektor besteht aus einem Edelstahlgehäuse mit einem austauschbaren Keramikeinsatz. Fast unmittelbar nach dem Verlassen des Injektors zerfällt der Strahl in einzelne Tropfen, die sich innerhalb von wenigen Millimetern verteilen. Diese Bedingungen eignen sich ideal für die radiale Injektion in einen Plasmastrahl.

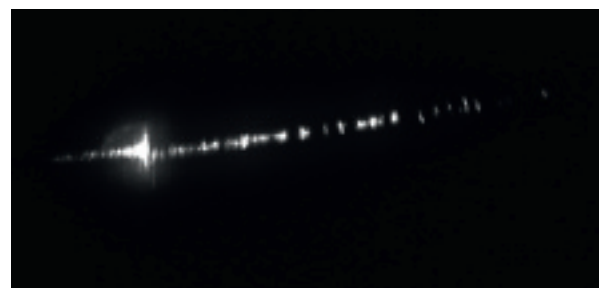
### Entwicklung des Fördersystems

Sulzer Metco hat verschiedene Technologien zur Beherrschung des Flüssigkeitsstroms getestet und führte eine

Reihe von eigen- und fremdfinanzierten, kundengetriebenen Programmen zur Entwicklung verschiedener auf Flüssigkeit basierender Beschichtungslösungen durch. Auf der Grundlage der dabei gewonnenen Erfahrungen wurde ein einfaches Druckfördersystem für Suspensionen zu Testzwecken entwickelt 3. Dieses System wird zurzeit bei der Entwicklung von Kundenanwendungen mit verschiedenen Plasmaabrennern, wie zum Beispiel dem TriplexPro™-200, eingesetzt.

Die technischen Merkmale des Förders wurden durch die bereits beschriebenen Grenzen der Flüssigkeitsförderung definiert. Der Durchmesser der Injektordüsen liegt zwischen 0,1 und 0,3 mm, je nachdem, welcher Volumenstrom und welcher Tropfenzerfallsmechanismus für die jeweilige Anwendung benötigt wird. Bei der gewünschten Durchflussmenge von 10 bis 80 ml/min ergab sich ein erforderlicher Druck für das Fördersystem von 0,5 bis 7 bar. Bei der Messung des Durchflusses in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene Flüssigkeiten 4 zeigte sich, dass die

2 Tröpfchenbildung am Injektor (vergrößerte Hochgeschwindigkeitsaufnahme).



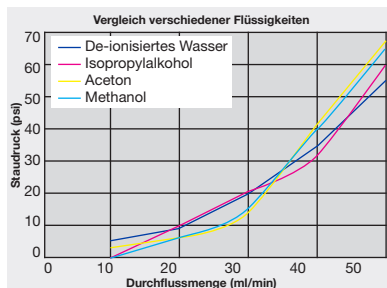


3 Prototyp des Fördersystems für Suspensionen.

Druck-Durchfluss-Kurve unabhängig vom verwendeten Medium relativ konstant blieb, was die Anforderungen vereinfachte.

Im Laufe der Entwicklungsarbeiten wurde festgestellt, dass die Injektordüse durch Ansammlung feiner Partikel zum Verstopfen neigte, was sich zunächst negativ auf die Zuverlässigkeit des Fördersystems auswirkte. Der Hauptgrund hierfür waren Resttropfen der flüssigen Suspension, die nach dem Abschalten im Injektor oder in den Förderleitungen zurückblieben. Diese Tropfen trocknen aus, wobei die getrockneten Rückstände dann beim Wiedereinschalten des Förderstroms zu einem teilweisen oder vollständigen Verstopfen des Injektors führen. Verstopfungen und ein ungleichmäßiger Durchfluss wurden auch beim Wiedereinschalten des Flüssigkeitsstroms beobachtet, nachdem sich der Plasma-brenner längere Zeit im Leerlauf

4 Druck-Durchfluss-Kurve für verschiedene getestete flüssige Medien.



befunden hatte (ohne Suspensionsförderung). Dabei wurde der Injektor so stark erhitzt, dass das restliche flüssige Medium sofort verdampfte.

Zur Lösung des Problems wurde ein neu entwickeltes System in den Förderer integriert, das den Injektor spült und für eine kontinuierliche Durchströmung mit feuchtem Gas sorgt, sobald die Zufuhr der Suspension abgeschaltet wird. Das befeuchtete Gas verhindert das Austrocknen bzw. die Ansammlung von Partikeln und hält den Injektor sauber. Das Spülen mit trockenem Gas oder einer Flüssigkeit allein reicht nicht aus, um Verstopfungen sicher zu verhindern. Durch die Integration des Spül- und Befeuchtungssystems hingegen wird ein kontinuierlicher und reproduzierbarer Flüssigkeitsstrom über längere Zeiträume hinweg gewährleistet.

Bei der Entwicklung des Fördersystems wurde ferner festgestellt, dass die richtige Vorbereitung der Suspensionen von entscheidender Bedeutung für den Betrieb des Systems ist. So ist der Einsatz von grenzflächenaktiven Substanzen und Dispersionsmitteln erforderlich, um die korrekten Konzentrationen in der Suspension zu erhalten und damit die Gefahr eines Verstopfens oder Absetzens der Feststoffe zu minimieren. Dabei wird die zulässige Konzentration auch durch das physikalische Verhalten der Flüssigkeit begrenzt. Ein hoher Feststoffgehalt führt zu einem nicht-newtonschen Verhalten, das wiederum zu Schwankungen in der Tropfengröße und zu Verstopfungen in der Injektordüse und den Filtern führen kann. Diese sollen ein Eindringen von Verunreinigungen in die Förderleitung verhindern.

Ein weiteres wichtiges Merkmal des Systems ist eine Verstelleinrichtung zur flexiblen Positionierung des Injektors in Relation zum Plasmastrahl. Schon früh wurde erkannt, dass die Wechselwirkungen zwischen Tropfenzerfall, Massenfluss und Größe der Injektordüse eine radiale und axiale Verstellbarkeit der Injektorposition erfordern. Der verstellbare Injektor einschließlich des Spül- und Befeuchtungssystems wurde als integrierte Einheit konzipiert und kann an jeden Plasmabrenner montiert werden 5.

### Parameterentwicklung

Es wurden umfangreiche Tests unter Verwendung verschiedener flüssiger Medien und Submikron-Pulver mit dem Fördersystem 3 und dem Injektorsystem 5 durchgeführt, um herauszufinden, welche Auswirkungen die Suspensionen auf die Entwicklung der Spritzparameter haben. Eine zentrale Frage dabei war, ob die Parameter von Grund auf neu entwickelt werden müssen oder ob allenfalls eine Ableitung von bestehenden, auf Pulver basierenden Spritzparametern möglich ist.

Gewisse Erkenntnisse für die Entwicklung von Spritzparametern liefern die Prinzipien der Förderung. Sind die Auswirkungen der Flüssigkeit auf die Energie des Plasmastrahls bekannt, lässt sich der Unterschied kompensieren. So kann ein gegebener Spritzparameter für eine bestimmte Anwendung oder einen bestimmten Werkstoff durch Erhöhen oder Senken der Stromstärke angepasst werden. Auf diese Weise können die Kühlwirkung von Wasser oder die zusätzliche Energiezufuhr bei der Verwendung von Alkohol kompensiert werden. Versuche mit verschiedenen Flüssigkeiten und Suspensionen haben gezeigt, dass dieses Verfahren zumindest einen geeigneten Ausgangspunkt für eine Optimierung liefert.

Den Gesetzen der Physik folgend, richten sich Geschwindigkeit und Temperatur der Submikron- oder der noch kleineren Partikel genau nach dem Energiezustand des Plasmastrahls. Aufgrund der geringeren Verweilzeit der Partikel im Plasmastrahl muss der ideale Spritzabstand stets ermittelt und angepasst werden. So ist der nutzbare Bereich beim Plasmaspritzen mit Suspensionen wesentlich kleiner als beim herkömmlichen Spritzen mit pulverförmigen Werkstoffen. Während die Toleranzen für die Spritzabstände beim herkömmlichen Spritzen in Zentimetern gemessen werden, sind es beim Suspensionsspritzen mit Submikron-Partikeln nur wenige Millimeter. Aufgrund der Kühleffekte können die Spritzabstände insgesamt deutlich kürzer sein als beim herkömmlichen Pulverspritzen und liegen häufig nur im Bereich von 50–75 mm im Gegensatz zu den typischen 100–200 mm.

### Schichteigenschaften und -strukturen

Das Herstellen von Schichten mit Suspensionen kann als weiterentwickelte Form des thermischen Spritzens betrachtet werden. Konventionelles thermisches Spritzen ist im Wesentlichen ein Verfahren, das es ermöglicht, Werkstoffpartikel im Mikrometer-Maßstab zusammenzufügen. Mit dieser speziellen Methode der additiven Fertigung lassen sich Materialgüten erzielen, die weder in der Natur noch in anderen Fertigungsprozessen zu finden sind, aber zu einer Vielzahl von wichtigen Anwendungen geführt haben. Das thermische Spritzen mit Suspensionen dehnt nun den Anwendungsbereich des thermischen Spritzens in den Submikron- und Nanobereich aus und erweitert auf diese Weise die einzigartige Palette der Eigenschaften thermisch gespritzter Beschichtungen.

Es ist bekannt, dass die Vielzahl von Korngrenzen in einer thermischen Spritzbeschichtung für eine gewisse Dehnungstoleranz sorgt, da jede Korngrenze eine gewisse relative Bewegung zwischen den Körnern zulässt. Somit führt der größere prozentuale Anteil an Korngrenzen in submikron- und nanostrukturierten Beschichtungen zu Beschichtungen mit einer deutlich höheren Toleranz gegenüber Schädigungen.

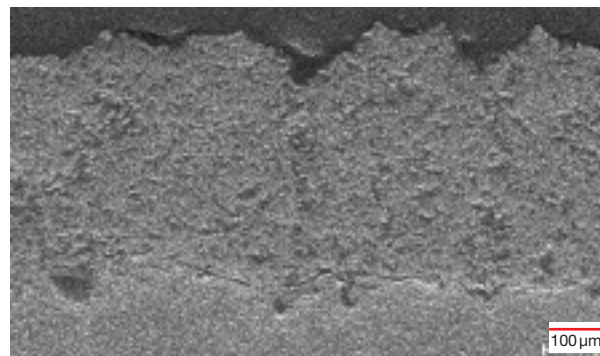
Die Korngrenzen dienen darüber hinaus als Fehlstellen in der Beschichtungsstruktur, welche die Wärmeübertragung hemmen und Werkstoffen für Wärmedämmschichten, wie Yttrium-

oxid-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ), zusätzliche Dämmeigenschaften verleihen. Die höhere Dehnungstoleranz und die geringere thermische Leitfähigkeit sollten somit zu einem erweiterten Anwendungsbereich dieser Schichten führen. Bild 6 zeigt die Mikrostruktur einer derartigen Schicht, die unter Verwendung einer Suspension aus Methanol und submikrongroßen YSZ-Partikeln mithilfe eines Plasmabrenners vom Typ 9MB und einer verstellbaren Injektoranordnung 5 aufgebracht wurde.

Neben ihrer Submikron-Struktur weist die Beschichtung 6 weitere besondere Merkmale in der Struktur auf. Gut zu erkennen sind die vertikalen Bereiche höherer Porosität, mit denen vertikale Risse nachgebildet werden können. Die beschriebenen Merkmale sowie ein Oberflächenprofil, das dem des Substrats ähnelt, bieten neue Möglichkeiten für die Entwicklung von Beschichtungen.

Die größere Anzahl von Partikeln bewirkt außerdem eine deutliche Vergrößerung der Oberfläche, was u.a. reaktiven Beschichtungen wie Titanoxid und Beschichtungen für Brennstoffzellen (SOFC) zugute kommt. Theoretisch ließe sich damit auch die Leistungsfähigkeit von Targets für die Kathodenzerstäubung (Sputtern) im Hinblick auf die Sputterrate verbessern.

Zu den weiteren charakteristischen Merkmalen von submikron- und nanostrukturierten Beschichtungen gehören hydrophobe Eigenschaften, die zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit



6 Mikrostruktur einer YSZ-Beschichtung, hergestellt durch Plasma-Suspensions-spritzen.

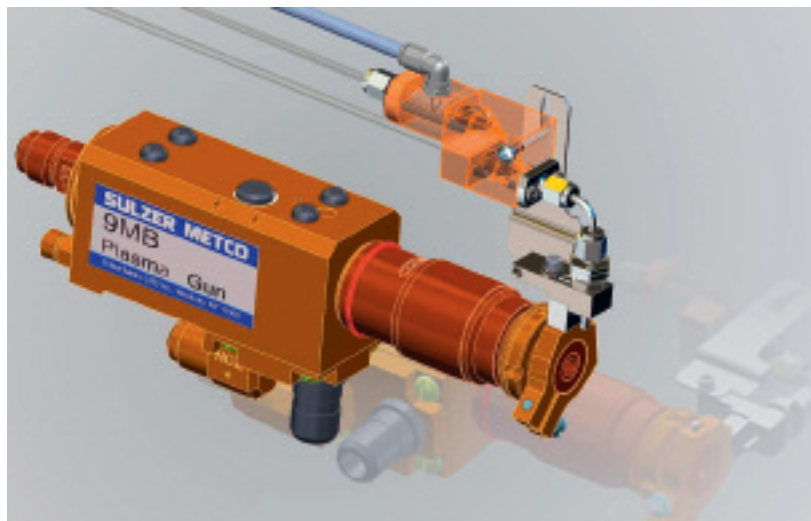
in feuchter Umgebung genutzt werden können. Damit ließen sich thermische Spritzbeschichtungen mit einer generell verbesserten Korrosionsbeständigkeit realisieren.

Die bei der Entwicklung des Förder-systems für flüssige Medien gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse versetzen Sulzer nun in die Lage, die bestehenden Bedürfnisse von Kunden bei der weiteren Entwicklung des Plasma-Suspensions-spritzens in kommerziell nutzbare Anwendungen umzuwandeln.

### Dank

Die Entwicklung des Prototyps für das Flüssigkeitsfördersystem wurde durch das Advanced Technology Program des US-Handelsministeriums und des National Institute for Standards and Technology unter der Kooperationsvereinbarung Nr. 70NANB7H7009 teil-finanziert.

5 Verstellbare Injektoranordnung für einen Plasmabrenner vom Typ 9MB.



**Ronald J. Molz**  
Sulzer Metco (US), Inc.  
1101 Prospect Ave.  
Westbury, NY 11590-0201  
USA  
Telefon +1 516 338 2580  
ron.molz@sulzer.com

**Elliot Cotler**  
Sulzer Metco (US), Inc.  
1101 Prospect Ave.  
Westbury, NY 11590-0201  
USA  
Telefon +1 516 338 2277  
elliott.cotler@sulzer.com