



(10) **DE 10 2011 107 448 A1** 2013.01.10

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 107 448.5**

(22) Anmeldetag: **08.07.2011**

(43) Offenlegungstag: **10.01.2013**

(51) Int Cl.: **C04B 35/624** (2012.01)

**C04B 38/00** (2011.01)

**B05D 7/22** (2012.01)

(71) Anmelder:

**Fachhochschule Kiel, 24149, Kiel, DE**

(74) Vertreter:

**Hansen und Heeschen Patentanwälte, 21680,  
Stade, DE**

(72) Erfinder:

**Es-Souni, Mohammed, Prof. Dr., 24247,  
Mielkendorf, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**DE 696 14 673 T2**

**US 2010 / 0 184 253 A1**

**Hiromitsu Kozuka u.a.: Crack-Free, Thick  
Ceramic Coating Films via Non-Repetitive Dip-  
Coating. In: Journal of Sol-Gel Science and  
Technology, 19, 2000, 1, 205 - 209. - ISSN 0928-  
0707**

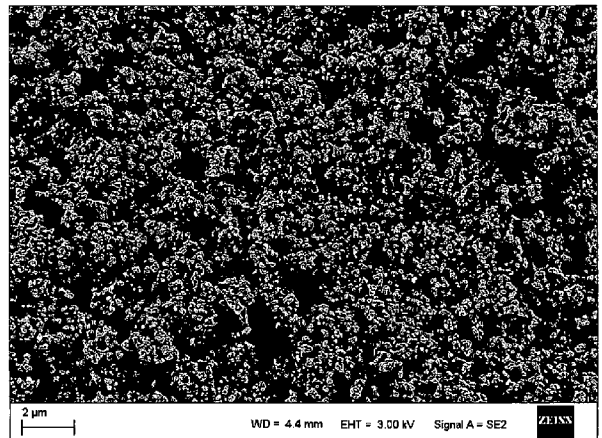
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Dicke keramische Beschichtung**

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein neues Verfahren zur keramischen Beschichtung eines Substrates, wobei das Verfahren mindestens die folgenden Schritte aufweist:

- i.) Bereitstellen einer alkoholischen und/oder wässrigen Lösung A eines Metallalkoholates und/oder eines Metallesters und/oder eines Metallsalzes, wobei es sich um Metallalkoholate und/oder Metallester und/oder Metallsalze der Metalle handelt, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Al, Ga, Ge, Sn, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W und Zn;
- ii.) Zugabe eines Komplexbildners zur Lösung A zu deren Stabilisierung;
- iii.) Zugabe eines Metalloxids in Pulverform, wobei die Metalloxide solche Oxide sind von Metallen, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Al, Ga, Ge, Sn, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W und Zn;
- iv.) Zugabe eines Filmbildners zur Lösung A;
- v.) Behandlung der Lösung mit Ultraschall zur Erzeugung eines Schlickers aus der Lösung A;
- vi.) Aufrühren des derart erzeugten Schlickers;
- vii.) Eintauchen eines Substrates in den Schlicker zum Aufbau einer Substratbeschichtung mit einer Dicke von mindestens 1 µm;
- viii.) Halten des zu beschichtenden Substrates im Schlicker;
- ix.) Ziehen des Substrates mit vorgegebener Ziehgeschwindigkeit;
- x.) Trocknen des beschichteten Substrates bei Raumtemperatur;
- xi.) Wärmebehandlung des beschichteten Substrates in einem vorgewärmten Ofen bei einer Temperatur von maximal 600°C.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine hitzebeständige, wärmedämmende keramische Beschichtung und insbesondere ein Verfahren zu deren Herstellung.

**[0002]** Keramische Beschichtungen aus Oxid- und Nichtoxidkeramiken werden heute u. a. bei der Fertigung piezoelektrischer Bauelemente vorgenommen, wie sie etwa in Druck- und Beschleunigungssensoren oder in Mikromotoren zum Einsatz kommen. Insbesondere pyroelektrische Keramiken lassen sich in komplexerer Zusammensetzung als wärmesensitive Schichten (beispielsweise als flächiger Infrarotdetektor) anordnen und ferroelektrische Schichten eignen sich u. a. zum Aufbau von hochkapazitiven Kondensatoren mit elektrisch beeinflussbarem Dielektrikum.

**[0003]** Typische Materialien zur Bildung der Keramiksichten sind Metalloxide, wie beispielsweise Zirkondioxid  $ZrO_2$ , Titandioxid  $TiO_2$ , Bleizirkonattitanat  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT) oder Bariumstrontiumtitanat  $Ba(Sr_xTi_{1-x})O_3$  (BST) mit  $0 < x < 1$  für verschiedene stöchiometrische Zusammensetzungen.

**[0004]** Der Stand der Technik kennt verschiedene Verfahren zur Herstellung keramischer Schichten, von denen eines als Sol-Gel-Verfahren bezeichnet wird. Dabei werden zuerst die metallischen Komponenten des späteren Metalloxid-Überzugs als organische Moleküle (typisch: Metallalkoholat, Metallsalze) in einem geeigneten Lösungsmittel (zum Beispiel in Essigsäure, oder in Methoxyethanol oder in einem Gemisch aus den Vorgenannten) in den gewünschten Massenverhältnissen vermischt. In einem solchen, als Sol bezeichneten Gemisch können die Metallalkoholate durch Zugabe von Wasser hydrolysiert werden.

**[0005]** Damit die Metalle nicht aus der Lösung ausfallen, ist das Sol zuerst zu stabilisieren, beispielsweise durch Zugabe von Acetylaceton, Essigsäure oder Diethanolamin. Die teilweise hydrolysierten Alkoholate können langkettige Makromoleküle (Polymerisation) bilden, und bei Entzug des Lösungsmittels bildet sich ein organisches Gel, in dem alle Teilchen miteinander verbunden sind (hohe Viskosität).

**[0006]** Das Aufbringen der keramischen Schichten erfolgt anschließend durch Aufschleudern oder Aufsprühen des Gels auf beispielsweise hochreine Substrate (Beispiele hierzu u. a.: platinierter Silizium, Aluminiumoxyd, Lantaluminat ( $LaAlO_3$ ), Glas, Metallsubstrate). Das aufgebrachte Material wird schließlich zur Entfernung des Lösungsmittels erhitzt (mehrere  $100^\circ C$ ) und in vielen Fällen bei Temperaturen bis  $1000^\circ C$  noch gesintert, um möglichst gleichmäßige Schichten zu erzielen.

**[0007]** Der Hauptnachteil des in seinem Ablauf vorstehend geschilderten konventionellen Sol-Gel-Verfahrens besteht darin, dass sich rissfreie Schichten nur bei geringen Schichtdicken von bis zu  $1 \mu m$  erreichen lassen. Um eine gleichmäßig rissfreie Schicht in einem Dickenbereich von  $10 \mu m$  und mehr zu erzielen, wäre das vielmalige Wiederholen des gängigen Verfahrens erforderlich, was die Grenzen des wirtschaftlich Vertretbaren in einem erheblichen Maße übersteigen würde.

**[0008]** Der Fachmann kennt weiterhin aus US 5,585,136 und US Re. 36,573 ein modifiziertes Sol-Gel-Verfahren, das in der Fachliteratur auch als Hybrid-Sol-Gel-Verfahren bezeichnet wird. Dabei wird dem herkömmlich gemischten Sol ein feines Keramikpulver mit einer üblichen Korngröße in einem Bereich von  $0,6$  bis  $5 \mu m$  beigemischt, beispielsweise polykristallines PZT (Blei-Zirkonat-Titanat) mit definierter Stöchiometrie, wie es heute auch im Handel erhältlich ist.

**[0009]** Mit Hilfe der Hybrid-Sol-Gel-Methode ist es möglich, mehrere Mikrometer dicke Keramiksichten in einem einzigen Arbeitsgang auf das Substrat aufzutragen. Nachteilig an diesen nach dem Stand der Technik gefertigten Schichten ist es, dass sie insbesondere gemeinhin nicht frei von Brüchen und Rissen sind und keine gleichmäßige Dicke aufweisen.

**[0010]** Aus der EP 1 371 620 B1 ist es bekannt, zum Erzeugen einer dicken Keramiksicht mit dem Sol-Gel-Verfahren gemahlene Glas, z. B. Sinterglas zuzugeben. Derartige Schichten zeigen unter dauerhafter thermischer Beanspruchung von mehr als  $500^\circ C$  die unerwünschte Neigung zur Formänderung durch Fließen, was deren Einsatz oft in nachteiliger Art und Weise erheblich einschränkt.

**[0011]** Aus der DE 32 38 762 C1 ist es bekannt, Heizungskessel zwecks Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit mit einer säurefesten Emaille-Beschichtung (technisch korrekt auch: Email-Beschichtung) zu versehen, doch sind derartige Beschichtungen auf Grund ihrer Fließfähigkeit unter starker thermischer Belastung für Anwendungen über  $600^\circ C$  nicht geeignet.

**[0012]** So werden beispielsweise Flammrohre für Gas- oder Ölbrenner verwendet, in welchen ein Gas bzw. Öl als Brennstoff eingespritzt und unter Zuführung von Luft verbrannt wird. In derartigen Flammrohren herrschen Temperaturen von über 1000°C, in der Regel an den Innenwänden der Rohre bis zu 1100°C und in der Flamme bis zu 1500°C.

**[0013]** Aus der DE 198 32 131 C1 ist ein Flammrohr bekannt, das aus zwei verschiedenen Rohren, zum einen aus einem keramischen Rohr mit guter Säurebeständigkeit und zum anderen aus einem Stützrohr aus Stahl, gefertigt ist, welche an den jeweiligen Rohrenden miteinander verbunden sind. Derartige Verbindungen von unterschiedlichen Materialien u. a. mit unterschiedlicher Wärmeausdehnung bringen den Nachteil von möglichen Verlusten und erhöhtem Verschleiß an den Übergangstellen, sowie einen erhöhten Aufwand beim Ein- und Ausbau mit sich.

**[0014]** Aus der DE 10 2005 054 545 A1 ist ein Verfahren bekannt, Rohre zwecks Innenbeschichtung zu erwärmen und in ein Pulverbad zu tauchen, um somit eine Aufschmelzung und Anhaftung des Pulvers auch im Innenwandbereich zu erzielen. Beim anschließenden Brennvorgang wird das Pulver ausgehärtet und eingebrannt. Als Nachteil ergibt sich hier eine ungleichmäßige Dicke der Beschichtung aufgrund der ungleichmäßigen Temperatur des Rohres insbesondere beim Eintauchen in das Pulverbad.

**[0015]** Die DE 10 2005 054 545 A1 schlägt daher schließlich vor, dass Innenrohr auf elektrischem Wege zu beschichten. Nachteilig ist hier der große Aufwand des Verfahrens: so sind insbesondere für eine dickere Beschichtung mehrere Arbeitsgänge notwendig und auch das Material für die Beschichtung (Epoxid) ist begrenzt.

**[0016]** Es ist daher Aufgabe der Erfindung, eine Beschichtung der Öffentlichkeit zur Verfügung zu stellen, die säurestabil, hitzebeständig und nicht fließend auch bei hoher thermischer Belastung ist.

**[0017]** Des Weiteren ist Aufgabe der Erfindung, eine Beschichtung bereitzustellen, die glatt, gleichmäßig und frei von Rissen und Spannungen insbesondere bei thermischer Belastung ist.

**[0018]** In einem besonderen Maße ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, dass es ermöglicht, eine mindestens 1 µm dicke Beschichtung in möglichst wenigen Arbeitsgängen herzustellen.

**[0019]** Die Vielschichtigkeit der vorliegenden Aufgabe wird vollständig erst durch das diesseits vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung einer keramischen Beschichtung gelöst, wobei das Verfahren mindestens die folgenden Schritte aufweist:

- i.) Bereitstellen einer alkoholischen und/oder wässrigen Lösung A eines Metallalkoholates und/oder eines Metallesters und/oder eines Metallsalzes, wobei es sich um Metallalkoholate und/oder Metallester und/oder Metallsalze der Metalle handelt, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Al, Ga, Ge, Sn, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W und Zn;
- ii.) Zugabe eines Komplexbildners zur Lösung A zu deren Stabilisierung;
- iii.) Zugabe eines Metalloxids in Pulverform, wobei die Metalloxide solche Oxide sind von Metallen, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Al, Ga, Ge, Sn, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W und Zn;
- iv.) Zugabe eines Filmbildners zur Lösung A;
- v.) Behandlung der Lösung mit Ultraschall zur Erzeugung eines Schlickers aus der Lösung A;
- vi.) Aufrühren des derart erzeugten Schlickers;
- vii.) Eintauchen eines Substrates in den Schlicker zum Aufbau einer Substratbeschichtung mit einer Dicke von mindestens 1 µm;
- viii.) Halten des zu beschichtenden Substrates im Schlicker;
- ix.) Ziehen des Substrates mit vorgegebener Ziehgeschwindigkeit;
- x.) Trocknen des beschichteten Substrates bei Raumtemperatur;
- xi.) Wärmebehandlung des beschichteten Substrates in einem vorgewärmten Ofen bei einer Temperatur von maximal 600°C.

**[0020]** Die Viskosität des Schlickers ist durch entsprechende Mengenregelung innerhalb der Verfahrensschritte i.) bis iv.) insbesondere in einen Bereich von 0.005 bis 0.020 mPas, bevorzugt in einen Bereich von 0.008 bis 0.015 mPas einzustellen. Gleichzeitig gilt es als bevorzugt, wenn die mittlere Teilchengröße des Metalloxid-Pulvers in einem Bereich von 250 bis 330 nm und bevorzugt in einem Bereich von 270 bis 310 nm, ganz besonders bevorzugt bei 290 nm ± 10 nm liegt. Insbesondere sollten keine Teilchen mit einer Größe von mehr als 400 nm im Schlicker vorhanden sein.

**[0021]** In einem speziellem Aspekt wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass die erzielte Schichtdicke mindestens 10mal, bevorzugt mindestens 20mal und ganz besonders bevorzugt mindestens 40mal so groß ist wie die mittlere Teilchengröße im Schlicker.

**[0022]** Zur Bereitstellung der Lösung A in Verfahrensschritt i.) kommt als Alkohol bevorzugt eine organische Verbindung mit einer gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder nicht verzweigten Kohlenstoffkette der Länge C1 bis C6 in Frage, besonders bevorzugt sind Alkohole, die über eine gesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenstoffkette der Länge C1 bis C6 verfügen. Ganz besonders bevorzugt kommen die Alkohole Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, iso-Propanol und tert-Butanol zum Einsatz.

**[0023]** Im Sinne der vorliegenden Erfindung und insbesondere auch mit Blick auf die Lösung A bedeutet alkoholische Lösung, dass hier ein Alkohol entsprechend obiger Definition enthalten ist.

**[0024]** Als Metallalkoholate kommen insbesondere Alkoholate in Frage, die eines oder mehrere Elemente enthalten, die ausgewählt sind aus den Haupt- und Nebengruppen-Metallen. Bei den Haupt- und Nebengruppen-Metallen handelt es sich vorzugsweise um solche aus der dritten und vierten Hauptgruppe (insbesondere Al, Ga, Ge, und Sn) und der dritten bis fünften Nebengruppe des Periodensystems (insbesondere Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo und W). Es können jedoch auch andere Metallalkoholate zu vorteilhaften Ergebnissen führen, wie beispielsweise solche von Zink (Zn). Beispiele für derartige Verbindungen sind Aluminiumbutylat, Titanisopropoxid, Titanpropoxid, Titanbutoxid, Zirkoniumisopropoxid, Zirkoniumpropoxid, Zirkoniumbutoxid, Zirkoniumethoxid, Tantalethoxid, Tantalbutoxid, Niobethoxid, Niobbutoxid, Zinn-t-butoxid, Wolfram (VI) ethoxid, Germaniumethoxid, und Germanium-isopropoxid.

**[0025]** Als Metallester sind insbesondere Ester bevorzugt, die eines oder mehrere Elemente enthalten, die ausgewählt sind aus den Haupt- und Nebengruppen-Metallen. Beispiele für solche Verbindungen sind Zinkethylhexanoat, Zinkneodecanoat, Zinkoctanoat Zinkacetylacetonat, Zinnethylhexanoat, Zinnoctanoat, Zinnlaurat, Dibutylzinndimaleat, Dioctylzinndiacetat oder auch Aluminiumtri(ethylacetoacetat).

**[0026]** Die Metallsalze setzen sich aus Metallkationen und Anionen zusammen. Als Metallsalze kommen bevorzugt Salze in Frage, deren Metallkationen ausgewählt sind aus Kationen der Haupt- und Nebengruppen-Metalle. Bei den Haupt- und Nebengruppen-Metallen handelt es sich vorzugsweise um solche aus der dritten und vierten Hauptgruppe (insbesondere Al, Ga, Ge und Sn) und der dritten bis fünften Nebengruppe des Periodensystems (insbesondere Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo und W). Es können jedoch auch andere Metallkationen zu vorteilhaften Ergebnissen führen, wie beispielsweise solche von Zink (Zn). Als Anionen dieser Metallsalze kommen Nitrat, Chlorid, Sulfat, in Frage.

**[0027]** Als Komplexbildner sind insbesondere solche Verbindungen bevorzugt, die über freie Elektronenpaare als Koordinationsstellen verfügen, ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, die über mehr als eine Koordinationsstelle verfügen (Chelat-Liganden), besonders bevorzugt sind Chelat-Liganden, die über mindestens ein freies Elektronenpaar am Stickstoff binden. Beispiele für derartige Chelat-Liganden sind Ethylendiamin (EDA), Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA) Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) 2-(2-Aminoethylamino)ethanol (AEEA) Diethanolamin (DEA) und Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA).

**[0028]** Als Filmbildner kommen insbesondere dem Fachmann geläufige Verbindungen wie Glycerin, Polyethylenglycol (PEG), Polypropylenglycol (PPG) Dibutylphthalat, Benzylbutylphthalat und Polyvinylpyrrolidon (PVP), in Frage.

**[0029]** Als zu beschichtende Substrate kommen vor allem metallische Substrate und Legierungen, insbesondere Stahl, in Frage. Beispiele hierzu sind insbesondere Flammrohre und Zündelektroden.

**[0030]** Es kann von Vorteil im Sinne der vorliegenden Erfindung sein, dem Schlicker vor dem Aufrühren lt. Verfahrensschritt vi.) ein Dispergiermittel zuzugeben, weshalb ein solches Zugeben eine bevorzugte Ergänzung des vorgeschlagenen Verfahrens darstellt.

**[0031]** Als Dispergiermittel sind dabei insbesondere solche Verbindungen bevorzugt, die über freie Elektronenpaare als Koordinationsstellen verfügen, ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, die über mehr als eine Koordinationsstelle verfügen. Beispiele für derartige Verbindungen sind Polyelektrolyte und ihre Salze sowie Chelatliganden wie z. B. Acetylaceton, Oxalat Tartrat, Citrat, Succinat.

**[0032]** Zur Erzielung optimaler Verfahrensergebnisse stellt es besonders bevorzugte Verfahrensmerkmale dar, wenn das Ziehen des Substrates mit einer vorgegebenen Ziehgeschwindigkeit in einem Bereich von 0,1 bis 10 mm/sec erfolgt – Verfahrensschritt ix.) Das Trocknen des beschichteten Substrates – Verfahrensschritt x.) – bei Zimmertemperatur erfolgt bevorzugt über einen Zeitraum von ca. 10 min  $\pm$  2 min.

**[0033]** Ein besonderer Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass eine Temperatur von 600°C nicht überschritten wird. Somit bleiben die Eigenschaften der Metallischen Substrate erhalten, da die Rekristallisationstemperatur der Metalle nicht überschritten wird. Gleichzeitig liegt ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen keramischen Beschichtungen darin, dass diese auch bei thermischer Belastung von über 600°C und > 10000 Betriebsstunden nicht fließen.

**[0034]** Verfahrenstechnisch ist es bevorzugt, wenn die Wärmebehandlung des beschichteten Substrates im vorgewärmten Ofen – Verfahrensschritt xi.) – durch ein schnelles Aufheizen gekennzeichnet ist.

**[0035]** In Abhängigkeit von der gewünschten Dicke der Beschichtung kann es notwendig sein, die Verfahrensschritte v.) bis xi.) ein- bis zweimal zu wiederholen.

**[0036]** Die Schichten sind keramisch weiß, können aber verschieden getönt werden, in dem während des Verfahrensschrittes iii ein Pigment z. B.  $\text{CoAlO}_3$  (blau), in Form von Nanoteilchen, gemeinsam mit dem Metall-oxid beigemischt wird.

**[0037]** Ein besonderer Vorteil der Erfindung ergibt sich, wenn Metalle verwendet werden, die in ihrer oxidierten Form als Katalysator für den Abbau von Stickstoffoxiden ( $\text{NO}_x$ ) in Gegenwart von Reduktionsmitteln aus Brenngasen (Erdgas, Methan) wirken. Ein Beispiel hier ist das Zirkonium (Zr), welches als Zirkoniumoxid ( $\text{ZrO}_2$ ) in Gegenwart von Methan als Katalysator für die Reduktion von Stickoxiden wirken kann.

**[0038]** Die vorliegende Erfindung zeigt, dass man in Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu mehreren  $\mu\text{m}$  dicken, säurestabilen, hitzebeständigen keramischen Beschichtungen kommt, die auch unter dauerhafter thermischer Belastung nicht fließen und spannungsfrei sind, wenn die Schichten über ein Porensystem mit den folgenden Eigenschaften verfügen.

- Keine offenen Poren
- Nicht von Gasen durchströmbar, da nicht perkolierender Porenraum
- Gleichmäßige Verteilung der Poren
- Homogene Größenverteilung der Poren
- Porengröße kleiner als Clustergröße
- Gleichmäßigkeit der Schichten in dem Sinne, dass keine Substratoberflächenanteile mit fehlender Beschichtung auftreten und dass die Dicke der Beschichtung keine Dickenabweichung von mehr als 20%, bevorzugt nicht mehr als 10%, bezogen auf die mittlere Beschichtungsdicke, aufweist.

**[0039]** Ein besonderer Vorteil der Beschichtung ergibt sich, wenn die hier vorgeschlagene Beschichtung als Innenbeschichtung in einem Rohr, beispielsweise und ganz besonders bevorzugt in einem Flammrohr aufgebracht wird.

**[0040]** Mi Hilfe der zum Anmeldungsumfang gehörenden [Fig. 1](#) bis [Fig. 5](#) soll die hier vorliegende Patentanmeldung weitergehend erläutert werden.

**[0041]** In [Fig. 1](#) ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) einer erfindungsgemäßen Schicht aufgebracht auf einem Substrat aus Stahl zu erkennen.

**[0042]** Es ist deutlich zu erkennen, dass die Clusterteilchen (hell) größer sind als die Poren (dunkel) und dass die Poren statistisch und damit gleichmäßig über das System verteilt sind. Die statisch gleichmäßige Verteilung der Poren bezieht sich dabei auf die Größe der Poren sowie ihren Ort im System. Es treten keine über das statistische Maß zu erwartenden Häufungen von Poren und Porengrößen auf.

**[0043]** [Fig. 2](#) zeigt die Seitenansicht einer erfindungsgemäßen Beschichtung. Es ist keine offene Porosität und damit auch kein perkolierender Porenraum vorhanden. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass die Dicke der Beschichtung nur sehr geringe Abweichungen (unter 10%) zeigt.

**[0044]** Im Laufe der gemachten Erfindung wurde seitens der Erfinderschaft erkannt, dass diese erfindungswesentlichen Eigenschaften des Porensystems einer keramischen Beschichtung notwendig sind, um thermi-

sche Spannungen auszugleichen und überraschenderweise auch ein Fließen unter thermischer Belastung von mehr als 600°C über einen Zeitraum von > 10000 Stunden vermieden wird.

**[0045]** Um eine gute Wärmedämmung, hohe Säurestabilität und gute Hitzebeständigkeit zu erhalten, müssen die keramischen Schichten frei von Rissen sein, was bei den erfindungsgemäßen keramischen Beschichtungen bzw. bei den Beschichtungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren der Fall ist. Dieses ist auch aus der aus der Fig. 3 zu erkennen, welche die REM-Aufnahme einer erfindungsgemäßen Schicht bei kleinerer Vergrößerung (größerer Bereich) wiedergibt.

**[0046]** Fig. 4 zeigt schematisch den Ablauf bei der Beschichtung eines Flammrohrs, Das Eintauchen in den Schlicker (in diesem Fall  $ZrO_2$  Sol) erfolgt hier bei einer Geschwindigkeit von 0.5 mm/s, anschließend wird das Flammrohr noch für 50 Sekunden im Schlicker gehalten.

**[0047]** Fig. 5 zeigt die Partikelgrößenverteilung des Schlickers, in diesem Fall für eine  $ZrO_2$ -Beschichtung.

**[0048]** Im Folgenden wird, die Allgemeinheit der Lehre nicht einschränkend, die Erfindung anhand der Beschichtung eines Flammenrohrs erläutert.

## ZrO<sub>2</sub> Beschichtung von Flammrohren

### 1.1 Chemikalien für die Präparation des ZrO<sub>2</sub> Sole

1. Zirkonium(IV)propoxid Lösung in 70wt% 1-Propanol, Reinheit 99%, Hersteller: Aldrich Chemicals
2. ZrO<sub>2</sub>-Pulver  
Spezifikation  
(TZ-10YS), ZrO<sub>2</sub> Pulverenthalt 10 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Partikelgröße: 90 nm  
Spezifische Oberfläche: 6 ± 2 m<sup>2</sup>/g  
Hersteller: TOSOH Zirconia
3. Diethanolamin, Reinheit 99% Hersteller: Aldrich Chemicals
4. Acetylaceton, Reinheit 99% Hersteller: Aldrich Chemicals
5. Palyethylenglycol- 400 (PEG), Hersteller: ABCR Chemicals
6. Ethanol, Reinheit 99.8% mit ca 1% MEK, Hersteller: Roth

### 1.2 Herstellung des ZrO<sub>2</sub>-Sols (0.7M): Volumen des Schlickers – 800 mL

**[0049]** Als Precursor für das Sol wird Zirkonium(IV)propoxid-Lösung (Aldrich) benutzt. Für die Herstellung von 800 ml Sol werden 207,9 ml Zirkonium(IV)propoxid-Lösung mit 98,9 ml Diethanolamin durch einstündiges Rühren vermischt. Zu dieser Lösung werden 455.7 ml Ethanol gegeben und für weitere 30 min gerührt. Unter weiterem Rühren folgt die Zugabe von 318,5 g ZrO<sub>2</sub>-Pulver (entspricht 40 vol% in der Lösung), 37,3 ml Acetylaceton und 40,1 ml PEG (entspricht 5 vol% in der Lösung). Anschließend wird die Lösung für eine Stunde mit Ultraschall behandelt (Parameter: 0,5 s Pulse, 80% Leistung; Gerät: Hielscher UP200S).

**[0050]** Vor der Beschichtung wird die Lösung jeweils kurz aufgerührt.

### 1.3 Beschichtung

#### Reinigung der Flammrohre

**[0051]** Die Flammrohre werden mit einer Tensid-Lösung vorgereinigt und anschließend in Isopropanol für 15 min im Ultraschall-Bad endgereinigt. Die Trocknung erfolgt im Trockenschrank bei 60°C

#### Beschichtung der Flammrohre

**[0052]** Die Beschichtungsprozedur ist schematisch in Fig. 4 dargestellt.

#### Viskosität und Partikelgrößenverteilung

**[0053]**

Viskosität des Schlickers, max. 14 mPa·s

Temperatur [oC]	Viskosität (Pa s)	Shear rate [1/s]
22.9	0.009	549
23.0	0.011	841
22.8	0.014	1291
22.8	0.012	841
22.8	0.009	549
22.8	0.010	357

**[0054]** Die Partikelgrößenverteilung im Schlicker ist Fig. 5 zu entnehmen. Die mittlere Partikelgröße ist 290 nm.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 5585136 [0008]
- US 36573 [0008]
- EP 1371620 B1 [0010]
- DE 3238762 C1 [0011]
- DE 19832131 C1 [0013]
- DE 102005054545 A1 [0014, 0015]



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer keramischen Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mindestens die folgenden Schritte aufweist:

- i.) Bereitstellen einer alkoholischen und/oder wässrigen Lösung A eines Metallalkoholates und/oder eines Metallesters und/oder eines Metallsalzes, wobei es sich um Metallalkoholate und/oder Metallester und/oder Metallsalze der Metalle handelt, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Al, Ga, Ge, Sn, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W und Zn;
- ii.) Zugabe eines Komplexbildners zur Lösung A zu deren Stabilisierung;
- iii.) Zugabe eines Metalloxids in Pulverform, wobei die Metalloxide solche Oxide sind von Metallen, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Al, Ga, Ge, Sn, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W und Zn;
- iv.) Zugabe eines Filmbildners zur Lösung A;
- v.) Behandlung der Lösung mit Ultraschall zur Erzeugung eines Schlickers aus der Lösung A;
- vi.) Aufrühren des derart erzeugten Schlickers;
- vii.) Eintauchen eines Substrates in den Schlicker zum Aufbau einer Substratbeschichtung mit einer Dicke von mindestens 1 µm;
- viii.) Halten des zu beschichtenden Substrates im Schlicker;
- ix.) Ziehen des Substrates mit vorgegebener Ziehgeschwindigkeit;
- x.) Trocknen des beschichteten Substrates bei Raumtemperatur;
- xi.) Wärmebehandlung des beschichteten Substrates in einem vorgewärmten Ofen bei einer Temperatur von maximal 600°C.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallalkoholat in dem Verfahrensschritt i.) ein Metallalkoholat ist, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Aluminiumbutylat, Titanisopropoxid, Titanpropoxid, Titanbutoxid, Zirkoniumisopropoxid, Zirkoniumpropoxid, Zirkoniumbutoxid, Zirkoniumethoxid, Tantalethoxid, Tantalbutoxid, Niobethoxid, Niobbutoxid, Zinn-t-butoxid, Wolfram (VI) ethoxid, Germaniumethoxid, und Germanium-isopropoxid.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallester in dem Verfahrensschritt i.) ein Metallester ist, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Zinkethylhexanoat, Zinkneodecanoat, Zinkoctanoat Zinkacetylacetonat, Zinnethylhexanoat, Zinnoctanoat, Zinnlaurat, Dibutylzinnindimaleat, Dioctylzinn-diacetat oder auch Aluminiumtri(ethylacetoacetat).

4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner in dem Verfahrensschritt ii.) ein Komplexbildner ist, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Ethylendiamin (EDA), Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA) Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) 2-(2-Aminoethylamino)ethanol (AEEA) Diethanolamin (DEA) und Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA).

5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren als zusätzlicher Verfahrensschritt die Zugabe eines Dispergiermittels umfasst.

6. Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel ein Dispergiermittel ist, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Polyelektrolyt und seine Salze, Acetylaceton, Oxalat Tartrat, Citrat und Succinat.

7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Filmbildner in dem Verfahrensschritt iv.) ein Filmbildner ist, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Glycerin, Polyethylenglycol (PEG), Polypropylenglycol (PPG) Dibutylphthalat, Benzylbutylphthalat und Polyvinylpyrrolidon (PVP).

8. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Lösung A in Verfahrensschritt iii.) ein Farbpigment beigemischt wird.

9. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die erzielte Schichtdicke mindestens 10mal so groß ist wie die mittlere Teilchengröße im Schlicker ist.

10. Keramische Beschichtung, hergestellt mittels eines Verfahrens nach einem der Verfahrensansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mittels eines Verfahrensdurchgangs erzielte Beschichtungsdicke mehr als 1 µm beträgt.

11. Keramische Beschichtung nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Schwankung der Schichtdicke von weniger als 20%, bezogen auf die mittlere Beschichtungsdicke, aufweist.

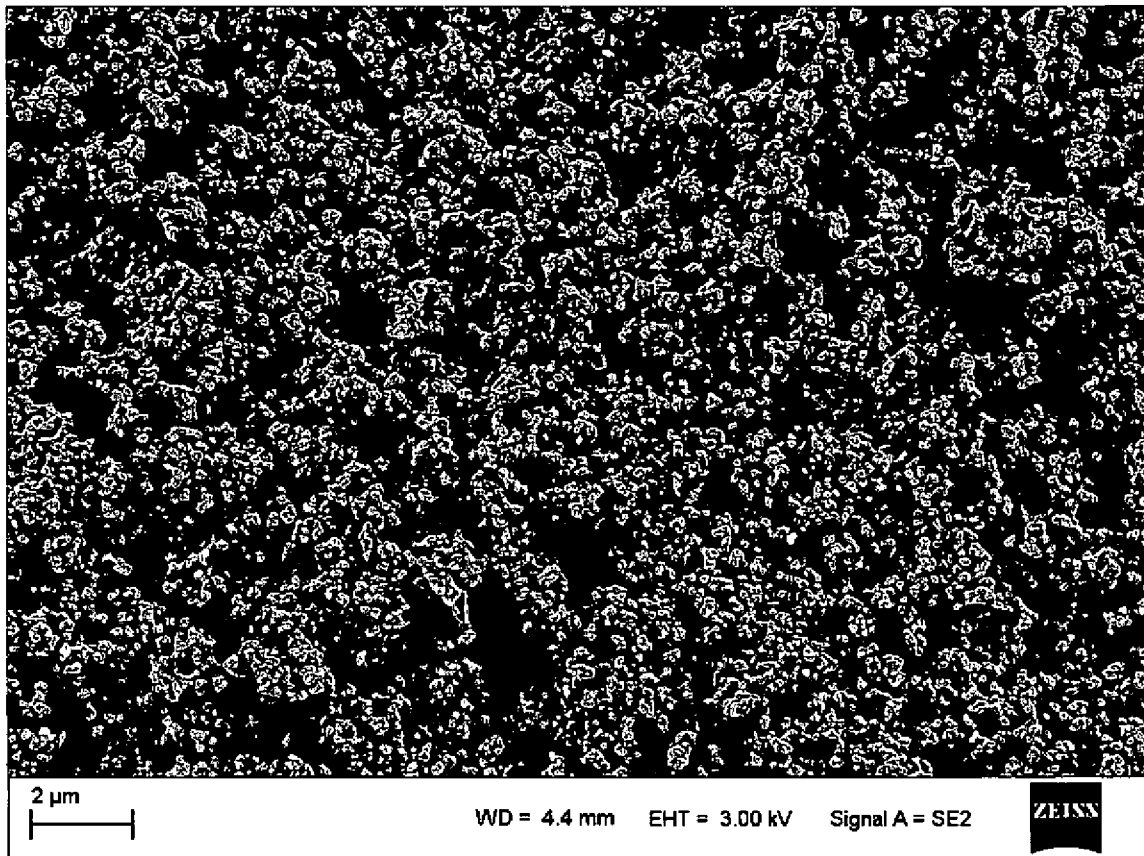
12. Keramische Beschichtung nach einem der Patentansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht nicht von Gasen durchströmbar ist.

13. Keramische Beschichtung nach einem der Patentansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht die Innenbeschichtung eines Rohres ist.

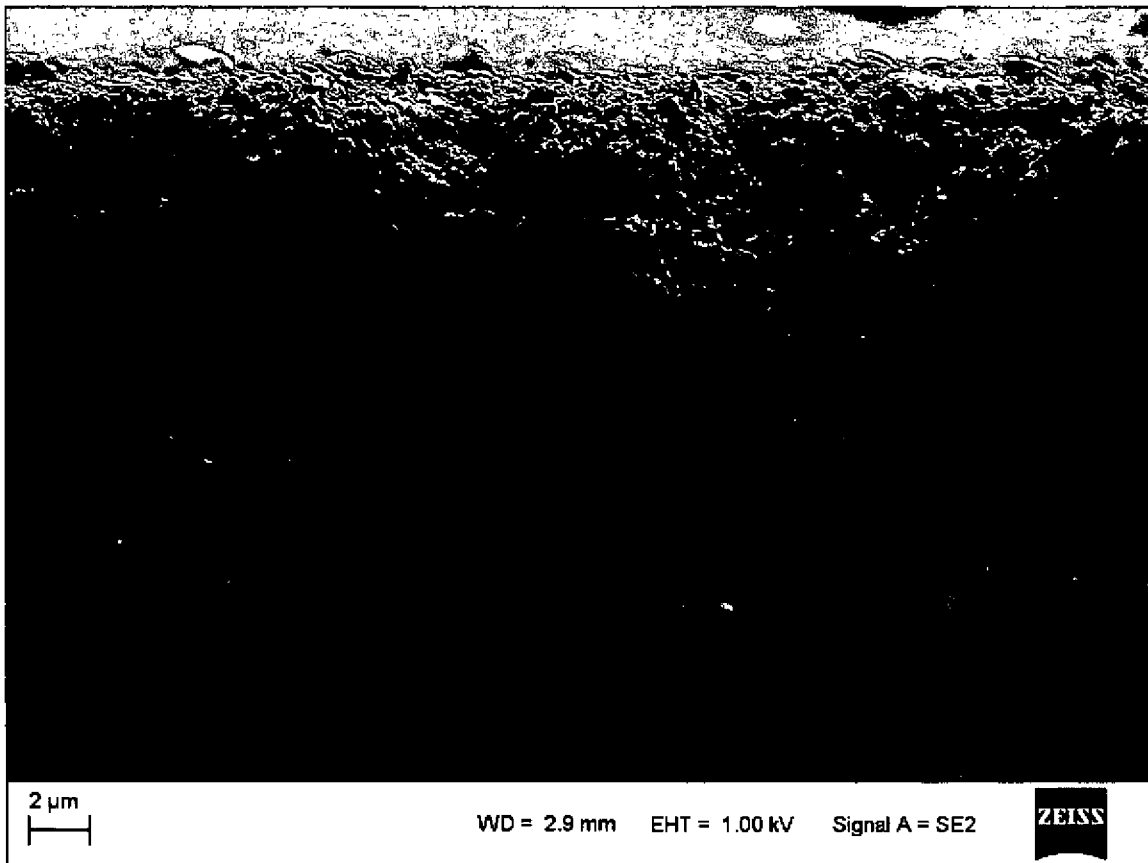
14. Keramische Beschichtung nach einem der Patentansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht die Innenbeschichtung eines Flammrohres ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

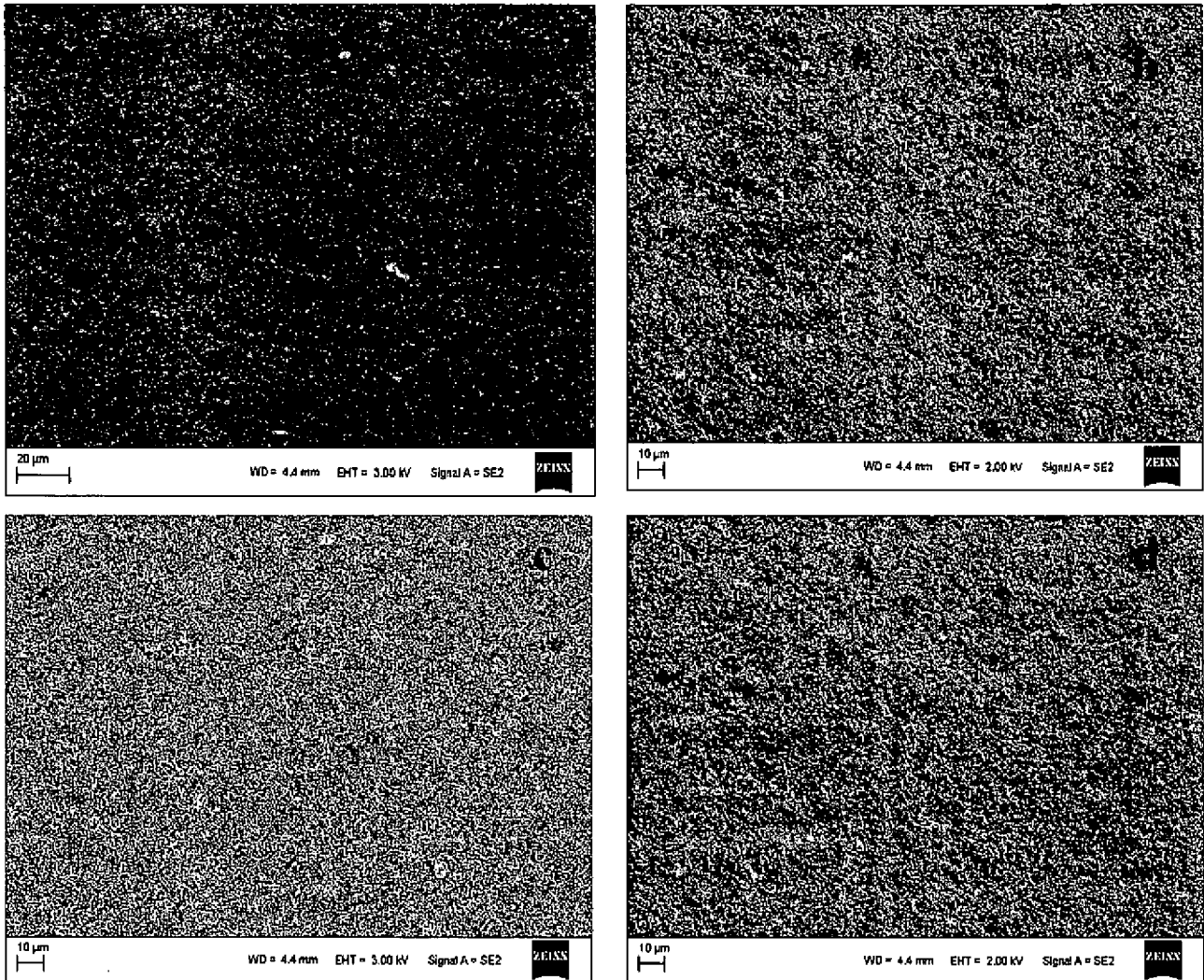
Anhängende Zeichnungen



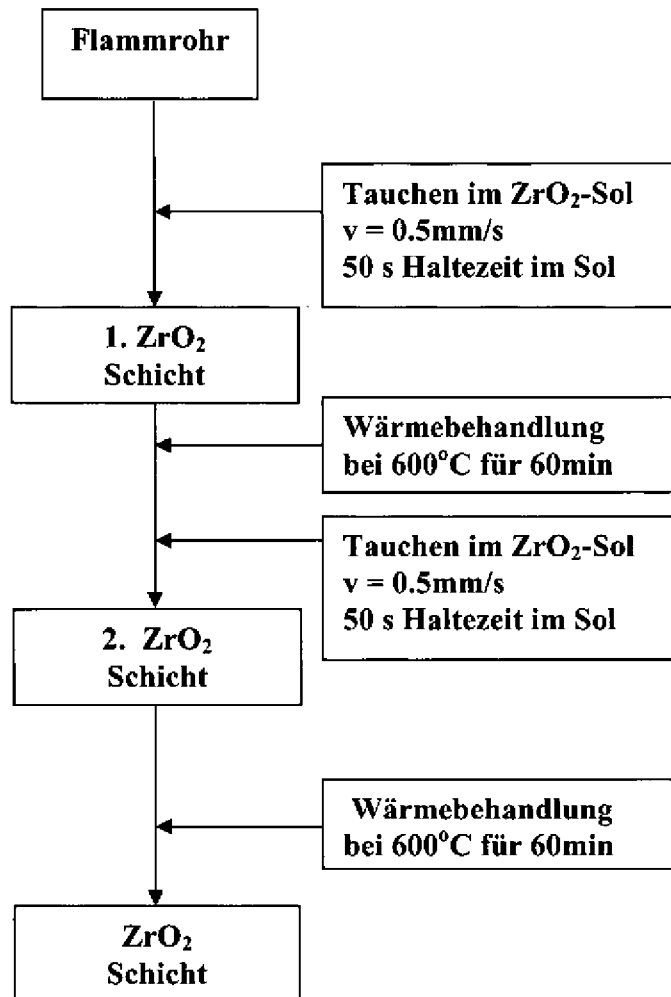
Figur 1: REM-Aufnahme einer erfindungsgemäßen Schicht



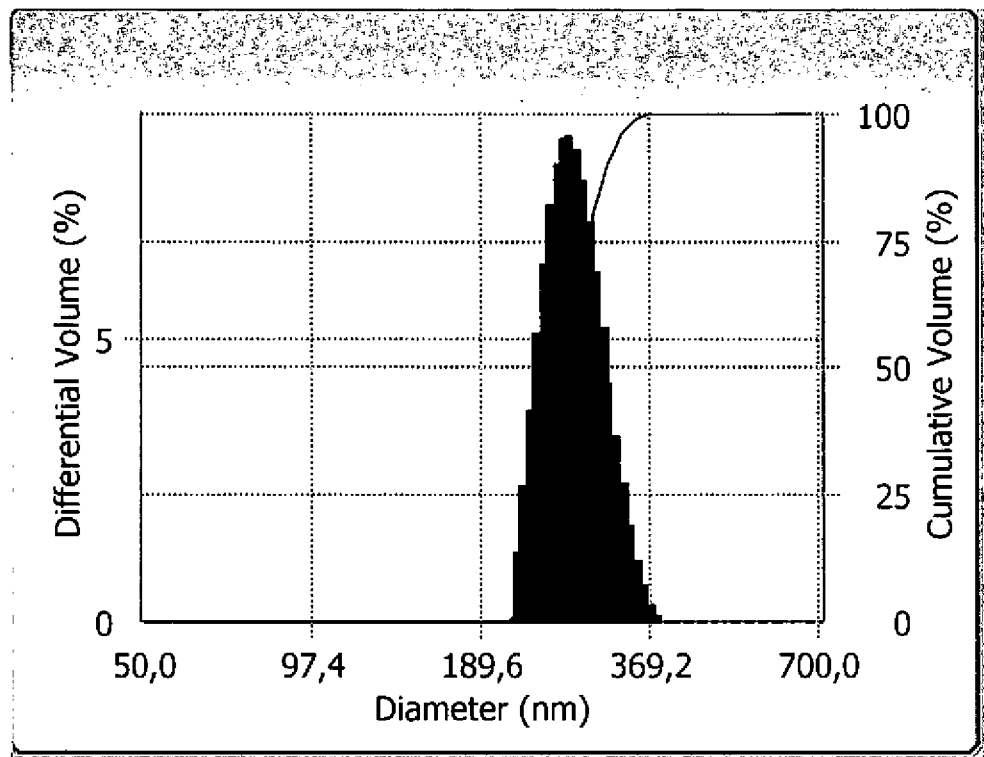
Figur 2: REM-Aufnahme einer erfindungsgemäßen Schicht, Ansicht von der Seite



Figur 3: REM-Aufnahmen der erfindungsgemäßen ZrO<sub>2</sub> Schicht auf Stahl (a,b) erste und zweite Schicht behandelt bei 400°C und (c,d) erste und zweite Schicht behandelt bei 600°C



Figur 4: Schema der Beschichtung von Flammrohren



Figur 5: Partikelgrößenverteilung im Schlicker