

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-505908

(P2015-505908A)

(43) 公表日 平成27年2月26日(2015.2.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 3 C</b> 4/12 (2006.01)	C 2 3 C 4/12	4 F 0 3 3
<b>B 0 5 B</b> 7/22 (2006.01)	B 0 5 B 7/22	4 K 0 3 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2014-547493 (P2014-547493)	(71) 出願人	500092413 ブラックセアー エス. ティ. テクノロジ ー、 インコーポレイテッド アメリカ合衆国、コネチカット、ノースヘ イブン、 サケット ポイント ロード 4 4 1
(86) (22) 出願日	平成24年12月14日 (2012.12.14)	(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成26年8月13日 (2014.8.13)	(72) 発明者	ペトラック、クリストファー、エイ. アメリカ合衆国、インディアナ、カーメル 、 ビーヴァーブルック ドライブ 6 6 4
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/069781	(72) 発明者	レメン、ドン、ジェイ. アメリカ合衆国、インディアナ、インディ アナポリス、モラン コート 7 6 5 5
(87) 国際公開番号	W02013/090740		
(87) 国際公開日	平成25年6月20日 (2013.6.20)		
(31) 優先権主張番号	61/570, 503		
(32) 優先日	平成23年12月14日 (2011.12.14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/570, 525		
(32) 優先日	平成23年12月14日 (2011.12.14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 懸濁液プラズマ溶射プロセスにおいてシュラウド付きプラズマ溶射又はシュラウド付き液体懸濁液噴射を利用するためのシステム及び方法

## (57) 【要約】

基板上に液体懸濁液から溶射コーティングを施すためのシステム及び方法が開示される。開示されるシステム及び方法は、プラズマを発生させるための溶射トーチと、プラズマ放出物を提供するために、サブミクロンの粒子を有する液体懸濁液の流れをプラズマに配送する液体懸濁液配送サブシステムとを備える。液体懸濁液配送サブシステムは、プラズマ放出物を部分的に又は完全に囲む不活性又は反応性のガス・シースを提供することが可能な、インジェクタ又はノズルを備える。また、シースは、液体懸濁液の噴射を隔離するために使用することもできる。また、ガス・アシストの流れが、懸濁液噴射箇所にて又はその付近にて採用され得る。シュラウド、シース、又はガス・アシストの技法は、プラズマ放出物内に巻き込まれたサブミクロンの粒子を保持し、プラズマ放出物中への周囲ガスの巻き込みを実質的に防止し得る。液体懸濁液配送サブシステムは、軸方向噴射システム、径方向内部噴射システム、又は外部径方向噴射システムとして構成することが可能である。

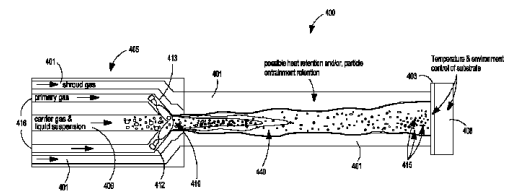


FIG. 4

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

液体懸濁液から基板上にコーティングを施すための溶射システムであって、  
プラズマを発生させるための溶射トーチと、  
サブミクロンの粒子を有する前記液体懸濁液の流れを配送するための液体懸濁液配送サブシステムと、

プラズマ放出物を生成するために、前記溶射トーチから前記液体懸濁液に前記プラズマを配送するノズル・アセンブリであって、前記プラズマ放出物を実質的に囲む不活性ガス・シュラウドを提供するように構成されたノズル・アセンブリとを備え、

前記不活性シュラウドは、前記プラズマ放出物中に前記サブミクロンの粒子の同伴を実質的に維持し、ガスが前記プラズマ放出物に進入して反応するのを実質的に阻止するように構成されている、溶射システム。

10

**【請求項 2】**

前記シュラウドは、前記ノズル・アセンブリから前記基板表面まで延在する、請求項 1 に記載の溶射システム。

**【請求項 3】**

前記シュラウドは、層状に流れるシールドである、請求項 1 に記載の溶射システム。

**【請求項 4】**

前記シュラウドは、前記ノズルから前記基板表面までの距離よりも短い軸方向距離を有する、請求項 1 に記載の溶射システム。

20

**【請求項 5】**

前記シュラウドは、前記基板に向かって発散する、請求項 4 に記載の溶射システム。

**【請求項 6】**

前記シュラウドは、前記基板に向かって収束する、請求項 4 に記載の溶射システム。

**【請求項 7】**

前記液体懸濁液配送サブシステムは、前記液体懸濁液の前記流れを囲む不活性又は反応性のガス・シースを提供するように構成されたインジェクタを備える、請求項 1 に記載の溶射システム。

**【請求項 8】**

前記液体懸濁液システムは、前記ノズルの外部に構成される、請求項 1 に記載の溶射システム。

30

**【請求項 9】**

前記液体懸濁液システムは、前記ノズルの内部に構成される、請求項 1 に記載の溶射システム。

**【請求項 10】**

前記液体懸濁液システムは、前記液体懸濁液の軸方向流れを配送するように前記ノズルの内部に構成される、請求項 1 に記載の溶射システム。

**【請求項 11】**

前記液体懸濁液システムは、前記液体懸濁液システムの近位で同期しているガス・アシストの流れをさらに備える、請求項 8 に記載の溶射システム。

40

**【請求項 12】**

サブミクロンの粒子が中に分散した液体懸濁液を使用して基板上にコーティングを施す方法であって、

溶射トーチからプラズマを発生させるステップと、

プラズマ放出物の流れを提供するために、サブミクロンの粒子が中に分散された液体懸濁液の流れを前記プラズマまで又はその近傍まで配送するステップと、

シュラウドされた放出物を提供するために、不活性ガス・シュラウドで前記放出物の流れを囲むステップと、

前記シュラウドされた放出物内に巻き込まれた前記サブミクロンの粒子を保持するステップと、

50

前記基板を被膜するために、前記サブミクロンの粒子を中に含んだ前記シュラウドされた放出物を前記基板の方向に向けるステップとを含む、方法。

【請求項 13】

前記シュラウドされた放出物中へのガスの巻き込みを実質的に防止するステップをさらに含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記シュラウドのいたるところで前記液体懸濁液の液滴を断片化するステップをさらに含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記基板表面から既定の軸方向距離において前記シュラウドを選択的に除去するステップと、

10

前記既定の軸方向距離とその下流において周囲のガスを導入するステップと、

前記サブミクロンの粒子の一部分を酸化するステップとをさらに含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

前記既定の軸方向距離において前記シュラウドを収束させるステップをさらに含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記既定の軸方向距離における周囲のガスの導入を可能にするように、前記放出物の流れから離れるように前記シュラウドを発散させるステップをさらに含む、請求項 15 に記載の方法。

20

【請求項 18】

ガス・シースで前記液体懸濁液を囲むステップをさらに含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 19】

前記懸濁液の噴射の近位で同期して噴射されるガス流を導入するステップをさらに含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記サブミクロンの粒子は、10 ミクロン以下の平均粒径を有する、請求項 18 に記載の方法。

30

【請求項 21】

請求項 12 に記載のプロセスにより調製された、前記基板上に堆積されたコーティング。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、懸濁液プラズマ溶射に関し、より詳細には、不活性ガス・シュラウド、不活性ガス・シース、及び／又は不活性ガス・シールドにより懸濁液プラズマ溶射放出物又は液体懸濁液のシュラウディング、シーシング、及び／又はシールドディングを行うための方法及びシステムに関する。

40

【背景技術】

【0002】

従来のプラズマ溶射技術は、主に粉末フィーダを使用して、粉末状のコーティング材料をプラズマ溶射ガンのプラズマ・ジェット内に配送する。しかし、この技術は、通常、少なくとも +350 メッシュ（すなわち、粒子の 50 パーセントがメジアン径よりも小さく、粒子のもう一方の 50 パーセントがメジアン径よりも大きいときに、約 45 ミクロンのメジアン粒径）の粒子の使用に限定される。粒径が、+325 メッシュ未満に小さくなると、プラズマ・ジェット内に直接的に粉末状のコーティング材料を導入することは、次第に、より困難になる。微細な粒子は、緊密に固まり凝集する傾向があり、従来の粉末フィーダ・システムにおいて目詰まりを生じる可能性が高まる。

50

## 【 0 0 0 3 】

また、目詰まりに加えて、従来のプラズマ溶射技術は、他の理由によっても微細な粒子の使用に適さない。微細な粒子の質量が低いので、プラズマ・ジェットの極度の速度と相まって、微細な粒子は、径方向に噴射中に、プラズマ・ジェットの境界層を貫通せず、境界層から離れるように偏向しようとする傾向がある。微細なコーティング粒子の貫通に必要な速度は、放出物自体を乱さずに物理的に実現するには高すぎるものとなる。この度合いまで速度を上昇させるには、実際的な限界が存在する。

## 【 0 0 0 4 】

より微細な粒子を被膜する必要性が、熱障壁コーティングにおける使用にとって望まれる。より微細な粒子は、通常、より緻密なコーティング、及び、例えばより小さな層状板及び粒状物を含む、より微細な微小構造形体を結果的に生ずる。また、これらのより微細な粒子は、改良された微小構造を有する被覆されたパーツをもたらす傾向がある。また、微細粒子は、その質量の低さに対してその表面積が大きいことにより、より容易に溶融する。

## 【 0 0 0 5 】

懸濁液プラズマ溶射（S P S : suspension plasma spray）は、より微細な粒子を堆積するための手段として登場した。S P S は、プラズマ溶射技法の中でも比較的新しい進歩であり、コーティング媒質として、乾燥粉末ではなく、コーティング成分又は粒子材料のサブミクロンの大きさの粒子の液体懸濁液を使用する。この液体は、さもなければ凝集し、トーチへの粉末流を抑制又は排除する傾向を有することとなるサブミクロンの大きさの粒子のキャリアとしての役割を果たす。また、この液体は、固体を凝結させる又は懸濁粒子と反応する、熱活性化される溶液として機能することが判明している。主に、液体キャリア中に懸濁する非常に小さな粒子を利用することにより、懸濁液プラズマ溶射プロセスは、特徴的な特性を有する独特なコーティング微小構造を形成することが可能であることが実証されている。また、この液体液滴は、径方向の噴射によるエントレインメントに必要な運動量を与えるための追加的な質量をもたらす。

## 【 0 0 0 6 】

従来のプラズマ溶射技術に対するS P S の改良にもかかわらず、現行のS P S システム及びプロセスは、多様な欠点に悩まされ続けている。例えば、従来のS P S は、典型的には、微小構造粒径が制御されていない及び/又は指向性配向成長が欠如したコーティングをもたらし、これらはいずれも、結果的に低いコーティング特性となり得る。この微小構造の問題をさらに悪化させると、不都合な化学反応が、基板と堆積されたコーティング材料との間において発生し得る。

## 【 0 0 0 7 】

さらに、タービン翼などの複雑な幾何学形状を適切に被覆するためには、ノズルの位置と堆積箇所との間の隔離距離（ノズル高さ）をより長くすることが必要となり得る。しかし、ノズル高さが長いほど、コーティング成分の滞在時間又は滞留時間が過剰になり、これにより、基板への到達前にコーティング成分の冷却及び再凝固が引き起こされる場合がある。ノズル高さを短縮すると、加熱が不十分となり、粒子が十分な熱を吸収することができず、完全には溶融し得ない事態が生じ得る。いずれの場合においても、最終的な結果は、基板に対する粒子の接着不足となり、そのため、材料の堆積効率が低下する。より微細な粒径のコーティング成分においては、表面積が増大し、標準的なプラズマ技術において通常見られる速度よりもより速い速度で迅速に加熱及び冷却され得る。したがって、より微細な粒子の表面積が大きいことにより、正確なノズル高さを最適化することが前例のない程にまで困難になる。

## 【 0 0 0 8 】

さらに、プラズマガス放出物の乱流が、トーチのノズルから出てくる。プラズマ放出物が外気との間において乱流的に相互作用することにより、放出物温度の急激な降下と、急激な指向性流の変化が生じ、これらにより、コーティング粒子の、基板に向かう流路からの排出が結果的に生じる。その結果、排出された粒子が、堆積効率の低下を結果的に招く

10

20

30

40

50

。

## 【 0 0 0 9 】

上記の問題は、よりいっそう微細なコーティング媒質成分を堆積するために S P S システム及びプロセスを利用することによって生じる新たな課題のタイプのごくわずかな実例に過ぎない。現在継続中の課題に鑑みて、現行の懸濁液プラズマ溶射プロセス及びシステムに対する改良が必要である。

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 0 】

以下においてさらに詳細に説明するように、本発明の実施例は、これらの欠点の一部に対処し、プラズマ放出物の流れ及びその中に含まれる液体懸濁液（本明細書において、及び本明細書全体を通じて、集合的に「放出物」又は「プラズマ放出物」と呼ぶ）を囲む不活性ガス・シュラウドの使用により前述の相互作用を制御するための技法を提供する。本発明は、液体懸濁液を介して配送されるサブミクロンの粒子を使用するプラズマ溶射プロセスに不活性ガス・シュラウドを独自に組み合わせることにより、放出物と懸濁液との間の相互作用のみならず、懸濁液の噴射及び断片化を制御することによって、現行の懸濁液プラズマ溶射の能力を改良し、新たなコーティング微小構造の可能性をもたらす。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 1 】

本発明は、以下の態様のいずれかを様々な組合せにおいて含んでもよく、また、本明細書又は添付の図面において以下で説明されるいかなる他の態様を含んでもよい。

## 【 0 0 1 2 】

本発明は、液体懸濁液から基板上にコーティングを施すための溶射システムであって、プラズマ放出物を発生させるための溶射トーチと、サブミクロンの粒子が中に分散した液体懸濁液の流れをプラズマ放出物に配送するための液体懸濁液配送サブシステムと、溶射トーチからプラズマ放出物を配送し、前記プラズマ放出物を実質的に囲む不活性ガス・シュラウドを形成するように構成された、ノズル・アセンブリとを備え、シュラウドが、液体懸濁液中のサブミクロンの粒子の同伴を実質的に維持し、ガスがプラズマ放出物に進入して反応することを実質的に阻止するように構成されている、溶射システムとして特徴付けることができる。

## 【 0 0 1 3 】

また、本発明は、サブミクロンの粒子が中に分散した液体懸濁液を使用して基板上にコーティングを施す方法であって、溶射トーチからプラズマを発生させるステップと、放出物の流れを提供するために、サブミクロンの粒子が中に分散した液体懸濁液流をプラズマまで又はプラズマの近傍まで配送するステップと、シュラウドされた放出物を提供するために、不活性ガス・シュラウドで放出物の流れを囲むステップと、シュラウドされた放出物内に巻き込まれたサブミクロンの粒子を保持するステップと、基板を被覆するために、サブミクロンの粒子が中に含まれたシュラウドされた放出物を基板の方向に向けるステップとを含む、方法として特徴付けることができる。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の上述の並びに他の態様、特徴、及び利点が、以下の図面との組合せにおいて示される、以下に続く、それらのより詳細な説明からよりいっそう明らかになる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 5 】

【 図 1 】 液体懸濁液の軸方向噴射を採用した従来技術の懸濁液プラズマ溶射プロセスの概略図である。

【 図 2 】 液体懸濁液の内部径方向噴射を採用した従来技術の懸濁液プラズマ溶射プロセスの概略図である。

【 図 3 】 液体懸濁液の外部径方向噴射を採用した従来技術の懸濁液プラズマ溶射プロセスの概略図である。

【図４】本発明の一実施例による、液体懸濁液の軸方向噴射を採用した延長シュラウド懸濁液プラズマ溶射プロセスの概略図である。

【図５】本発明の別の実施例による、液体懸濁液の内部径方向噴射を採用した延長シュラウド懸濁液プラズマ溶射プロセスの概略図である。

【図６】本発明のさらに別の実施例による、液体懸濁液の外部径方向噴射を採用した延長シュラウド懸濁液プラズマ溶射プロセスの概略図である。

【図７】外気の浸入及び懸濁液の気化により、放出物の流れ内で発生する燃焼プロセスが最適化されるのを可能にするように、シュラウドの流れの特性が制御される、部分シュラウド懸濁液プラズマ溶射プロセスの概略図である。

【図８】発散型不活性ガス・シュラウドを採用した本発明のさらに別の実施例を示す図である。

【図９】収束型不活性ガス・シュラウドを採用した本発明のさらに別の実施例を示す図である。

【図１０】本発明の一実施例による、液体懸濁液のガス・シュラウド軸方向噴射又はガス・シース軸方向噴射を採用した懸濁液プラズマ溶射プロセスの概略図である。

【図１１】本発明の別の実施例による、液体懸濁液のガス・シュラウド内部径方向噴射又はガス・シース内部径方向噴射を採用した懸濁液プラズマ溶射プロセスの概略図である。

【図１２】本発明のさらに別の実施例による、液体懸濁液のガス・シュラウド外部径方向噴射又はガス・シース外部径方向噴射を採用した懸濁液プラズマ溶射プロセスの概略図である。

【図１３】本発明のさらに別の実施例による、噴射箇所に又はその付近にガス・アシストを有する液体懸濁液の外部径方向噴射を採用した懸濁液プラズマ溶射プロセスの概略図である。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

本開示は、コーティング材料の堆積用の新規のＳＰＳシステム及びプロセスに関する。本発明のＳＰＳシステム及びプロセスは、サブミクロンの粒子の堆積に特に適している。本開示は、様々な実施例にて、並びに本発明の様々な態様及び特徴を参照として、本明細書に示される。

【００１７】

以下の詳細な説明により、本発明の様々な要素の関係性及び機能がより良く理解される。この詳細な説明は、本開示の範囲内に含まれるような様々な置換形態及び組合せにおける特徴、態様、及び実施例を想定している。したがって、本開示は、これらの具体的な特徴、態様、及び実施例、或いはそれらの選択された１つ又は複数の、かかる組合せ及び置換形態のいずれかを備えるか、それらから構成されるか、又は本質的にそれらから構成されるものとして、記載され得る。

【００１８】

本発明は、現行のＳＰＳシステム及びプロセスの欠点を認識した上でのものである。これらの欠点は、図１～図３を参照することによってさらに良く特定することが可能である。図１～図３は、それぞれ、液体懸濁液の軸方向噴射、液体懸濁液の内部径方向噴射、及び液体懸濁液の外部径方向噴射を採用した、従来技術の懸濁液プラズマ溶射システム及びプロセス１００、２００、及び３００のいくつかの概略図を示す。これらの従来技術のシステムの各々において、多くの物理的相互作用及び化学的相互作用が起こっているが、それらの多くが無制御の状態にある。例えば、図１及び図２は、放出物中の乱流により、液体キャリアの断片化が、領域１１０及び２０１において望ましくないランダム状に発生してしまうことを示している。この断片化は、プラズマ放出物と液体懸濁液とが接触状態になった直後に起こる。本明細書に使用される場合、「放出物」及び「プラズマ放出物」という用語は、互換的に使用され、いずれもトーチ・ノズルの出口から流れているプラズマガス、コーティング成分又はコーティング粒子、及び液体キャリアの任意の組合せを指すように意図されている。例えば、各トーチのノズル１０５、２０５、及び３０５のそれぞ

10

20

30

40

50

れの出口直下において、放出物 140、240、及び 340 は、プラズマ（すなわち、カソードとアノードとの間において発生したアークにさらされることによりイオン化された高温のキャリア・ガス）と、コーティング粒子を含む液体キャリアの液滴（すなわち液体懸濁液 109、209、及び 309）とから構成されることとなる可能性が高い。しかし、基板 108、208、及び 308 の近傍内においては、放出物 140、240、及び 340 は、液体キャリアの実質的に全てが、SPS 被覆プロセス 100、200、及び 300 のこの段階までに気化しているため、コーティング粒子と、潜在的に著しくより低温の放出物 140、240、及び 340 とから主に構成されることになる。

#### 【0019】

また、図 1 及び図 2 は、液体懸濁液 109 及び 209 の断片化された液滴の一部分が、領域 110 及び 210 において放出物 140 及び 240 からそれぞれ排出されているのを、各々、示している。

#### 【0020】

図 1～図 3 は、トーチ・ノズル 105、205、及び 305 の出口のごく近傍の領域における、プラズマ放出物 140、240、及び 340 中への外気のエントレインメント 122、222、及び 322 をさらに示している。酸素を含む外気ガスの浸入により、巻き込まれた外気の、可燃性の液体キャリア（例えばエタノール）との加速された燃焼がもたらされる。さらに、図 1 は、代表的領域 105 により示されるように、液体キャリアが気化し、これにより、サブミクロンの固体粒子の多くが合着及び溶融することを示している。放出物 140、240、及び 340 内において理想的な熱的条件が存在する場合には、サブミクロンの又は非常に微細な粒子の一部が、気化種へと変化し、それにより、結果として、堆積効率の低下及び基板 108、208、及び 308 の不十分な被覆がもたらされる。

#### 【0021】

外気のエントレインメントの結果による燃焼副生成物とともに、懸濁液 109、209、及び 309 のこれらの断片化した液滴、溶融した粒子、及び気化種は、放出物の流れ 140、240、及び 340 に沿って基板 108、208、及び 308 に向かって運ばれ、その間に、領域 105、205、及び 305 に図示されるように、粒子の酸化などの望ましくない反応を含む追加的な懸濁液・粒子の化学反応が起こる。また、放出物 140、240、及び 340 の通過中に、多数の断片化された液滴及び粒子が、懸濁液 109、209、及び 309 から排出され続けることによって、堆積効率がさらに低下する。

#### 【0022】

さらに、図 1～図 3 は、放出物の流れ 140、240、及び 340 が被覆対象の基板 108、208、及び 308 に接近するにつれて、放出物の流れ 140、240、及び 340 内の温度プロファイルが変化し、結果としてより低温の粒子の幾分かの再凝固と同伴気化種の凝縮とが生ずることを示している。基板 108、208、及び 308 への到達時には、様々な物理状態のコーティング材料が、基板に衝突し、コーティング材料の基板への物理的結合を含むコーティング 106、206、及び 306 の形成が行われる。基板 108、208、及び 308 とコーティング材料との間において、不都合な化学反応が生じる恐れがある。

#### 【0023】

現行の懸濁液プラズマ溶射システムは、懸濁液プラズマ溶射プロセスの 3 つの重要なフェーズ、すなわち（i）懸濁液の噴射及び断片化、（ii）放出物と懸濁液との相互作用、並びに（iii）放出物及びコーティング蓄積物との基板の相互作用、の際の、これらの物理的及び化学的相互作用が、十分には制御されないという欠点を有する。

#### 【0024】

図 4～図 13 において論じるように、本発明の本実施例は、図 1～図 3 に示す前述の欠点の多くに対処する。本発明は、放出物の流れ及び / 又は液体懸濁液の噴射位置を囲む、不活性ガス・シュラウド、不活性ガス・シース、及び / 又は不活性ガス・アシストの使用により、前述の不利な相互作用を制御するための技法を提供する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 5 】

次に図 4 ~ 図 6 を参照すると、本発明の種々の実施例の概略図、すなわち懸濁液プラズマ溶射システム及びプロセス 4 0 0、5 0 0、及び 6 0 0 の図がそれぞれ示されている。SPS システム及びプロセス 4 0 0 は、延長不活性ガス・シュラウド 4 0 1 が放出物 4 4 0 (すなわち、プラズマ及び液体懸濁液 4 0 9) を囲んでいる状態の、液体懸濁液 4 0 9 の軸方向噴射を採用している。例えば、アルゴン、窒素、及び / 又はヘリウムなどの、任意の適切な不活性ガスが、シュラウド 4 0 1 を形成するために使用されてもよい。図 4 は、シュラウド 4 0 1 が、液体懸濁液 4 0 9 及びキャリア・ガス 4 1 6 が相互に逐次的に又は並行流として流れることのできる内側ノズルを囲む外側ノズルを通して既定の流量にて不活性ガスを流通させることによって形成されるのを示している。シュラウド 4 0 1 は、放出物の流れ 4 0 2 の周囲に配向され、それにより、放出物 4 4 0 の周囲に不活性ガスの保護外被を形成している。図 4 は、シュラウド 4 0 1 がトーチのノズル 4 0 5 内から基板表面 4 0 8 まで延在しているのを示している。

## 【 0 0 2 6 】

液体懸濁液 4 0 9 がノズル 4 0 5 の出口から出現する前に、一次トーチ・ガス 4 1 6 がカソード 4 1 2 とアノード 4 1 3 との間のアークが生成される領域内を流れるときに、プラズマ 4 1 9 が形成される。ノズル 4 0 5 の中心を通り、キャリア・ガス 4 1 6 が、液体懸濁液 4 0 9 と共に逐次的に流れるか又は並行流として流れることが図示されている。アークが、カソード 4 1 2 とアノード 4 1 3 との間において生成される。一次トーチ・ガス 4 1 6 は、アーク領域を通過し、ノズル 4 0 5 内において気体イオン及び / 又は気体ラジカルの高温プラズマ 4 1 9 へとイオン化する。プラズマ 4 1 9 は、液体キャリアを気化させ液体懸濁液 4 0 9 のコーティング成分 4 1 5 を溶融するため必要とされる熱エネルギー源を提供する。また、プラズマ 4 1 9 は、基板表面 4 0 8 に向かってコーティング成分又はコーティング粒子 4 1 5 を加速させるのに十分な運動量を与えるためのエネルギー源を提供する。

## 【 0 0 2 7 】

プラズマ 4 1 9 の形成後に、液体懸濁液 4 0 9 (すなわちコーティング成分 4 1 5 をその中に含んだ液体キャリア液滴) 及びプラズマ 4 1 9 は、放出物 4 4 0 としてノズル 4 0 5 の出口から出現する。シュラウド・ガス 4 0 1 は、ノズル 4 0 5 のスロート部分内において収束し、その後、ノズル 4 0 5 から出現する。「シュラウド」及び「シュラウド・ガス」という用語は、同一の意味を有し、本明細書において及び本明細書全体を通じて互換的に使用される点を理解されたい。

## 【 0 0 2 8 】

シュラウド 4 0 1 は、放出物 4 4 0 の周囲に連続した外被を形成するように、放出物 4 4 0 の流量に対して十分な流量にて流れるように構成されている。放出物 4 4 0 は、ノズル 4 0 5 の出口から基板表面 4 0 8 までに少なくとも部分的に画定された、液体懸濁液 4 0 9 の軌道又は流路を有するものとして特徴付けられ、それによってこの流路は、シュラウド 4 0 1 により部分的に又は完全に包囲される。図 4 の実施例に示すように、シュラウド 4 0 1 の長さは、ノズル 4 0 5 の出口から基板表面 4 0 8 まで延びている。シュラウド 4 0 1 の連続した外被は、ノズル 4 0 5 の出口から基板 4 0 8 の表面までのより長い流路距離にわたり放出物の流れ 4 4 0 中に熱を保持するための有効な断熱材として機能する熱的な外被を形成する。トーチ 4 0 5 の出口から基板 4 0 8 までの温度を制御することにより、液体懸濁液 4 0 9 の液体キャリアの気化が可能となる。液体キャリアの気化後には、液体キャリアを気化させるために使用された熱は、自由に浮遊及び基板表面 4 0 8 に向かって移動しつつある液体懸濁液 4 0 9 の液滴内に一般的に含まれるコーティング成分 4 1 5 によって実現される。コーティング成分 4 1 5 は、基板 4 0 8 の表面に向かって流れるにつれて、著しい冷却を被ることなく、部分的に又は実質的に溶融する。溶融したコーティング成分 4 1 5 は、基板表面 4 0 8 に衝突して、コーティング 4 0 3 として堆積される。したがって、このようにして、改良された熱的な外被により、堆積効率が改善される。さらに、放出物 4 4 0 内における熱の保持により、隔離作用の感受性を低下させ得る、温

度分布における均一性の向上がなされる。そのため、図４の実施例に示すような本発明により、基板表面４０８に衝突する際の、コーティング成分４１５の実質的凝固を招くことなく、従来のＳＰＳにより以前から実現可能であった距離よりもさらに長いノズル高さにて複雑な幾何学形状を被覆するための独自のＳＰＳシステム及びプロセス４００が可能となる。

#### 【００２９】

また、シュラウド４０１は、その遮蔽のような特性により、放出物４０２中に懸濁するコーティング粒子の酸化を最小限に抑える又は実質的に排除するというさらなる利点をもたらすことが可能である。シュラウド４０１は、放出物４０２の、周囲の外気との相互作用を防止又は阻止する。このように、図１～図３の流路に沿って見られる不利な反応が、排除される。

10

#### 【００３０】

また、シュラウド４０１は、液体懸濁液４０９の液滴が放出物４４０から排出されるといういかなる傾向をも妨害する。一般に、シュラウド４０１が存在しない場合には、放出物４４０は、液体の液滴をより小さな液滴へと分裂させるのに十分なものとなり得る乱流の領域にあり、そうするプロセスにおいて、液滴の少なくとも一部に、望ましくないことに、過剰な運動量を与えて、それらを放出物の流れ４４０から排出してしまう。シュラウド４０１の採用により、液体懸濁液４０９及びコーティング成分４１５の液滴の放出物４４０内への保持が助長され得る。その結果、コーティング成分４１５の使用率の増加が達成される。

20

#### 【００３１】

前述のプロセスの利点の組合せにより、粒子配向及び十分に小さな粒径分布を備える微小構造を有するコーティング４０３を、基板表面４０８に堆積させることが可能となる。好適な微小構造の実現可能性は、この革新的なＳＰＳシステム及びプロセス４００により制御可能かつ再現可能となる。

#### 【００３２】

本発明の別の実施例にしたがって、図５には、液体懸濁液５０９がトーチ・ノズル５０５内で内部に噴射されるＳＰＳシステム及びプロセス５００が示されている。液体懸濁液５０９のこの内部噴射は、ノズル５０５内において発生するプラズマ５１９の軸に対して直交する配向に、実質的に径方向に行われ得る。プラズマ５１９に対する液体懸濁液５０９の噴射の角度は変更し得る点を理解されたい。

30

#### 【００３３】

図５は、一次ガス又はキャリア・ガス５１６が、アーク領域を通過し、ノズル５０５内において気体イオンの高温プラズマ状態５１９へとイオン化するのを示している。懸濁液５０９の噴射は、トーチ・ガス５１６がプラズマ状態から過熱ガスへと冷却されている領域であり得る、プラズマ５１９の下流のアノード内にて行われ得る点を理解されたい。プラズマ５１９の乱流は、ノズル５０５内において、そしてノズル５０５の出口においても、懸濁液５０９の液体キャリア液滴を断片化及び／又は微粒化する。

#### 【００３４】

図５の実施例に示すように、シュラウド５０１の長さは、ノズル５０５の出口から基板表面５０８まで延びている。シュラウド５０１は、熱を保持することにより連続する熱的外被を形成し、また放出物５４０からの懸濁液５０９の液滴の排出を防止する。図５の実施例は、シュラウド・ガス５０１が、層流の流量域にて流れるように構成されていることを示している。層状に流れるシュラウド５０１の速度を制御し及び低減することにより、シュラウド５０１のいたるところで、液体懸濁液５０９の液滴の断片化現象が、図１～図３の従来のＳＰＳシステム及びプロセス１００、２００、及び３００と比べてより制御された形で発生し得る。したがって、懸濁液５０９の液滴の断片化により、サイズ分布の均一性の向上が達成される。その結果、粒径分布がより制御されたコーティング５０３を形成するように、コーティング成分５１５が基板表面５０８上に堆積される。いくつかのコーティング応用例は、液体懸濁液５０９の液滴の実質的な断片化を必要としない場合があ

40

50

る点を理解されたい。そのため、本発明の別の実施例においては、シュラウド501は、液滴の断片化は行わず、しかし依然として上述のシュラウド501を利用することによる他の利点を実現するように、構成され得る。

#### 【0035】

液体懸濁液の他の噴射位置が、本発明の原理にしたがって企図される。例えば、図6は、液体懸濁液609がトーチ・ノズル605の外部にて噴射されるSPSシステム及びプロセス600を示している。液体懸濁液609の外部噴射は、プラズマ放出物640の軸に対して直交する配向に、実質的に径方向に行われ得る。プラズマ放出物640に対する液体懸濁液609の噴射の角度は変更し得る点を理解されたい。図5と同様に、液体懸濁液609の液滴のより均一な断片化をもたらすように、シュラウド・ガス601は、層流の流量域にて流れるように構成されている。

#### 【0036】

図4、図5、及び図6の実施例のそれぞれは、独自のプロセスの利点をもたらす。例えば、図4、図5、及び図6の実施例において説明される様々な不活性ガス・シュラウド401、501、及び601の使用により、プラズマと液体懸濁液との相互作用をより正確に制御することが可能となる。特に、不活性ガス・シュラウド401、501、及び601は、放出物の流れ440、540、及び640内における熱の保持及び粒子同伴の維持を制御するために使用することが可能であり、したがって、放出物440、540、及び640の流路に沿った液体キャリアの気化のいっそうの制御を含む、プラズマ放出物・液体キャリアとコーティング成分415、515、及び615との間において発生する化学反応及び物理反応がより精密に制御される。シュラウド401、501、及び601が、実質的に化学的に不活性なブランケット、又は外被を、放出物440、540、及び640の周囲にもたらし、外気の巻き込みを防止するため、燃焼反応が除去される。加えて、ガス・シュラウド401、501、及び601の採用により、放出物440、540、及び640の境界に運動エネルギーが与えられ、放出物440、540、及び640内の乱流により放出物440、540、及び640から排出されることのあるコーティング粒子415、515、及び615の再同伴を補助することも可能となる。

#### 【0037】

さらに、図4、図5、及び図6に示す実施例の各々は、放出物内により多くの熱を保持し、より大きい動作領域をもたらすように動作する不活性ガス・シュラウドを、プラズマ放出物の周囲に形成する。この、より大きな動作領域は、サブミクロンの粒子のより良好な処理だけでなく、トーチと基板との間のより長い作用距離を意味する。換言すれば、サブミクロンの粒子は、より長い滞留時間にわたり規定温度に留まることになり、結果として溶融が改善され、プラズマ放出物内における粒子の気化種が増加する。これにより、ノズル高さに対する影響の受けやすさが結果的に低下し得る。加えて、不活性ガス・シュラウドの使用は、基板表面の付近及び基板表面における環境及び温度のよりいっそうの制御だけでなく、より均一な液滴の断片化にも寄与し得る。

#### 【0038】

そのいくつかを上述した本プロセスの利点は、堆積されるコーティング403、503、及び603の微小構造のいっそうの制御を意味し得る。コーティングの微小構造及び特性を決定するパラメータには、コーティング成分又はコーティング粒子の温度、サイズ、及び速度、並びに粒子が堆積時に周囲環境と反応する又は周囲環境にさらされる度合いが含まれる点を、本発明は認識している。本発明においては、シュラウド401、501、及び601は、熱を保持し、コーティング粒子が基板表面に衝突する際により均一な温度及び制御された温度分布をもたらすことが可能である。加えて、図5及び図6に図示及び説明するような層状のガス・シュラウド501及び601は、より均一に断片化されたコーティング粒子515及び615の創出を補助することが可能である。さらに、シュラウド401、501、及び601は、コーティング粒子の酸化を防止する化学的に不活性な障壁を創出する。したがって、シュラウド付き放出物は、改善された微小構造を創出する。

## 【 0 0 3 9 】

堆積されるコーティングの微小構造及び特性に影響を与える追加的な因子には、堆積速度、衝突角度、及び基板特性が含まれ、これらはそれぞれ、シュラウドによってより高い度合いで制御され得る。コーティング成分又はコーティング粒子が、プラズマの気体放出物により加熱及び加速されるため、コーティング粒子の温度及び速度は、放出物の流れの物理的特徴及び熱的特徴と、プラズマ溶射装置の出口と基板との間のノズル高さとの関数となる。シュラウドを使用して放出物の流れの特性を制御することにより、コーティング粒子の温度及び速度をより高い精度で制御することが可能となり、コーティングの接着及びコーティングの微小構造が改善される。

## 【 0 0 4 0 】

本発明は、本明細書で採用される不活性シュラウドの様々な他の設計バリエーションを企図する。例えば、図 7 は、本発明の別の実施例、すなわち、放出物 770 を囲む、部分的に延長された不活性ガス・シュラウド 701 を採用した懸濁液プラズマ溶射システム及びプロセス 700 の概略図である。特に、図 7 は、シュラウド・ガス 701 が、ノズル 705 の出口からほぼ領域 760 までにわたり放出物 770 を包囲するのを示している。領域 760 及び領域 761 により示されるようなその下流は、放出物 770 中に外気ガスを意図的に巻き込むために、シュラウド 701 が存在しないことを表している。領域 760 にて始まるシュラウドの不在により、外気空気からの酸素の浸入及びそれとの反応による溶剤の燃焼が可能となる。かかるプロセスの設計は、酸素富化を必要とするコーティングの堆積時には望ましいものとなり得る。シュラウド 701 が放出物 770 の流路に沿って部分的にのみ延在し得るようにすることは、いくつかの方法によって行うことが可能である。一実施例においては、不活性ガス・シュラウド 701 の流量を、放出物 770 (すなわち液体懸濁液と組み合わせられたプラズマ) の流量に比べて低減させることにより、基板表面 708 に向かうにつれて、放出物 770 のシュラウディング効果を漸減させることができる。このようにして、結果的に得られるコーティング 703 は、少なくとも部分的に酸化されることになる。

## 【 0 0 4 1 】

図 8 は、部分的に延長された不活性ガス・シュラウド 801 を採用した懸濁液プラズマ溶射システム及びプロセス 800 の別のバリエーションを示す。図 8 は、発散型不活性ガス・シュラウド 801 を採用している。図 8 におけるシュラウディングの効果は、ノズル 805 の出口から既定の軸方向距離で発散的に徐々に漸減する又は弱まることが示されている。図 7 の不活性ガス・シュラウド 701 と比較すると、発散型不活性ガス・シュラウド 801 は、放出物の流れ 870 内へのさらなる外気の侵入を助長するようにされている。領域 860 及び下流領域 861 は、放出物の流れ 870 の完全な外気同伴を可能にするためにシュラウド 801 が完全に不在であることを示している。このようにして、コーティング粒子 815 及び結果的に得られるコーティング 803 が、酸化されることになる。

## 【 0 0 4 2 】

図 9 は、放出物の流れ 970 からのコーティング粒子 915 の喪失又は排出を阻止しながら、ノズル 905 の近位において、放出物の流れ 970 の液体キャリアの可燃種の完全な燃焼を助長するようにされた、収束型不活性ガス・シュラウド 901 を採用したさらなる別の実施例を示す。シュラウディング効果は、領域 960、及び領域 961 により示されるようなその下流において実質的に又は完全に削除されるように意図されている。

## 【 0 0 4 3 】

図 8 及び図 9 に示すような放出物の流れ 870 及び 970 をそれぞれ囲む発散型もしくは収束型不活性ガス・シュラウド 801、901 だけでなく、図 7 に示す部分不活性ガス・シュラウド 701 の使用は、内部径方向噴射の構成、外部径方向噴射の構成、及び軸方向噴射の構成を利用した懸濁液プラズマ溶射システムに同様に適用し得る点を理解されたい。

## 【 0 0 4 4 】

懸濁液プラズマ溶射に対して適用される場合には、不活性ガス・シュラウドの使用、と

りわけ、放出物を囲む不活性ガス・シュラウドの流れ特性の制御は、外気の、放出物の流れとの混合を防止する、あるいは混合度合い及び／又は位置を制御するために、並びに放出物の流れ内において行われる燃焼プロセスの度合い又は位置を制御するために、利用され得る。このこと自体、本発明は、プロセス変数を制御するための、そして、結果としてより制御されたコーティング微小構造を実現するための特有の手段を提供する。

#### 【 0 0 4 5 】

シュラウドに使用される典型的な不活性ガスには、窒素、アルゴン、及びヘリウムが含まれ、又はそれらの組合せが含まれる。制御対象となる不活性ガス・シュラウドの可能性の最も高い流れ特性には、不活性ガス・シュラウドの乱流度及び分散特性だけでなく、不活性ガスの体積流量及び速度が含まれる。これらの流れの特性の多くは、不活性ガスの供給圧力及び供給温度のみならず、不活性ガス・シュラウドを形成するために使用されるノズルの幾何学形状及び構成によって決定される。

#### 【 0 0 4 6 】

上述のシュラウド・プラズマ放出物は、多数のプロセス上の利点を提供する、特有の S P S システム及びプロセスの一部である。例示の目的であって、いかなる点においても限定するものではないが、シュラウド・プラズマ放出物は、大型の動作上の熱的な外被を形成する結果として、より微細なサブミクロンの粒子の場合に見受けられる高速の加熱速度及び冷却速度に関連するスタンドオフの変化に対するコーティングの影響の受けやすさを低下させることができる。さらに、シュラウド・プラズマ放出物は、堆積に先立ちコーティング成分を迅速に冷却する役割を果たし得る外気空気の導入を遅延させることを可能にする。また、シュラウドは、放出物中の粒子が放出物の流れの乱流により排出されるのを阻止し得る。さらに、シュラウドは、放出物中に液体懸濁液を貫通させるのを支援して、液体懸濁液のより微細な液滴がより高温の処理にさらされ得るようにして、これによって熱処理を向上させることを可能にする。図 7 ~ 図 9 に示すような部分シュラウド・プラズマ放出物は、溶媒の燃焼により放出物にエネルギーを補充する目的で、コーティング粒子の流路軌道に沿った既定の位置にて酸素を導入するために採用され得る。これは、放出物中のエネルギーの多くの割合が液体キャリアの気化のために利用される結果として、堆積速度及び堆積効率が 5 0 % を大きく下回る場合には、実行可能なオプションとなり得る。

#### 【 0 0 4 7 】

また、図 1 ~ 図 9 との関連においてここまで説明してきたような放出物の部分的な又は完全なシュラウディングに替えて又はこれに加えて、シュラウディングの概念は、シースによる液体懸濁液の噴射の隔離にまで拡張することもできよう。ここで図 1 0 ~ 図 1 3 を参照すると、液体懸濁液のガス・シュラウド軸方向噴射又はガス・シース軸方向噴射 ( 図 1 0 ) 、液体懸濁液のガス・シュラウド内部径方向噴射又はガス・シース内部径方向噴射 ( 図 1 1 ) 、及び液体懸濁液のガス・シュラウド外部径方向噴射又はガス・シース外部径方向噴射 ( 図 1 2 ) をそれぞれ採用した、懸濁液プラズマ溶射システム及びプロセス 1 0 0 0 、 1 1 0 0 、 及び 1 2 0 0 の異なる実施例の概略図。

#### 【 0 0 4 8 】

図 1 0 は、ガス・シース 1 0 1 0 がノズル 1 0 8 0 内において液体懸濁液 1 0 3 0 を含むキャリア・ガスを包囲する、懸濁液プラズマシステム及びプロセス 1 0 0 0 を示す。ガス・シース 1 0 3 0 は、液体懸濁液 1 0 3 0 の周囲に軸方向に延在する。ガス・シース 1 0 3 0 は、好ましくは層流を有する。シース 1 0 3 0 は、プラズマ 1 0 1 9 が形成される箇所 ( すなわち、一次トーチ・ガスが、カソード 1 0 8 1 及びアノード 1 0 8 2 により発生したアークを通過する際にイオン化する箇所 ) までほぼ延在する。いかなる特定の論理にも拘束されることを望むものではないが、懸濁液 1 0 3 0 の軸方向噴射に沿って層流のガス・シュラウド又はガス・シース 1 0 1 0 を利用することにより、特にプラズマ 1 0 1 9 が形成される箇所において懸濁液噴射流の局所的な乱れが低減されることによって、プラズマ放出物 1 0 4 0 中へのサブミクロン粉末の噴射及びエントレインメントが改善されると考えられる。さらに、液体懸濁液 1 0 3 0 中のサブミクロンの粒子は、それらが低質量であることにより、図 1 0 に示すように放出物 1 0 4 0 が外気空気と接触する際に、外

部力からの運動量の変化に対する抵抗が低いため、流れの方向変化の影響を被りやすい。ガス・シース又はガス・シュラウド 1 0 1 0 のタイプの装置は、懸濁液 1 0 3 0 がノズル 1 0 8 0 の出口から出てくる際に、懸濁液噴射に対する外気の干渉を十分に低減又は阻止し得る、より層流タイプの流れを、噴射箇所に沿って又はその付近にもたすことが可能である。これにより、プラズマ放出物 1 0 4 0 中へのより効果的かつ安定した懸濁液噴射が確保され得る。粒子の排出の影響を被りやすくはないことにより、放出物 1 0 4 0 は、ノズル 1 0 8 0 の出口からの出現時に、コーティング 1 0 6 0 として堆積する位置である基板 1 0 5 0 の表面の方向に向かう流路軌道を維持することが可能となる。さらに、ガス・シース 1 0 1 0 は、基板 1 0 5 0 の方向に流れる際に、プラズマ放出物 1 0 4 0 の十分な熱の保持を可能にし得る。

10

#### 【0049】

代替的なガス・シースの実施例について、図 1 1 には、ガス・シース 1 1 1 0 が液体懸濁液 1 1 3 0 を包囲する S P S システム及びプロセス 1 1 0 0 が示されている。ガス・シース 1 1 1 0 は、ノズル 1 1 8 0 内のある位置において液体懸濁液 1 1 3 0 の噴射位置の周囲に径方向に延在する。一次トーチ・ガス 1 1 2 0 は、ノズル 1 1 8 0 内を軸方向に流れ、カソード 1 1 8 2 及びアノード 1 1 8 1 により発生したアークに接触すると、プラズマ 1 1 1 9 へとイオン化する。図 1 1 は、液体懸濁液 1 1 3 0 がノズル 1 1 8 0 内においてプラズマ中に径方向に噴射されるのを示している。この噴射は、プラズマ 1 1 1 9 の軸に対して直交する配向にて行われる。しかし、プラズマ 1 1 1 9 に対する液体懸濁液 1 1 3 0 の噴射の角度は、本発明により企図されるように変更し得る点を理解されたい。

20

#### 【0050】

本発明は、サブミクロンの大きさの粒子が、概して高乱流域を代表するプラズマ中に貫入するための十分な運動量を有するにはサイズが小さすぎる場合がある点を認識している。ガス・シース 1 1 1 0 は、プラズマ中に噴射されるのに必要な運動量を、液体懸濁液 1 1 3 0 に与えることが可能である。したがって、シース 1 1 1 0 は、例えば液体懸濁液 1 1 3 0 の速度を上昇させる必要なく、径方向の噴射を独立して制御することを可能にし得る。換言すれば、シース 1 1 1 0 が存在しない場合には、噴射箇所における懸濁液 1 1 3 0 の速度の上昇が必要となり得る。噴射速度を上昇させることにより、結果的に質量流量が過剰に高くなり、粒子の熱処理に悪影響を及ぼす恐れがある（すなわち滞留時間の低下により、コーティング粒子が、基板 1 1 5 0 の表面上に堆積する前に十分に加熱されない場合がある）。このように、ガス・シース 1 1 1 0 により、所望の低い質量流量にてプラズマ 1 1 1 9 中に液体懸濁液 1 1 3 0 を十分に貫入させることが可能である。

30

#### 【0051】

図 1 2 は、液体懸濁液の噴射箇所の周囲にシースを形成するためのさらに別のバージョンを示す。特に、図 1 2 は、ガス・シース 1 2 1 0 が液体懸濁液 1 2 3 0 をその噴射位置において包囲する S P S システム及びプロセス 1 2 0 0 を示す。ガス・シース 1 2 1 0 は、ノズル 1 2 8 0 の外部の位置において、液体懸濁液 1 2 3 0 の周囲に径方向に延在する。一次トーチ・ガス 1 2 2 0 は、ノズル 1 1 8 0 内を軸方向に流れ、カソード 1 2 8 2 及びアノード 1 2 8 1 により発生したアークに接触すると、プラズマ 1 2 1 9 へとイオン化する。液体懸濁液 1 2 3 0 は、ノズル 1 2 8 0 の出口から出現する時に、プラズマ放出物 1 2 4 0 中に噴射される。この噴射は、プラズマ放出物 1 2 4 0 の軸に対して直交する配向に行われる。しかし、プラズマ放出物 1 2 4 0 に対する液体懸濁液 1 2 3 0 の噴射の角度は、本発明により企図されるように変更し得る点を理解されたい。図 1 1 と同様に、ガス・シース 1 2 1 0 は、噴射箇所における液体懸濁液 1 2 3 0 の速度上昇を必要とすることなく、乱流プラズマ放出物中に噴射されることを可能にするのに必要な運動量を、液体懸濁液 1 2 3 0 に対して与えることが可能である。粒子の排出の影響を受けやすくはないことにより、ノズル 1 0 8 0 の出口から出現する時の放出物 1 2 4 0 は、コーティング粒子がコーティング 1 2 6 0 として堆積する位置である基板 1 2 5 0 の表面に向かう流路軌道を維持することが可能となる。

40

#### 【0052】

50

図 1 2 は、噴射箇所又はその付近において液体懸濁液 1 2 3 0 に隣接して又はその周囲にガス・シュラウド又はガス・シース 1 2 1 0 を使用することにより、プラズマ放出物 1 2 4 0 中に懸濁液 1 2 3 0 を導入する前に、液体懸濁液 1 2 3 0 の液滴が断片化される傾向にあることを示している。この断片化は、領域 1 2 3 1 にて図示されている。プラズマ放出物 1 2 4 0 中への噴射前に液滴を断片化することにより、プラズマ放出物 1 2 4 0 中に噴射されつつある液体懸濁液 1 2 3 0 の液滴の大きさ及び液滴の大きさの分布の制御をガス・シース 1 2 1 0 が補助することが可能となる。このようにして、プラズマ放出物 1 2 4 0 において行われる断片化が低減され、液滴の大きさ及び液滴の大きさの分布は、プラズマ放出物 1 2 4 0 が被覆対象である基板表面 1 2 5 0 に向かって移動する際に起こる空間的及び時間的变化とは概して無関係なものとなる。換言すれば、平均液滴サイズ及び液滴サイズ分布が、より正確にかつ再現可能に制御され、その結果として、プラズマ溶射プロセス制御の改善及びコーティング微小構造の改善が得られる。

10

#### 【 0 0 5 3 】

また、図 4 ~ 図 9 において説明されるような放出物のシュラウディングから得られる利点は、図 1 0 ~ 図 1 2 に示すような液体懸濁液の噴射箇所において又はその付近においてガス・シースを使用する結果としても得ることができる。さらに、懸濁液噴射の近位にてガス・シースを提供することにより、放出物の境界において運動エネルギーを与えて、放出物内の乱流により放出物から排出された粒子を再度、巻き込むことを補助することが可能である。

20

#### 【 0 0 5 4 】

いくつかの応用例においては、ガス・シースは、液滴の断片化と、プラズマ放出物中に噴射される液体懸濁液の液滴の平均液滴サイズとをさらに制御するために、液体キャリアを気化又は部分的に気化する加熱されたガスであってもよい。加熱されたガス・シースの結果として液体キャリアの著しい気化が発生する応用例においては、液体キャリアは気化され、残りの固体粒子は、プラズマ放出物中に直接的に噴射されることとなる。

#### 【 0 0 5 5 】

次に図 1 3 を参照すると、液体懸濁液 1 3 3 0 の外部径方向噴射を採用し、懸濁液 1 3 3 0 の噴射箇所において又はその付近において採用されているガス・アシストの流れ 1 3 3 1 を有する本懸濁液プラズマ溶射システム及びプロセス 1 3 0 0 の別の実施例の概略図が示されている。ガス・アシストの流れ 1 3 3 1 は、懸濁液 1 3 3 0 を囲む完全なガス・シュラウド又はガス・シースの替わりとなる又は補うものとなる。好ましくは、ガス・アシストの流れ 1 3 3 1 は、懸濁液噴射の近位にて、懸濁液噴射と同期して、並びに好ましくは液体懸濁液の噴射 1 3 3 0 から所定のオフセット角にて噴射される、1 つの又は 2 つのガス流れである。ガス・アシストの流れ 1 3 3 1 は、液体懸濁液 1 3 3 0 の液滴のプラズマ放出物 1 3 4 0 中への進入前に、液滴の断片化及び平均液滴サイズの制御を支援するように機能することが可能であり、もしくは、ガス・アシストの流れ 1 3 3 1 が反応性ガスである場合には、流れ 1 3 3 1 は、プラズマ放出物内で行われる燃焼及び / 又は化学反応を補足し、或いはその両方を行う。例えば、ガス・アシストの流れ 1 3 3 1 は、プラズマ放出物中への噴射箇所において、粒子の炭化物、窒化物、又は酸化物の形成を補助するために使用され得る。

30

40

#### 【 0 0 5 6 】

上述のガス・アシストという特徴 1 3 3 1 は、図 1 3 に図示されるようなガス・シース 1 3 1 0 と連携して、又はガス・シース 1 3 1 0 の代わりに使用することが可能である点を理解されたい。また、ガス・アシストという特徴 1 3 3 1 は、内部径方向噴射の構成、外部径方向噴射の構成、及び軸方向噴射の構成を利用する懸濁液プラズマ溶射システムに対しても同等に適用し得る。

#### 【 0 0 5 7 】

懸濁液プラズマ溶射プロセス時にガス・シュラウド、ガス・シース、又はガス・アシストの流れを使用するためには、ガス流れの制御が必要となる。制御対象となるガス・シュラウド、ガス・シース、又はガス・アシストの流れの、最も可能性が高い流れの特性には

50

、液体懸濁液の噴射に対する、体積流量、速度、及びガス配向が含まれる。液体懸濁液の噴射に対する正確な又は好ましい配向、流量、速度は、ガス・シュラウド、ガス・シース、又はガス・アシストの流れの所望の効果と同様に、ガス又は混合ガスの種類に依存する。例えば、ガス・シュラウドの目的が、液滴の断片化を促進することのみである場合には、高速の不活性シュラウド・ガスを使用することが有利となり得る。他方において、ガス・シュラウド又はガス・シースの意図される効果が、厳密に、粒子同伴の強化及びプラズマ放出物中における燃焼又は化学反応の助長である場合には、酸素又は他の反応性ガスの層流が、ガス・シュラウドに使用され得る。これらのガス・シュラウドの流れの特性の調節及び制御は、ガス供給圧力及びガス供給温度のみならず、しばしば、ノズル又は噴射デバイスの幾何学形状及び構成によって決定される。

10

#### 【0058】

懸濁液のキャリア液体がエタノールなどの可燃燃料である、本発明の適切なSPSシステム及びプロセスの選択を示すための別の事例においては、好ましくは、図7～図9において説明及び示されるような不活性ガス・シュラウドが採用される。不活性ガス・シュラウドは、外気混合の度合い及び位置を直接的に制御するように構成される。そのような場合、放出物の周辺外気との相互作用を防止又は阻止することではなく、プラズマ放出物中への外気混合の導入を選択的にかつ可制御的にやり、周辺外気との放出物の相互作用の度合いを正確に制御することが、不活性ガス・シュラウドの目的となる。不活性ガス・シュラウドの流量及び配向は、適切な位置及び所望の密度での外気の浸入、特に酸素の浸入により、可燃性キャリアの媒質の燃焼を最適化することが可能になるように調整される。一

20

#### 【0059】

周辺外気との放出物の相互作用の防止又は阻止のために不活性ガス・シュラウドを使用することが望ましい状況においては、不活性ガス・シュラウドに関連するさらなる相乗的な利点が存在する。特に、不活性ガス・シュラウドの流れの特性は、燃焼前に放出物の流れからの液体キャリアの気化の度合いの制御を実行し、それにより放出物の流れ内において行われる燃焼プロセスの遅延又は他の態様での最適化を行うように、制御される。また、液体の気化を制御することは、堆積されるコーティング中において酸素の存在が望ましくない場合の被覆においては、又は、過剰な燃焼が、例えば望ましくない大きさへの液体液滴のさらなる断片化若しくは燃焼の発熱反応による基板へのさらなる熱の導入のいずれかの役目をするSPSコーティングの利用においては、有利となり得る。

30

#### 【0060】

逆に、流れの特性及び不活性ガス・シュラウドのプロファイルの制御により液体キャリアの可燃種の即座のかつ完全な燃焼を制御することは、堆積されるコーティングが目的とする酸化物を含むか、又は液体液滴のさらなる断片化が望ましい場合には、やはり有利となり得る。

40

#### 【0061】

本発明は、従来のプラズマ溶射を含む被覆技術では以前は不可能であったサブミクロンの範囲の多岐にわたる微細粒径の堆積を行うことが可能である点に留意されたい。例えば、一実施例においては、本発明のSPSシステム及びプロセスは、100nm～1μmの大きさの範囲のコーティング粒子を堆積することが可能である。別の実施例においては、本発明は、従来の溶射システム及びプロセスにおいて典型的に直面するような微細粒子の望ましくない凝集を引き起こすことなく、1μm以下のコーティング粒子を堆積することが可能である。

#### 【0062】

上記で示したように、反応性ガス・シュラウドに使用される典型的な反応性ガスには、酸素、水素、二酸化炭素、炭化水素燃料、窒素若しくは化合物、又はそれらの組合せが含

50

まれるが、それらに限定されない。

【 0 0 6 3 】

有利には、本明細書において説明される S P S システムは、市販の適切なトーチ及びノズル・アセンブリを利用して調製することが可能であり、したがって、製造プロセス全体を可能なものにし単純化し得る。プラズマ発生の態様は、標準的な技法又は装置を使用して実施し得る。

【 0 0 6 4 】

サブミクロンの粒子が中に分散した液体懸濁液流をプラズマまで配送するために、任意の適切な液体懸濁液配送サブシステムを採用することが可能である。液体懸濁液の源は、液体懸濁液用のディスペンサである。この源は、典型的には、リザーバ、輸送導管（例えば管材及び弁等々）、及び噴射ピース（例えばノズル及び噴霧器等々）を備える。加えて、液体懸濁液配送サブシステムは、プロセスの測定フィードバック（例えば、流量、密度、温度）と、例えば相互に連携して又は独立的に作動し得るポンプ及びアクチュエータなどの制御方法を含んでもよい。また、システムは、当技術分野において知られている追加的なフラッシング・システム又は洗浄システム、混合及び攪拌システム、加熱又は冷却システムを含んでもよい。

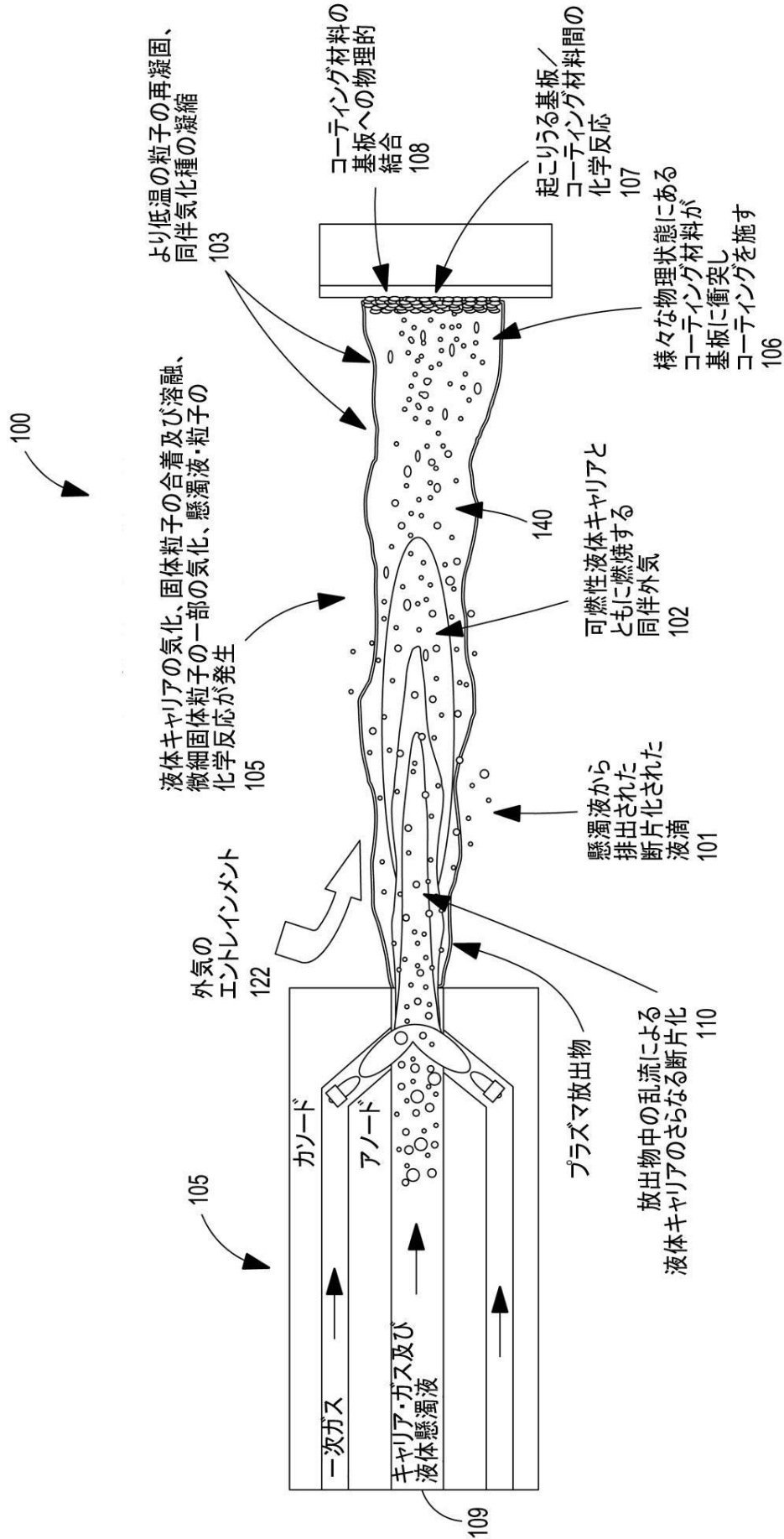
10

【 0 0 6 5 】

前述より、本発明はこのようにしてシュラウド付き懸濁液プラズマ溶射のためのシステム及び方法を提供する点を理解されたい。本明細書において開示される本発明は、特定の実施例及びそれに関連するプロセスにより説明したが、特許請求の範囲に記載されるような本発明の範囲から逸脱することなく、又はその特徴及び利点の全てを犠牲にすることなく、当業者により多数の修正及び変形をそれらに対してなし得る。

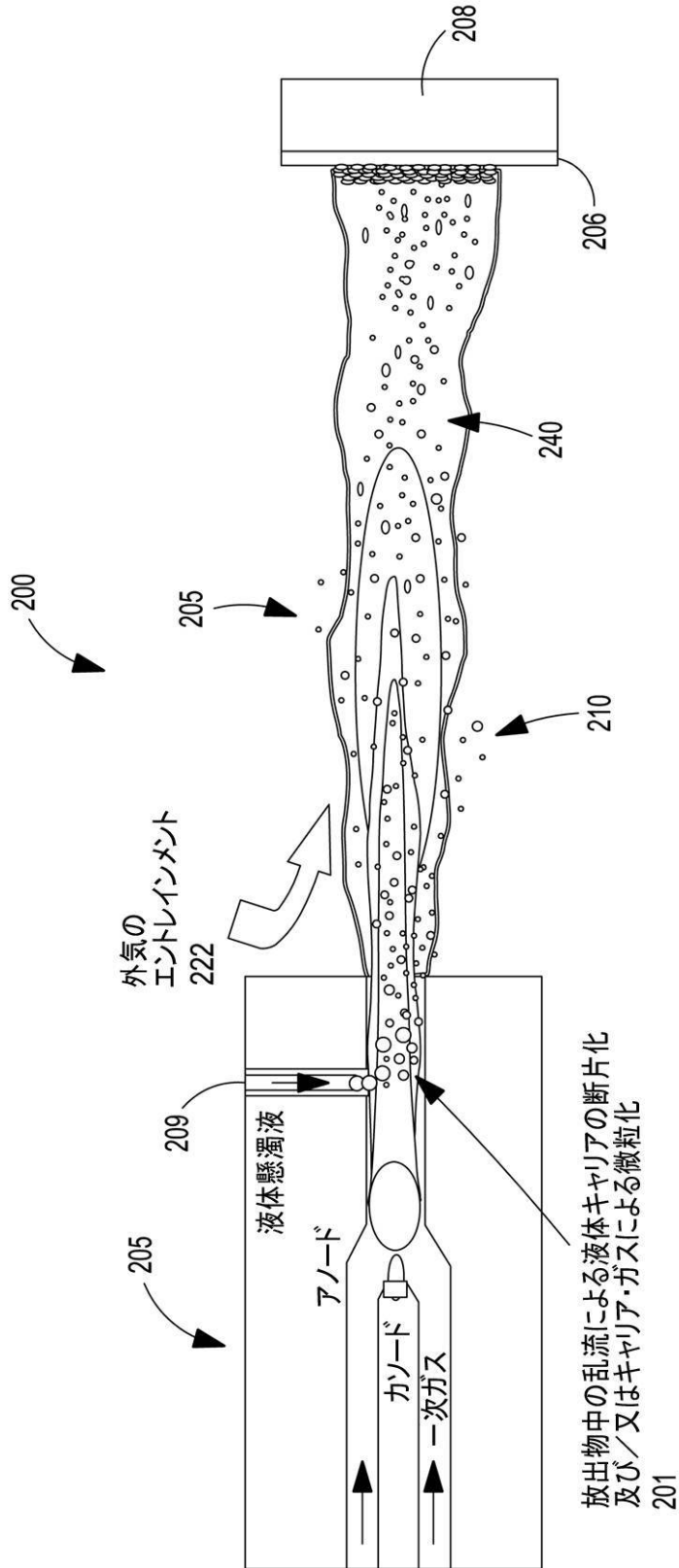
20

【図 1】



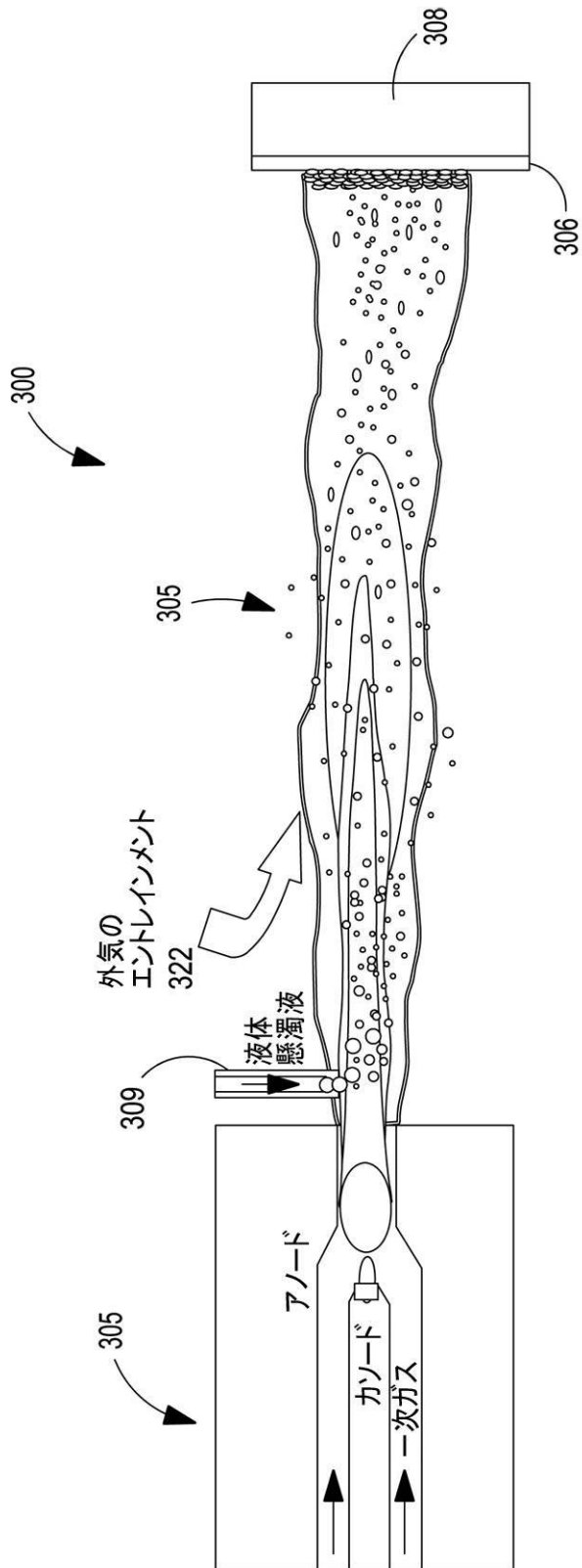
従来技術

【図 2】



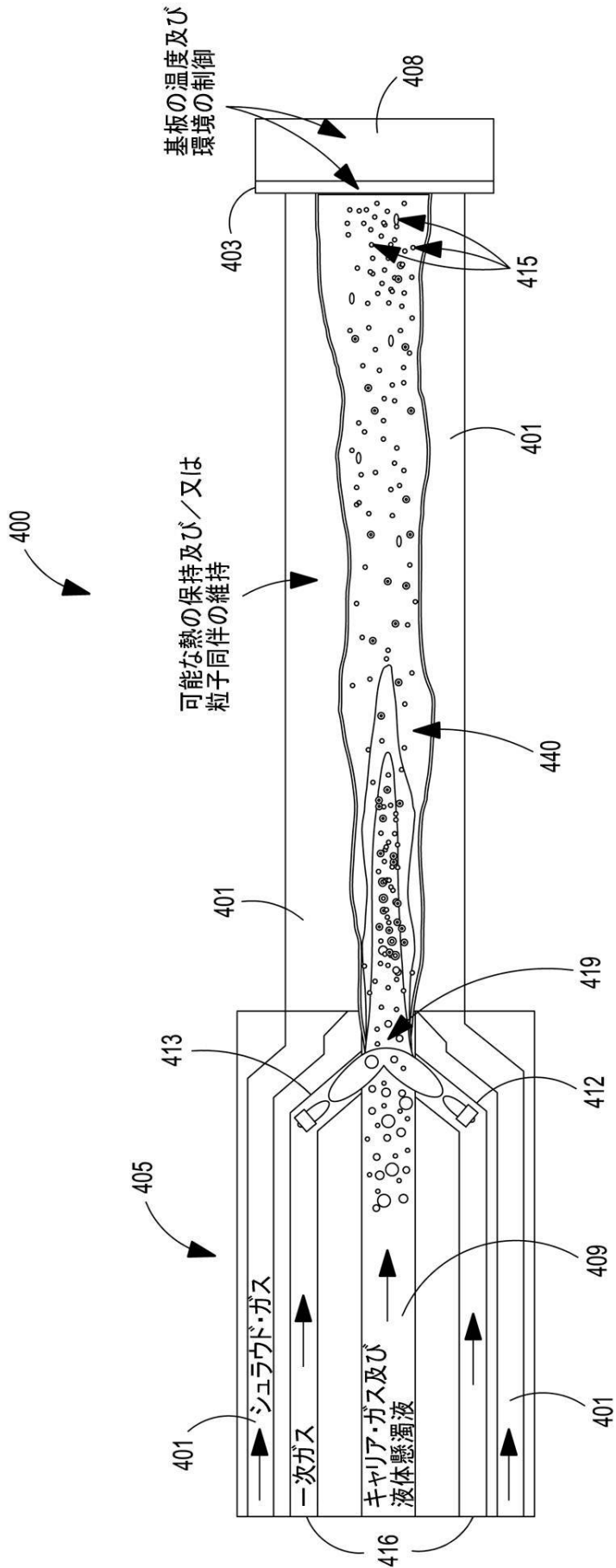
従来技術

【図 3】

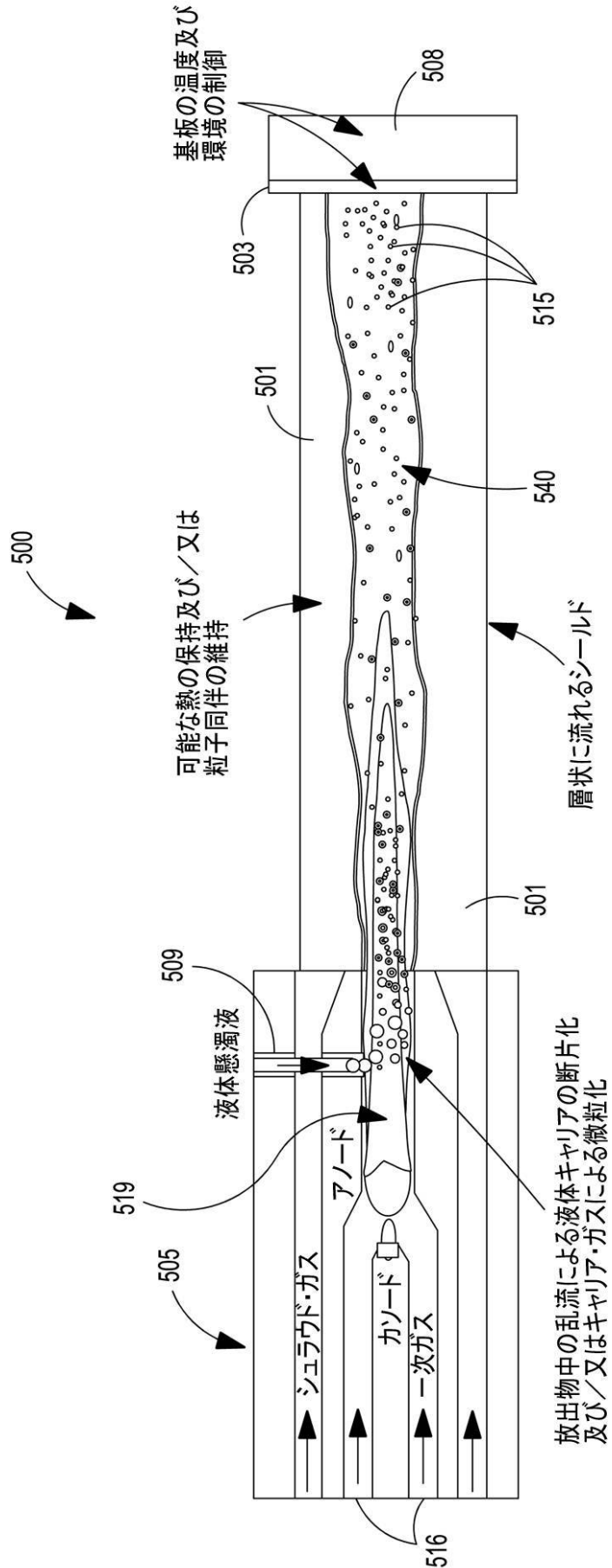


従来技術

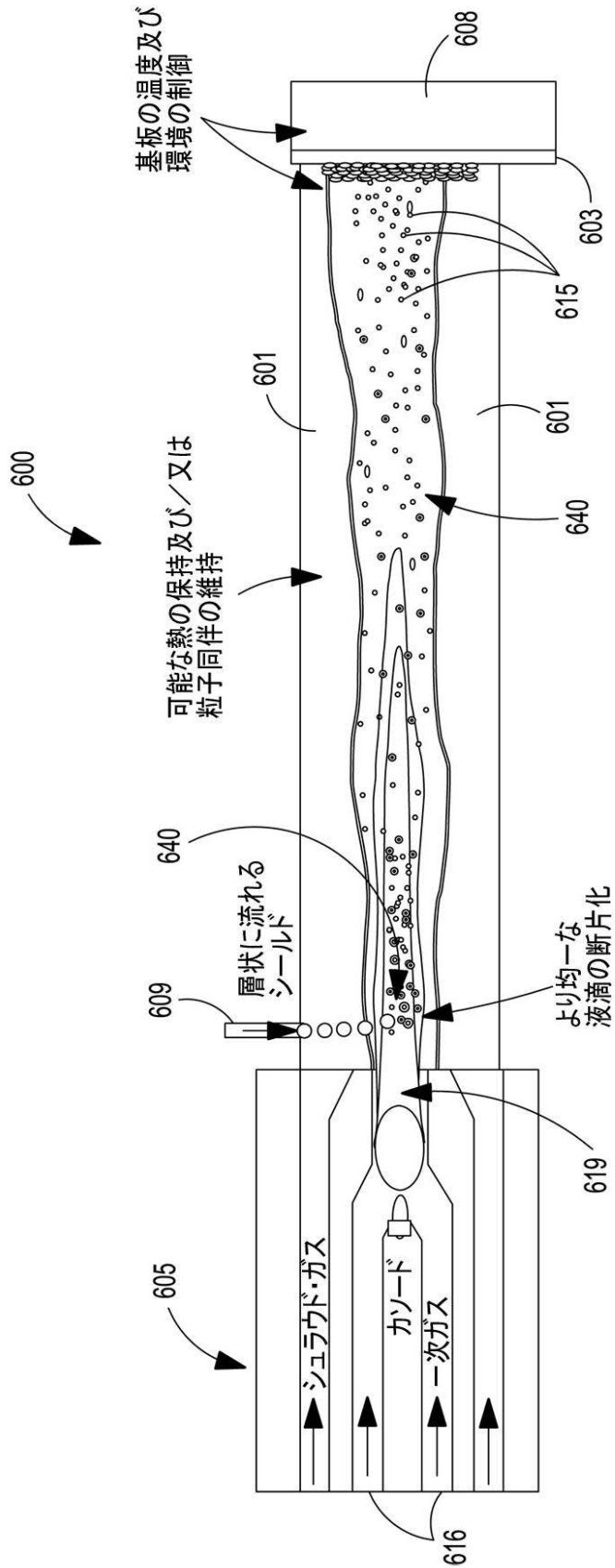
【 図 4 】



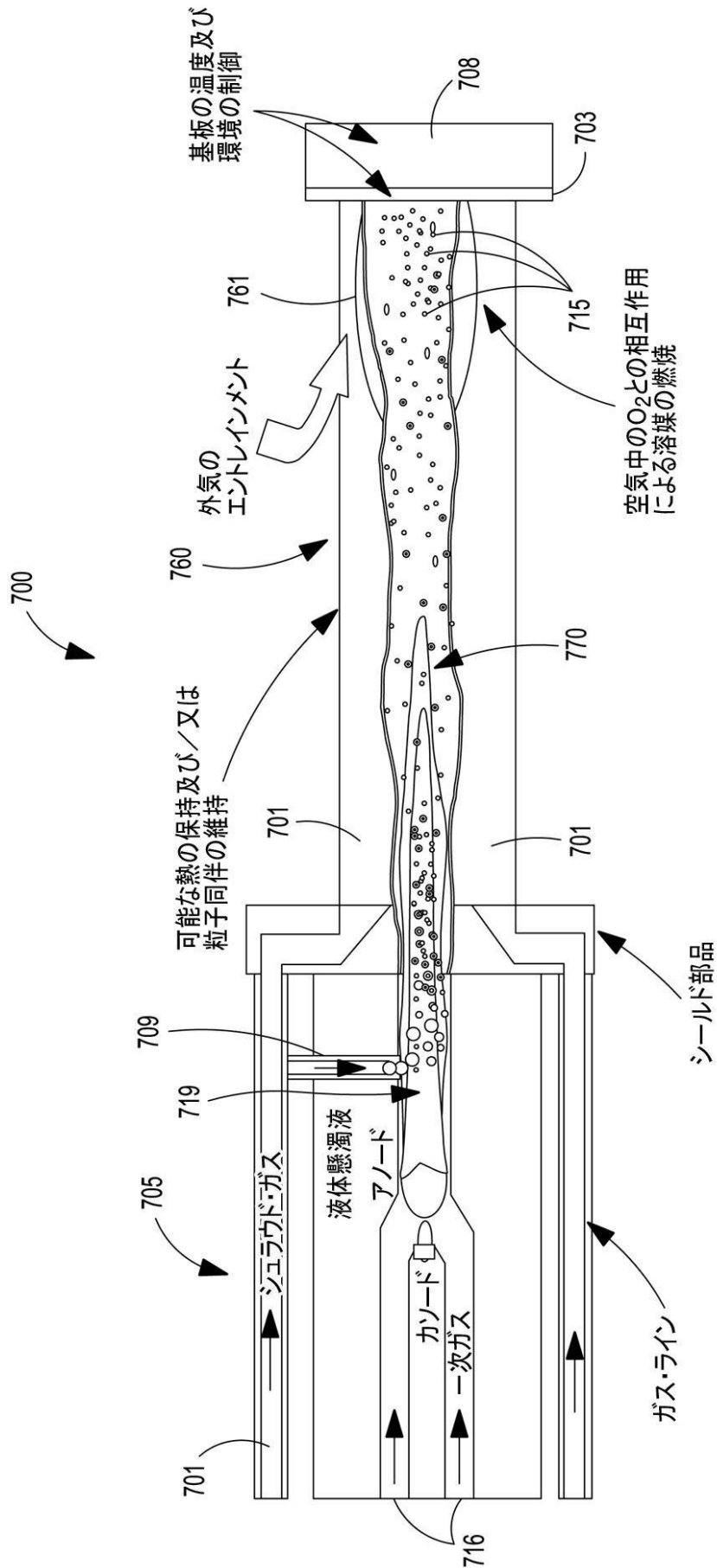
【図 5】



【図 6】



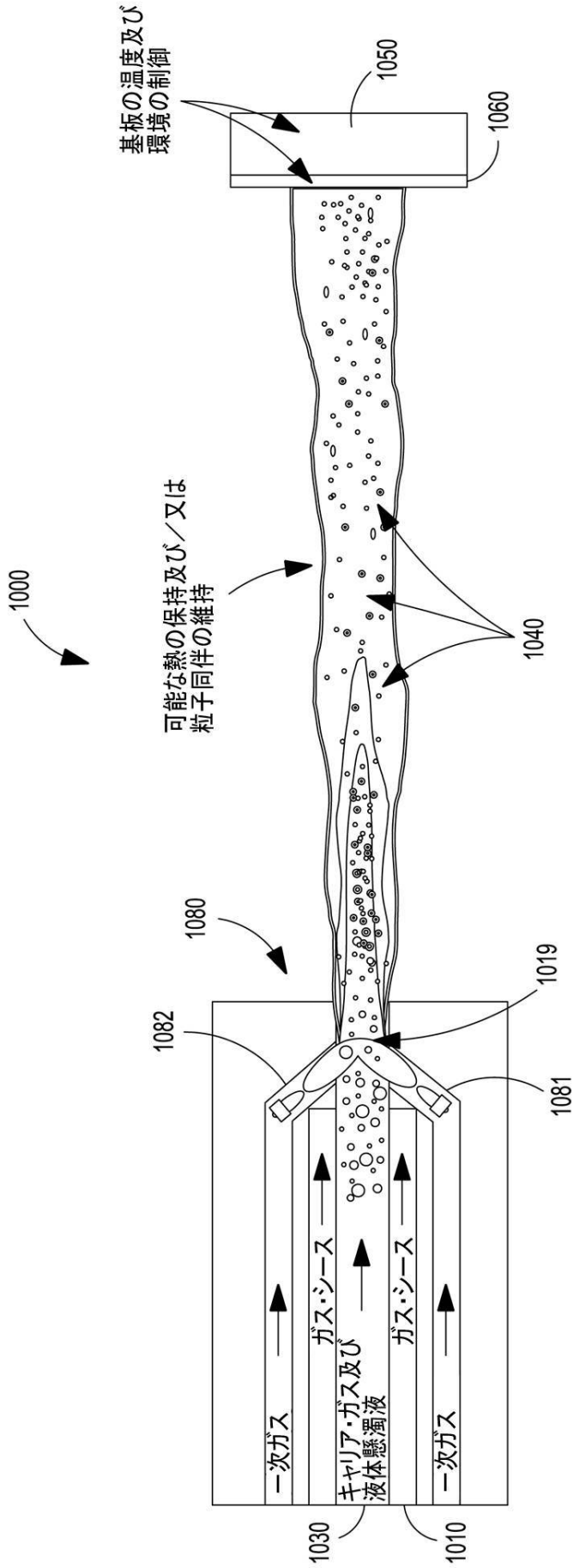
【図 7】



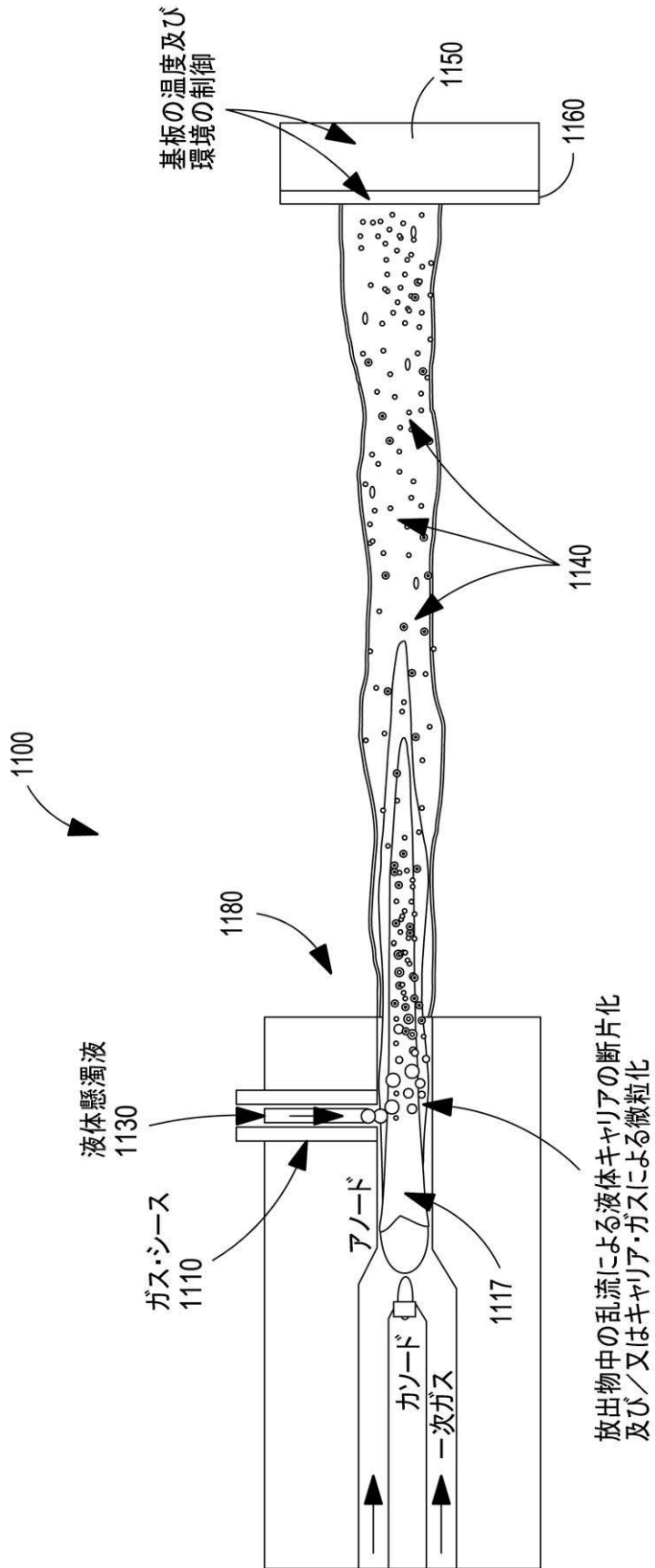




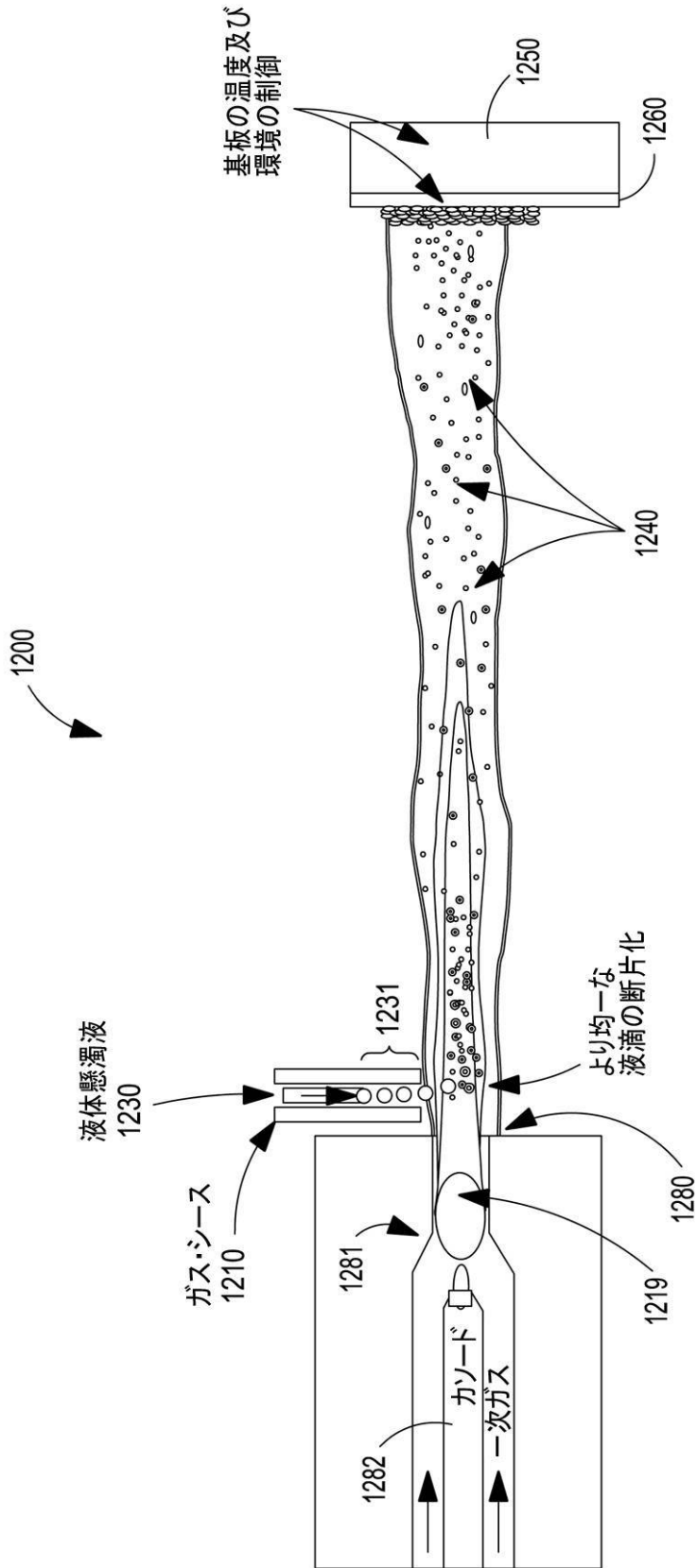
【図 10】



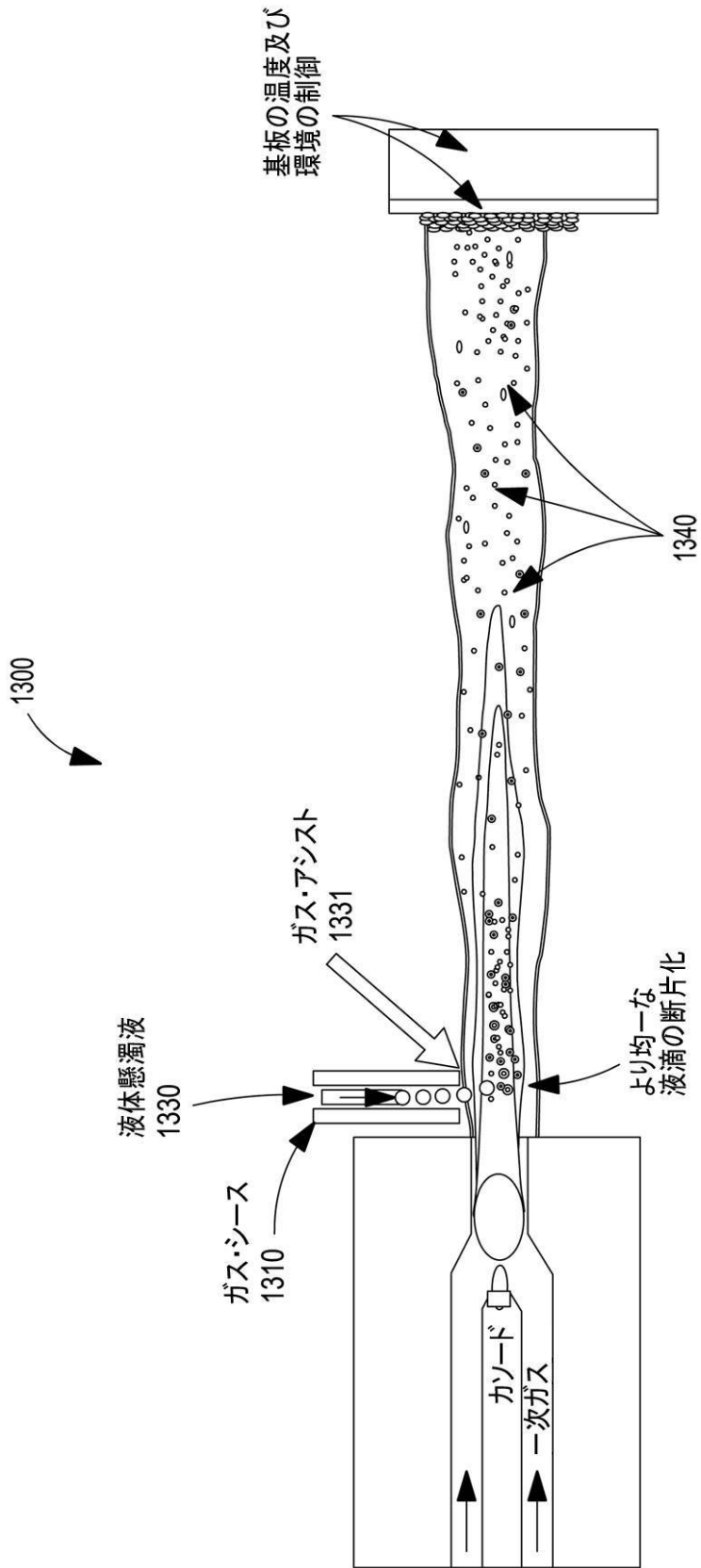
【図 11】



【図 12】



【図 13】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2012/069781

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C23C4/12 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EP0-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/40543 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]; GROSSE STEFAN [DE]; VOIGT JOHANNES [DE]) 7 June 2001 (2001-06-07) page 5, paragraph 4 - page 6, paragraph 3; claims 1, 4, 8,	1,7-14, 18-21
A	----- US 3 526 362 A (JACKSON JOHN E) 1 September 1970 (1970-09-01) column 1, line 24 - column 2, line 2; claims 1-4; figure 1	1,3,12, 21
A	----- US 5 486 383 A (NOWOTARSKI MARK S [US] ET AL) 23 January 1996 (1996-01-23) the whole document -----	1,3,5, 12,21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
3 May 2013		13/05/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Elsen, Daniel

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/069781

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0140543	A1	07-06-2001	DE 19958474 A1 21-06-2001 EP 1252365 A1 30-10-2002 JP 2003515676 A 07-05-2003 WO 0140543 A1 07-06-2001
US 3526362	A	01-09-1970	NONE
US 5486383	A	23-01-1996	BR 9503570 A 28-05-1996 CA 2155596 A1 09-02-1996 CN 1119401 A 27-03-1996 EP 0696477 A2 14-02-1996 JP H0857358 A 05-03-1996 US 5486383 A 23-01-1996

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 フーアースタイン、アルバート

アメリカ合衆国、インディアナ、カーメル、タスカニー ブールヴァード 1 2 8 6 2

(72)発明者 ルイス、トーマス、エフ、ザ サード

アメリカ合衆国、インディアナ、サイオンズヴィル、ダブリュー・シーダー ストリート 3 4 5

(72)発明者 マッコイ、マーク

アメリカ合衆国、インディアナ、インディアナポリス、ダブリュー・ミラー ストリート 1 7 5  
5

F ターム(参考) 4F033 QB02X QB02Y QB03X QB13X QC07 QD20 QD24 QG06 QG14 QG15

QG19

4K031 DA04 EA07 EA10