

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 083 244 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
10.09.2003 Patentblatt 2003/37

(51) Int Cl.7: **C23C 4/02**, C23C 4/10,
C23C 28/04

(21) Anmeldenummer: **00810628.8**

(22) Anmeldetag: **17.07.2000**

(54) **Durch Plasmaspritzen erzeugte dicke Schichten auf Aluminiumoxid-Basis**

Alumina-based thick films obtained by plasma spraying

Couches épaisses à base d'alumine obtenues par pulvérisation à plasma

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorität: **08.09.1999 DE 19942857**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.2001 Patentblatt 2001/11

(73) Patentinhaber: **Sulzer Metco AG
5610 Wohlen (CH)**

(72) Erfinder:
• **Barbezat, Gérard
8152 Opfikon (CH)**
• **Zimmerman, Stefan Dr.
38321 Denkte (DE)**

(74) Vertreter: **Rottmann, Maximilian R.
c/o Rottmann, Zimmermann + Partner AG
Glattalstrasse 37
8052 Zürich (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:
**DE-A- 19 542 808 DE-C- 19 538 034
US-A- 4 471 017 US-A- 5 687 679
US-A- 5 942 334**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 278 (C-312), 6. November 1985 (1985-11-06) & JP 60 125363 A (TETSUO HAYAKAWA), 4. Juli 1985 (1985-07-04)**
- **KIM H -J ET AL: "TEMPERATURE-VARIANT HARDNESS BEHAVIOR OF PLASMA SPRAYED CERAMIC COATINGS" THIN SOLID FILMS,CH,ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Bd. 289, Nr. 1/02, 30. November 1996 (1996-11-30), Seiten 207-212, XP000692069 ISSN: 0040-6090**

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

EP 1 083 244 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine durch Plasmaspritzen auf ein Substrat aufgebrachte Beschichtung auf Al_2O_3 -Basis mit einer Schichtdicke von mehr als 0,3 mm.

[0002] Durch Plasmaspritzen erzeugte Schichten aus Al_2O_3 werden in der Technik für elektrische Isolationen bereits seit langem eingesetzt.

[0003] So ist in der Veröffentlichung DE 195 38 034 C1 eine Hochtemperaturbrennstoffzelle mit wenigstens zwei aufeinander angeordneten keramischen Lagen unterschiedlicher Zusammensetzung, welche u.a. durch Plasmaspritzen erzeugt werden können, beschrieben. Diese Aufeinanderfolge von verschiedenen keramischen Lagen hat den Vorteil, dass verschiedene Anforderungen, wie elektrische Isolation und thermischer Längenausdehnungskoeffizient, von verschiedenen Lagen getrennt erfüllt werden. Für die keramischen Lagen werden als Material beispielsweise ZrO_2 und Al_2O_3 angegeben.

[0004] Auch in der Veröffentlichung US 53 38 577 werden mit Keramik beschichtete Metallsubstrate beschrieben, bei denen ZrO_2 und Al_2O_3 nacheinander durch Flamspritzen aufgetragen werden.

[0005] Schliesslich sind aus der Veröffentlichung US 45 88 655 auch Flamspritzpulver aus Al_2O_3 und ZrO_2 bekannt.

[0006] Eine Durchschlagfestigkeit von 15 kV/mm Schichtdicke wird in der Regel erreicht, sofern keine Feuchtigkeit vorhanden ist. Plasmagespritztes reines Al_2O_3 ist als Werkstoff relativ spröde und kann nicht ohne das Risiko von Rissbildungen in einer Dicke von mehr als 0,8 mm aufgebracht werden.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zu Grunde, Beschichtungen auf Al_2O_3 -Basis mit einer Schichtdicke von bis zu 4 mm durch Plasmaspritzen aufzubringen, ohne dass Makrorisse entstehen, welche die Durchschlagfestigkeit deutlich vermindern würden.

[0008] Diese Aufgabe wird durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 umschriebenen Massnahmen gelöst.

[0009] Durch die erfindungsgemässen Massnahmen wird erreicht, dass die Al_2O_3 -Schichten durch die benachbarten Zwischenschichten unter Druck gesetzt werden.

[0010] Diesbezüglich haben sich Zwischenschichten aus einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Legierungssystem oder aus einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -Legierungssystem besonders bewährt. Bei einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Legierungssystem bilden sich bei der Kristallisation infolge Phasenumwandlung insgesamt vier kristalline Phasen (α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , ZrO_2 kubisch und ZrO_2 monoklin) aus, welche gesamt- haft mehr Volumen beanspruchen als im ursprünglichen Zustand, in welchem sie aufgebracht wurden. Dadurch wird Druck auf die benachbarten anliegenden Al_2O_3 -Schichten ausgeübt. Beim Einsatz der anderen oben und nachstehend genannten Legierungssysteme liegen

analoge Verhältnisse vor. So werden beim Einsatz des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -Legierungssystems vor allem die entsprechenden Rutilte gebildet.

[0011] Andere für die Zwischenschichten geeignete Legierungssysteme sind beispielsweise:

- $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ mit 8 bis 22 Gew.-% Y_2O_3 ;
- $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ mit 5 bis 15 Gew.-% ZrO_2 ;
- ZrO_2/MgO mit 5 bis 30 Gew.-% MgO ;
- $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ mit 10 bis 15 Gew.-% CeO_2 ;
- ZrO_2/CaO mit 2 bis 10 Gew.-% CaO .

[0012] Die genannten Zwischenschichten weisen im Vergleich zu den Al_2O_3 -Schichten eine grössere Zähigkeit auf, wodurch die Festigkeit der Gesamtschicht verbessert wird. Im übrigen sind sie ebenfalls elektrisch isolierend und unterstützen dadurch die Durchschlagfestigkeit.

[0013] Zwischenschichten aus einem der genannten Legierungssysteme, namentlich aus einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Legierungssystem, eignen sich insbesondere für die Beschichtung von sog. "Koronawalzen" für elektrographische Vorrichtungen.

[0014] Die erzeugte Beschichtung kann mit organischen oder anorganischen Schichten versiegelt werden.

[0015] In der einzigen Figur ist als Beispiel der Schichtaufbau einer durch Plasmaspritzen hergestellten Beschichtung von 1,8 mm Gesamtdicke mit Angabe der einzelnen Schichtdicken dargestellt.

Beispiel

[0016] Eine Koronawalze mit einem Durchmesser von 100 mm aus rostfreiem Stahl wurde mittels Plasmaspritzens abwechselungsweise mit Al_2O_3 -Schichten und Schichten eines $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Legierungssystems mit 20 Gew.-% ZrO_2 beschichtet, wobei mit reinen Al_2O_3 -Schichten begonnen und aufgehört wurde. Die Gesamtdicke der Beschichtung betrug 1,8 mm. Die mittlere Dicke jeder der Al_2O_3 -Schichten betrug 0,2 mm, jene jeder der Schichten des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Legierungssystems 0,4 mm.

Patentansprüche

1. Durch Plasmaspritzen auf ein Substrat aufgebrachte Beschichtung auf Al_2O_3 -Basis mit einer Gesamtdicke von mehr als 0,3 mm, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie sandwichartig lamellar aufgebaut ist, wobei Al_2O_3 -Schichten zwischen zwei ebenfalls durch Plasmaspritzen aufgebrachten Zwischenschichten aus einem anderen Keramiksichtwerkstoff, welcher beim Abkühlen durch Phasenumwandlung sein Volumen vergrössert, eingelagert sind.

2. Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschichten aus einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Legierungssystem bestehen.
3. Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Legierungssystem der Zwischenschicht 5 bis 50 Gew.-% ZrO_2 enthält.
4. Beschichtung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Legierungssystem der Zwischenschicht 10 bis 30 Gew.-% ZrO_2 enthält.
5. Beschichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicken der Zwischenschichten 0,1 bis 1 mm und diejenigen der Al_2O_3 -Schichten 0,05 bis 0,3 mm betragen.
6. Beschichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtdicke der Schicht 0,3 bis 4 mm beträgt.
7. Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschichten aus einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -Legierungssystem bestehen.
8. Beschichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Legierungssystem der Zwischenschicht 1 bis 50 Gew.-% TiO_2 enthält.
9. Beschichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Legierungssystem der Zwischenschicht 5 bis 18 Gew.-% TiO_2 enthält.
10. Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschichten aus einem $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Legierungssystem mit 8 bis 22 Gew.-% Y_2O_3 bestehen.
11. Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschichten aus einem $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Legierungssystem mit 5 bis 15 Gew.-% ZrO_2 bestehen.
12. Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschichten aus einem ZrO_2/MgO -Legierungssystem mit 5 bis 30 Gew.-% MgO bestehen.
13. Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschichten aus einem $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ -Legierungssystem mit 10 bis 15 Gew.-% CeO_2 bestehen.
14. Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschichten aus einem ZrO_2/CaO -Legierungssystem mit 2 bis 10 Gew.-% CaO bestehen.

15. Beschichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat eine Koronawalze ist.

16. Beschichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erzeugte Beschichtung mit organischen oder anorganischen Stoffen versiegelt ist.

Claims

1. Al_2O_3 -based coating which is applied to a substrate by plasma spraying and has a total thickness of more than 0.3 mm, **characterized in that** it is built up in sandwich-like lamellar form, Al_2O_3 layers being incorporated between two interlayers, which are likewise applied by plasma spraying and consist of another ceramic layer material, the volume of which increases during cooling as a result of a phase change.
2. Coating according to Claim 1, **characterized in that** the interlayers consist of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ alloy system.
3. Coating according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the alloy system of the interlayer contains 5 to 50% by weight of ZrO_2 .
4. Coating according to Claim 3, **characterized in that** the alloy system of the interlayer contains 10 to 30% by weight of ZrO_2 .
5. Coating according to one of the preceding claims, **characterized in that** the thicknesses of the interlayers are 0.1 to 1 mm and the thicknesses of the Al_2O_3 layers are 0.05 to 0.3 mm.
6. Coating according to one of the preceding claims, **characterized in that** the total thickness of the layer is 0.3 to 4 mm.
7. Coating according to Claim 1, **characterized in that** the interlayers consist of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ alloy system.
8. Coating according to Claim 7, **characterized in that** the alloy system of the interlayer contains 1 to 50% by weight of TiO_2 .
9. Coating according to Claim 8, **characterized in that** the alloy system of the interlayer contains 5 to 18% by weight of TiO_2 .
10. Coating according to Claim 1, **characterized in that** the interlayers consist of a $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ alloy system comprising 8 to 22% by weight of Y_2O_3 .

11. Coating according to Claim 1, **characterized in that** the interlayers consist of a Y_2O_3/ZrO_2 alloy system comprising 5 to 15% by weight of ZrO_2 .

12. Coating according to Claim 1, **characterized in that** the interlayers consist of a ZrO_2/MgO alloy system comprising 5 to 30% by weight of MgO .

13. Coating according to Claim 1, **characterized in that** the interlayers consist of a ZrO_2/CeO_2 alloy system comprising 10 to 15% by weight of CeO_2 .

14. Coating according to Claim 1, **characterized in that** the interlayers consist of a ZrO_2/CaO alloy system comprising 2 to 10% by weight of CaO .

15. Coating according to one of the preceding claims, **characterized in that** the substrate is a corona roller.

16. Coating according to one of the preceding claims, **characterized in that** the coating produced is sealed with organic or inorganic substances.

Revendications

1. Revêtement à base de Al_2O_3 - appliqué par pulvérisation de plasma sur un substrat, d'une épaisseur globale supérieure à 0,3 mm, **caractérisé en ce qu'il** est conçu de façon lamellaire à la façon d'un sandwich, les couches de Al_2O_3 - étant intercalées entre deux couches intermédiaires appliquées également par pulvérisation de plasma et constituées d'un autre matériau de couche céramique, qui augmente son volume lors du refroidissement par transformation de phase.

2. Revêtement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les couches intermédiaires sont à base d'un système d'alliage de Al_2O_3/ZrO_2

3. Revêtement selon la revendication 1 ou 2 **caractérisé en ce que** le système d'alliage de la couche intermédiaire contient 5 à 50 % de pourcentage en poids de ZrO_2

4. Revêtement selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le système d'alliage de la couche intermédiaire contient 10 à 30 % en poids de ZrO_2

5. Revêtement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les épaisseurs des couches intermédiaires sont de 0,1 à 1 mm et celles des couches de Al_2O_3 - de 0,05 à 0,3 mm.

6. Revêtement selon l'une quelconque des revendica-

tions précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur globale de la couche est de 0,3 à 4 mm.

7. Revendication selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les couches intermédiaires se composent d'un système d'alliage de Al_2O_3/TiO_2

8. Revêtement selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le système d'alliage de la couche intermédiaire contient 1 à 50 % en poids de TiO_2

9. Revêtement selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le système d'alliage de la couche intermédiaire contient 5 à 18 % en poids de TiO_2

10. Revêtement selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** les couchés intermédiaires se composent d'un système d'alliage de ZrO_2/Y_2O_3 - avec 8 à 22 % en poids de Y_2O_3

11. Revêtement selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** les couches intermédiaires se composent d'un système d'alliage de Y_2O_3/ZrO_2 - avec 5 à 15 % en poids de ZrO_2

12. Revêtement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les couches intermédiaires se composent d'un système d'alliage de ZrO_2/MgO - avec 5 à 30 % en poids de MgO

13. Revêtement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les couches intermédiaires se composent d'un système d'alliage de ZrO_2/CeO_2 -avec 10 à 50 % de poids de CeO_2 .

14. Revêtement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les couches intermédiaires se composent d'un système d'alliage de ZrO_2/CaO -avec 2 à 10 % en poids de CaO

15. Revêtement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le substrat est un cylindre de couronne.

16. Revêtement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement généré est scellé avec des substances organiques ou inorganiques.

