

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6858140号
(P6858140)

(45) 発行日 令和3年4月14日(2021.4.14)

(24) 登録日 令和3年3月25日(2021.3.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C23C 4/08 (2016.01)
 C22C 27/04 (2006.01)
 C23C 4/134 (2016.01)

C 2 3 C 4/08
 C 2 2 C 27/04 1 O 1
 C 2 2 C 27/04 1 O 2
 C 2 3 C 4/134

請求項の数 22 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2017-567801 (P2017-567801)
 (86) (22) 出願日 平成28年6月16日 (2016.6.16)
 (65) 公表番号 特表2018-528321 (P2018-528321A)
 (43) 公表日 平成30年9月27日 (2018.9.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/AT2016/000066
 (87) 國際公開番号 WO2017/004630
 (87) 國際公開日 平成29年1月12日 (2017.1.12)
 審査請求日 平成31年3月20日 (2019.3.20)
 (31) 優先権主張番号 GM195/2015
 (32) 優先日 平成27年7月3日 (2015.7.3)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 オーストリア(AT)

前置審査

(73) 特許権者 390040486
 プランゼー エスエー
 オーストリア共和国 6600 ロイッテ
 , メタルヴェルク-プランゼー-シュトラ
 ーゼ 71
 (74) 代理人 100075166
 弁理士 山口 巍
 (74) 代理人 100133167
 弁理士 山本 浩
 (74) 代理人 100169627
 弁理士 竹本 美奈
 (72) 発明者 シュプレンガー、ディートマー
 オーストリア国 6610 ヴェングレ、
 グレーバーヴェーク 2ア-

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐熱金属製容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

互いに結合された少なくとも 2 つの部品 (2 a , b , c , d , e , f) を含有する容器であって、前記少なくとも 2 つの部品のうちの少なくとも 1 つの部品が耐熱金属又は 80 質量 % を超える耐熱金属含有量を有する耐熱金属合金から成り、前記少なくとも 2 つの部品が、少なくとも部分的に熱溶射層 (3 a , b , c) を介して互いに結合されて、前記容器を形成しており、前記容器の外壁は、前記少なくとも 2 つの部品が少なくとも部分的に熱溶射層 (3 a , b , c) を介して一体不可分に結合されて、形成されており、前記容器の外壁の外面は、少なくとも部分的に熱溶射層を介して一体不可分に結合された前記少なくとも 2 つの部品から形成されているものであることを特徴とする容器 (1) 。

10

【請求項 2】

前記熱溶射層 (3) が、少なくとも 1 つの部品 (2 a , b , c , d , e , f) と、材料結合及び形状結合からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの作用原理を有する結合を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の容器 (1) 。

【請求項 3】

前記熱溶射層 (3 a , b , c) が継目 (3 a , b) として形成されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の容器 (1) 。

【請求項 4】

前記継目 (3 a , b) が U 字形状 (3 a) 又は V 字形状 (3 b) を有することを特徴とする請求項 3 に記載の容器 (1) 。

20

【請求項 5】

前記少なくとも 2 つの部品 (2 a , b , c , d , e , f) が、少なくとも部分的に、形状結合、摩擦結合及び材料結合のいずれか 1 つ又はこれらの 2 つ以上の組み合わせにより、互いに固定され又は互いに結合されるように、形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の容器 (1)。

【請求項 6】

前記少なくとも 2 つの部品 (2 a , b , c , d , e , f) が、ピン止め (5 a)、本ざねはぎ (5 b) 又はコーティング (5 c) により、互いに固定され又は互いに結合されることを特徴とする請求項 5 に記載の容器 (1)。

【請求項 7】

前記耐熱金属がモリブデン又はタンクステンであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の容器 (1)。

【請求項 8】

前記熱溶射層 (3 a , b , c) がプラズマ溶射により形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の容器 (1)。

【請求項 9】

前記熱溶射層 (3 a , b , c) が耐熱金属から形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の容器 (1)。

【請求項 10】

前記容器 (1) が円形容器として形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の容器 (1)。

【請求項 11】

前記円形容器 (1) が、少なくとも 2 つの中空円筒片 (2 a , b) 及び少なくとも 1 つの底部品 (2 c) から、形成されることを特徴とする請求項 10 に記載の容器 (1)。

【請求項 12】

前記容器 (1) が矩形容器として形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の容器 (1)。

【請求項 13】

前記矩形容器 (1) が、少なくとも 2 つの側面部品 (2 d , 2 e) 及び少なくとも 1 つの U 字形又は板状の底部品 (2 f) から、形成されることを特徴とする請求項 12 に記載の容器 (1)。

【請求項 14】

前記容器の前記外壁の内側面、外側面又は両側面に、セラミック溶融物に対して不浸透性である層 (4 a , b) が施されていることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の容器 (1)。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の容器 (1) の製造方法であって、少なくとも以下の工程を含むことを特徴とする方法。

- 少なくとも 2 つの部品 (2 a , b , c , d , e , f) であって前記少なくとも 2 つの部品のうちの少なくとも 1 つの部品が耐熱金属又は 80 質量 % を超える耐熱金属含有量を有する耐熱金属合金から成る部品を製造する工程。

- 少なくとも部分的に熱溶射層 (3 a , b , c) を施し、この熱溶射層 (3 a , b , c) が少なくとも部分的に前記少なくとも 2 つの部品 (2 a , b , c , d , e , f) を材料結合的に又は形状結合的に結合する工程。

【請求項 16】

前記部品 (2 a , b , c , d , e , f) の製造が、粉末プレス、焼結、熱間等方プレス及び変形加工からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの製造工程を、含むことを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記部品 (2 a , b , c , d , e , f) が、少なくとも部分的に、材料結合的に、摩擦

10

20

30

40

50

結合的に、又は材料結合的に、互いに固定され又は互いに結合され得るように機械加工されることを特徴とする請求項 15 又は 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記部品 (2a, b, c, d, e, f) が、熱溶射継目 (3a, b) により前記部品 (2a, b, c, d, e, f) を結合できるように、機械加工されることを特徴とする請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

前記部品 (2a, b, c, d, e, f) が、プラズマ溶射、アーク溶射、フレーム溶射、爆発溶射、冷ガス溶射及びレーザー溶射の群から選ばれる熱溶射により、結合されることを特徴とする請求項 15 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の方法。 10

【請求項 20】

前記部品 (2a, b, c, d, e, f) が、真空プラズマ溶射により、結合されることを特徴とする請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記容器 (1) が、前記耐熱金属又は前記耐熱金属合金からなる粉末粒子のスラリーを前記熱溶射層と前記結合すべき部品との結合領域に適用し、所望により、引き続いて適用されたスラリーの焼きなましを行なうことにより、封印されることを特徴とする請求項 15 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 22】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の容器 (1) の酸化アルミニウムの溶融のための使用。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、互いに結合された少なくとも 2 つの部品を含有してなり、その少なくとも一方の部品が耐熱金属又は 80 質量 % を超える耐熱金属含有量を有する耐熱金属合金から成る容器に関する。更に、本発明は、耐熱金属又は 80 質量 % を超える耐熱金属含有量を有する耐熱金属合金から少なくとも部分的に成る容器の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

本発明において、耐熱金属とは、周期表の第 5 族 (バナジウム、ニオブ、タンタル) 及び第 6 族 (クロム、モリブデン、タンゲステン) 並びにレニウムの材料の総称である。これらの材料は、とりわけ高い使用温度においても優れた形状安定性を有し、多くの溶融物に対して化学的に耐性を有する。例えば、これらの材料から成る容器は、ガラス、酸化物セラミックス及び金属の溶融物に対して使用されている。 30

【0003】

耐熱金属は、溶融又は粉末冶金技術により、多くの製品に加工されている。しかしながら、完成部品の製造には、通常の溶接方法 (例えば TIG) は、ごく限定期にしか使用できない。これは少量のガスによる又は分離を伴う粒子の粗大化による溶接継目又は溶接継目の熱影響領域の脆化に帰せられる。溶接された容器は、例えば特許文献 1 又は特許文献 2 に記載されている。上述の高い脆性に加えて、耐腐食性も低下する。何故なら、粒界で分離した酸素が溶融物の浸透を促進するからである。 40

【0004】

ガスの吸収を生じない (例えば電子ビーム溶融) 又は粒子の粗大化を生じない (拡散溶接) 結合技術法は、極めて経費を要するか及び / 又は極めて制限されたジオメトリに適用可能であるにすぎない。それ故、ガラス、酸化物セラミックス及び金属の溶融に使用される容器は、工業的規模においては、二次成形的又は粉末冶金的ネットシェーピング法によつてのみ製造されている。但し、この方法には、プロセス技術的又は経済的な欠点が伴う。例えば、タンゲステン及びその合金は、材料固有の脆性のために大きな容器には二次成形できない。また、高さ / 直径比にも制限がある。粉末冶金的ネットシェーピング法で製 50

造された容器の場合には、欠点となる製品特性に言及しなければならない。この方法は、通常は、粉末圧縮及び焼結しか含まず、このため、部品密度は、約 85 ~ 95 % である。細孔が主として粒界にあるので、この方法で製造された容器は、溶融物に対する耐腐食性が不十分であることがしばしばである。何故なら、溶融物は、細孔により弱められた粒界に沿って外部に浸出できるからである。

【0005】

塗被容器は、例えば特許文献 3 により知られている。この方法では、耐熱金属から作られたるつぼの内側が、少なくとも部分的に、20 ~ 1,800 の温度範囲では相転移を被らない酸化物材料から成る保護層で、覆われている。これは付加的な製造工程を意味し、これでは、るつぼ製造の際の問題は解決されない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】中国実用新案第 202530198 号公報

【特許文献 2】欧州特許出願公開第 2657372 号公報

【特許文献 3】国際公開第 2010 / 072566 号パンフレット

【特許文献 4】欧州特許出願公開第 0874385 号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】D u b b e l 、 T a s c h e n b u c h f u r d e n M a s c h i n e n b a u 、 20 版、 S p r i n g e r - V e r l a g 、 I S B N 3 - 5 4 0 - 6 7 7 7 7 - 1 、 G 1 0

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の課題は、上述の欠点を持たない容器を提供することにある。特に、本発明の課題は、セラミック、金属及び塩の溶融物に対する優れた耐腐食性、特に粒界における耐腐食性、を有する容器を提供することにある。

本発明の別の課題は、密封性で耐腐食性の容器を安価に製造する方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

これらの課題は、独立請求項により解決される。有利な実施形態は、従属請求項に記載されている。

【0010】

この場合、容器とは、その内側に中空空間を有し、特にその内容物を周囲から分離する目的に役立つ賦形部品をいう。容器は、例えば蓋により、開放可能又は閉鎖可能である。

【0011】

この場合、容器は、互いに結合された少なくとも 2 つの部品を含有する。少なくとも一方の部品は、耐熱金属又は 80 質量 % を超える耐熱金属含有量を有する耐熱金属合金から成る。耐熱金属という概念は、上述のように、周期表の第 5 族（バナジウム、ニオブ、タンタル）及び第 6 族（クロム、モリブデン、タングステン）並びにレニウムの材料のことを意味する。耐熱金属合金のほかの有利な成分としては、高融点セラミック化合物、例えば、有利には 2,000 を超える融点を有する酸化物、が挙げられる。有利な酸化物としては、アルミニウム、チタン、ジルコニア、ハフニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、イットリウム、スカンジウム及び希土類金属からなる群から選ばれる金属の酸化物が挙げられる。

40

【0012】

有利な耐熱金属含有量は、90 質量 % 超、特に 95 質量 % 超、である。特に好適な耐熱金属としては、モリブデン及びタングステンが挙げられる。他の合金成分を有しない耐熱

50

合金又は全合金成分が耐熱金属の群から選ばれた耐熱金属合金も、また、本発明の好適な実施形態を示す。（例えばサファイア単結晶引き上げ法のための）酸化アルミニウムの溶融には、特に、技術的に純粋なモリブデン、技術的に純粋なタンゲステン又はモリブデン-タンゲステン合金が好適である。この場合、「技術的純粋」とは通常の製造に関連する不純物を有する金属を言う。更に、容器全体が、耐熱金属又は80質量%を超える耐熱金属含有量を有する耐熱金属合金から成ると有利である。

【0013】

上記少なくとも2つの部品は、熱溶射層を介して少なくとも部分的に互いに結合される。熱溶射層は、当業者であれば、そのミクロ構造により明確に識別できる。例えば溶射粒子は基板に衝突すると変形するので、熱溶射層に典型的な「パンケーキ構造」が生じる。

10

【0014】

熱溶射法には、溶融浴溶射、アーク溶射、プラズマ溶射、フレーム溶射、高速フレーム溶射、爆発溶射、冷ガス溶射、レーザー溶射及びPTWA（プラズマ移行型ワイヤアーク）溶射が挙げられる。プラズマ溶射は、更に、溶射雰囲気に応じて、大気プラズマ溶射、保護ガス下のプラズマ溶射並びに真空プラズマ溶射に区別される。

【0015】

驚くべきことに、熱溶射層は、結合すべき部品と優れた結合を形成し、本発明の課題の解決を実現する容器を作ることを可能にすることが判明している。特に驚くべきことは、この容器が、例えばセラミック溶融物のような溶融物に対し、優れた不透過性を示すことである。長時間の使用に際しても、溶射層／部品の結合領域は、溶融物の浸透に対して高い耐性を有する。別の重要な利点は、本発明による容器が、従来技術によるつぼでは実現できないような形状の多様性、例えば（円形容器における）直径、（矩形容器における）長さ／幅、及び高さ、を有し得ることである。

20

【0016】

溶射層／部品の結合領域は、材料結合的（stoffschlüssig）及び／又は形状結合的（formschlüssig）結合として形成されると有利である。

【0017】

材料結合的結合とは、結合相手同士が原子又は分子の力により互いに保持される全ての結合を総括するものである。例えばプラズマ溶射では、溶射滴は、それぞれの固相線温度を超える温度を有する。基板も、通常は、加熱されている。基板上に溶射滴が衝突すると、拡散及び／又は化学的反応により材料結合的結合が形成される。当業者は、材料学上の検査により、材料結合的結合を他の結合技術から明確に区別することができる。

30

【0018】

形状結合的結合とは、少なくとも2つの結合相手の嵌合により生じる結合のことである。結合すべき部品が例えば粗さを有すると、熱溶射の際に凹み部分が溶射材料で満たされる。これにより噛み合い効果が生じ、その結果、形状結合的結合が生じる。当業者は、形状結合的結合を他の結合技術から明確に区別することができる。

【0019】

特に好適なのは、結合が材料結合的又は材料結合的及び形状結合的に形成されることである。

40

【0020】

更に、溶射層は継目として形成されると有利である。この場合、継目は、多数の溶射層から形成されると有利である。本発明による結合は、溶接による結合に分類されないにも拘わらず、以下では、継目の形状の定義又は記述は、溶接技術分野の慣習に沿って行なわれる。本発明では、溶接充填材料の代わりに、層材料が継目を形成する。継目形状の記述は、通常の教科書、例えば非特許文献1から明らかである。

【0021】

溶射継目は、U字形、V字形、Y字形又はI字形継目として形成されると有利である。すみ肉継目も有利な実施形態である。特に有利な継目形状は、U字形継目及びV字形継目である。V字形又はU字形継目の開先角度は、広範囲に選定でき、溶接継目の通常の範囲

50

を超える角度も選定可能である。有利な範囲は、45°～230°である。このような大きな角度は、通常の溶接方法では達成不可能である。180°を超える角度では、V字形は結合すべき部品の範囲を取り囲む。結合すべき部品の厚みがより大きい場合には、二重V字形継目(X字形継目)又は二重U字形継目も特に有利である。平行継ぎ合せの場合には、すみ肉継目は、2つ又は3つの部品の確実な結合に適している。

【0022】

継目形状のほかに、例えば面状に施された溶射層による結合のような他の実施形態も可能であり有利である。

【0023】

有利なやり方では、溶射層を施す前に、結合すべき部品を、形状結合的結合により互いに固定し又は互いに結合する。このため、部品は、少なくとも部分的に形状結合的結合が可能なように、形成される。特に有利な形状結合的結合としては、本ざねはぎ(Nut-Feder Verbindung)及びフェザーキー結合並びにピン止めが挙げられる。

10

【0024】

しかし、溶射層を施す前に結合すべき部品を、摩擦結合により互いに固定するか互いに結合することも可能であり有利である。有利な摩擦結合的結合は、圧力結合、収縮結合及びスプライン結合である。

【0025】

コーティングにより、形状結合的結合及び摩擦結合的結合の両方が達成される。結合すべき部品を、コーティングにより、互いに固定し又は互いに結合することは、本発明の有利な実施形態の一つである。

20

【0026】

更に、溶射層を施す前に、結合すべき部品を局所的な材料結合的結合、例えば点溶接、により互いに固定又は互いに結合することも、また、有利である。

【0027】

上述のように、耐熱金属は、有利には、モリブデン又はタンゲステンである。有利なモリブデン合金又はタンゲステン合金は、全濃度範囲におけるMo-W合金、並びにモリブデン又はタンゲステンの含有量が80質量%を超え、有利には90質量%を超え、特に有利には95質量%を超え、残りが有利には高融点酸化物であるモリブデン基又はタンゲステン基合金である。この場合、酸化物は、有利には、ベース材料内に微細に分布された形で存在する。

30

【0028】

特に有利な材料を以下のリストにまとめる。

- Mo(純度 > 99.5質量%)
- W(純度 > 99.5質量%)
- Mo-W合金(0.5質量% < W < 99.5質量%)
- Mo-HfO₂、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、Sc₂O₃、希土類金属酸化物、SrO、CaO及びMgOからなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化物
0.01～20質量%
- Mo-HfO₂、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、Sc₂O₃、希土類金属酸化物、SrO、CaO及びMgOからなる群から選ばれる酸化物少なくとも50質量%から成る混合酸化物0.01～20質量%
- W-HfO₂、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、Sc₂O₃、希土類金属酸化物、SrO、CaO及びMgOからなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化物0.01～20質量%
- W-HfO₂、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、Sc₂O₃、希土類金属酸化物、SrO、CaO及びMgOからなる群から選ばれる酸化物少なくとも50質量%から成る混合酸化物0.01～20質量%
- Mo-W合金(0.5質量% < W < 99.5質量%) - HfO₂、ZrO₂、TiO

40

50

Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、希土類金属酸化物、 SrO 、 CaO 及び MgO からなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化物 0.01~20 質量%

- Mo - Ta 合金 (0.1 質量% < Ta < 99 質量%)
- Mo - Nb 合金 (0.1 質量% < Nb < 99 質量%)
- Mo - Cr 合金 (0.1 質量% < Cr < 99 質量%)
- Mo - Re 合金 (0.1 質量% < Re < 50 質量%)
- W - Ta 合金 (0.1 質量% < Ta < 99 質量%)
- W - Nb 合金 (0.1 質量% < Nb < 99 質量%)
- W - Cr 合金 (0.1 質量% < Cr < 99 質量%)
- W - Re 合金 (0.1 質量% < Re < 26 質量%)
- Nb (純度 > 99.5 質量%)
- Ta (純度 > 99.5 質量%)
- V (純度 > 99.5 質量%)
- Re (純度 > 99.5 質量%)
- Cr (純度 > 99.5 質量%)

【0029】

更に、溶射層がプラズマ溶射により形成されると有利である。プラズマ溶射では、塗被材料は、プラズマの高温により溶融される。プラズマジェット流は、粒子を同伴し結合すべき部品に衝突させる。結合すべき部品に衝突する際の粒子の高い温度により、溶射層と結合すべき部品との間に確実に材料結合的結合が形成されることが保証される。有利な態様では、溶射層を施す前に、結合すべき部品を、500 を超える、有利には1,000 を超える、特に有利には1,500 を超える、温度に加熱すると有利である。有利な範囲は、結合すべき部品の融点より高い温度に限定される。プラズマ溶射は、有利には、保護ガス雰囲気（例えばアルゴン）中又は真空中で行なわれる。後者の実施形態は、本発明の特に有利な態様である。何故なら、真空中での塗被プロセスにより、結合強度及び粒界の耐腐食性の双方に不利に作用する酸化物層又は酸化物領域が溶射層と部品との界面範囲に形成されないことが保証されるからである。

【0030】

溶射層に有利な材料は以下のリストから読み取れる。

- Mo (純度 > 99.5 質量%)
- W (純度 > 99.5 質量%)
- Mo (純度 > 99.5 質量%)
- Mo - W 合金 (0.5 質量% < T < 99.5 質量%)
- Mo - HfO₂、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、Sc₂O₃、希土類金属酸化物、SrO、CaO 及び MgO からなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化物 0.01~20 質量%
- Mo - HfO₂、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、Sc₂O₃、希土類金属酸化物、SrO、CaO 及び MgO からなる群から選ばれる酸化物少なくとも 50 質量% から成る混合酸化物 0.01~20 質量%
- W - HfO₂、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、Sc₂O₃、希土類金属酸化物、SrO、CaO 及び MgO からなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化物 0.01~20 質量%
- W - HfO₂、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、Sc₂O₃、希土類金属酸化物、SrO、CaO 及び MgO からなる群から選ばれる酸化物少なくとも 50 質量% から成る混合酸化物 0.01~20 質量%
- Mo - W 合金 (0.5 質量% < W < 99.5 質量%) - HfO₂、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、Sc₂O₃、希土類金属酸化物、SrO、CaO 及び MgO からなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化物 0.01~20 質量%
- Mo - Ta 合金 (0.1 質量% < Ta < 99 質量%)
- Mo - Nb 合金 (0.1 質量% < Nb < 99 質量%)

10

20

40

50

- Mo - Cr 合金 (0.1 質量% < Cr < 99 質量%)
 - Mo - Re 合金 (0.1 質量% < Re < 50 質量%)
 - W - Ta 合金 (0.1 質量% < Ta < 99 質量%)
 - W - Nb 合金 (0.1 質量% < Nb < 99 質量%)
 - W - Cr 合金 (0.1 質量% < Cr < 99 質量%)
 - W - Re 合金 (0.1 質量% < Re < 26 質量%)
 - Nb (純度 > 99.5 質量%)
 - Ta (純度 > 99.5 質量%)
 - V (純度 > 99.5 質量%)
 - Re (純度 > 99.5 質量%)
 - Cr (純度 > 99.5 質量%)
- 10

【0031】

本発明の更に有利な実施態様は、溶射層及び結合すべき部品の双方が耐熱金属又は耐熱金属合金から形成されることである。特に有利なのは、溶射層及び結合すべき部品が同じ材料から成るか、合金の場合には少なくとも同一のベース材料を有することである。更に、容器は、円形容器、例えばるつぼ、として形成されると有利である。有利な態様では、この場合、円形容器は、中空円筒片として形成された少なくとも2つの部品と少なくとも1つの底部品とにより形成される。

【0032】

しかし、容器を矩形容器として形成することも可能であり有利である。矩形容器は、少なくとも2つの側面部品と少なくとも1つのU字形又は板状の底部品により形成されると有利である。従来技術では、矩形容器は、ネットシェーピング・プレス／焼結法によってのみ形成することができた。二次成形により、例えば深絞りによって、比較的大型の矩形容器を製造することは不可能である。本発明により極めて高い密封性を有する矩形容器を製造することも可能である。るつぼの寸法に関しても、広範囲に亘り、限界は存在しない。例えば極めて大型のるつぼも製造できる。

【0033】

容器の高い密封性は、結合すべき部品（例えば中空円筒及び底部品）を変形加工された材料から作ることにより達成すると有利である。従って、例えば、中空円筒片をプレス、焼結、圧延及び屈曲により製造することが可能である。底部品は、同様に、圧延板から製造することができる。結合すべき部品は、通常の方法により、簡単にかつ安価に良好に加工することができる。

【0034】

有利な態様では、容器の溶射層は、セラミック溶融物（例えば Al_2O_3 ）に対して不浸透性を有する。例えば粒界の不純物、粒界における細孔及び粒界の亀裂などの材料の損傷は、溶融物容器の密封性を著しく減ずる恐れがある。それ故、通常は同様に材料欠陥を有する溶射層が長時間に亘っても Al_2O_3 溶融物に対して不浸透性を示すことは、当業者にとっては極めて驚くべきことである。（細孔が主として粒界にある）加圧焼結部品とは異なり、溶射層における細孔は、大半が孤立した形で存在するので、不浸透性に対しては影響が比較的少ない。

【0035】

溶射層は、部品間の結合要素として作用するばかりではなく、面状に施されるので、部品の不浸透性を改良できるので有利である。これは特に加圧／焼結のみがなされた部品の場合に有利である。この場合、溶射層は結合プロセスの前に簡単に施すことができる。従って、内側及び／又は外側に熱溶射層を少なくとも部分的に施された容器を作ることが簡単にできる。

【0036】

結合領域及び／又は表面上に施された溶射層の範囲における溶射層の相対密度（理論密度に対する実測密度）は、また、95%超であると有利である。相対密度が98%、特に有利には99%、を超えると優れた結果が得られる。

10

20

30

40

50

【0037】

本発明による容器により、プロセスの安定したサファイア単結晶を通常の製造方法（カイロプロス、HEM、EFG、CHESS、バグダサロフ又はチョクラルスキープロセス）で製造することが可能となる。これにより、溶融物容器の長時間の耐久性及びより高いプロセス安全性が保証される。更に、セラミック溶融物が流出する場合のように、単結晶成長設備の部分的破損が避けられる。

【0038】

本発明の設定課題は、また、容器の製造方法によって解決される。この場合、容器は、少なくとも部分的に、耐熱金属又は80質量%を超える耐熱金属含有量を有する耐熱金属合金からなる。

10

【0039】

この場合、プロセスは少なくとも以下の工程を含有する。

- 少なくとも2つの部品を製造する工程

- 熱溶射層を少なくとも部分的に施し、この溶射層が、少なくとも2つの部品間に、少なくとも部分的に、材料結合及び形状結合から成る群から選ばれる少なくとも1つの結合を、形成する工程

20

【0040】

部品の製造は、通常の粉末冶金法及び/又は二次成形法により行なうと有利である。例えば、部品は、加圧、焼結及び引き続く二次成形、例えば圧延、により製造することができる。以後の二次成形方法は、曲げ又は型押しを含むと有利である。所望により二次成形プロセスを伴う熱間等方圧プレス（HIP）による製造も有利な方法である。

【0041】

熱溶射層の適用は、溶融浴溶射、アーク溶射、プラズマ溶射、フレーム溶射、高速フレーム溶射、爆発溶射、冷ガス溶射、レーザー溶射又はPTWA（プラズマ移行型ワイヤアーク）溶射により行なうと有利である。これらの溶射法では、塗被材料が当たる際の温度及び/又はエネルギーが大きいので、確実に材料結合的及び/又は形状結合的結合が形成されることが保証される。形状結合的結合は、上述の噛み合い作用により形成されると有利である。この噛み合い作用は、結合領域が相応して形成されることにより、なおも増強される。相応する機械加工による溝の製造は簡単に可能である。

【0042】

30

冷ガス溶射（これも熱溶射法の一つに数えられる）では、材料結合的結合の形成がごく弱い（マイクロ溶接のため）ことがある。しかし、冷ガス溶射における粒子の衝突速度は、典型的には400~1,200m/秒の範囲又はそれ以上なので、塗被材料の粒子は、基板材料（=結合すべき部品）に浸透し、これにより、この場合にも、確実に、付加的な前加工無しでも、形状結合的結合が形成される。

【0043】

容器は、以下の特性のうちの少なくとも1つを有すると有利である。

- 溶射層は、継目として形成される。

- 繰目は、U字形、V字形、Y字形又はI字形の形状を有するか又はすみ肉継目として形成される。

40

- 結合すべき部品は、少なくとも部分的に、形状結合又は材料結合により互いに固定され又は互いに結合されるように形成される。

- 耐熱金属は、モリブデン又はタンゲステンである。

- 溶射層は、プラズマ溶射により形成される。

- 溶射層及び結合すべき部品は、耐熱金属又は耐熱金属合金から成る。

- 容器は、円形容器として形成される。

- 円形容器は、中空円筒片として形成された少なくとも2つの部品と少なくとも1つの底部品とによって形成される。

- 容器は、矩形容器として形成される。

- 矩形容器は、少なくとも2つの側方部品と少なくとも1つのU字形又は板状の底部品

50

とによって形成される。

- 溶射層は、セラミック溶融物に対して不浸透性である。

【0044】

結合すべき部品は、溶射層を施す前に機械的に加工され、少なくとも部分的に形状結合的、摩擦及び／又は材料結合的に互いに固定又は互いに結合できるようにすると有利である。この場合、特に有利なのは、本ざねはぎ、ピン止め、圧力結合及び収縮結合である。

【0045】

更に、部品は、部品の結合が熱溶射継目により可能であるように、機械加工されると有利である。

【0046】

特に有利な熱溶射法としては、プラズマ溶射、更に言えば真空プラズマ溶射、が挙げられる。真空プラズマ溶射では、溶射層の材料は、直流アーク放電により生成されたプラズマジェット流中に、有利には半径方向に、粉末として導入され、プラズマジェット流中で溶融されて、溶融滴が基体上に析出される。このプロセスは負圧下に実施されるので、塗被材料の酸化が避けられる。この場合、特に有利な方法は、誘導真空プラズマ溶射（IVPS）である。従来のプラズマ溶射との本質的な相違は、プラズマが誘導加熱により生成され、これにより、溶射粉末を、簡単に、プラズマ流の形成前に軸方向に入れることができることにある。これにより、そして誘導加熱の結果としてプラズマの膨張速度が遅くなることにより、粉末粒子は、プラズマジェット流中に著しく長く滞在する。これにより、プラズマから溶射粉末の個々の粒子へのエネルギー伝達が改良されるので、比較的大きな粒子も完全に溶融温度以上に加熱され、完全に溶融された液滴として析出される。従って、層の品質を損なうことなく、幅広い粒子径分布を有するより安価な溶射粉末を、使用することが可能となる。誘導プラズマ溶射で生じる構造は、従来の方法で作られたプラズマ溶射層に比較して、極めて低粘度のセラミック溶融物に対して更に、改良された密度（相対密度は好適には98%超）を有する。塗被すべき表面を流れるときのプラズマジェット流の相対速度が低いことも有利であることが判明している。ジェット流の比較的大きな直径も塗被プロセスに対して良好に作用する。

【0047】

材料結合的結合の更なる改良は、結合すべき部品が、プラズマジェット流により、例えば700を超える温度（例えば700～2,000）に、予熱されることにより、達成される。

【0048】

低密度の結合領域を生じる方法を適用すれば、結合領域は、所望により焼きなましを伴うスラリーの作用により、封印することができる。この場合、スラリーの粉末粒子は、同様に耐熱金属又は耐熱金属合金から成っていれば有利であり、この場合、有利には、平均粒径は（レーザー回折で測定して） $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満になる。特に有利なのは、本発明による容器が、例えばキロプロス、HEM、EFG、CHES、バグダサロフ又はチョクラルスキープロセスなどの、従来方法による酸化アルミニウムの溶融に適していることである。

【0049】

以下に本発明を例示する。図1～図17は、本発明の実施形態を示すものである。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】図1は、接合プロセス前の円形容器部品の概略展開図を示す。

【図2】図2は、材料結合的に接合された状態における図1の部品から成る円形容器の概略図を示す。

【図3】図3は、材料結合的に接合された状態の矩形容器の概略図を示す。

【図4】図4は、材料結合的に接合された状態の矩形容器の概略図を示す。

【図5】図5は、完全にモリブデン（モリブデンという表記は、これらの例では技術的純度を持つモリブデンに対して使用される。）で作られ材料結合的に接合された矩形容器の写真を示す。

【図6】図6は、V字形継目により材料結合的に結合された2つの部品の概略図を示す。

【図7】図7は、U字形継目により材料結合的に結合された2つの部品並びに外側密封用の溶射層の概略図を示す。

【図8】図8は、ピン結合により互いに固定されU字形継目により材料結合的に結合された2つの部品並びに外側密閉用の溶射層の概略図を示す。

【図9】図9は、コーリングにより形状結合的及び摩擦結合的に互いに固定されU字形継目により材料結合的に結合された2つの部品、並びに内側密封用の溶射層及び外側密封用の溶射層の概略図を示す。

【図10】図10は、本ざねはぎにより互いに形状結合的に固定され、U字形継目により材料結合的に結合された2つの部品、並びに内側密封用の溶射層及び外側密封用の溶射層の概略図を示す。 10

【図11】図11は、本ざねはぎにより互いに形状結合的に固定され2つの部品、並びに外側に施された材料結合的結合用及び密封用の溶射層及び内側に施された密封用の溶射層の概略図を示す。

【図12】図12は、本ざねはぎにより互いに形状結合的に固定され、U字形継目により材料結合的に結合された2つの部品の概略図を示す。

【図13】図13は、本ざねはぎにより互いに形状結合的に固定された2つの部品、並びに密封用の溶射層及び材料結合的結合用の溶射層の概略図を示す。

【図14】図14は、コーリングにより形状結合的及び摩擦結合的に互いに固定され、U字形継目により材料結合的に結合された2つの部品の概略図を示す。 20

【図15】図15は、モリブデン部品 - モリブデン溶射層の結合領域の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図16】図16は、プレス焼結されたタンゲステン部品（相対密度95%）の上に施された溶射（IVPS）タンゲステン層（相対密度99%）の光学式顕微鏡写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0051】

(例1)

図3に示すモリブデン製矩形容器（1）の製造のために以下の部品（2d, e, f）が使用された。

- ・底面及び長手方向側面を形成する部品（2f）：U字形に鍛造され全面を加工及び研磨されたモリブデン板、壁厚9.5mm

- ・幅方向側面を形成する部品（2d, e）：圧延され全面を加工及び研磨されたモリブデン板、壁厚9.5mm

全部品（2d, e, f）の結合面に、フライスにより45°の斜面角を施した。形状結合的固定は、端面に別の斜面角（結合間隙1mm、45°）を作ることにより及びねじ接頭を有する外部保持手段（同時に塗被プロセス用保持手段である）による機械的締め付けにより達成された。

【0052】

部品（2d, e, f）の材料結合的結合は、それぞれ、IVPSによって作られた熱溶射層（3c）を介して行なわれた。このため、真空溶射室の保持手段に固定された部品が据え付けられた。溶射プロセスには、市販のモリブデンプラズマ溶射粉末が用いられた。

【0053】

IVPS溶射プロセスは、耐熱金属に関する通常のパラメータ（例えば特許文献4参照）で実施された。溶射プロセス後に、矩形容器（1）が真空室から取り出され、端面が切削加工（フライス、研磨）により加工された。この矩形容器（1）の写真は、図5に示されている。

【0054】

この後、この矩形容器（1）内で保護ガス（Ar）下に、酸化アルミニウムが溶融された。サファイア単結晶の製造では、通常の溶融物の温度が約2,150に達するのに対

10

20

40

50

し、溶融プロセスは、より厳しい条件をシミュレートするために 2,300 で行なわれた。実験時間は、24 時間に達した。その後、円形容器(1)が金属組織的に検査された。材料結合的結合範囲(図15参照)における酸化アルミニウムの浸出は認められなかつた。

【0055】

(例2)

図2に示すタングステン円形容器(1)の製造のため、以下の部品(2a, b, c)が使用された(図1参照)。

・2つの中空円筒片(2a, b)：中空円筒片(2a, b)は、タングステン焼結板から作られ、片側が20mmの厚さにフライスされた。板は、半曲面板(2a, b)状に成形された。部品(2a, b)には、結合すべき継ぎ合せ面に、等高線フライスにより、図14(部品(2a)と(2b)との間の結合)又は図9(部品(2a, 2b)と(2c)との結合)に示すようなプロフィール(5c)及びU字形継目(3a)用の切り欠きが施された。

・底板(2c)：底板(2c)は、焼結タングステン粗材から壁厚20mmで作られた。粗材(2c)には、片側(完成容器(1)の底の内側)にIVPSによりタングステン層(4b)が施された。層厚は、約300μmであった。溶射プロセスには、市販のタングステンプラズマ溶射粉末が用いられた。IVPS溶射プロセスは、耐熱金属に関する通常のパラメータ(例えば特許文献4参照)で実施された。等高線フライスにより、底板(2c)には、結合すべき継ぎ合せ面に、図9に示すようにプロフィール(5c)及びU字形継目(3a)用の切り欠きが施された。

【0056】

部品(2a, b, c)は、続いて、コーティングにより、範囲(5b)で形状結合的に及び摩擦結合的に互いに固定され互いに結合された(図9、図14参照)。部品(2a, b, c)の材料結合的結合は、IVPSで作られたタングステン製の熱溶射U字形継目(3a)を介して行なわれた。このため、真空溶射室内の保持手段に固定された部品が据え付けられた。溶射プロセスには、同様に市販のタングステンプラズマ溶射粉末が用いられた。IVPS溶射プロセスは、耐熱金属に関する通常のパラメータ(例えば特許文献4参照)で実施された。溶射プロセス後に、円形容器(1)が真空室から取り出され、端面が切削加工(フライス、研磨)により加工された。底の外側には、同様に、約300μm厚のタングステン層(4a)が施された。この後、この円形容器(1)内で酸化アルミニウムが例1に示すように溶融された。金属組織的に調べた結果、材料結合的結合範囲における酸化アルミニウムの浸出はなかったことが示された。図16に示すように、タングステン層(4a)は、タングステン焼結板(2c)より細孔が少なかつた。

【0057】

(例3)

図4に示すように、モリブデン-1質量%のZrO₂から成る矩形容器(1)が製造された。製造には、以下の部品(2d, e, f)が使用された。

・底面及び長手方向の側面を形成する部品(2f)：この部品(2f)は、U字形に鍛造されたモリブデン-1質量%のZrO₂板から作られ、全面を加工及び研磨された。部品(2f)には、等高線フライスにより、結合すべき継ぎ合せ面に、図9に示すように、U字形継目(3a)用のプロフィール(5c)及び切り欠きが施された。

・幅方向の側面を形成する部品(2d, e)：部品(2d, e)は、圧延されたモリブデン-1質量%のZrO₂板から作られ、全面を加工及び研磨された。壁厚は8mmであった。部品(2d, e)には、等高線フライスにより、図9に示すように、結合すべき継ぎ合せ面にU字形継目(3a)用のプロフィール(5b)及び切り欠きが施された。

【0058】

部品(2d, e, f)の固定は、コーティング(5c)により、形状結合的及び摩擦結合的に、行なわれ、材料結合的結合は、IVPSで作られたU字形継目形状を有する熱溶射モリブデン層(3a)を介して行なわれた。層(3a)の製造は、例1に示すように行な

10

20

30

40

50

われた。溶射プロセス後に、矩形容器(1)は、真空室から取り出され、端面が切削加工(フライス、研磨)により加工された。

【0059】

(例4)

図2に示す円形容器(1)の製造には、以下の部品(図1参照)が使用された。

- ・2つの中空円筒片(2a, b)：中空円筒片(2a, b)は、圧延されたモリブデン-0.7質量%のLa₂O₃板から作られ、片面が20mmの厚さにフライスされた。板は半曲面板(2a, b)に成形された。部品(2a, b)には、結合すべき継ぎ合せ面に、等高線フライスにより、図10に示すようなプロフィール(5b)及びU字形継目(3a)用の切り欠きが施された。

- ・底板(2c)：底板(2c)は、圧延タンクステン粗材から壁厚20mmで作られた。底板(2c)には、等高線フライスにより、図10に示すように、結合すべき継ぎ合せ面にプロフィール及びU字形継目(3a)用の切り欠きが施された。

【0060】

続いて、部品(2a, b, c)は、本ざねはぎ(5b)を介して形状結合的に互いに固定された。部品(2a, b, c)の材料結合的結合は、IVPSで作られた熱溶射モリブデンU字形継目(3a)を介して行なわれた。層(3a)の製造は、例1に示すように行なわれた。溶射プロセス後に、円形容器(1)は、真空室から取り出され、端面が切削加工(フライス、研磨)により加工された。

【0061】

(例5)

0.04質量BR>唐フC；19質量%のCr；3.0質量%のMo；52.5質量%のNi；0.9質量%のAl；0.1質量%のCu；5.1質量%のNb；0.9質量%のTi及び19質量%のFeの組成を有するインコネル718製のリングが、モリブデン製の底板(2c)と結合された。材料結合的結合は、溶射されたV字形継目(3b)(図6参照)を介して、達成された。モリブデンが溶射継目の材料として使用された。種類の異なる(Ni基超合金及び耐熱金属)材料によっても、不浸透性の材料結合的結合を有する円形容器(1)を作ることができた。

【0062】

(例6)

厚さ15mmの圧延板から作られたモリブデン板により、形状結合的固定及び材料結合的結合の種々の変形例が成功裏に試験された。不浸透性層も作られた。層材料としては、それぞれ、(例1による溶射条件で)モリブデンが使用された。

【0063】

種々の実施形態は、以下の図面に示されている。

- ・図7：U字形継目(3a)による材料結合的結合と外側不浸透性層(4a)の取り付け
- ・図8：ピン止め(5a)による形状結合的固定、U字形継目(3a)による材料結合的結合、外側への不浸透性層(4a)の取り付け
- ・図11：本ざねはぎ(5b)による形状結合的固定、面状に施された層(3c)による材料結合的結合、外側不浸透性層(4a)及び内側不浸透性層(4b)の取り付け
- ・図12：本ざねはぎ(5b)による形状結合的固定、U字形継目(3a)による材料結合的結合
- ・図13：本ざねはぎ(5b)による形状結合的固定、不浸透性層(4a, b)の取り付け、面状に施されたモリブデン溶射層(3c)による材料結合的結合

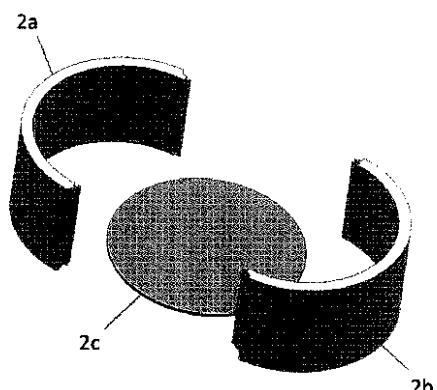
10

20

30

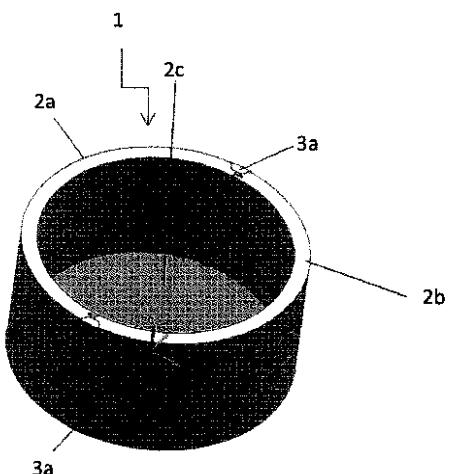
40

【図1】



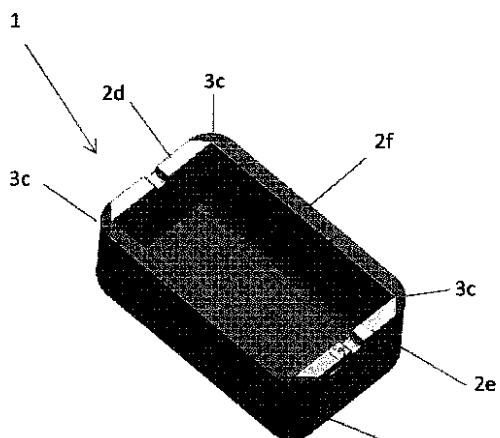
Figur 1

【図2】



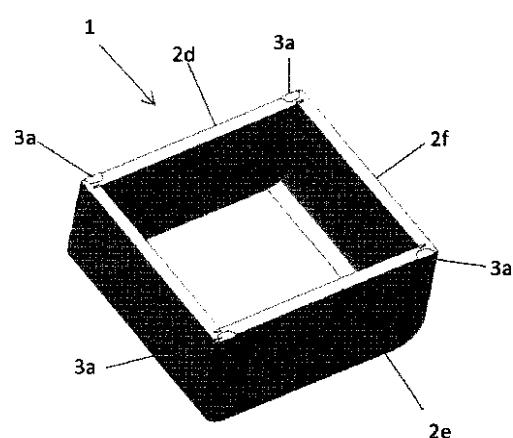
Figur 2

【図3】



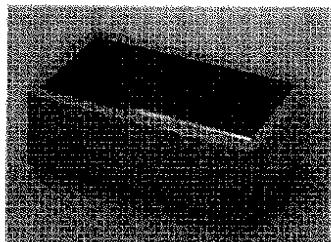
Figur 3

【図4】



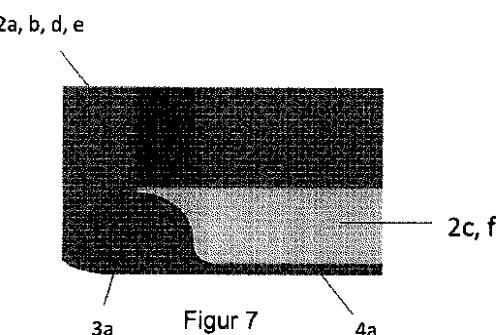
Figur 4

【図5】



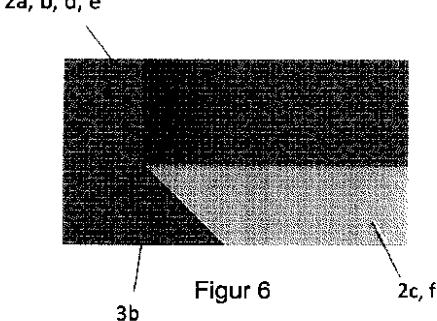
Figur 5

【図7】



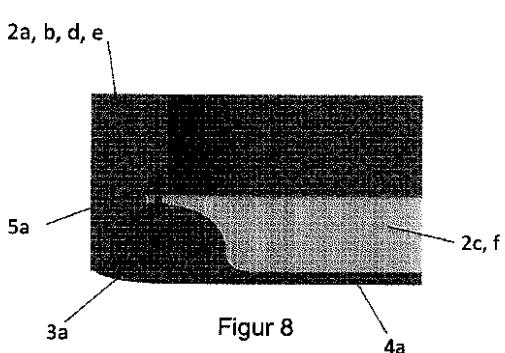
Figur 7

【図6】



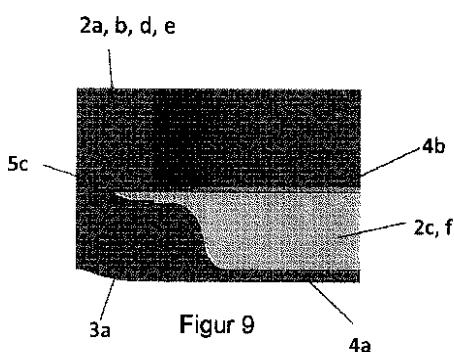
Figur 6

【図8】



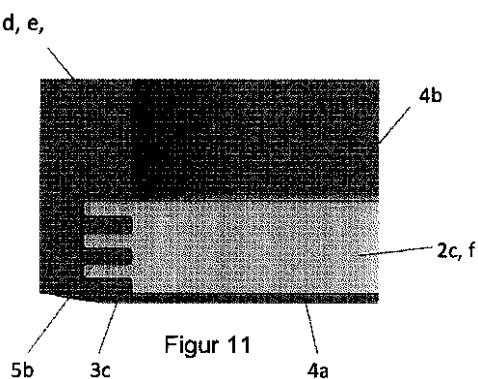
Figur 8

【図9】



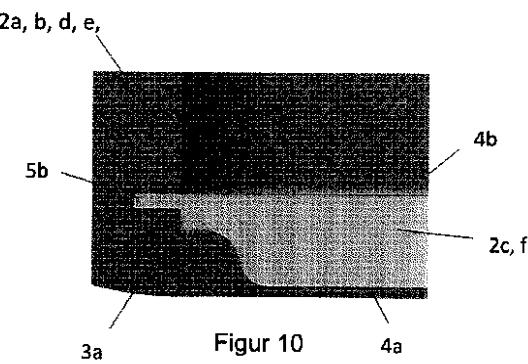
Figur 9

【図11】



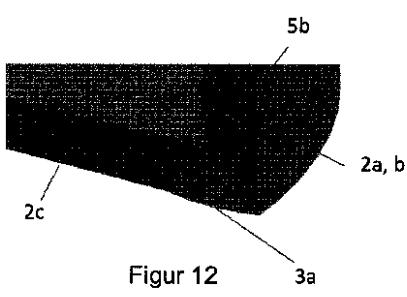
Figur 11

【図10】



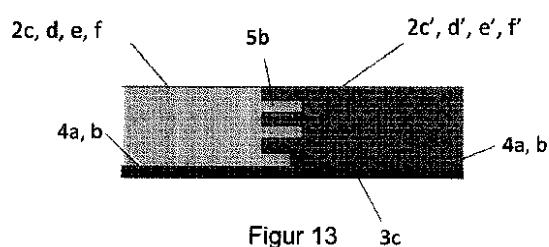
Figur 10

【図12】



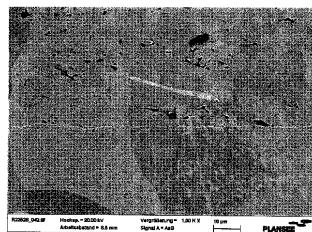
Figur 12

【図13】



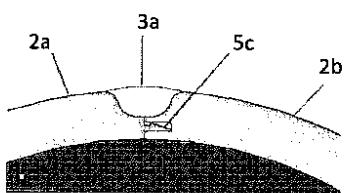
Figur 13 3c

【図15】



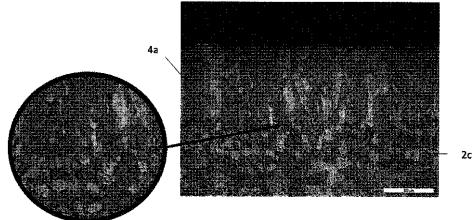
Figur 15

【図14】



Figur 14

【図16】



Figur 16

フロントページの続き

(72)発明者 ラング、ベルンハルト

オーストリア国 6651 ヘーゼルガール、グリーサウ 9

(72)発明者 カトライン、マルティン

オーストリア国 6531 リート 207

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 特表2014-521585(JP,A)

特開平05-093254(JP,A)

特開平01-249666(JP,A)

特開平11-254152(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 4/00 - 6/00

C30B 1/00 - 35/00