

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4786864号
(P4786864)

(45) 発行日 平成23年10月5日 (2011. 10. 5)

(24) 登録日 平成23年7月22日 (2011. 7. 22)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 35/628 (2006. 01)	C O 4 B 35/00 B
C 2 3 C 4/10 (2006. 01)	C 2 3 C 4/10

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-391541 (P2003-391541)	(73) 特許権者	504462386
(22) 出願日	平成15年11月21日 (2003. 11. 21)		スルザー メテコ (ユーエス) インコーポ
(65) 公開番号	特開2004-175662 (P2004-175662A)		レイテッド
(43) 公開日	平成16年6月24日 (2004. 6. 24)		アメリカ合衆国、11590 ニューヨー
審査請求日	平成18年10月23日 (2006. 10. 23)		ク、ウェストベリー プロスペクト アヴ
(31) 優先権主張番号	02406010.5		ェニュー 1101
(32) 優先日	平成14年11月22日 (2002. 11. 22)	(74) 代理人	100066692
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 浅村 皓
		(74) 代理人	100072040
			弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100107504
			弁理士 安藤 克則
		(74) 代理人	100102897
			弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温で耐性を維持する断熱層を製造するための噴霧粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高温に耐性であり続ける断熱層、すなわち T B C 型のコーティングであって、溶射法によって基体上に製造され、ここで、該基体はあらかじめ単層又は多層の部分コーティング、特に下塗り剤を有していてもよく、また、一方で基体よりも低い熱伝導性を有し、他方で高温で化学的及び熱的に安定な相を形成する少なくとも一種の断熱機能性材料が用いられる、上記断熱層の製造のための噴霧粉末であって、

当該噴霧粉末が互いに接着している複数の顆粒 (3) により形成される凝集体のようなミクロ構造 (2) をそれぞれ有する粒子 (1) を含むこと；

これらの顆粒は一の機能性材料又は複数の機能性材料からなること；

一の添加剤又は複数の添加剤 (4) からなるさらなる成分が少なくとも一種存在すること；

当該さらなる成分が機能性材料顆粒 (3) の表面 (30) 上に、すなわち、主に顆粒の境界帯 (5) に、微細に分散され分布していること；

当該さらなる成分が、そのままの形態で又は転換された形態で、機能性材料顆粒の間に高温で形成され得る焼結化合物に対し、抑制又は排除効果を示すこと；

顆粒の表面が、顆粒が互いに接触する焼結の少ない境界帯を形成するミクロ細孔を含んでいること；

すべての成分 (3, 4) に対し、一又は複数の添加剤 (4) から形成される成分が 5 モル%以下、好ましくは最大 3 モル%までの割合を有すること；及び

10

20

機能性材料顆粒（３）が１ｎｍより大きく、１０μｍより小さい平均直径 d_{50} を有し、噴霧粉末の粒子（１）が１μｍから１００μｍの範囲の平均直径 d_{50} を有すること、を特徴とする、上記噴霧粉末。

【請求項２】

一又は複数の添加剤（４）が粒子（１）の機能性材料顆粒（３）の間に堆積され、金属塩を含む境界帯を形成し、ここで金属塩は金属酸化物へ熱的に転換され、添加剤が熱処理工程による塩の転換後、金属酸化物の形態のみをとることを特徴とする、請求項１に記載の噴霧粉末。

【請求項３】

粒子（１）を形成する凝集体が、粒子の外表面（１１）に対し開放されている、互いに通じている細孔空間を含み、一又は複数の添加剤（４）が当該細孔空間中、及び該表面上に堆積されることを特徴とする、請求項１に記載の噴霧粉末。

10

【請求項４】

機能性材料顆粒（３）が、以下の材料の一種又は複数種を含み：

酸化ジルコニウム、特に、安定化酸化ジルコニウムＹＳＺ；

パイロクロア構造 $A_2B_2O_7$ 〔式中、Ａ及びＢはカチオン形態 A^{n+} 及び B^{m+} で存在する元素であり、ここで、それらの電荷 $n+$ 及び $m+$ にあたる（ n, m ）の値の組は、（３，４）又は（２，５）である〕、ここでパイロクロア構造のための一般的な式は $A_{2-x}B_{2+x}O_{7-y}$ であり、Ａ及びＢは、以下の化学元素が選択し得る： $A = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ 又はこれらの化学元素の混合、及び $B = Zr, Hf, Ti$ 、を有するセラミック材料、例えば、ジルコン酸ランタン；

20

マグネトプランバイト相 $MMeAl_{11}O_{19}$ 、ここで、 $M = La, Nd$ 及び $Me = Mg, Zn, Co, Mn, Fe, Ni, Cr$ 、である、

他方、一又は複数の添加剤（４）は、例えば、 $Al-$ 、 $Mg-$ 又は $La-$ 酸化物、酸化イットリウムアルミニウム又はスピネル、特に酸化マグネシウムアルミニウムであることを特徴とする、請求項１から３のいずれか一項に記載の噴霧粉末。

【請求項５】

各添加剤（４）又はその酸化物形態が機能性材料と混和性でなく、機能性材料中への拡散がほとんど回避されることを特徴とする、請求項１から４のいずれか一項に記載の噴霧粉末。

30

【請求項６】

Ａ１）複数の添加剤（４）の少なくとも一種が、含浸方法により機能性材料顆粒（３）の多孔性凝集体中に導入されること、又は

Ａ２）凝集体が、機能性材料顆粒及び微細に分散された添加剤又は添加剤の均質な若しくはコロイド状の溶液の混合物から製造され、ここで該凝集体はスラリーの噴霧乾燥及びそれに次ぐ焼によって製造されることを特徴とする、

請求項１から５のいずれか一項に記載の噴霧粉末の製造方法。

【請求項７】

第一の工程において、添加剤が金属塩溶液の形態で多孔性凝集体に添加されるか、又は機能性材料顆粒（３）と混合され、ここで、これらの金属塩は熱的に金属酸化物へと転換できるものである、

40

第二の工程において、該混合物は乾燥され、

第三の工程において、該塩が熱処理によって焼結過程に有効に影響を及ぼすことができる形態へと転換される、

ことを特徴とする、請求項６に記載の方法。

【請求項８】

最終工程において、凝集体状の粒子（１）がプラズマ炎中で部分的に溶融され、部分的に焼結された表面層を形成することを特徴とする、請求項６又は７に記載の方法。

【請求項９】

50

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の噴霧粉末から製造される、断熱層を有するコーティングされた基体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、請求項 1 の前提部分に記載されるように、高温に対して耐性でありつづける断熱層を製造するための噴霧粉末に関する。本発明は本発明に従う噴霧粉末の製造のための方法に関し、また、溶射方法によって、及び噴霧粉末の使用によって、被覆された基体に関する。

【背景技術】

10

【0002】

この種の断熱層は、TBC（「熱バリアーコーティング（thermal barrier coating）」）と呼ばれる。TBCが噴霧される基体は、あらかじめ単層又は多層の部分的なコーティング、特に下塗り剤、を有していてもよい。少なくとも一種の断熱機能性の材料がコーティング材料として用いられ、それは一方で、基体よりも、顕著に低い熱伝導性を有し、また一方で、高温で化学的にまた熱的に安定な相を形成する。

【0003】

TBC型のコーティングの特徴、その考え得る材料組成、及び該コーティングのエージングに関する問題は特許文献 1 により公知である。この文献においては、主に円柱状のミクロ構造を有するコーティングが強調されており、これは機能性材料、有利には、YSZ（酸化ジルコニウム、イットリウムにより安定化されたもの）、が蒸発されてコートされる表面上に濃縮されるという方法によって製造される。そのような方法は、例えば PVD 又はスパッター法である。特許文献 1 に議論されているように、適当な粉末混合物を用いる溶射法の間には、円柱状のコーティングは生じない。溶射法の間は、異方性の不均質なミクロ構造体が顆粒と共に形成され、その境界においては、ミクロ細孔、特に、ギャップ形状のミクロ細孔が生じる。

20

【特許文献 1】欧州特許出願公開第 1 2 2 5 2 5 1 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

30

特許文献 1 は、コーティングのエージングに言及している：TBCの比較的低い断熱は、ミクロ構造の不均質性に関連しており、これは、複数の結晶顆粒によってもたらされ、顆粒同士の間の境界帯は明白である。これらの境界帯における局所的な密度は結晶内部に比べて低い。顆粒内のミクロ細孔及び格子欠陥はまた、熱伝導性を低下させる効果を有する。エージングの過程に関し、ミクロ構造の肥厚化が生じ、これは高温において一体に焼結することによって生じる。すなわち、顆粒境界におけるミクロ細孔の均質化及び一体成長によって生じる。できる限り低く保たれるべきである熱伝導性は、より高度な圧縮とともに増加してしまう。シリコン、チタン、鉄、ニッケル、ナトリウム、リチウム、銅、マンガン、カリウム及び／又はこれらの元素のいくつかの酸化物によってもたらされる汚染物質は、非晶質相を生じ、これは、顆粒境界においてフィルムを形成する。この種の非晶質相は、顆粒の一体焼結に基づくコーティングの均質化を増長する。この均質化過程は、適当な添加剤を用いることにより、排除されるか、予防されるか、又は少なくとも緩和される。この種の添加剤は、酸化アルミニウムであり、これは沈降結晶の形状で存在する。これらは、上記に掲げた汚染物質に結合し、さらに、顆粒間に存在するミクロ細孔を固定する。酸化アルミニウムは、隣り合う顆粒を結合してしまう珪酸塩をフィルムから吸収する。このように、ギャップ状の空のキャビティーが隣り合う顆粒間に形成され、これらが熱の輸送に対するバリアーとなる。

40

【0005】

本発明の目的は、TBC型のコーティング用の噴霧粉末であって、熱伝導性に関連して有効である、その不均質性が特に目立ち、熱的に耐久性がある噴霧粉末を作ることである

50

。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本目的は、請求項1に記載の噴霧粉末によって達成される。

【0007】

当該噴霧粉末は、高温で安定である耐熱性層の製造に用いることができる。このTBCは、溶射方法によって基体状に形成することができる。当該基体は、あらかじめ単層又は多層の部分的なコーティング、特に下塗り剤を有していてもよい。少なくとも一種の断熱機能性材料が用いられ、これは一方で、基体よりも低い熱伝導性を有し、他方で高温において化学的及び熱的に安定な相を形成する。当該噴霧粉末は粒子を含み、これらはそれぞれ、凝集体のようなマイクロ構造を有しており、これは、互いに接着した複数の顆粒によって形成される。これらの顆粒は、一の機能性材料又は複数の機能性材料からなる。一の添加剤又は複数の添加剤からなる、少なくとも一種の更なる成分が含まれる。この更なる成分は機能性材料顆粒の表面上に、すなわち、主に顆粒の境界帯に、微細に分布している。当該さらなる成分は、与えられた形態で又は転換させられた形態で、機能性材料間で高温において形成される焼結化合物に対し、阻害又は排除効果を奏する。本発明による噴霧粉末は、特異的に製造される、粒子のマイクロ構造を有する。これらのマイクロ構造は、溶射によるコーティングの間に、少なくとも部分的に維持され、したがって、より低い熱伝導性を伴う高度に顕著な不均質性を与える。この不均質性は、適当な添加剤及び添加剤の変化により生じる材料のおかげで、要求される耐久性を有する。

【0008】

従属項2から6は、本発明の噴霧粉末の有利な態様に関する。本発明による噴霧粉末の製造方法は、請求項7から9の対象である。請求項10はTBCを有する、コーティングされた基体に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明を、以下、図面に言及しながら説明する。

本発明による噴霧粉末は、粒子1のみからなるか、又はこれらを含む。図1に示すように、粒子1はそれぞれ、凝集体のようなマイクロ構造2を有する。図2は、粒子1全体の断面の略図であり、これは点線で示された二つの領域11及び12の間の境界帯を有する。この配置において、領域11は粒子1の表面である。マイクロ構造2は、粒子1の内部において、矢印で指し示す。粒子1は、互いに接着した複数の顆粒3からなる。顆粒3の表面30において、顆粒は隣り合う顆粒と接触しており、マイクロ細孔が焼結の少ない境界帯5を形成する。格子欠陥、不純物イオン類及び／又はさらなるマイクロ細孔（図示せず）は、顆粒3内の熱伝導性の低下に寄与し、これらもまた多結晶質である。

【0010】

各顆粒3は、一の機能性材料からなり、その機能は高温において該機能性材料顆粒3を通じる熱の流れを低く抑えることである。異なる機能性材料があってもよい。少なくとも一種の添加剤4が粒子1の更なる成分をなす。この更なる成分は機能性材料顆粒3の表面30上に、すなわち、主に顆粒の境界帯5において、微細に分布している。それは、必要に応じて他の形態への転換の後に、高温において機能性材料顆粒3において生じる又は生じ得る均質化焼結効果に対して阻害又は排除効果を奏する。上記添加剤4の転換に関しては、添加剤は初め熔融されて、隣接する機能性材料顆粒3由来の材料と共に新たな相を形成する。当該新たな相は、機能性材料顆粒3の相と共存する。焼結過程に影響を及ぼす添加剤4の効果は、特許文献1に記載されている。

【0011】

添加剤4を、付加的な処置によって最初に有効な形態へ転換される形態で粒子1に組み込むこともできる。添加剤4は、金属塩からなる相に堆積させてもよく、ここで、これらの塩は金属酸化物へと熱的に転換される。熱的処理による塩の転換後に初めて、添加剤4は有効な形態、つまり、焼結過程に影響を及ぼす形態をとる。

【0012】

すべての成分に対し、添加剤4から形成される成分又は添加剤は、5モル%以下の割合、好ましくは最大3モル%の割合である。機能性材料顆粒3は、1nmより大きく10μmよりも小さい平均直径 d_{50} を有し、噴霧粉末の粒子1は1から100μmの範囲の平均直径 d_{50} を有する（顆粒3又は粒子1の50質量%が対応する直径よりも大きい又は小さい）。通常用いられるプラズマ噴霧方法のためには、粒子の直径 d_{50} は好ましくは40から90μmの範囲にある。他の方法のためには、好ましい範囲は、例えば、5から25μmのように、異なり得る。

【0013】

噴霧粉末の粒子1は機能性材料顆粒3の多孔性の凝集体であり、粒子1の外表面11に向かって開放している、それぞれ通じている開放細孔キャビティー、すなわち、境界帯5を含む。添加剤4はこれらの細孔キャビティー中に格納されるか、又は、粒子1の外表面11上に堆積される。

10

【0014】

特許文献1に記載の機能性材料は、酸化ジルコニウム、特に、安定化酸化ジルコニウムYSZである。これは、特に有利な材料である。しかしながら、他の材料を用いることもできる。

【0015】

パイロクロア状構造を有するセラミック材料、例えば、ジルコン酸ランタンを機能性材料として用いることができる（米国特許第61117560、Maloneyを参照されたい）。パイロクロア状構造は具体的に、式 $A_2B_2O_7$ によって表され、式中、A及びBはカチオン形態 A^{n+} 及び B^{m+} で存在する元素であり、ここで、それらの電荷 $n+$ 及び $m+$ にあたる（ n, m ）の値の組は、（3, 4）又は（2, 5）である。パイロクロア構造のためのより一般的な式は $A_{2-x}B_{2+x}O_{7-y}$ であり、式中、 x 及び y は1より小さい正の数である。A及びBについては、以下の化学元素が選択し得る：A=L a, C e, P r, N d, S m, E u, G d, T b, D y, H o, E r, T m, Y b又はこれらの化学元素の混合、及びB=Z r, H f, T i。

20

【0016】

更なる使用し得る機能性材料は、マグネトプランバイト相（国際公開第99/42630号、Gadow）： $MMeAl_{11}O_{19}$ 、 $M=L a, N d$ 及び $Me=M g, Z n, C o, M n, F e, N i, C r$ 、である。

30

【0017】

例えば、Al-、Mg-又はLa-酸化物を、添加剤4として使用することができ、さらに、酸化イットリウムアルミニウム（米国特許第6203927号明細書参照、Subramanianら）又はスピネル、特に酸化マグネシウムアルミニウムも使用し得る。添加剤4を機能性材料顆粒3の間に組み込む方法として、例えば、以下の工程を用いることができる。一方で、粒子形状の機能性顆粒の凝集体を製造し、他方において、溶解したAl-、Mg-又はLa-硝酸塩又はそれらの対応する酢酸塩から金属塩溶液を調製する。凝集体粒子を当該溶液に含浸させ、含浸された粒子を乾燥する。この含浸は繰り返すことができる。有効な添加剤である酸化物への転換は、上記の硝酸塩又は酢酸塩の熱処理によって生じる。凝集体は、機能性顆粒3のスラリーの噴霧乾燥及びそれに次ぐ乾燥された中間生成物の焼結（か焼）によって得られる。

40

【0018】

各添加剤4、又は焼結過程に有効に影響を及ぼすその転換した形態は、機能性材料中への拡散が大部分回避されるように、機能性材料と混和性であってはならない。

【0019】

本発明の噴霧粉末の製造方法は、本質的にはすでに上記に説明した。また、上記A1に加え、代替物、すなわち代替物A2が存在する。

A1) 添加剤4の少なくとも一種を、含浸方法によって機能性材料3の多孔性凝集体に導入する。

50

A 2) 凝集体は、機能性材料顆粒 3 及び微視に分散された添加剤 4 の混合物から製造され、ここで、凝集体は、好ましくは、スラリー（スラリーの形成）の噴霧乾燥及びそれに次ぐ焼によって製造される。添加剤 4 は、例えば、硝酸塩、塩化物又は酢酸塩であり、溶液中のスラリーに導入することができる。溶液の代わりに、懸濁液を使用することもでき、この場合、添加剤 4 はコロイド状に分散される。

【0020】

最終的な有利な方法の工程において、凝集体はプラズマ炎中に短時間導入され、部分的に熔融される。必要であれば、成分は少なくとも部分的には添加剤の熱転換から得られ、これは、焼成過程の障害を生じる。さらに、粉末粒子 1 の機械的により強い形態が形成され、これにより、部分的に焼結された縁層 10 が生じる。

10

【産業上の利用可能性】

【0021】

本発明は、TBC型のコーティング用の噴霧粉末であって、熱伝導性に関連して有効であるその不均質性が特に目立ち、熱的に耐久性がある、噴霧粉末等を提供する。

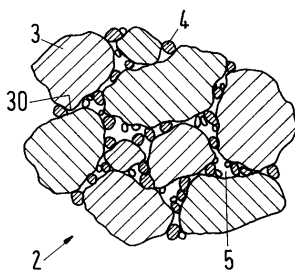
【図面の簡単な説明】

【0022】

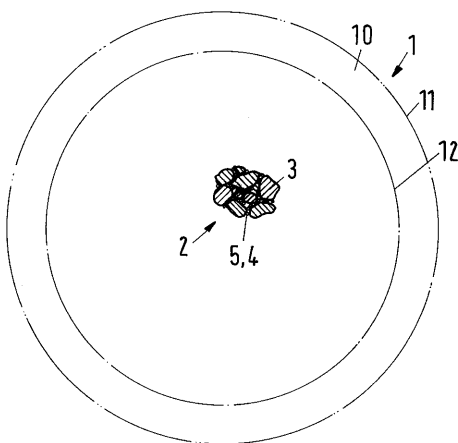
【図1】 本発明による噴霧粉末の粒子が有するミクロ構造を表す。

【図2】 粒子全体の略図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 ラジブ ジェイ、ダマーニ

スイス国 ヴィンタートゥーア、クルリシュトラーセ 46

(72)発明者 カスパール ホネッガー

スイス国 ヴァレンヴィル、バルタースヴィラーシュトラーセ 5

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 特開平07-144971 (JP, A)

特開平05-339697 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/628

C23C 4/10-4/12