

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4738414号  
(P4738414)

(45) 発行日 平成23年8月3日(2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int.Cl.

F 1

**C23C 4/12 (2006.01)**  
**C23C 4/10 (2006.01)**  
**CO4B 41/87 (2006.01)**

C 23 C 4/12  
C 23 C 4/10  
CO 4 B 41/87  
CO 4 B 41/87

J  
U

請求項の数 5 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2007-530578 (P2007-530578)  
(86) (22) 出願日 平成17年8月4日 (2005.8.4)  
(65) 公表番号 特表2008-512566 (P2008-512566A)  
(43) 公表日 平成20年4月24日 (2008.4.24)  
(86) 國際出願番号 PCT/DE2005/001380  
(87) 國際公開番号 WO2006/029587  
(87) 國際公開日 平成18年3月23日 (2006.3.23)  
審査請求日 平成20年5月27日 (2008.5.27)  
(31) 優先権主張番号 102004044597.4  
(32) 優先日 平成16年9月13日 (2004.9.13)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 390035448  
フォルシュングスツェントルム・ユーリッヒ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシェレンクテル・ハフツング  
ドイツ連邦共和国、ユーリッヒ、ウイルヘルムヨーネンストラーゼ (番地なし)  
(74) 代理人 100069556  
弁理士 江崎 光史  
(74) 代理人 100111486  
弁理士 鍛治澤 實  
(72) 発明者 ヴァセン・ローベルト  
ドイツ連邦共和国、52134 ヘルツォーゲンラート、エンゲルレスストラーゼ、  
10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】薄く高密度のセラミック層の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

大気プラズマ溶射法によって層を設ける、基体上に薄く高密度のセラミック層を製造する方法において、以下の各段階

- 基体を塗布すべきセラミックの溶融温度（ケルビン温度）の少なくとも 1 / 4 に相当する温度に予熱すること；
- 溶射添加物として  $50 \mu m$  以下の  $d_{50}$  - 値を持つセラミック粉末又はセラミック粉末混合物を使用すること；
- 基体に衝突する際に  $200 m/s$  よりも早い粒子速度に調整すること；
- 粒子温度を、該粒子が基体表面に衝突する際に、被覆すべきセラミックの溶融温度よりも少なくとも 5 % (ケルビン温度) 上にある様に調整すること；
- 溶射添加物の量及びプラズマバーナーの転移速度を、基体の一度の通過の際に  $100 \mu m$  より薄い層厚に調節する様に調整すること、その際に溶射距離を  $150 mm$  以下として ロボット速度を  $50 \sim 400 mm/s$  とすること；及び
- その際に、 $10^{-1} mbar L/(cm^2 s)$  より少ない漏出量の気密な層を作製すること

を含むことを特徴とする、上記方法。

## 【請求項 2】

溶射添加物として  $30 \mu m$  以下の  $d_{50}$  - 値を持つセラミック粉末又はセラミック粉末混合物を使用する、請求項 1 に記載の方法。

10

20

**【請求項 3】**

懸濁物の状態の粉末をプラズマ火炎の中に導入する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

基体に衝突する際に 250 m / 秒より大きい粒子速度に調整する請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

**【請求項 5】**

粒子が、基体表面に衝突する際に被覆すべきセラミックの溶融温度（ケルビン温度）よりも少なくとも 10 % 上にある温度を有するように調整する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

10

**【技術分野】****【0001】**

本発明は気密に作製されているセラミック層、特に 100 μm 以下の厚さのセラミック層の製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

基体上に薄い層を製造するためには溶射技術、特に大気プラズマ溶射が非常に適していることがわかっている。

**【0003】**

大気プラズマ溶射 (APS) の場合、粒子状又は懸濁物状の溶射添加物をプラズマ線によって、基体の被覆すべき表面に溶射する。プラズマは、高温のために中性粒子が解離しそしてイオン化している熱いガスである。従ってガスに比べて、プラズマ中には帯電した粒子、例えば電子及びイオンが存在している。

20

**【0004】**

プラズマを生じさせるためには、いわゆるプラズマバーナー (Plasmabrenner) において高周波着火装置 (Hochfrequenzzündung) によってカソードとアノードとの間にアークを発生させる。適切に選択されたガスを供給した場合には、プラズマバーナーのノズルから焦点を合わせて高速で流れ出る高い熱含量のプラズマ線が生じる。プラズマコーン (Plasma kegel) の最も熱い部分で生じる温度は 20000 K 以上にまで達する。粉末あるいは懸濁物を導入した後に粉末粒子に熱及びパルスを伝達する。それによって該粉末粒子を溶融しそして吹き付ける。選択されたパラメータによって粉末粒子は基体上に一定の速度及び温度で塗布される。

30

**【0005】**

溶射パラメータを適正に調整することが APS で生じた層の品質及び性能を決定する。その際に、調整される方法パラメータは、プラズマガス及び粉末キャリアガスの流量及び組成、電流、電圧、粉末量、粒子速度及び粒子温度並びに基体温度及び更に溶射距離及びプラズマバーナーと基体との間の相対的速度である。

**【0006】**

大気プラズマ溶射されたセラミック層は一般に、異なる 2 種類で形成される沢山の孔様構造、即ち、ヒビ割れ並びに粗い、大抵、球状孔を有する。

40

**【0007】**

ヒビ割れの場合にはいわゆる分節性ヒビ割れ及び微小ヒビ割れに更に区別できる。前者は沢山の溶射薄層を貫いて被覆方向に対して平行に走り、それどころか一部は全層を貫いて走る。ミクロ幅ヒビ割れは薄層相互の間 (層間) 又は薄層内 (層内) に存在しており、一般に 1 ミクロメータ以下明らかな小さいヒビ割れ開口幅を有している。このミクロ幅ヒビ割れは網目状に互いに結合しており、層にガス透過性を持たせている。同様にガス透過性は球状孔及び分節性ヒビ割れ、特に層全体に走るそれによってもたらされる。

**【0008】**

従来技術に従って今日製造される APS 層の場合には、これらの多孔構造は、気密な層と呼ぶことのできる程には抑制されていない。特に  $10^{-1} \text{ mbar L} / (\text{cm}^2 \text{ s})$  以

50

下の漏出量の気密な層を製造することは追加的な熱的後処理なしでは従来には実現できていない。

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0009】**

本発明の課題は、 $10^{-1}$  mbar L / (cm<sup>2</sup> S) より少ない漏出量の薄く、かつ、同時に気密なセラミック層を基体上に、追加的な熱的後処理なしに製造する方法を提供することである。

**【課題を解決するための手段】**

**【0010】**

本発明の課題は請求項1の特徴事項を有する方法によって解決される。本発明の方法の有利な実施態様は、請求項1に従属する従属形式の請求項に記載されている。

**【0011】**

本発明の対象は、本方法を実施する間に、特別な一連のパラメータに調整されている大気プラズマ溶射法によって解決される。これらのパラメータの組合せは、有利にも気密で $10^{-1}$  mbar L / (cm<sup>2</sup> S) より少ない漏出量の薄いセラミック層、特に 100 μm 以下の層厚のセラミック層を基体上に析出させることを実現する。

**【0012】**

以下にこれに必要な、所期の効果を実現する大気プラズマ溶射法 (APS) のパラメータを記載する。

1. 一回の層塗工工程で層を製造（一つの層）：これは、プラズマバーナーが一度だけの被覆工程で基体に塗工することを意味する。一工程だけを使用することが異なる溶射層の間でのひび割れ傾向を減少させる。このことは普通の多数の工程を必要とする慣用の技術に対峙するものである。

2. 最高で約 100 μm の析出層厚の調整：これは分節性ヒビ割れの発生を避ける。

3. 使用するセラミックの溶融温度の少なくとも 25 % (ケルビン温度) の高温に基体を予熱する：この手段は既に析出した粒子を一部再溶融することによって個々の溶射薄層の間の接合を改善する。

4. プロセスパラメータを適切に選択することによって、200 m / 秒以上、特に 250 m / 秒以上の値の、基体に溶射する際の早い粒子速度の調整：これによって微小ヒビ割れを生じる傾向の少ない薄い溶射薄層が生じる。

5. パラメータの適切な選択によって溶融温度の少なくとも 5 %、さらに好ましくは 10 % 上という値の比較的に高い粒子温度を、基体に溶射する際に調整：これは再溶融及び結合を促進し、このことが微細ヒビ割れを抑制する。

**【0013】**

上記の方法パラメータの一部は基体表面に対するプラズマバーナーの幾何学的関係によって実現される。例えば、4 及び 5 の点に従うパラメータの調整は、大き過ぎない溶射距離、即ち、一般に 150 mm 以下を用いることによって有利に実現できる。

**【0014】**

更に 50 μm 以下、好ましくは 30 μm 以下の  $d_{50}$  - 値を有する細かいが未だ流動性の粒子の状態の溶射添加物を選択することが、析出すべき層において高い密度を調整することを容易にする。

**【0015】**

ロボット速度及び粉末供給速度は、唯一の被覆工程で 100 μm より薄い層厚の適切な密度の層を作製するように選択する。有利なロボット速度は 50 ~ 400 mm / 秒である。

**【0016】**

上述の方法に適する材料としては、特に一つの融点を有するセラミック材料、例えば酸化ジルコニアム、安定剤添加物と一緒にのそれ、ペロブスカイト、黄緑石 (Pyrochlore)、アルミニン酸塩、酸化アルミニウム、スピネル、炭化硼素、炭化チタン等がわかっている。

10

20

30

40

50

## 【0017】

本発明の方法は種々の層の製造に容易に使用され、特に高温燃料電池のための高密度電解質層、ガス分離技術のための膜並びに酸化又は腐食保護層に使用される。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0018】

以下に本発明の対象を図面並びに二つの実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

## A) 高温燃料電池用電解質層：

アノードを備えた多孔質基体をプラズマバーナーにて約500 の温度に予熱する。プラズマバーナーとしては例えばSulzer Metco社のTRIPLEX II バーナー又はF4 - バーナーを使用する。電力及びプロセスガス流は、高いプロセスガス速度及びプロセスガス温度が生じるような高さを選択する。粉末としてはイットリアで十分に安定化された溶融し破碎された $20 \mu m$ の $d_{50}$  - 値の酸化ジルコニウム(YSZ)を使用する。粒子速度は基体に衝突する際に $300 m/s$ 以上であり、温度は $3000$ である。溶射距離は $90 mm$ である。溶射被覆の際の基体温度は約 $800$ に達する。ロボット速度及び粉末供給速度は、一つの工程で約 $90 \mu m$ の厚さの高密度YSZ - 層が生じるように選択する。このために調整したロボット速度は $150 mm/s$ である。

## 【0019】

こうして製造されたYSZ - 層は一般に $10^{-2} mbar (cm^2/s)$ より少ない漏出量を有している。

## 【0020】

図面は、多孔質基体、その上に配置された中間層及び更にその上に配置された、本発明のAPS法で溶射塗工した高密度のYSZ - 電解質層を持つ上記実施例の層構造を示している。

## B) 繊維複合材料のための腐食防止層：

CFC - 材料よりなる繊維複合材料(炭素繊維複合体)に未だヒビ割れを持つ多層を設ける。この層を、基体並びに多層に対しての腐食性又は酸化性の大気の攻撃を避けるために、ここに説明した本発明に従って、 $La_2Hf_2O_7$ よりなる別の気密な層で被覆する。場合によっては、多層と $La_2Hf_2O_7$ との間の反応を抑制するためにセラミック中間層を挟み込んでもよい。

## 【0021】

高密度の $La_2Hf_2O_7$ 層を製造するために、約 $30 \mu m$ の $d_{50}$  - 値を有する噴霧乾燥粉末を使用する。予熱の際に基体をバーナー(TRIPLEX II, F4, 又は高性能化バーナー)で約 $400$ に予熱する。粒子速度は $2900$ 程度の温度で約 $210 m/s$ である。得られる層厚は約 $35 \mu m$ に達する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0022】

【図1】本発明の方法に従って製造した高温燃料電池用電解質層の切断面図である。この層は多孔質基体の上に中間層、その上の高密度のAPS - YSZ電解質層で構成されている。

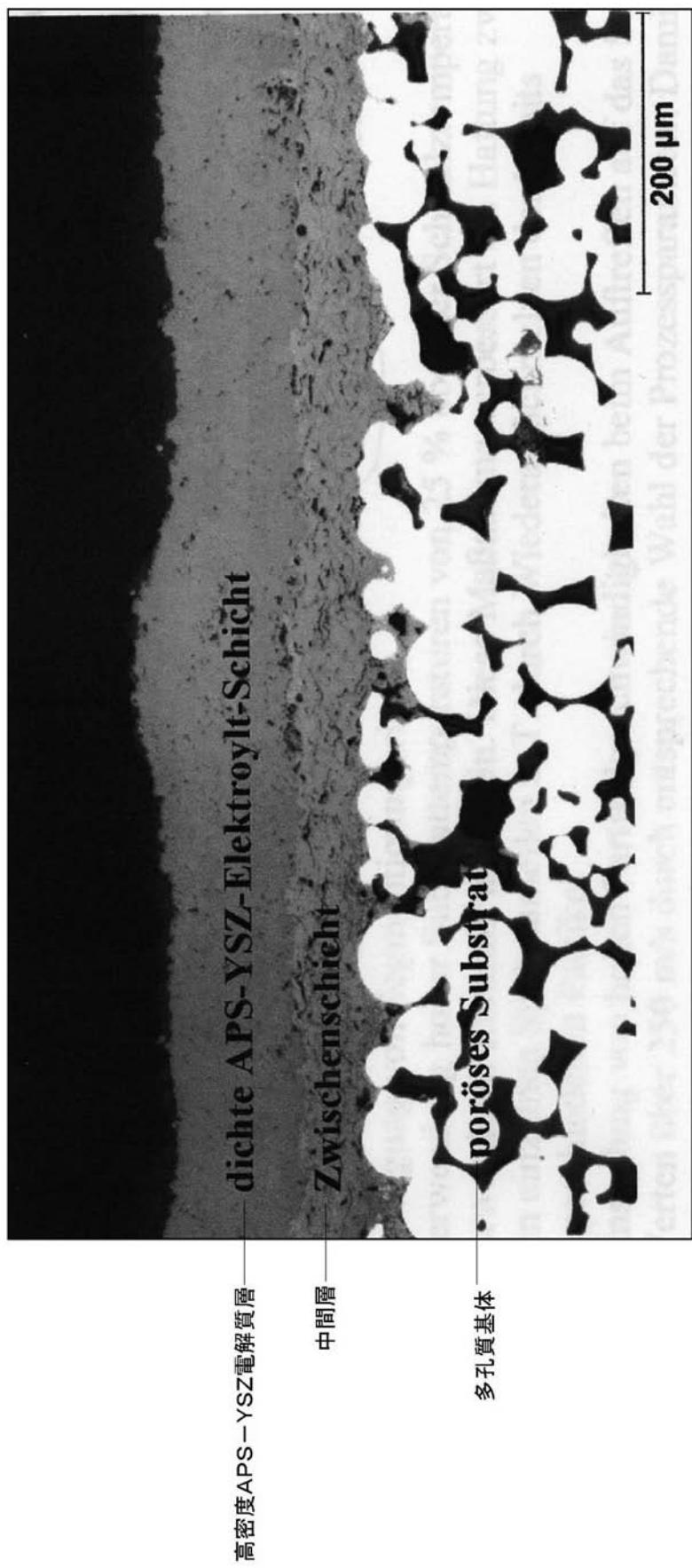
10

20

30

40

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ハティラーマニ・ダグ

ドイツ連邦共和国、52428 ユーリヒ、ミューレンドリーシュ、18アー

(72)発明者 シュテーファー・デトレフ

ドイツ連邦共和国、52382 ニーダーツィア、タウベンフォルスト、9

審査官 梅屋 健太郎

(56)参考文献 特開平05-074465(JP,A)

特開昭63-218272(JP,A)

特開平03-505895(JP,A)

特開平04-323358(JP,A)

特開2002-037665(JP,A)

特開平11-350106(JP,A)

特開2001-115248(JP,A)

特開平02-267254(JP,A)

特開平02-097656(JP,A)

特開2004-143591(JP,A)

特開2000-282214(JP,A)

特開平06-240435(JP,A)

特開2002-348653(JP,A)

特開2003-253417(JP,A)

特開2003-226953(JP,A)

特開平04-043565(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 4/00-6/00

C04B 41/87