

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6893121号
(P6893121)

(45) 発行日 令和3年6月23日(2021.6.23)

(24) 登録日 令和3年6月2日(2021.6.2)

(51) Int. Cl.	F 1	
C 2 3 C	4/04	(2006.01)
C 2 3 C	4/08	(2016.01)
C 2 3 C	4/11	(2016.01)
C 2 3 C	4/134	(2016.01)
C 2 3 C	4/129	(2016.01)

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2017-105687 (P2017-105687)	(73) 特許権者	000005119
(22) 出願日	平成29年5月29日 (2017.5.29)		日立造船株式会社
(65) 公開番号	特開2018-199856 (P2018-199856A)		大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8
(43) 公開日	平成30年12月20日 (2018.12.20)		9号
審査請求日	令和2年1月7日 (2020.1.7)	(74) 代理人	100110847
特許法第30条第2項適用	1. 平成29年1月6日に大阪大学で開催された博士学位論文発表会にて発表		弁理士 松阪 正弘
特許法第30条第2項適用	2. 平成29年2月2日に中外炉工業株式会社堺事業所で開催された一般社団法人日本溶接協会平成28年度第3回表面改質技術研究委員会にて発表	(74) 代理人	100136526
			弁理士 田中 勉
		(74) 代理人	100136755
			弁理士 井田 正道
		(72) 発明者	勝木 誠
			大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8
			9号 日立造船株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶射材料の製造方法、溶射材料および溶射方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラズマ溶射、フレイム溶射またはレーザ溶射に用いられる溶射材料の製造方法であって、

- a) 微粒子を液状の樹脂中に分散させる工程と、
- b) 前記 a) 工程で得られた混合物を硬化させる工程と、
- c) 前記 b) 工程で得られた硬化物を、前記微粒子よりも粒径が大きい粒子に粉碎して溶射材料を得る工程と、

を備え、

前記微粒子が、

セラミックスまたは金属であるベース材料により形成されたベース微粒子と、

前記ベース材料とは異なる、溶射被膜を緻密化するための補助材料により形成され、前記混合物における体積比率が前記ベース微粒子よりも小さい補助微粒子と、

を含み、

前記補助材料が金属であり、かつ、前記補助材料の融点が前記ベース材料の融点よりも低いことを特徴とする溶射材料の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の溶射材料の製造方法であって、

前記ベース微粒子の平均粒径が、前記補助微粒子の平均粒径よりも大きいことを特徴とする溶射材料の製造方法。

【請求項 3】

プラズマ溶射、フレーム溶射またはレーザー溶射に用いられる溶射材料であって、
 微粒子と、前記微粒子間に存在する樹脂とにより形成された粒子であり、
 前記微粒子が、
 セラミックスまたは金属であるベース材料により形成されたベース微粒子と、
 前記ベース材料とは異なる、溶射被膜を緻密化するための補助材料により形成され、体積比率が前記ベース微粒子よりも小さい補助微粒子と、
 を含み、
前記補助材料が金属であり、かつ、前記補助材料の融点が前記ベース材料の融点よりも低いことを特徴とする溶射材料。

10

【請求項 4】

プラズマ溶射、フレーム溶射またはレーザー溶射に用いられる溶射材料の製造方法であって、
 a) セラミックスまたは金属の微粒子を液状の樹脂中に分散させる工程と、
 b) 前記 a) 工程で得られた混合物を硬化させる工程と、
 c) 前記 b) 工程で得られた硬化物を、前記微粒子よりも粒径が大きい粒子に粉碎して溶射材料を得る工程と、
 を備え、
 前記微粒子が、
 第 1 微粒子と、
 前記第 1 微粒子よりも平均粒径が小さい第 2 微粒子と、
 を含み、
前記第 1 微粒子の平均粒径が、前記第 2 微粒子の平均粒径の 10 倍以上であることを特徴とする溶射材料の製造方法。

20

【請求項 5】

請求項 4 に記載の溶射材料の製造方法であって、
 前記第 1 微粒子の平均粒径が、1 μm よりも大きいことを特徴とする溶射材料の製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載の溶射材料の製造方法であって、
 前記混合物における前記微粒子の体積比率が、52% 以上であることを特徴とする溶射材料の製造方法。

30

【請求項 7】

プラズマ溶射、フレーム溶射またはレーザー溶射に用いられる溶射材料であって、
 セラミックスまたは金属の微粒子と、前記微粒子間に存在する樹脂とにより形成された粒子であり、
 前記微粒子が、
 第 1 微粒子と、
 前記第 1 微粒子よりも平均粒径が小さい第 2 微粒子と、
 を含み、
前記第 1 微粒子の平均粒径が、前記第 2 微粒子の平均粒径の 10 倍以上であることを特徴とする溶射材料。

40

【請求項 8】

溶射方法であって、
 d) 請求項 1 および 2、並びに、請求項 4 ないし 6 のいずれか 1 つに記載の製造方法にて製造された溶射材料を準備する工程と、
 e) 前記溶射材料を用いてプラズマ溶射、フレーム溶射またはレーザー溶射を行うことにより、加熱された前記微粒子を基材上にて結合させて被膜を形成する工程と、
 を備えることを特徴とする溶射方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶射に関する。

【背景技術】

【0002】

プラズマ溶射やフレイム溶射、レーザ溶射では、金属やセラミックス等の粉末材料を高温のプラズマ流や火炎流、集光したレーザビーム中に導入し、溶融した材料粒子を基材表面に吹き付けて堆積させることによって被膜を形成する。これらの溶射法は、工業的な製造技術として確立しており、対象物を密閉空間内に配置する必要がなく、また、大面積、長尺物への適用が可能である。

10

【0003】

また、特許文献1では、セラミックスまたは金属の微粒子が、当該微粒子よりも粒径が大きい樹脂の粒子中に分散している溶射材料が提案されている。当該溶射材料は、プラズマ溶射、フレイム溶射またはレーザ溶射に用いられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2015-45068号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

ところで、特許文献1のように、微粒子および樹脂を含む溶射材料を利用する場合、エア搬送にて取り扱いが困難であったナノサイズの微粒子を用いて溶射を行うことが可能であるが、緻密な被膜を形成することが容易ではない場合がある。また、上記溶射材料では、微粒子の比率を増大して、溶射時における成膜速度を大きくすることが困難となる場合もある。したがって、緻密な被膜を形成することが可能な溶射材料、および、溶射時における成膜速度を大きくすることが可能な溶射材料が求められている。

【0006】

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、緻密な被膜を形成することが可能な溶射材料、および、溶射時における成膜速度を大きくすることが可能な溶射材料を提供することを目的としている。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

請求項1に記載の発明は、プラズマ溶射、フレイム溶射またはレーザ溶射に用いられる溶射材料の製造方法であって、a)微粒子を液状の樹脂中に分散させる工程と、b)前記a)工程で得られた混合物を硬化させる工程と、c)前記b)工程で得られた硬化物を、前記微粒子よりも粒径が大きい粒子に粉砕して溶射材料を得る工程とを備え、前記微粒子が、セラミックスまたは金属であるベース材料により形成されたベース微粒子と、前記ベース材料とは異なる、溶射被膜を緻密化するための補助材料により形成され、前記混合物における体積比率が前記ベース微粒子よりも小さい補助微粒子とを含み、前記補助材料が金属であり、かつ、前記補助材料の融点が前記ベース材料の融点よりも低い。

40

【0010】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の溶射材料の製造方法であって、前記ベース微粒子の平均粒径が、前記補助微粒子の平均粒径よりも大きい。

【0011】

請求項3に記載の発明は、プラズマ溶射、フレイム溶射またはレーザ溶射に用いられる溶射材料であって、微粒子と、前記微粒子間に存在する樹脂とにより形成された粒子であり、前記微粒子が、セラミックスまたは金属であるベース材料により形成されたベース微粒子と、前記ベース材料とは異なる、溶射被膜を緻密化するための補助材料により形成され、体積比率が前記ベース微粒子よりも小さい補助微粒子とを含み、前記補助材料が金属

50

であり、かつ、前記補助材料の融点が前記ベース材料の融点よりも低い。

【0012】

請求項4に記載の発明は、プラズマ溶射、フレイム溶射またはレーザー溶射に用いられる溶射材料の製造方法であって、a) セラミックスまたは金属の微粒子を液状の樹脂中に分散させる工程と、b) 前記a)工程で得られた混合物を硬化させる工程と、c) 前記b)工程で得られた硬化物を、前記微粒子よりも粒径が大きい粒子に粉碎して溶射材料を得る工程とを備え、前記微粒子が、第1微粒子と、前記第1微粒子よりも平均粒径が小さい第2微粒子とを含み、前記第1微粒子の平均粒径が、前記第2微粒子の平均粒径の10倍以上である。

【0014】

請求項5に記載の発明は、請求項4に記載の溶射材料の製造方法であって、前記第1微粒子の平均粒径が、1 μmよりも大きい。

【0015】

請求項6に記載の発明は、請求項4または5に記載の溶射材料の製造方法であって、前記混合物における前記微粒子の体積比率が、52%以上である。

【0016】

請求項7に記載の発明は、プラズマ溶射、フレイム溶射またはレーザー溶射に用いられる溶射材料であって、セラミックスまたは金属の微粒子と、前記微粒子間に存在する樹脂とにより形成された粒子であり、前記微粒子が、第1微粒子と、前記第1微粒子よりも平均粒径が小さい第2微粒子とを含み、前記第1微粒子の平均粒径が、前記第2微粒子の平均粒径の10倍以上である。

【0017】

請求項8に記載の発明は、溶射方法であって、d) 請求項1および2、並びに、請求項4ないし6のいずれか1つに記載の製造方法にて製造された溶射材料を準備する工程と、e) 前記溶射材料を用いてプラズマ溶射、フレイム溶射またはレーザー溶射を行うことにより、加熱された前記微粒子を基材上にて結合させて被膜を形成する工程とを備える。

【発明の効果】

【0019】

請求項1ないし3の発明では、緻密な被膜を形成することが可能な溶射材料を提供することができ、請求項4ないし7の発明では、溶射時における成膜速度を大きくすることが可能な溶射材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】溶射装置の構成を示す図である。

【図2】溶射材料の製造の流れを示す図である。

【図3A】溶射材料を示す図である。

【図3B】溶射材料を示す図である。

【図4】溶射装置による溶射の流れを示す図である。

【図5A】被膜の断面を示す図である。

【図5B】被膜の断面を示す図である。

【図6A】溶射材料を示す図である。

【図6B】溶射材料を示す図である。

【図7A】被膜の断面を示す図である。

【図7B】被膜の断面を示す図である。

【図8A】溶射材料を示す図である。

【図8B】溶射材料を示す図である。

【図9A】溶射材料を示す図である。

【図9B】溶射材料を示す図である。

【図10A】溶射材料を示す図である。

【図10B】溶射材料を示す図である。

10

20

30

40

50

【図 1 1】溶射装置の他の例を示す図である。

【図 1 2 A】被膜の断面を示す図である。

【図 1 2 B】被膜の断面を示す図である。

【図 1 3】被膜の断面における成分分析結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

図 1 は、溶射装置 1 の構成を示す図である。溶射装置 1 は、基材 9 上にプラズマ溶射を行う装置である。溶射装置 1 は、溶射ガン 1 1 と、プラズマガス供給部 1 2 と、材料貯溜部 1 3 と、搬送ガス供給部 1 4 と、材料搬送部 1 5 とを備える。溶射ガン 1 1 は、プラズマフレア 8 を発生する。プラズマガス供給部 1 2 は、プラズマガスを溶射ガン 1 1 に供給する。プラズマガスは、例えばアルゴンガスおよび水素ガスである。プラズマガスは、ヘリウムガスや他のガスであってもよい。材料貯溜部 1 3 は、溶射に用いられる溶射材料を貯溜する。搬送ガス供給部 1 4 は、材料搬送部 1 5 に搬送ガスを供給する。搬送ガスは、例えばアルゴンガスである。搬送ガスは、アルゴンガス以外のガスであってもよい。材料搬送部 1 5 は、搬送ガス供給部 1 4 からの搬送ガスを利用して溶射材料をプラズマフレア 8 内へと供給する。

10

【0022】

溶射ガン 1 1 は、溶射を行う噴出ノズルである。溶射ガン 1 1 内には、プラズマガスの流路 2 1 が設けられる。流路 2 1 の中央に陰極 2 2 が配置され、陰極 2 2 の下流側に流路を囲うように陽極 2 3 が配置される。陰極 2 2 と陽極 2 3 との間の放電により、噴出口 2 4 からプラズマフレア 8 が噴出される。

20

【0023】

材料搬送部 1 5 は、定量供給部 3 1 と、搬送管 3 2 とを備える。定量供給部 3 1 は、材料貯溜部 1 3 から単位時間当たり一定の量の溶射材料を取り出し、搬送ガスに合流させる。搬送管 3 2 の端部は噴出口 3 3 となっており、噴出口 3 3 から溶射材料が搬送ガスと共に噴出される。溶射材料は、プラズマフレア 8 の進行方向側方からプラズマフレア 8 の中央に向かって垂直に導入される。

【0024】

溶射材料は粉体であり、各粒子（以下、「溶射用粒子」という。）は搬送管 3 2 を詰まらせない大きさを有する。後述するように、各溶射用粒子は、さらに微細な微粒子を含む樹脂の粒子である。溶射用粒子に含まれる微粒子は、セラミック粒子または金属粒子である。プラズマフレア 8 により溶射材料（溶射用粒子）の樹脂が焼失し、熔融状態または半熔融状態の微粒子が基材 9 に向かってプラズマフレア 8 と共に流れる。その結果、基材 9 上に微粒子が堆積し、被膜（すなわち、溶射被膜）が形成される。

30

【0025】

次に、実際に溶射材料を製造した例（以下、「製造例」という。）を参照しつつ溶射材料の製造について説明する。図 2 は、溶射材料の製造の流れを示す図である。まず、セラミックまたは金属の微粒子が準備され、さらに、熱硬化性を有する液状の樹脂が準備される。ここでは、同じ材料で形成され、かつ、平均粒径が異なる第 1 微粒子および第 2 微粒子が、当該微粒子として利用される。第 1 微粒子の平均粒径は、第 2 微粒子の平均粒径よりも大きい。製造例にて使用された第 1 微粒子は、平均粒径が $3.6 \mu\text{m}$ （マイクロメートル）の安定化ジルコニア微粒子（第一希元素化学工業株式会社製、品番「UZ Y - 8 H」）であり、第 2 微粒子は、平均粒径が 200nm （ナノメートル）の安定化ジルコニア微粒子（共立マテリアル株式会社製、品番「K Z - 8 Y F」）である。

40

【0026】

ここで、第 1 および第 2 微粒子の平均粒径は、例えば、レーザ回折・散乱法により求めた粒度分布から算出される。典型的には、第 1 微粒子として準備される粒子群の粒度分布から算出されるメジアン径（ d_{50} ）が、第 1 微粒子の平均粒径である。第 2 微粒子の平均粒径も同様である。また、第 1 および第 2 微粒子が混在した状態で微粒子が準備されてもよい。この場合に、当該微粒子の粒度分布において、例えば、有意な 2 つのピークが確

50

認められるときには、粒度が大きい方のピークが属する区間（粒度）の中央の値が第1微粒子の平均粒径として扱われ、粒度が小さい方のピークが属する区間の中央の値が第2微粒子の平均粒径として扱われてもよい。第1および第2微粒子が混在する微粒子の粒度分布では、統計学的手法により、第1微粒子の平均粒径と、第2微粒子の平均粒径とが求められてもよい。第1微粒子の平均粒径は、第1微粒子の粒度分布における代表的な粒径を示すものであればよく、第2微粒子の平均粒径も同様である。なお、微粒子の平均粒径についてレーザ回折・散乱法による測定が困難な場合は、動的光散乱法により測定が行われてもよい。第1微粒子の製造メーカーが示す平均粒径と、第2微粒子の製造メーカーが示す平均粒径とが十分に相違する（例えば、一方が他方の10倍以上である）場合等には、製造メーカーが示す平均粒径がそのまま採用されてもよい。

10

【0027】

第1微粒子の平均粒径は、例えば1 μm よりも大きく、好ましくは2 μm 以上であり、より好ましくは2.5 μm 以上である。第1微粒子の平均粒径は、溶射用粒子の平均粒径よりも小さい。第2微粒子の平均粒径は、好ましくは、25nm以上1000nm以下である。換言すれば、第2微粒子は、いわゆるナノ粒子であることが好ましい。さらに好ましくは、第2微粒子の平均粒径は、製造メーカーからの入手が容易な50nm以上500nm以下である。また、第1微粒子の平均粒径は、第2微粒子の平均粒径の10倍以上であることが好ましい。上記の理由については後述する。

【0028】

微粒子の材料は、上述のジルコニア（ ZrO_2 ）には限定されず、様々に変更されてよい。例えば、微粒子のセラミックス材料としては、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、ムライト（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ）、酸化ジルコニウム、ジルコン（ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ）、フォルステライト（ $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ）、ステアタイト（ $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ）、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）、チタン酸ジルコン酸鉛（ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ガリウム、酸化ゲルマニウム、酸化イットリウム、酸化銀、酸化コバルト、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化バリウム、等を含む酸化物および複合酸化物群；窒化アルミニウム、窒化ケイ素、等を含む窒化物群；炭化ケイ素等を含む炭化物群；WC/C、WC/Ni、WC/CrC/Ni、WC/Cr/Co、CrC/NiCr、サイアロン（ $\text{SiN}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）等を含むサーメット群が利用可能である。金属の場合の微粒子の材料としては、アルミニウム、銅等の様々な金属が利用可能である。

20

30

【0029】

製造例にて使用された液状の熱硬化性樹脂は、アクリル系の樹脂（JSR株式会社製、品番「KC1280」）である。液状の樹脂は、有機物を主体とするものであれば様々なものが採用されてよく、光硬化性であってもよい。もちろん、他の硬化性樹脂でもよい。硬化性樹脂としては様々なものが利用可能である。例えば、フェノール、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、アルキド樹脂、ポリイミド、ポリアミノビスマレイミド、カゼイン樹脂、フラン樹脂、ウレタン樹脂等を含む熱硬化性プラスチック群の中から選択された一種または複数種が利用可能である。

40

【0030】

微粒子および熱硬化性樹脂が準備されると、これらの混合が行われる（ステップS11）。製造例では、まず、平均粒径が200nmの第2微粒子および液状の樹脂が150 cm^3 の密閉容器内に入れられる。密閉容器内の材料全体の体積に対する第2微粒子の体積比率は、42vol%（質量比率は78.1wt%）である。そして、自転および公転を伴う攪拌・脱泡装置（株式会社写真化学製、品番「SK-350T」）により、第2微粒子を均一に単分散させたペースト状の混合物が得られる。攪拌・脱泡の条件としては、例えば、自転および公転は共に1340rpmであり、運転時間は840秒である。

【0031】

50

続いて、平均粒径が $3.6\ \mu\text{m}$ の第1微粒子が、複数回に分けて混合物に追加される。このとき、所定量の第1微粒子を混合ペーストに追加する毎に、攪拌・脱泡が行われる。混合物における第1微粒子の最終的な体積比率（混合物の全体に対する体積比率）は、 $48.3\ \text{vol}\%$ であり、第2微粒子の最終的な体積比率は、 $21.7\ \text{vol}\%$ である。第1および第2微粒子を含む微粒子全体の体積比率は、 $70\ \text{vol}\%$ である。これにより、混合物は、液状の樹脂中において微粒子がある程度密に充填された状態、換言すると、微粒子が均一に分散した状態となる。なお、混合物における第1微粒子の質量比率は $63.4\ \text{wt}\%$ であり、第2微粒子の質量比率は $28.5\ \text{wt}\%$ であり、微粒子全体の質量比率は $92.0\ \text{wt}\%$ である。

【0032】

後述する混合物の硬化では、混合物において微粒子の分散状態がある程度保持されることが好ましい。ここで、微粒子が一定の粒径の理想的な球体であり、かつ、混合物において微粒子が単純立方構造をとると仮定する。この場合、単純立方構造の充填率は約 52.4% となるため、第1および第2微粒子を含む微粒子全体の体積比率が $52\ \text{vol}\%$ 以上であれば、混合物において微粒子の分散状態が適切に保持されるといえる。実際には、微粒子は、平均粒径が互いに異なる第1微粒子と第2微粒子とを含む。したがって、微粒子の分散状態をより確実に保持するには、微粒子の体積比率は、 $60\ \text{vol}\%$ 以上であることが好ましく、 $65\ \text{vol}\%$ 以上であることがより好ましい。溶射材料の溶射では、微粒子の体積比率が高いほど成膜速度が大きくなり、成膜効率（生産性）が向上する。混合物における微粒子の体積比率は、例えば $90\ \text{vol}\%$ 以下であり、微粒子間に入り込む樹脂の量がある程度多くする場合には、微粒子の体積比率は、 $85\ \text{vol}\%$ 以下であることが好ましい。

【0033】

既述のように、第1微粒子の平均粒径は、第2微粒子の平均粒径の10倍以上であることが好ましい。ここで、直径が1である大球が充填された空間において、大球間の隙間に内接することが可能な小球の直径について考える。3個の大球を正三角形の頂点に配置する場合に、これらの大球に内接する小球の直径は 0.155 となり、4個の大球を正四面体の頂点に配置する場合に、これらの大球に内接する小球の直径は 0.225 となる。また、6個の大球を正八面体の頂点に配置する場合に、これらの大球に内接する小球の直径は 0.414 となり、8個の大球を正六面体の頂点に配置する場合に、これらの大球に内接する小球の直径は 0.732 となる。したがって、大球の直径と小球の直径との比の値は、 $1.37\sim 6.45$ となる。

【0034】

大球および小球は、それぞれ第1微粒子および第2微粒子に相当すると考えることができ、第1微粒子の粒径が第2微粒子の粒径の 6.45 倍以上であれば、第2微粒子は、第1微粒子間の隙間に内接可能となる。実際には、混合物における流動性を確保するために、第2微粒子と第1微粒子との間に樹脂が介在する、ある程度の隙間が必要となる。したがって、第1微粒子の平均粒径は、第2微粒子の平均粒径の10倍以上であることが好ましいといえる。上記隙間をさらに大きくするには、第1微粒子の平均粒径は、第2微粒子の平均粒径の15倍以上であることが好ましい。第1微粒子間の隙間に第2微粒子を充填するという観点では、混合物における第1微粒子の体積比率は、第2微粒子の体積比率よりも大きいことが好ましい。

【0035】

続いて、微粒子および液状の樹脂の混合物は、ホットプレート等により加熱される。これにより、微粒子の分散状態を保ったまま、当該混合物が硬化し、硬化物が得られる（ステップS12）。製造例では、ペースト状の混合物が約150で30分間加熱される。当該硬化物は、室温まで自然冷却される。液状の樹脂として光硬化性の樹脂が使用される場合は、混合物に紫外線等の光を照射することにより、硬化物が得られる。液状の樹脂は、硬化性を有すればよく、例えば、放置することにより自然に硬化する樹脂であってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

その後、硬化物は、振動式のミル（いわゆる、高速振動試料粉碎機）を用いて粉碎される（ステップ S 1 3）。粉碎後の硬化物は、篩を用いて分画される。これにより、微粒子よりも粒径が大きい粒子（すなわち、溶射用粒子）である溶射材料が得られる。製造例では、粉碎後の硬化物は、45 μm以上106 μm以下の粒度範囲で分画される。なお、篩上に残留した粒子（すなわち、上記粒度範囲よりも粒径が大きい粗大粒子）は、例えば、上述のミルに戻されて再度粉碎されてもよい。また、当該粒度範囲よりも粒径が小さい過粉碎粒子は、例えば、ステップ S 1 1において微粒子と共に液状の樹脂に混合されてもよい。

【 0 0 3 7 】

図 3 A および図 3 B は、製造例の溶射材料を示す図であり、走査型電子顕微鏡を用いて撮像した写真である（後述の図 5 A、図 5 B、図 6 A、図 6 B、図 7 A、図 7 B、図 8 A、図 8 B、図 9 A および図 9 B において同様である。）。図 3 A および図 3 B の溶射材料では、平均粒径が 3.6 μm の第 1 微粒子と、平均粒径が 200 nm の第 2 微粒子とを含む微粒子が、微粒子間に存在する樹脂により互いに結合されて溶射用粒子が形成されている。このように、各溶射用粒子は、複数の微粒子と、これらの微粒子を保持する樹脂部とを備える。溶射用粒子は、各微粒子（第 1 微粒子または第 2 微粒子）よりも粒径が大きい樹脂の粒子であると捉えることもでき、この場合、微粒子は、当該樹脂の粒子の内部に分散して存在しているといえる。溶射用粒子における微粒子の体積比率（平均的な体積比率）は、上記混合物における体積比率とほぼ同じである。

【 0 0 3 8 】

溶射用粒子の粒度範囲は、溶射装置 1 にて利用可能であれば様々に変更されてよい。粒度範囲は、分級に使用する篩の目開きにより定義可能である。硬化物の粉碎により得られる溶射用粒子の粒径は、含有する微粒子よりも大きいのであれば様々に決定されてよい。ここで、10 μm 以下の粒径を有する粉末については、通常の粉末供給装置においてガス搬送を安定して行うことが容易ではなく、搬送管を詰まらせることがある。したがって、溶射装置 1 にて容易にガス搬送を行うには、溶射用粒子の粒径は、10 μm よりも大きいことが好ましい。また、各溶射用粒子において、ある程度の個数の第 1 微粒子を含ませるという観点では、溶射用粒子の粒径は、第 1 微粒子の平均粒径の 5 倍以上であることが好ましい。溶射装置 1 の搬送管 3 2 において、溶射用粒子が詰まることを防止するには、溶射用粒子の粒径は、搬送管 3 2 の内径未満であり、例えば 1500 μm 以下である。好ましくは、溶射用粒子の粒径は、350 μm 以下である。

【 0 0 3 9 】

図 4 は、溶射装置 1 による溶射の流れを示す図である。上述のステップ S 1 1 ~ S 1 3 の製造方法にて製造された溶射材料（溶射用粒子の集合）が準備されると（ステップ S 2 1）、当該溶射材料が材料貯溜部 1 3 に充填される（ステップ S 2 2）。その後、当該溶射材料を用いてプラズマ溶射が行われる（ステップ S 2 3）。これにより、加熱された微粒子が基材 9 上で結合し、基材 9 上に被膜が形成される。実際には、基材 9 上への被膜の形成により、溶射製品が製造される。

【 0 0 4 0 】

図 5 A および図 5 B は、上記製造例の溶射材料を用いて溶射装置 1 により基材 9 上に形成された被膜の断面を拡大して示す図である。ここでは、基材 9 として、50 mm x 50 mm x 6 mm のステンレス鋼（SUS 316）の板を用い、当該板の表面に予めブラスト処理を施した。また、溶射ガン 1 1 として、スルザーメテコ社製の溶射ガン（商品名「F4 Spray Gun」）を用い、材料搬送部 1 5 として、スルザーメテコ社製の粉末供給装置（商品名「TWIN-120」）を用いた。溶射ガン 1 1 への印加電力は 33.6 kW とした。プラズマガスとして、アルゴンガスおよび水素ガスを用い、搬送ガスとして、アルゴンガスを用いた。溶射ガン 1 1 と基材 9 との間の距離を 50 mm に設定し、基材 9 の表面に沿う方向への溶射ガン 1 1 の相対移動（トラバース）を、速度 9.9 m/min で 11 回繰り返すことにより、基材 9 上に被膜を形成した。被膜の厚さは 340 μm

10

20

30

40

50

であり、溶射ガン 11 の 1 回の相対移動により形成される被膜の厚さ、すなわち、成膜速度は、 $30.9 \mu\text{m}$ であった。当該成膜速度は、一般的なサスペンション溶射における成膜速度よりも十分に大きい。

【0041】

図 5 A および図 5 B では、密な部分と粗な部分とを含む被膜が形成されている。密な部分では、微粒子が溶融結合しており、ジルコニア粒子を用いた焼結体の硬度 ($1100 \sim 1300 \text{HV}$) と同等の硬度であると想定される。また、粗な部分では、平均粒径が 200nm の第 2 微粒子が未溶融の状態が存在している。このように、上記製造例の溶射材料を用いることにより、粗密を有する被膜が得られる。粗密が形成される理由は明確ではないが、平均粒径が 200nm の第 2 微粒子では、平均粒径が $3.6 \mu\text{m}$ の第 1 微粒子と比較して、溶射において基材 9 に衝突する際の運動エネルギーが低く、緻密な組織を形成しにくいことが一因と考えられる。換言すると、微粒子が、粒径が比較的小さい第 2 微粒子を含むことにより、被膜において粗な部分が形成される。同様に、微粒子が、粒径が比較的大きい第 1 微粒子を含むことにより、被膜において密な部分が形成される。このように、被膜において密な部分を形成するという観点では、第 1 微粒子の平均粒径は、 $1 \mu\text{m}$ よりも大きいことが好ましい。当該密な部分をより確実に形成するには、第 1 微粒子の平均粒径は、 $2 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2.5 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

10

【0042】

上記のように、粗密を有する構造は、バイモーダル微細構造と呼ばれ、粗密の割合を制御することにより、被膜の機械的特性を調整することが可能である。例えば、被膜において密な部分を多く設ける場合、基材 9 と被膜との間の付着力 (界面靱性、ボンド強さ) が向上する。クラックの拡がりも抑制されるため、高い靱性および耐摩耗性が得られる。また、被膜において粗な部分を多く設ける場合、削られやすい特性を有する被膜、すなわち、アブレイダブル被膜が得られる。さらに、粗密の割合によっては、熱拡散性が低く、熱膨張性が高い遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating) を実現することもできる。

20

【0043】

次に、溶射材料の他の製造例について述べる。当該他の製造例では、平均粒径が $26.4 \mu\text{m}$ の安定化ジルコニア微粒子 (昭和電工株式会社製、品番「SHOCOAT K-90」) が、第 1 微粒子として用いられる。当該安定化ジルコニア微粒子の粒度分布では、約 90% の粒子が $10 \sim 45 \mu\text{m}$ の粒径範囲に含まれる。第 2 微粒子および液状の樹脂は、上記製造例と同じである。

30

【0044】

図 2 のステップ S11 では、上記製造例と同じ体積比率にて第 2 微粒子と液状の樹脂とを混合し、同様の処理にて第 2 微粒子を均一に単分散させたペースト状の混合物が得られる。続いて、平均粒径が $26.4 \mu\text{m}$ の第 1 微粒子が、複数回に分けて混合物に追加される。このとき、所定量の第 1 微粒子を混合ペーストに追加する毎に、攪拌・脱泡が行われる。混合物における第 1 微粒子の最終的な体積比率は、 $65.6 \text{vol}\%$ (質量比率は $77.9 \text{wt}\%$) であり、第 2 微粒子の最終的な体積比率は、 $14.5 \text{vol}\%$ (質量比率は $17.2 \text{wt}\%$) である。第 1 および第 2 微粒子を含む微粒子全体の体積比率は、 $80 \text{vol}\%$ (質量比率は $95.2 \text{wt}\%$) である。これにより、混合物は、液状の樹脂中において微粒子がある程度密に充填された状態、換言すると、微粒子が均一に分散した状態となる。混合物の硬化および硬化物の粉碎 (ステップ S12, S13) は、上記製造例と同様である。

40

【0045】

図 6 A および図 6 B は、上記他の製造例の溶射材料を示す図である。図 6 A および図 6 B の溶射材料では、平均粒径が $26.4 \mu\text{m}$ の第 1 微粒子と、平均粒径が 200nm の第 2 微粒子とを含む微粒子が、樹脂により互いに結合されて溶射用粒子が形成されている。

【0046】

図 7 A および図 7 B は、上記他の製造例の溶射材料を用いて溶射装置 1 により基材 9 上に形成された被膜の断面を拡大して示す図である。溶射における条件は、図 5 A および図

50

5 Bの被膜の形成と同様である。被膜の厚さは305 μmであり、溶射ガン11の1回の相対移動により形成される被膜の厚さ、すなわち、成膜速度は、27.7 μmであった。

【0047】

図7Aおよび図7Bにおいても、図5Aおよび図5Bと同様に、密な部分と粗な部分とを含む被膜が形成されている。密な部分では、微粒子が溶融結合している。また、粗な部分では、平均粒径が200 nmの第2微粒子が未溶融の状態が存在している。このように、上記他の製造例の溶射材料を用いることにより、粗密を有する被膜が得られる。

【0048】

ここで、比較例の溶射材料の製造について述べる。比較例の溶射材料の製造では、上記製造例における第1微粒子または第2微粒子の一方のみを微粒子として用いて、図2と同様の処理を行った。詳細には、第1ないし第4比較例の溶射材料を製造した。第1比較例では、平均粒径が3.6 μmの第1微粒子のみを用い、かつ、混合物における第1微粒子の体積比率を60 vol%として溶射材料(以下、「3.6 μm - 60 vol%の溶射材料」という。以下同様である。)を製造した。同様に、第2ないし第4比較例では、3.6 μm - 65 vol%の溶射材料、200 nm - 57 vol%の溶射材料、および、200 nm - 60 vol%の溶射材料を製造した。第1ないし第4比較例の溶射材料を用いて、上記の例と同様の条件で被膜を形成したところ、成膜速度は、それぞれ11.8 μm、15.5 μm、13 μm、20.9 μmであった。

【0049】

ここで、3.6 μm - 65 vol%の溶射材料を製造する第2比較例では、第1微粒子と液状の樹脂とを混合した混合物においてダイランシーが発現する(第1比較例において同様)。これにより、混合物を速くかき混ぜることができなくなり、混合物における第1微粒子の体積比率をさらに大きくすることが容易ではない。200 nm - 60 vol%の溶射材料を製造する第4比較例においても、混合物における第2微粒子の体積比率をさらに大きくすると、第2微粒子の塊が発生し、第2微粒子を分散させることが容易ではない。

【0050】

これに対し、図2の溶射材料の製造では、第1微粒子と、第1微粒子よりも平均粒径が小さい第2微粒子とを含む微粒子が利用される。これにより、微粒子と液状の樹脂との混合物において、粗粒である第1微粒子間の隙間に、細粒である第2微粒子を入り込ませることができ、混合物における微粒子の体積比率を容易に大きくすることができる。その結果、図2の処理により製造される溶射材料では、溶射時における成膜速度を大きくすることが可能となる。なお、異なる溶射方法を採用する等により、上記溶射材料を用いて緻密な被膜が形成されてもよい。この場合、第2微粒子の平均粒径は、1 μmよりも大きくてもよく、例えば、25 nm以上10 μm以下である。

【0051】

上記溶射材料では、第1および第2微粒子が同じ材料であるが、第1および第2微粒子が異なる材料であってもよい。次に、第1および第2微粒子が異なる材料である溶射材料の製造について、製造例を参照しつつ説明する。以下の説明では、第1および第2微粒子が同じ材料である上述の溶射材料を、「単一材料型の溶射材料」という。

【0052】

まず、第1および第2微粒子を含む微粒子と、熱硬化性を有する液状の樹脂が準備される。以下の処理により製造される溶射材料では、溶射が行われた際に、第1微粒子により溶射被膜のベース部分が形成されるため、以下、第1微粒子を「ベース微粒子」という。ベース微粒子は、セラミックスまたは金属であるベース材料により形成される。また、第2微粒子は、溶射の際に、ベース材料による被膜の形成を補助するため、以下、第2微粒子を「補助微粒子」という。後述するように、補助微粒子は、ベース材料を主成分とする溶射被膜の緻密化に寄与する。補助微粒子は、ベース材料とは異なる補助材料により形成される。製造例にて使用されたベース微粒子は、平均粒径が26.4 μmの安定化ジルコニア微粒子(昭和電工株式会社製、品番「SHOCOAT K-90」)であり、補助微

10

20

30

40

50

粒子は、平均粒径が $0.6 \mu\text{m}$ であり、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ を主成分とするガラスフリット（旭硝子株式会社製、品番「ASF-4001B」）である。

【0053】

単一材料型の溶射材料の場合と同様に、ベース微粒子（第1微粒子）の平均粒径は、例えば $1 \mu\text{m}$ よりも大きく、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $2.5 \mu\text{m}$ 以上である。ベース微粒子の平均粒径は、溶射用粒子の粒径よりも小さい。補助微粒子（第2微粒子）の平均粒径は、好ましくは、 25nm 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である。典型的には、補助微粒子の平均粒径は、ベース微粒子の平均粒径よりも小さい、すなわち、ベース微粒子の平均粒径は、補助微粒子の平均粒径よりも大きい。溶射時における成膜速度を大きくするには、ベース微粒子の平均粒径は、補助微粒子の平均粒径の10倍以上であることが好ましく、15倍以上であることがより好ましい。

10

【0054】

ベース材料であるジルコニア（ ZrO_2 ）は、例えば、 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 等を固溶させた安定化ジルコニア、または、部分安定化ジルコニア（PSZ）であり、好ましくは、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）である。ベース材料としては、単一材料型の溶射材料における微粒子と同様に、様々なセラミックスまたは金属が利用可能である。ベース材料として、複数種類のセラミックスまたは複数種類の金属が混合されてもよい。一例では、 ZrO_2 および Al_2O_3 の組合せにより、ジルコニア強化アルミナまたはアルミナ強化ジルコニアの靱性に優れた被膜が形成可能となる。さらに、ベース材料として、セラミックスと金属とが混合されてもよい。

20

【0055】

補助材料としては、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 PbO 、 BaO 、 CaO 、 MgO 、 SrO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 V_2O_5 等から選択された一種または複数種を含むガラスが利用可能である。また、補助材料として金属等が利用されてもよい。金属の場合の補助材料としては、 Mn 、 Zn 、 Mg 、 Al 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Cr 、 Mo 、 W 等から選択された一種または複数種が利用可能である。補助材料は、 MCrAlY （ $\text{M}:\text{Co}$ 、 Co-Ni 、 Ni-Co 、 Ni 、 Fe ）等の合金であってもよい。

【0056】

製造例にて使用された液状の熱硬化性樹脂は、アクリル系の樹脂（JSR株式会社製、品番「KC1280」）である。単一材料型の溶射材料の製造と同様に、液状の樹脂は、有機物を主体とするものであれば様々なものが採用されてよく、他の硬化性樹脂でもよい。

30

【0057】

ベース微粒子、補助微粒子および熱硬化性樹脂が準備されると、単一材料型の溶射材料の製造と同様に、これらの混合が行われる（図2：ステップS11）。製造例では、まず、補助微粒子および液状の樹脂が混合され、補助微粒子を均一に分散させたペースト状の混合物が得られる。そして、ベース微粒子が、複数回に分けて混合物に追加される。混合物におけるベース微粒子の最終的な体積比率は、 $63.0 \text{vol}\%$ であり、補助微粒子の最終的な体積比率は、 $7.0 \text{vol}\%$ である。すなわち、ベース微粒子と補助微粒子の体積比は、 $90:10$ である。また、ベース微粒子および補助微粒子を含む微粒子全体の体積比率は、 $70 \text{vol}\%$ である。これにより、混合物は、液状の樹脂中において微粒子がある程度密に充填された状態、換言すると、微粒子が均一に分散した状態となる。

40

【0058】

単一材料型の溶射材料の製造と同様に、混合物において、ベース微粒子および補助微粒子を含む微粒子の体積比率は、 $52 \text{vol}\%$ 以上であることが好ましく、 $60 \text{vol}\%$ 以上であることがより好ましい。また、ベース微粒子間の隙間に補助微粒子を充填するという観点では、混合物におけるベース微粒子の体積比率は補助微粒子の体積比率よりも大きい、すなわち、補助微粒子の体積比率はベース微粒子の体積比率よりも小さいことが好ましい。

50

【 0 0 5 9 】

続いて、混合物が加熱されることにより、微粒子の分散状態を保ったまま、当該混合物が硬化し、硬化物が得られる（ステップ S 1 2）。製造例では、補助材料の軟化温度（472）よりも低い温度で混合物が加熱される。その後、硬化物が、振動式のミルを用いて粉碎される（ステップ S 1 3）。粉碎後の硬化物は、篩を用いて分画される。これにより、ベース微粒子および補助微粒子よりも粒径が大きい粒子（すなわち、溶射用粒子）である溶射材料が得られる。当該溶射材料は、ベース材料により形成されるベース微粒子、および、補助材料により形成される補助微粒子を微粒子として含むため、以下、当該溶射材料を「複合材料型の溶射材料」という。製造例では、粉碎後の硬化物は、45 μm以上106 μm以下の粒度範囲で分画される。溶射用粒子の粒度範囲は、溶射装置 1 にて利用可能であれば様々に変更されてよい。

10

【 0 0 6 0 】

図 8 A および図 8 B は、製造例の溶射材料を示す図である。図 8 A および図 8 B の溶射材料では、平均粒径が 26.4 μm のベース微粒子と、平均粒径が 0.6 μm の補助微粒子とを含む微粒子が、微粒子間に存在する樹脂により互いに結合されて溶射用粒子が形成されている。溶射用粒子は、各微粒子（ベース微粒子または補助微粒子）よりも粒径が大きい樹脂の粒子であると捉えることもでき、この場合、微粒子は、当該樹脂の粒子の内部に分散して存在しているといえる。溶射用粒子における微粒子の体積比率（平均的な体積比率）は、上記混合物における体積比率とほぼ同じである。

【 0 0 6 1 】

上記製造例の溶射材料を用いて溶射装置 1 により基材 9 上に溶射を行うと、ベース微粒子が溶融結合することにより、ベース材料を主成分とする被膜が形成される。このとき、平均粒径が大きく、基材 9 に衝突する際の運動エネルギーが高いベース微粒子により、被膜において密な部分が形成される。また、ベース微粒子の融点よりも、軟化温度が十分に低い補助微粒子は、プラズマフレア 8 により容易に溶融状態となり、溶融した補助材料により、ベース材料（密な部分）間の隙間が充填される。これにより、緻密な被膜が得られる。被膜が形成された基材 9（溶射製品）は、例えば、焼却炉の炉壁等に利用される部材であり、この場合における被膜は、例えば防食コートである。

20

【 0 0 6 2 】

次に、複合材料型の溶射材料の他の製造例について述べる。当該他の製造例では、平均粒径が 0.9 μm であり、 $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot RO$ （R：Mg、Ca、Sr、Ba）を主成分とするガラスフリット（岡本硝子株式会社製、品番「CAS9」）が、補助微粒子として用いられる。ベース微粒子および液状の樹脂は、上記製造例と同じである。

30

【 0 0 6 3 】

図 2 のステップ S 1 1 では、上記製造例と同様に、補助微粒子および液状の樹脂が混合され、その後、ベース微粒子が、複数回に分けて混合物に追加される。混合物におけるベース微粒子の最終的な体積比率は、63.0 vol% であり、補助微粒子の最終的な体積比率は、7.0 vol% である。すなわち、ベース微粒子と補助微粒子の体積比は、90：10 である。また、ベース微粒子および補助微粒子を含む微粒子全体の体積比率は、70 vol% である。これにより、混合物は、液状の樹脂中において微粒子がある程度密に充填された状態、換言すると、微粒子が均一に分散した状態となる。混合物の硬化および硬化物の粉碎（ステップ S 1 2 , S 1 3）は、上記製造例と同様である。なお、本補助材料の軟化温度は、855 であり、硬化時における混合物の加熱温度よりも十分に高い。

40

【 0 0 6 4 】

図 9 A および図 9 B は、他の製造例の溶射材料を示す図である。図 9 A および図 9 B の溶射材料では、平均粒径が 26.4 μm のベース微粒子と、平均粒径が 0.9 μm の補助微粒子とを含む微粒子が、微粒子間に存在する樹脂により互いに結合されて溶射用粒子が形成されている。本溶射材料を用いて基材 9 上に溶射を行う場合も、ベース材料を主成分とする被膜が形成されるとともに、ベース材料間の隙間が、溶融した補助材料により充填される。これにより、緻密な被膜が得られる。

50

【 0 0 6 5 】

次に、複合材料型の溶射材料のさらに他の製造例について述べる。ここでは、平均粒径が $3.6 \mu\text{m}$ の安定化ジルコニア微粒子（第一希元素化学工業株式会社製、品番「UZ Y - 8 H」）が、ベース微粒子として用いられる。補助微粒子および液状の樹脂は、図 9 A および図 9 B の製造例と同じである。

【 0 0 6 6 】

図 2 のステップ S 1 1 では、上記製造例と同様に、補助微粒子および液状の樹脂が混合され、その後、ベース微粒子が、複数回に分けて混合物に追加される。混合物におけるベース微粒子の最終的な体積比率は、 $54.0 \text{ vol} \%$ であり、補助微粒子の最終的な体積比率は、 $6.0 \text{ vol} \%$ である。すなわち、ベース微粒子と補助微粒子の体積比は、 $90 : 10$ である。また、ベース微粒子および補助微粒子を含む微粒子全体の体積比率は、 $60 \text{ vol} \%$ である。これにより、混合物は、液状の樹脂中において微粒子がある程度密に充填された状態となる。混合物の硬化および硬化物の粉碎（ステップ S 1 2 , S 1 3 ）は、上記製造例と同様である。

10

【 0 0 6 7 】

図 1 0 A および図 1 0 B は、本製造例の溶射材料を示す図である。図 1 0 A および図 1 0 B の溶射材料では、平均粒径が $3.6 \mu\text{m}$ のベース微粒子と、平均粒径が $0.9 \mu\text{m}$ の補助微粒子とを含む微粒子が、微粒子間に存在する樹脂により互いに結合されて溶射用粒子が形成されている。本溶射材料を用いて基材 9 上に溶射を行う場合も、ベース材料を主成分とする被膜が形成されるとともに、ベース材料間の隙間が、溶融した補助材料により充填される。これにより、緻密な被膜が得られる。なお、図 1 0 A および図 1 0 B の溶射材料を用いて基材 9 上に形成された被膜については後述する。

20

【 0 0 6 8 】

ところで、通常の溶射で扱われる原材料の粉末は、粒径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度と粗大であり、形成された被膜には気孔や亀裂等の欠陥が必然的に生じる。したがって、被膜の機械的特性の低下や、被膜による外部環境の遮断が不完全なことによる基材の防食性の低下等が問題となる。通常行われる対策は、溶射による被膜の形成後にさらなる処理を施すものであり、例えば被膜への Mn 等の金属融体の浸透・焼結処理による緻密化や、封孔処理が挙げられる。封孔処理については、溶射被膜が高温下で使用される場合には有機系封孔剤では耐用できないため、ガラス系成分を含む液状の封孔剤を塗布・浸透させた後、溶剤を蒸発させてガラス系成分を固化させる手法が一般的である。しかしながら、これらの緻密化の手法は溶射施工後にさらなる処理工程が必要となり、焼結処理を行う場合には専用の加熱設備も必要となる。

30

【 0 0 6 9 】

これに対し、複合材料型の溶射材料の製造では、利用される微粒子が、ベース材料により形成されるベース微粒子と、溶射被膜を緻密化するための補助材料により形成される補助微粒子とを含む。すなわち、溶射被膜のベースとなる粒子に加えて、金属粒子やガラス質粒子をも分散させた溶射材料が製造される。そして、当該溶射材料を溶射することにより、溶射被膜の欠陥部分に金属成分やガラス成分が充填された緻密な被膜が形成され、溶射施工工程のみで被膜の緻密化を達成することができる。

40

【 0 0 7 0 】

溶射材料におけるベース微粒子と補助微粒子の体積比は、単一材料の場合に形成される被膜の気孔率を参考にして決定することが好ましい。通常の場合、溶射被膜の気孔率は、数%～十数%である。遮熱コーティングのトップコートとなる Y S Z 被膜では、最大 40% 程度の気孔率もあり得る。したがって、複合材料型の溶射材料を用いて緻密な被膜を形成する場合には、被膜のベース成分（Y S Z 粒子等のベース微粒子）と、被膜の欠陥部を充填する成分（ガラス粒子や金属粒子である補助微粒子）の体積比は、例えば $(60 \pm 10) : (40 \pm 10)$ 、 $(80 \pm 10) : (20 \pm 10)$ 、 $(95 \pm 5) : (5 \pm 5)$ 等となる。

【 0 0 7 1 】

50

また、ベース微粒子および補助微粒子のサイズは任意に選択可能である。ベース微粒子の平均粒径と補助微粒子の平均粒径の組合せを、例えば10～100 μm と1～10 μm 、10～100 μm と25～1000nm、1～10 μm と25～1000nmとして、両者に粒径差を設ける場合には、被膜においてベース材料の隙間を補助材料が埋める組織となりやすい。したがって、緻密な被膜を形成する場合、ベース微粒子の平均粒径は、補助微粒子の平均粒径よりも大きいことが好ましい。この場合、単一材料型の溶射材料と同様に、混合物における微粒子の体積比率を容易に大きくすることもでき、溶射時における成膜速度を向上することができる。

【0072】

複合材料型の溶射材料では、補助材料がガラスであることにより、緻密な被膜をより確実に形成することが可能となるが、既述のように、補助材料は、金属であってもよい。この場合に、当該補助材料の融点がベース材料の融点よりも低いことにより、溶射の際に、ベース材料間の隙間が、溶融した補助材料により充填されやすくなる。その結果、緻密な被膜をより確実に形成することができる。

【0073】

上記単一材料型の溶射材料、および、複合材料型の溶射材料は、プラズマ溶射以外の溶射に用いられてもよい。図11は、溶射装置の他の例を示す図である。図11の溶射装置1aは、基材9上にガスフレーム溶射を行う装置である。溶射装置1aは、溶射ガン16と、燃料ガス供給部17と、圧縮空気供給部18と、材料搬送部15とを備える。溶射ガン16は、材料搬送路25と、燃料ガス流路26と、圧縮空気流路27とを備える。材料搬送路25は、所定の中心軸J1に沿って延びる。燃料ガス流路26は、中心軸J1に沿って延びる筒状の流路であり、材料搬送路25の周囲を囲む。圧縮空気流路27は、中心軸J1に沿って延びる筒状の流路であり、燃料ガス流路26の周囲を囲む。

【0074】

燃料ガス供給部17は、燃料ガスを燃料ガス流路26に供給する。燃料ガスは、例えば酸素およびアセチレンの混合ガスである。燃料ガスは、プロパン等の他のガスであってもよい。燃料ガス流路26の先端から噴出される燃料ガスにより、燃焼フレーム8aが発生する。材料搬送部15は、図1の溶射装置1と同様の構造であり、搬送ガス供給部14（図1参照）からの搬送ガスを利用して溶射材料を燃焼フレーム8a内へと供給する。溶射装置1aでは、溶射材料が、燃焼フレーム8aの中心に向かって、燃焼フレーム8aの噴射方向と同じ方向に導入される。燃焼フレーム8aにより溶射材料の樹脂が焼失し、微粒子が溶融状態または半溶融状態となる。圧縮空気供給部18は、圧縮空気を圧縮空気流路27に供給する。圧縮空気流路27の先端から噴出される圧縮空気により、溶融状態または半溶融状態の微粒子が基材9に向かって流れる。その結果、基材9上に微粒子が堆積し、被膜が形成される。以上のように、図11の溶射装置1aにおいても、単一材料型の溶射材料、および、複合材料型の溶射材料を用いて、基材9上に適切な被膜を形成することが可能である。

【0075】

図12Aおよび図12Bは、図10Aおよび図10Bの溶射材料を用いて溶射装置1aにより基材9上に形成された被膜の断面を拡大して示す図である。図12Aおよび図12Bでは、緻密な被膜が得られていることが判る。図13は、被膜の断面における成分分析結果を示す図である。図13中の右上の画像は、ベース材料に含まれるZrの分布を示し、図13中の左下の画像は、補助材料に含まれるAlの分布を示し、図13中の右下の画像は、補助材料に含まれるSiの分布を示す。これらの画像では、Zrが少ない領域（黒い領域）が、AlおよびSiが多い領域（白い領域）となっており、ベース材料間の隙間が、補助材料により充填されていることが判る。

【0076】

上述の溶射材料の製造および溶射装置1, 1aでは、様々な変更が可能である。

【0077】

単一材料型の溶射材料として説明した溶射材料において、第1および第2微粒子が、複

10

20

30

40

50

数種類の材料により形成されてもよい。また、第1微粒子の材料と第2微粒子の材料とが相違してもよい。複合材料型の溶射材料では、ベース微粒子の平均粒径が、補助微粒子の平均粒径以下であってもよい。

【0078】

溶射装置1, 1aでは、互いに異なる溶射材料を貯溜する複数の材料貯溜部13を設け、溶射ガン11, 16に供給する溶射材料を順次変更することにより、2種類以上の被膜が積層されてもよい。もちろん、2種類以上の被膜を繰り返し積層してもよい。

【0079】

上記実施の形態における溶射は、基材上に被膜が形成された様々な溶射製品の製造に利用することができる。さらには、被膜部分のみを製品として利用することも可能である。粗密構造を形成する場合、溶射は、触媒の担体、各種電池電極、フィルタ、遮熱コーティング、断熱カバー等の製造に利用することができる。緻密な構造を形成する場合、溶射は、例えば、防食コーティング、機械加工部品（カッター等）、耐熱部品（るつぼやボイラ管等）の製造に利用することができる。

10

【0080】

溶射装置は、レーザ溶射を行う装置であってもよい。上述の製造方法にて製造された溶射材料は、プラズマ溶射、フレイム溶射またはレーザ溶射に用いることが可能である。いずれの溶射方法であっても、既存の装置をほとんど変更することなく、または、全く変更することなく、溶射被膜を形成することができる。

【0081】

上記実施の形態および各変形例における構成は、相互に矛盾しない限り適宜組み合わせられてよい。

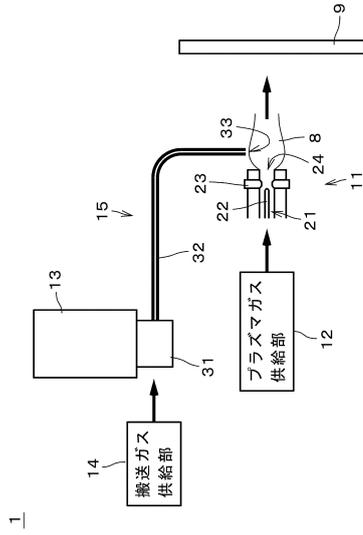
20

【符号の説明】

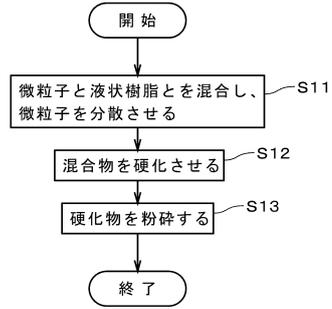
【0082】

- 1, 1a 溶射装置
 9 基材
 S11 ~ S13, S21 ~ S23 ステップ

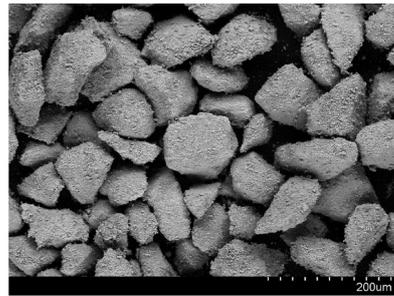
【図 1】



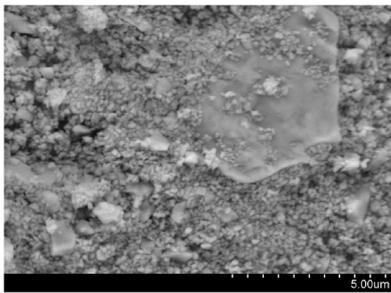
【図 2】



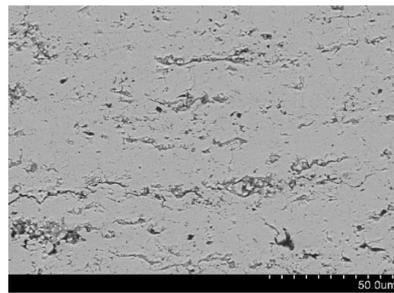
【図 3 A】



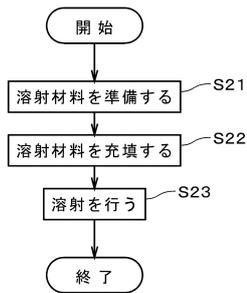
【図 3 B】



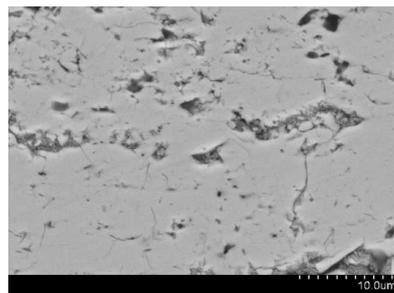
【図 5 A】



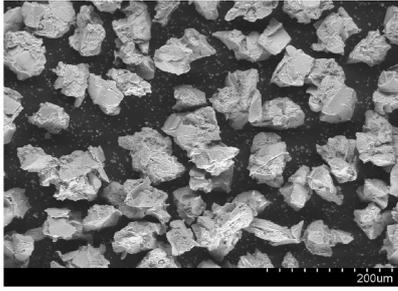
【図 4】



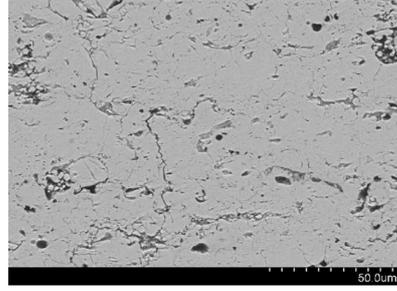
【図 5 B】



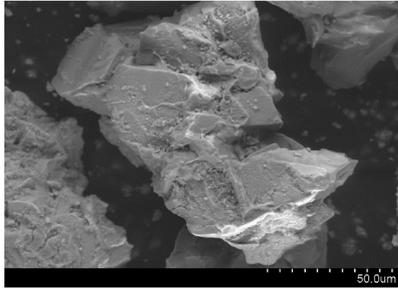
【 6 A】



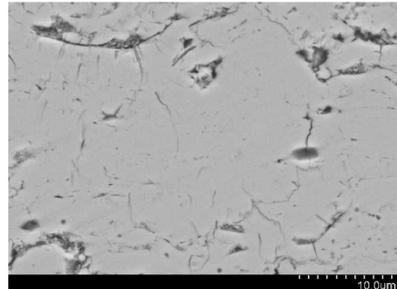
【 7 A】



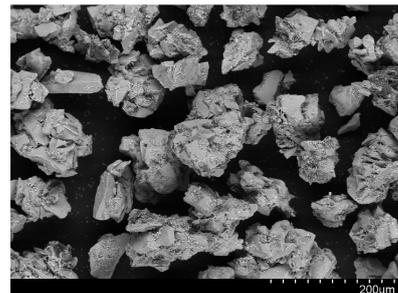
【 6 B】



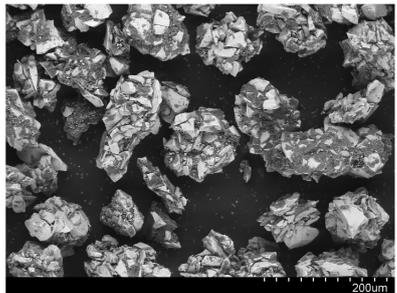
【 7 B】



【 8 A】



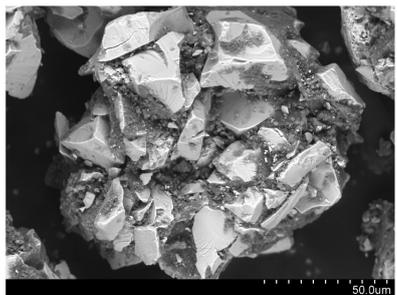
【 9 A】



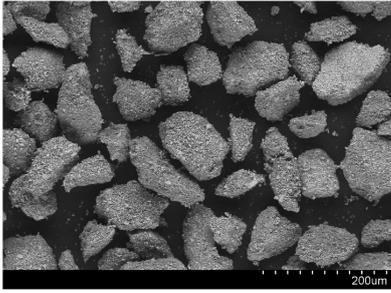
【 8 B】



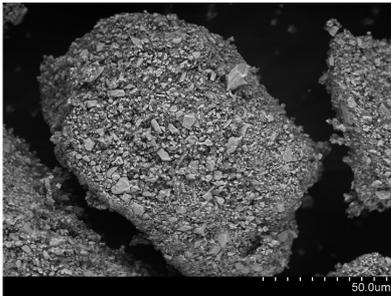
【 9 B】



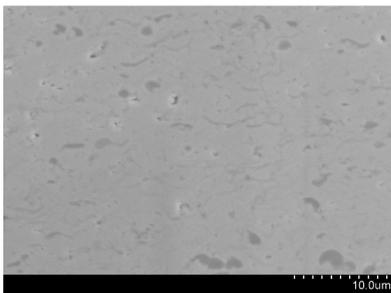
【図 10 A】



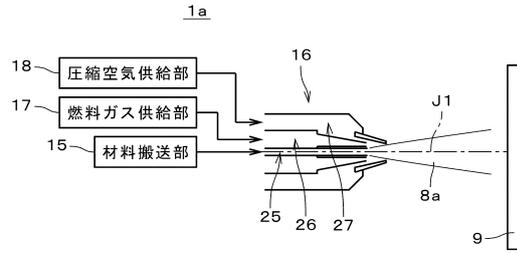
【図 10 B】



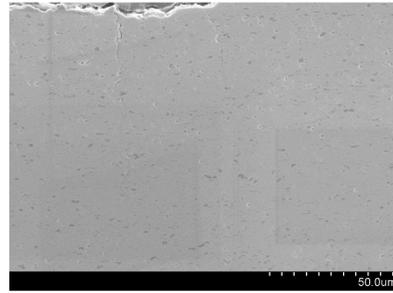
【図 12 B】



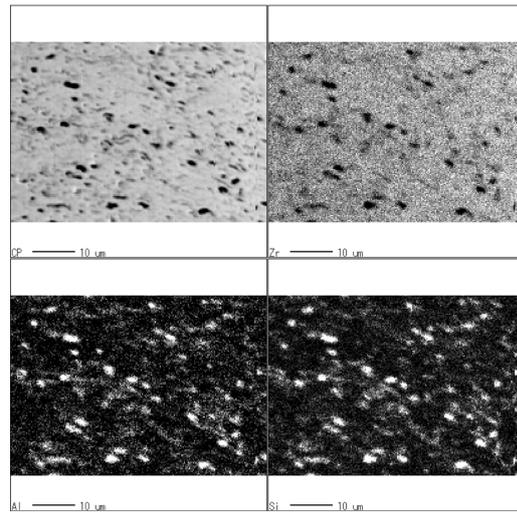
【図 11】



【図 12 A】



【図 13】



フロントページの続き

(72)発明者 得津 華子

大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内

審査官 瀧口 博史

(56)参考文献 特表2014-527575(JP,A)

特開昭61-064867(JP,A)

特開平10-088311(JP,A)

特開2003-095649(JP,A)

特開2015-045068(JP,A)

特開昭61-019771(JP,A)

特開2001-192802(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C4/00-6/00