



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I861237 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：109133823

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 29 日

(51)Int. Cl. : C23C4/10 (2016.01)

C23C4/12 (2016.01)

C23C4/134 (2016.01)

(30)優先權：2019/09/30 日本

2019-181015

(71)申請人：日商 T O C A L O 股份有限公司 (日本) TOCALO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：黒木信義 KUROKI, NOBUYOSHI (JP) ; 水津竜夫 SUIDZU, TATSUO (JP)

(74)代理人：陳豫宛

(56)參考文獻：

TW 201937596A

CN 110088350A

JP 2014-43637A

審查人員：李定圻

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：11 共 31 頁

(54)名稱

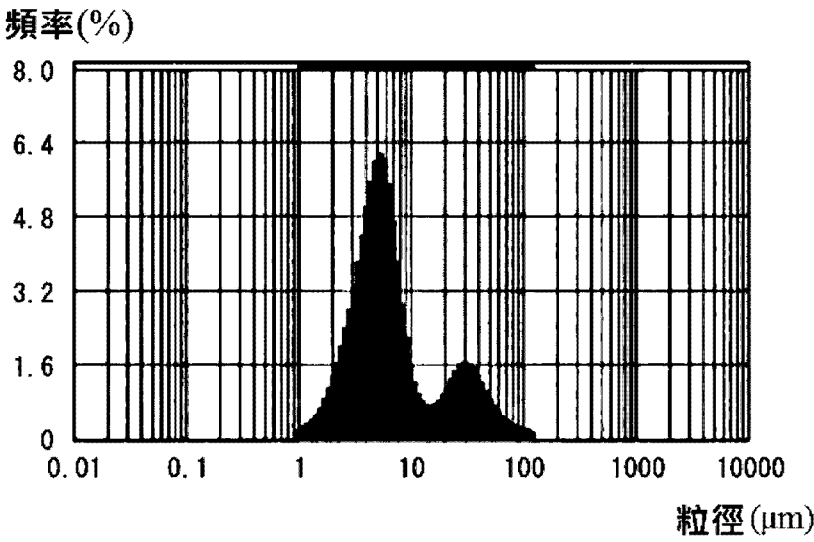
減壓電漿噴塗法

(57)摘要

本發明的減壓電漿噴塗法是在減壓容器 6 內將電漿電源輸出功率設為 2~10kW，使用直流電弧將工作氣體電漿化以產生電漿射流 10，將平均粒徑為 1~10 μ m 的原料粉末從噴塗槍 3 的供給口 11 供給至電漿射流 10，形成噴塗皮膜的減壓電漿噴塗法，該方法可以抑制原料粉末的變質，並且形成緻密的皮膜。

The reduced pressure plasma spraying method of the present invention is to set the output power of the plasma power supply to 2-10kW in the reduced pressure vessel 6, use a DC arc to plasma the working gas to generate a plasma jet 10, and the raw material powder with an average particle diameter of 1-10 μ m is supplied from the supply port 11 of the spray gun 3 to the plasma jet 10 to form a spray coating. This method can suppress the deterioration of the raw material powder and form a dense film.

指定代表圖：



【圖3】



I861237

【發明摘要】

【中文發明名稱】 減壓電漿噴塗法

【英文發明名稱】 REDUCED PRESSURE PLASMA SPRAYING METHOD

【中文】

本發明的減壓電漿噴塗法是在減壓容器6內將電漿電源輸出功率設為2~10kW，使用直流電弧將工作氣體電漿化以產生電漿射流10，將平均粒徑為1~10 μ m的原料粉末從噴塗槍3的供給口11供給至電漿射流10，形成噴塗皮膜的減壓電漿噴塗法，該方法可以抑制原料粉末的變質，並且形成緻密的皮膜。

【英文】

The reduced pressure plasma spraying method of the present invention is to set the output power of the plasma power supply to 2-10kW in the reduced pressure vessel 6, use a DC arc to plasma the working gas to generate a plasma jet 10, and the raw material powder with an average particle diameter of 1-10 μ m is supplied from the supply port 11 of the spray gun 3 to the plasma jet 10 to form a spray coating. This method can suppress the deterioration of the raw material powder and form a dense film.

【指定代表圖】 圖 3。

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 減壓電漿噴塗法

【英文發明名稱】 REDUCED PRESSURE PLASMA SPRAYING METHOD

【技術領域】

【0001】 本發明涉及在減壓下進行電漿噴塗的減壓電漿噴塗法。

【先前技術】

【0002】 噴塗法是通過將金屬、陶瓷等粉末材料或線材供至燃燒火焰或電漿射流，使其成為軟化或熔融的狀態，高速噴塗至基材的表面，從而在該表面形成噴塗皮膜的表面處理技術。作為這種噴塗法，已知電漿噴塗法、高速火焰噴塗法、氣體火焰噴塗法、電弧噴塗法等，通過根據目的選擇各種噴塗法，可以獲得所需品質的皮膜。

【0003】 在各種噴塗法中，電漿噴塗法是以電能為熱源的噴塗法，是使用氬、氬等作為電漿發生源進行成膜的方法。由於熱源溫度高、火焰速度快，因此能夠緻密地將高熔點材料成膜，適合用作例如陶瓷噴塗皮膜的製造方法。在電漿噴塗法中，在大氣中進行的大氣壓電漿噴塗是最常見的，但是根據目的，也可以採用在減壓下進行的減壓電漿噴塗。

【0004】 專利文獻1中記載了一種電漿噴塗法，該方法在減壓室內使用軸向粉末進給型電漿噴塗槍，將粒徑10 μ m以下的原料粉末供給至噴塗槍供給進行電漿噴塗。通過將微粉原料粉末供給至軸向粉末進給型電漿噴塗槍，在減壓條件下進行電漿噴塗，使幾乎完全熔融的原料粉末高速沖擊工件，從而密合性良好地形成孔隙率1%以下的緻密皮膜。

現有技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：日本特開H10-226869號公報

【發明內容】

-發明所要解決的問題-

【0006】 在減壓電漿噴塗中，通常使用粒徑約10~45 μm 的原料粉末作為噴塗材料，將原料粉末投入以約30-80kW的輸出功率生成的電漿射流中成為熔融或半熔融狀態。但是，如果使用這種大功率電漿射流進行噴塗，則皮膜化時有可能發生原料粉末的變質。此處“變質”是指結晶結構的變化或化學組成的變化。

【0007】 特別地，當使用如專利文獻1所述的粒徑為10 μm 以下的微粉末時，粉末受到熱歷史的影響很大，變質的程度顯著。另一方面，如果為了使原料粉末不變質而設為低功率，則無法將原料粉末充分熔融。

【0008】 如此，常規的減壓電漿噴塗法存在難以在不引起原料粉末變質的情況下皮膜化的問題。

【0009】 本發明鑑於現有技術的問題，目的在於提供一種減壓電漿噴塗法，該減壓電漿噴塗法可以在抑制原料粉末變質的同時形成緻密的皮膜。

-用於解決問題的方案-

【0010】 本發明的減壓電漿噴塗法是在減壓容器內將電漿電源輸設為2~10kW，將工作氣體電漿化以產生電漿射流，將平均粒徑為1~10 μm 的原料粉末供給至所述電漿射流，形成噴塗皮膜的減壓電漿噴塗法。

【0011】 根據本發明，由於在減壓容器內將電漿電源輸出功率設為2~10kW的低功率，因此即便使用平均粒徑為10 μm 以下的微粉末，也能抑制原料粉末的變質。即，通過以低功率對微粉末材料進行電漿噴塗，可以獲得維持原

料粉末的結晶結構和化學組成的噴塗皮膜。另外，由於原料粉末的平均粒徑小，因此可以獲得緻密的噴塗皮膜。

【0012】 優選地，粒徑 $10\mu\text{m}$ 以上的粉末佔所述原料粉末的總體積的10~40體積%。粒徑小於 $10\mu\text{m}$ 的微粉末在輸送軟管的輸送距離長的情況下，或者長時間輸送粉末時，難以穩定地供給至電漿噴塗槍。這是因為在輸送微粉末時容易發生凝集，而且如果長時間輸送難以輸送的材料，則在噴塗時材料供給有可能不穩定而使皮膜的緻密性降低。通過在粒徑小於 $10\mu\text{m}$ 的微粉末中混合一定量以上的粒徑 $10\mu\text{m}$ 以上的粉末，可以提高原料粉末整體的輸送性。應予說明，由於電漿電源輸出功率設為低功率，因此粒徑 $10\mu\text{m}$ 以上的粉末不成膜，只有粒徑小於 $10\mu\text{m}$ 的粉末成膜，從而可以確保噴塗皮膜的緻密度。

【0013】 優選地，在將平均粒徑為 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的原料粉末供給至所述電漿射流之前，進行將原料粉末中的水分除去的預處理程序。通過進行該預處理程序，可以在粒徑小於 $10\mu\text{m}$ 的微粉末中不含一定量的粒徑 $10\mu\text{m}$ 以上的粉末的情況下，提高輸送性。作為除去水分的預處理程序，優選真空中的加熱乾燥。通過進行真空中的加熱乾燥，可以進一步提高微粉末的輸送性。

【0014】 所述減壓容器內的壓力適宜為 $1\sim 4\text{kPa}$ 。由此，可以產生適合於噴塗的電漿射流，並且減小原料粉末飛行時環境氣體的阻力，即使在如上所述以低功率使用微粉末的材料的情況下，也能賦予原料粉末足夠的飛行速度。

【0015】 優選地，所述電漿射流由直流電弧生成。雖然還有利用高頻產生電漿的方法，但是如果是利用直流電弧產生電漿的方式，則可以將電漿噴塗槍小型化，並且易於機器人的操作，因此操作性提高。

-發明的效果-

【0016】 根據本發明，由於將平均粒徑為 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的原料粉末供給至在減壓容器內將電漿電源輸出功率設為 $2\sim 10\text{kW}$ 而產生的電漿射流，因此可以抑制原料粉末的變質形成緻密的噴塗皮膜。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖1是用於實施本發明的一實施方式涉及的減壓電漿噴塗法的減壓電漿噴塗裝置的示意圖。

圖2是本實施方式的噴塗槍的噴嘴的剖面示意圖，圖2(a)是沿著與電漿射流的行進方向相反的方向供給粉末材料的方式的結構，圖2(b)是沿著電漿射流的行進方向供給粉末材料的方式的結構。

圖3是表示可用於本實施方式的原料粉末的粒度分佈的一個例子的圖。

圖4是YOF噴塗材料在實施例1中成膜時的SEM皮膜剖面照片，圖4(a)是以5000倍觀察時的皮膜剖面照片，圖4(b)是以10000倍觀察時的皮膜剖面照片。

圖5(a)是作為原料粉末的YOF噴塗材料的XRD測定結果，圖5(b)是實施例1中成膜的噴塗皮膜的XRD測定結果。

圖6是YOF噴塗材料在比較例1中成膜時的SEM皮膜剖面照片，圖6(a)是以3000倍觀察時的皮膜剖面照片，圖6(b)是以10000倍觀察時的皮膜剖面照片。

圖7(a)是作為原料粉末的YOF噴塗材料的XRD測定結果，圖7(b)是比較例1中成膜的噴塗皮膜的XRD測定結果。

圖8是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 噴塗材料在實施例2中成膜時的SEM皮膜剖面照片，圖8(a)是以1000倍觀察時的皮膜剖面照片，圖8(b)是以5000倍觀察時的皮膜剖面照片。

圖9(a)是作為原料粉末的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 噴塗材料的XRD測定結果，圖9(b)是實施例2中成膜的噴塗皮膜的XRD測定結果。

圖10是 α - Al_2O_3 噴塗材料在比較例2中成膜時的SEM皮膜剖面照片，圖10(a)是以1000倍觀察時的皮膜剖面照片，圖10(b)是以5000倍觀察時的皮膜剖面照片。

圖11(a)是作為原料粉末的 α - Al_2O_3 噴塗材料的XRD測定結果，圖11(b)是比較例2中成膜的噴塗皮膜的XRD測定結果。

【實施方式】

【0018】 對本發明的實施方式進行說明。圖1是用於實施本發明的一實施方式涉及的減壓電漿噴塗法的減壓電漿噴塗裝置1的示意圖。本實施方式的減壓電漿噴塗法對氣氛可控的容器內進行減壓，將作為噴塗材料的原料粉末投入電漿射流中高速沖擊成膜面，形成噴塗皮膜。

【0019】 本實施方式的減壓電漿噴塗法是在氧分壓極低的環境下進行的成膜工藝，因此與大氣電漿噴塗法不同，即使是金屬系的噴塗材料也幾乎不會氧化，可以形成不含氧化物的皮膜。

【0020】 本實施方式的減壓電漿噴塗裝置1主要包括：供給噴塗材料的材料供給部2、噴出電漿射流10的噴塗槍3、向噴塗槍3提供工作電力的電漿電源部4、用於驅動噴塗槍3的六軸機器人5、內部設置有噴塗槍3和六軸機器人5的減壓容器6、用於將減壓容器6內減壓的真空泵7。在減壓容器6內，放置作為噴塗對象的基材20。基材20的材質不限。在本實施方式中，產生電漿射流10之後，將減壓容器6內的壓力減壓。

【0021】 此外，本實施方式的減壓電漿噴塗裝置1還包括：對施加電壓值進行檢測的電壓監測部、對電源部指示供至噴塗槍3的電流值的電源控制部等。

【0022】 材料供給部2包括：儲存原料粉末的料斗8、用載氣將從料斗8送出的原料粉末朝向噴塗槍3的供給口(supply port)進行氣流輸送的輸送軟管9等。料斗8可以使用常規用於電漿噴塗的料斗。例如，粉末材料從料斗8下落至位於

料斗8下方的旋轉盤上，將載氣引入材料供給部2內，通過其氣壓向輸送軟管9供給粉末材料。

【0023】 減壓電漿噴塗裝置1的構成部件並不限於這些部件，還可以包括其他部件、器件。

【0024】 噴塗槍3設置有：供給作為工作氣體的一次氣體和二次氣體的氣體供給部、用於將原料粉末供給至電漿射流10的供給口。本實施方式中產生的電漿射流10是由直流電弧生成的。噴塗槍3設置有負極和正極，來自直流電源的電流被提供至這些正極和負極，在正極和負極之間產生直流電弧。

【0025】 用於生成電漿射流10的電漿電源輸出功率調節至2~10kW，低於常規輸出功率。電漿電源輸出功率為2kW以上的原因是，如果小於2kW，則難以對原料粉末進行充分加熱和加速。電漿電源輸出功率為10kW以下的原因是，如果大於10kW，則會對微小粒徑的原料粉末加熱過度而使其熔融，從而很容易發生原料粉末的變質。即，在本實施方式中，微小粒徑的原料粉末不經熔融程序而成膜，因此可以在維持原料粉末的結晶結構和化學組成的狀態下成膜。應予說明，電漿電源輸出功率是為了生成電漿射流而消耗的電力。

【0026】 當噴塗槍3的負極與正極之間產生直流電弧時，引入噴塗槍3的工作氣體被電漿化，作為電漿射流10噴射。通過將原料粉末供給至該電漿射流10而衝擊基材20，形成噴塗皮膜。

【0027】 圖2是本實施方式的噴塗槍3的噴嘴的剖面示意圖。其中，圖2(a)是沿著與電漿射流10的行進方向相反的方向供給粉末材料的方式的結構，圖2(b)是沿著電漿射流10的行進方向供給粉末材料的方式的結構。在噴塗槍3的噴嘴頂端部設置有用於將原料粉末投入電漿射流10中的多個供給口11，從這些供給口11，沿著相對於電漿射流10的行進方向(中心軸)傾斜的方向連續供給原料粉末。

由此，通過在噴塗槍3的噴嘴頂端部投入原料粉末，可以防止原料粉末附著在噴塗槍3的內壁上。

【0028】 根據圖2(a)的結構，與圖2(b)的結構相比，可以向電漿射流10的中心供給更多的材料。即，當想要對原料粉末進一步加熱和加速時，優選採用圖2(a)的結構。另一方面，在本實施方式中，由於原料粉末不經熔融程序而成膜，因此當更希望抑制加熱時，優選採用圖2(b)的結構。另外，根據圖2(b)的結構，進一步沿著電漿射流10的行進方向投入原料粉末，因此具有在供給原料粉末時供給順暢的優點。

【0029】 在圖2(a)和圖2(b)的結構中，從相對於電漿射流10的行進方向傾斜的方向投入原料粉末，但是也可以從與電漿射流10的行進方向垂直的方向投入原料粉末。

【0030】 在本實施方式中，用作原料粉末的噴塗材料沒有限制，可以列舉出金屬、陶瓷、高分子材料、以及它們的複合物。作為金屬與陶瓷的複合物，可以列舉出金屬陶瓷。

【0031】 作為上述金屬材料，可以列舉出選自Ni、Cr、Co、Cu、Al、Ta、Y、W、Nb、V、Ti、B、Si、Mo、Zr、Fe、Hf、La、Yb中的元素的單質金屬、以及含有一種以上這些元素的合金。

【0032】 作為上述陶瓷材料，可以列舉出氧化物陶瓷、氟化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷、硼化物陶瓷、矽化物陶瓷、氫氧化物陶瓷、或者它們的複合陶瓷、亦或它們的混合物。作為氧化物陶瓷的具體例，可列舉出 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 La_2O_3 、 Yb_2O_3 、以及 Al_2O_3 - TiO_2 、 Al_2O_3 - SiO_2 等複合氧化物。作為氟化物陶瓷的具體例，可列舉出 YF_3 、 LiF 、 CaF_2 、 BaF_2 、 AlF_3 、 ZrF_4 、 MgF_2 。作為碳化物陶瓷的具體例，可列舉出 TiC 、 WC 、 TaC 、 B_4C 、

SiC、HfC、ZrC、VC、Cr₃C₂。作為氮化物陶瓷的具體例，可列舉出CrN、Cr₂N、TiN、TaN、AlN、BN、Si₃N₄、HfN、NbN、YN、ZrN、Mg₃N₂、Ca₃N₂。作為硼化物陶瓷的具體例，可列舉出TiB₂、ZrB₂、HfB₂、VB₂、TaB₂、NbB₂、W₂B₅、CrB₂、LaB₆。作為矽化物陶瓷，可列舉出MoSi₂、WSi₂、HfSi₂、TiSi₂、NbSi₂、ZrSi₂、TaSi₂、CrSi₂。作為氫氧化物陶瓷，可列舉出羥基磷石灰(Ca₅(PO₄)₃(OH))。作為碳化物陶瓷與氮化物陶瓷的複合陶瓷，可列舉出Ti(C，N)、Zr(C，N)等碳氮化物陶瓷。作為矽化物陶瓷與氧化物陶瓷的複合陶瓷，可列舉出Yb₂SiO₅、Yb₂Si₂O₇、HfSiO₄等矽氧化物陶瓷。作為氧化物陶瓷與氟化物陶瓷的複合陶瓷，可列舉出YOF、LnOF(Ln為鑰系元素)等氟氧化物陶瓷。

【0033】 作為上述金屬陶瓷材料，可以列舉出選自WC、Cr₃C₂、TaC、NbC、VC、TiC、B₄C、SiC、CrB₂、WB、MoB、ZrB₂、TiB₂、FeB₂、AlN、CrN、Cr₂N、Ta₂N、NbN、VN、TiN、BN中的一種以上陶瓷與選自Ni、Cr、Co、Cu、Al、Ta、Y、W、Nb、V、Ti、Mo、Zr、Fe、Hf、La、Yb中的一種以上金屬複合化的複合物。

【0034】 作為上述高分子材料，可列舉出尼龍、聚乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)等。

【0035】 在可適用於本實施方式的噴塗材料中，作為在常規電漿噴塗法(典型的是大氣電漿噴塗法、以及輸出功率為20kW以上的減壓電漿噴塗法)的條件下易變質的材料，可列舉出：(i)溫度上升時容易發生化學變化而變成不同的化合物的材料、(ii)溫度上升時會在熔融之前分解而氣化的材料、(iii)溫度上升時熔融但經過驟冷凝固之後伴有結晶結構變化的材料。作為材料(i)，例如可列舉出YOF、LnOF、羥基磷石灰、高分子材料。作為材料(ii)，例如可列舉出AlN、SiC、Si₃N₄。作為材料(iii)，可列舉出Al₂O₃、TiO₂。例如，已知用熔融粉碎法製

造的 α - Al_2O_3 噴塗材料通過噴塗後的驟冷凝固，形成含有大量 γ - Al_2O_3 的噴塗皮膜。與之相對，根據本實施方式的減壓電漿噴塗法，可以由 α - Al_2O_3 噴塗材料形成主要包含 α - Al_2O_3 的噴塗皮膜。另外，已知銳鈦礦型 TiO_2 通過噴塗後的驟冷凝固，形成含有大量金紅石型 TiO_2 的噴塗皮膜。與之相對，根據本實施方式的減壓電漿噴塗法，可以由銳鈦礦型 TiO_2 噴塗材料形成主要包含銳鈦礦型 TiO_2 的噴塗皮膜。由此，本實施方式的減壓電漿噴塗法一個很大的特徵是，即使是以往被認為難以噴塗的材料也可以成膜。

【0036】 在本實施方式中，使用平均粒徑為 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的粉末作為由噴塗材料組成的原料粉末。本發明中原料粉末的平均粒徑定義為通過激光衍射-散射法(micro-track法)測定粒度分佈時體積累積值為50%的粒徑(中值粒徑)。激光衍射-散射法(micro-track法)的粒度分佈測定可以使用例如MicrotracBEL公司製造的MT3000II系列進行。

【0037】 本實施方式中減壓容器內的壓力優選為20kPa以下，更優選為 $1\sim 4\text{kPa}$ 。更優選1kPa以上的原因是，抑制了電漿射流的擴散，容易對原料粉末進行加熱和加速。更優選4kPa以下的原因是，通過降低原料粉末飛行時環境氣體的阻力以維持飛行速度，提高成膜性和皮膜的緻密性。

【0038】 作為可用於本實施方式的電漿的工作氣體，可以列舉出氬、氮、氬、氫等。其中，從抑制原料粉末變質的觀點出發，優選為氬、氮等惰性氣體。如果使用氫，則會促進還原反應、發生金屬基材的氫脆化。如果使用氮，則會引起氮化反應。

【0039】 對於從噴塗槍3的噴嘴頂端部到基材20的噴塗距離，在減壓電漿噴塗法的情況下，通常需要約 $200\sim 500\text{mm}$ 的噴塗距離，但在本實施方式的減壓電漿噴塗法中，噴塗距離優選為約 $30\sim 90\text{mm}$ ，遠小於常規噴塗距離。其原因是，

由於用於生成電漿射流10的電漿電源輸出功率是2~10kW的低功率，因此電漿射流10的長度(頻帶)較短。通過將噴塗距離設為30~90mm，可以使原料粉末易到達基材20。

【0040】 在本實施方式中，用載氣將原料粉末向噴塗槍3的供給口進行乾式輸送。當原料粉末的粒徑小於10 μ m時，原料粉末易凝集，因此在輸送距離長的情況下或者長時間輸送粉末時，原料粉末會附著並積聚在輸送軟管9的內壁上。如果原料粉末在輸送軟管9的內壁上的附著量增加，則供給至電漿射流的粉末的粒度和供給量改變，難以均勻地保持成膜條件。如果成膜過程中條件改變，則難以獲得具有均勻的膜厚和緻密度的噴塗皮膜。

【0041】 與之相對，本實施方式的原料粉末通過採用除了平均粒徑為1~10 μ m以外，而且粒徑10 μ m以上的粉末佔原料粉末總體積的一定量以上的原料粉末，以改善此問題。圖3是表示可用於本實施方式的原料粉末的粒度分佈的一個例子的圖。如圖3所示，雖然平均粒徑為5.6 μ m，但是含有一定量的粒徑為10 μ m以上的原料粉末。通過混入一定量以上的粒徑10 μ m以上的粉末，粒徑小於10 μ m的微粉末也可以同時容易地輸送。具體而言，粒徑10 μ m以上的粉末優選佔原料粉末的總體積的10體積%以上，更優選佔20體積%以上。雖然粒徑10 μ m以上的粉末可以佔原料粉末的總體積的40體積%以上，輸送性非常高，但由於不成膜的粉末比例大，因此成膜效率不太高。因此，粒徑10 μ m以上的粉末優選佔原料粉末總體積的40體積%以下，更優選佔30體積%以下。應予說明，此時原料粉末的平均粒徑優選為1~8 μ m，平均粒徑更優選為3~7 μ m。原料粉末的平均粒徑越小，越容易獲得緻密的皮膜。另一方面，在平均粒徑小於1 μ m的情況下，即使混入一定量以上的粒徑10 μ m以上的粉末，也難以輸送粉末，而且即便可以輸送，成膜效率也很低。或者，作為其他實施方式，可以在輸送之前進行將原料粉末中的

水分除去的預處理程序。通過進行該預處理程序，可以在粒徑小於10μm的微粉末中不含一定量的粒徑10μm以上的粉末的情況下提高輸送性。作為除去水分的預處理程序，可以列舉出常溫下的真空乾燥、大氣中或真空中的加熱乾燥等。此時原料粉末的平均粒徑優選為1~8μm，平均粒徑更優選為1~6μm。

【0042】 在將電漿電源輸出功率調節至2~10kW的低功率的減壓電漿噴塗法的情況下，粒徑10μm以上的原料粉末不成膜。考慮其原因是在低功率下生成的電漿射流無法對粒徑大於10μm的原料粉末進行充分加熱和加速，不會到達基材、或者衝擊基材時材料粒子不會扁平化，因此不成膜。其結果，只有粒徑小於10μm的原料粉末成膜，從而形成緻密的皮膜。

(粉末輸送試驗1)

【0043】 以下，示出研究粒徑10μm以上的粉末在原料粉末的總體積中所佔的量與粉末的輸送性的關係的試驗結果。首先，準備平均粒徑為4.5μm的粉末a作為粒徑小於10μm的微粉末，準備平均粒徑為33.5μm的粉末b作為粒徑大於10μm以上的粉末。具體如下表1所示。

【0044】 [表1]

		粉末a	粉末b
粒徑	D10	2.1μm	25.3μm
	D50	4.5μm	33.5μm
	D90	7.9μm	46.7μm

【0045】 接著，將粉末a和粉末b的混合比率按照下表2所示的三種方式分配的混合粉末A~C、以及由粉末a組成的粉末D，採用圖2(b)所示的噴塗槍供給方式分別連續投入電漿射流中5分鐘，通過觀察電漿射流進行粉末輸送時的脈動。

脈動是指由於微粉末凝集在輸送路徑內而使路徑內壓增加，凝集的粉末一下子噴出的現象。

【0046】 [表2]

		混合粉末A		混合粉末B		混合粉末C		粉末D	
		粉末a	粉末b	粉末a	粉末b	粉末a	粉末b	粉末a	粉末b
混合比例 (質量比)		70	30	80	20	90	10	100	0
混合比例 (體積比)		66	34	79	21	89	11	100	0
粒徑	D10	3.2μm		2.6μm		2.7μm		2.1μm	
	D50	12.1μm		5.6μm		6.6μm		4.5μm	
	D90	41.5μm		32.9μm		26.4μm		7.9μm	

【0047】 結果如下所示。

混合粉末A：未發生脈動，實現不間斷的穩定供給。

混合粉末B：未發生脈動，實現不間斷的穩定供給。

混合粉末C：5分鐘內發生3次脈動，但實現了穩定供給，幾乎沒有問題。

粉末D：5分鐘內發生8次脈動，雖然成膜沒有問題，但是供給不穩定。

(粉末輸送試驗2)

【0048】 對於進行除去原料粉末的水分的預處理程序的情況和不進行該預處理程序的情況，研究粉末輸送性的關係的試驗結果如下所示。首先，準備上述表2的粉末D作為試驗用的粉末。

【0049】 在以下共計八個條件下準備該粉末D。

- (a)100°C下真空乾燥2小時的粉末D
- (b)100°C下真空乾燥4小時的粉末D
- (c)100°C下真空乾燥6小時的粉末D
- (d)100°C下真空乾燥8小時的粉末D
- (e)200°C下真空乾燥2小時的粉末D
- (f)200°C下真空乾燥4小時的粉末D
- (g)200°C下真空乾燥6小時的粉末D
- (h)200°C下真空乾燥8小時的粉末D

每種的粉末量為700g。使用Yamato Kagaku Co., Ltd公司製的ADP300作為真空乾燥裝置，真空度設為0.1MPa以下。接著，採用2(b)所示的噴塗槍供給方式將這八個條件的粉末分別連續投入電漿射流中5分鐘，通過觀察電漿射流進行粉末輸送時的脈動。

【0050】 結果如下所示。

- (a)條件：5分鐘內發生4次脈動，但實現了穩定供給，幾乎沒有問題。
- (b)條件：5分鐘內發生2次脈動，但實現了穩定供給，幾乎沒有問題。
- (c)條件：5分鐘內發生1次脈動，但實現了穩定供給，幾乎沒有問題。
- (d)條件：未發生脈動，實現不間斷的穩定供給。
- (e)條件：5分鐘內發生1次脈動，但實現了穩定供給，幾乎沒有問題。
- (f)條件：未發生脈動，實現不間斷的穩定供給。
- (g)條件：未發生脈動，實現不間斷的穩定供給。
- (h)條件：未發生脈動，實現不間斷的穩定供給。

【0051】 由此，原料粉末的真空乾燥時間越長，輸送性提高的趨勢越明顯。另外，可知在真空乾燥的情況下，特別優選溫度為 100°C 以上且處理時間為8小時以上，或者溫度為 200°C 以上且處理時間為4小時以上。另一方面，雖然溫度越高處理時間越短，但是如果溫度過高，則操作性下降，或者因材料而會發生變質。因此，乾燥時的溫度優選為 400°C 以下，更優選為 300°C 以下。應予說明，雖然大氣中的加熱乾燥或常溫真空乾燥也同樣可以獲得改善粉末輸送性的效果，但是進行真空中加熱乾燥的粉末輸送性最優異，作為除去原料粉末中的水分的預處理程序，最優選真空中加熱乾燥。

【0052】 在本實施方式中，噴塗皮膜的膜厚可以形成為例如 $1\mu\text{m}$ 以上且小於 $100\mu\text{m}$ 。噴塗皮膜的膜厚可以為 $5\mu\text{m}$ 以上，也可以為 $50\mu\text{m}$ 以下，還可以為 $40\mu\text{m}$ 以下。如果膜厚過大則皮膜有可能剝離，如果膜厚過小則有可能成膜不充分。噴塗皮膜的孔隙率可以為例如10%以下，根據條件還可以為2%以下。孔隙率可以採用以下方式計算：例如將掃描電子顯微鏡的皮膜剖面照片(SEM-BEI圖像)的皮膜中的黑色部分視為孔隙，對該黑色部分進行二值化處理，計算出孔隙的總面積，該孔隙的總面積除以觀察範圍內皮膜的總面積，由此計算出孔隙率。

[實施例]

【0053】 使用上述實施方式的低功率減壓電漿噴塗法、以及常規方法的高功率減壓電漿噴塗法形成皮膜，分別進行皮膜剖面照相和XRD測定。試驗條件如下所示。

【0054】 實施例1

準備縱50mm、橫50mm、厚5mm的鋁平板作為基材，將平均粒徑為 $4.5\mu\text{m}$ (粒度範圍 $2\sim 9\mu\text{m}$)的YOF燒結粉碎粉末作為噴塗材料，在下列條件下進行減壓電漿噴塗。使用圖2(b)所示結構的噴嘴作為噴塗槍的噴嘴。

<噴塗條件>

容器內氣氛：Ar

容器內壓力：2kPa

直流電源輸出功率：4.8kW(150A)

電漿氣體種類：Ar

噴塗距離：50mm

【0055】 比較例1

準備縱50mm、橫50mm、厚5mm的SS400鋼平板作為基材，將平均粒徑為 $4.5\mu\text{m}$ (粒度範圍 $2\sim 9\mu\text{m}$)的YOF燒結粉碎粉末作為噴塗材料，在下列條件下進行減壓電漿噴塗。使用圖2(b)所示結構的噴嘴作為噴塗槍的噴嘴。

<噴塗條件>

容器內氣氛：Ar

容器內壓力：18kPa

直流電源輸出功率：42kW(700A)

電漿氣體種類：Ar、 H_2

噴塗距離：275mm

【0056】 圖4是YOF噴塗材料在實施例1中成膜時的掃描電子顯微鏡(SEM)皮膜剖面照片，圖4(a)是以5000倍觀察時的皮膜剖面照片，圖4(b)是以10000倍觀察時的皮膜剖面照片。實施例1中製成的噴塗皮膜的膜厚為約 $10\mu\text{m}$ 。

圖5(a)是作為原料粉末的YOF噴塗材料的XRD測定結果，圖5(b)是實施例1中成膜的噴塗皮膜的XRD測定結果。

【0057】 圖6是YOF噴塗材料在比較例1中成膜時的SEM皮膜剖面照片，圖6(a)是以3000倍觀察時的皮膜剖面照片，圖6(b)是以10000倍觀察時的皮膜剖面照片。比較例1中製成的噴塗皮膜的膜厚為約20 μm 。圖7(a)是作為原料粉末的YOF噴塗材料的XRD測定結果，圖7(b)是比較例1中成膜的噴塗皮膜的XRD測定結果。

【0058】 觀察圖4的照片可知，在實施例1中形成了緻密的噴塗皮膜。實際上，由圖4(a)的皮膜剖面照片計算孔隙率，結果為1.72%。另一方面，觀察圖6的照片可知，通過比較例1形成了緻密性顯著降低的噴塗皮膜。實際上，由圖6(a)的皮膜剖面照片計算孔隙率，結果為8.75%。

【0059】 圖5(a)中原料粉末的XRD測定結果與圖5(b)中噴塗皮膜的XRD測定結果相比較，可知在作為原料粉末時與成為噴塗皮膜後，結晶結構和化學組成幾乎沒有變化。與之相對，圖7(a)中原料粉末的XRD測定結果與圖7(b)中噴塗皮膜的XRD測定結果相比較，可知在作為原料粉末時與成為噴塗皮膜後，發現結晶結構和化學組成改變。具體而言，作為原料粉末時僅為YOF，而在成為噴塗皮膜後除了YOF以外，還確認了大量由YOF分解而成的 Y_2O_3 。由此，根據實施例1的減壓電漿噴塗法，可以確認即使是使用相同的原料粉末時，也能夠抑制原料粉末的變質，並且形成更緻密的噴塗皮膜。

【0060】 實施例2

準備縱50mm、橫50mm、厚5mm的鋁平板作為基材，將平均粒徑為2.3 μm (粒度範圍1~4 μm)的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 燒結粉碎粉末作為噴塗材料，在與實施例1相同的條件下進行減壓電漿噴塗。使用圖2(b)所示結構的噴嘴作為噴塗槍的噴嘴。

【0061】 比較例2

準備縱50mm、橫50mm、厚5mm的SS400鋼平板作為基材，將平均粒徑為 $2.3\mu\text{m}$ (粒度範圍 $1\sim 4\mu\text{m}$)的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 燒結粉碎粉末作為噴塗材料，在與比較例1相同的條件下進行減壓電漿噴塗。使用圖2(b)所示結構的噴嘴作為噴塗槍的噴嘴。

【0062】 圖8是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 噴塗材料在實施例2中成膜時的SEM皮膜剖面照片，圖8(a)是以1000倍觀察時的皮膜剖面照片，圖8(b)是以5000倍觀察時的皮膜剖面照片。實施例2中製成的噴塗皮膜的膜厚為約 $50\mu\text{m}$ 。圖9(a)是作為原料粉末的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 噴塗材料的XRD測定結果，圖9(b)是實施例2中成膜的噴塗皮膜的XRD測定結果。

【0063】 圖10是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 噴塗材料在比較例2中成膜時的SEM皮膜剖面照片，圖10(a)是以1000倍觀察時的皮膜剖面照片，圖10(b)是以5000倍觀察時的皮膜剖面照片。比較例2中製成的噴塗皮膜的膜厚為約 $40\mu\text{m}$ 。圖11(a)是作為原料粉末的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 噴塗材料的XRD測定結果，圖11(b)是比較例2中成膜的噴塗皮膜的XRD測定結果。

【0064】 觀察圖8的照片，可知在實施例2中形成了緻密的噴塗皮膜。實際上，由圖8(a)的皮膜剖面照片計算孔隙率，結果為1.62%。另一方面，觀察圖9的照片，由比較例2可知，形成了緻密性略有降低的噴塗皮膜。實際上，由圖9(a)的皮膜剖面照片計算孔隙率，結果為4.86%。

【0065】 圖10(a)中原料粉末的XRD測定結果與圖10(b)中噴塗皮膜的XRD測定結果相比較，可知在作為原料粉末時和成為噴塗皮膜後，結晶結構和化學組成幾乎沒有變化。與之相對，圖11(a)中原料粉末的XRD測定結果與圖11(b)中噴塗皮膜的XRD測定結果相比較，發現在作為原料粉末時和成為噴塗皮膜後，結晶結構改變。具體而言，作為原料粉末時僅為 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，而在成為噴塗皮膜後除了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以外，還確認了大量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。由此，根據實施例2的減壓電漿噴塗法，

可以確認即使是使用相同的原料粉末時，也能夠抑制原料粉末的變質，並且形成更緻密的噴塗皮膜。

【0066】 上述實施方式是本發明的示例，並不限制本發明。上述實施方式的減壓電漿噴塗裝置示出了用於實施本發明所述減壓電漿噴塗法的一個例子，噴塗裝置的結構可以根據施工對象的大小和形狀等適當改變。本發明所述的減壓電漿噴塗法可以適用於例如半導體領域的電漿處理裝置、飛機領域的燃氣輪機、工業機械領域的散熱器、電池等各種部件、裝置。

【符號說明】

- 1：減壓電漿噴塗裝置
- 2：材料供給部
- 3：噴塗槍
- 4：電漿電源部
- 5：六軸機器人
- 6：減壓容器
- 7：真空泵
- 8：料斗
- 9：輸送軟管
- 10：電漿射流
- 11：供給口
- 20：基材

【生物材料寄存】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種減壓電漿噴塗法，包含，

在減壓容器內將電漿電源輸出功率設為2~10kW，將工作氣體電漿化以產生電漿射流，

將平均粒徑為1~10 μ m的原料粉末供給至所述電漿射流，形成噴塗皮膜；

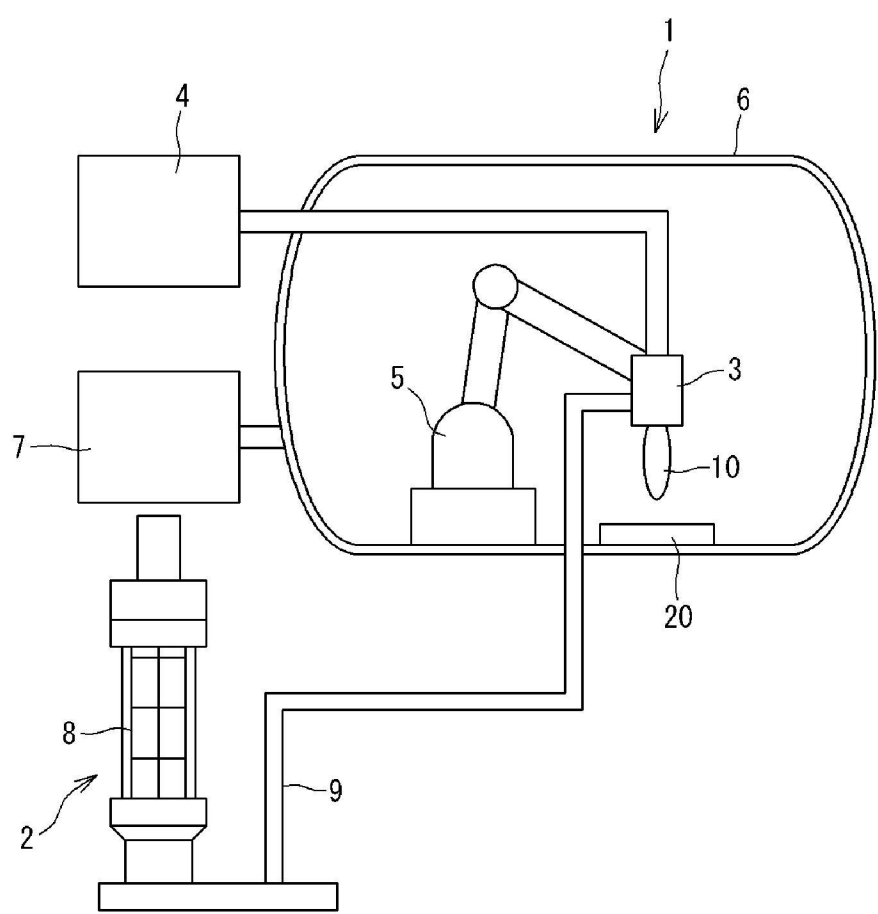
其中，所述電漿射流由直流電弧生成，在沿著所述電漿射流的行進方向的方向向上傾斜地供給原料粉末，

包括：在供給所述原料粉末之前，除去所述原料粉末中的水分的預處理程序，所述預處理程序是真空中加熱乾燥，

將所述真空中的加熱乾燥在溫度為100°C以上且處理時間為8小時以上的條件下進行，或者在溫度為200°C以上且處理時間為4小時以上的條件下進行。

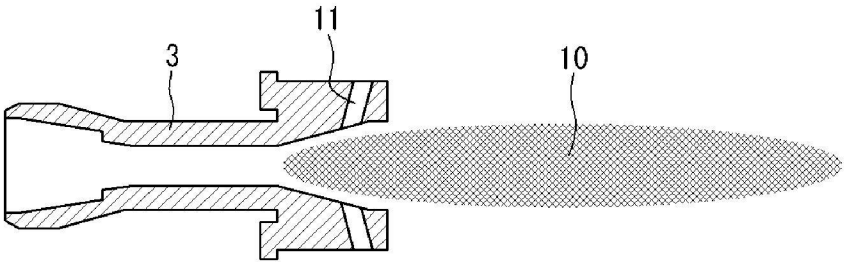
【請求項2】如請求項1所述的減壓電漿噴塗法，其中，所述減壓容器內的壓力為1~4kPa。

【發明圖式】

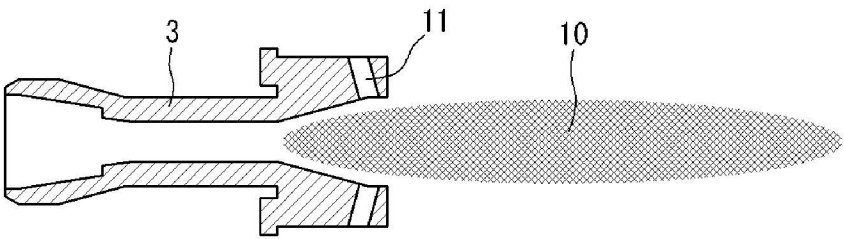


【圖1】

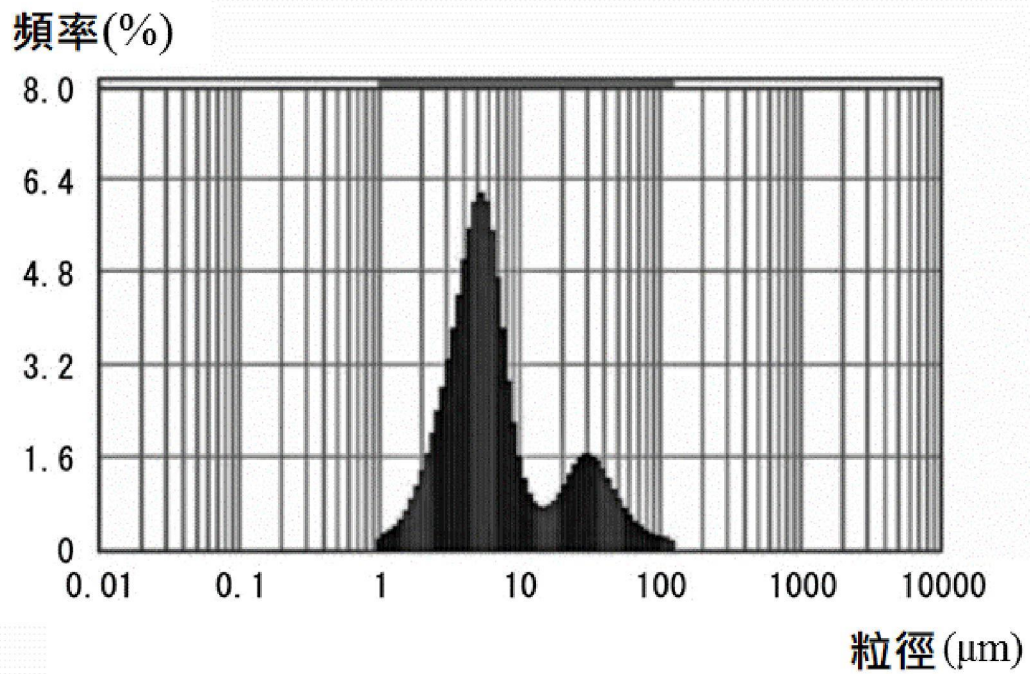
(a)



(b)

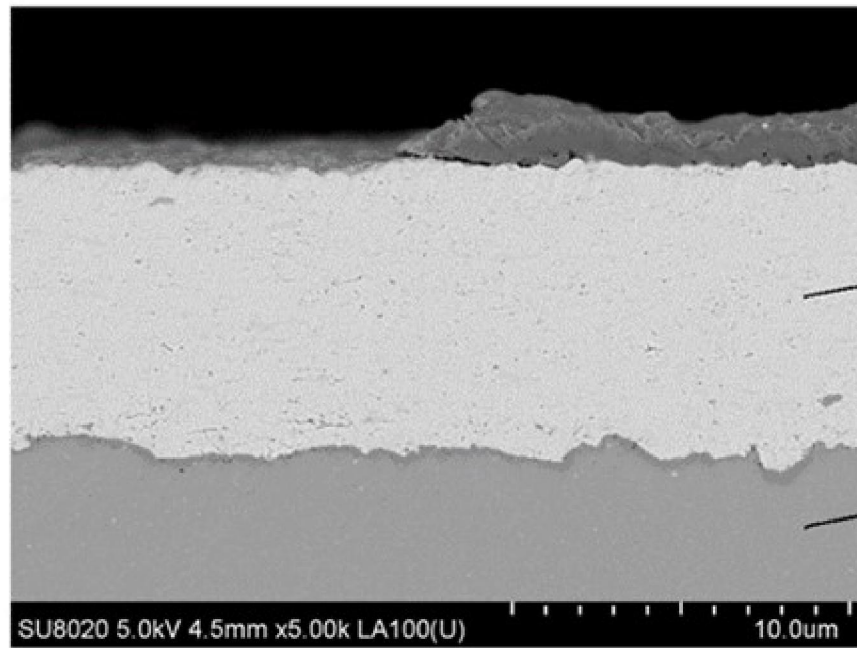


【圖2】

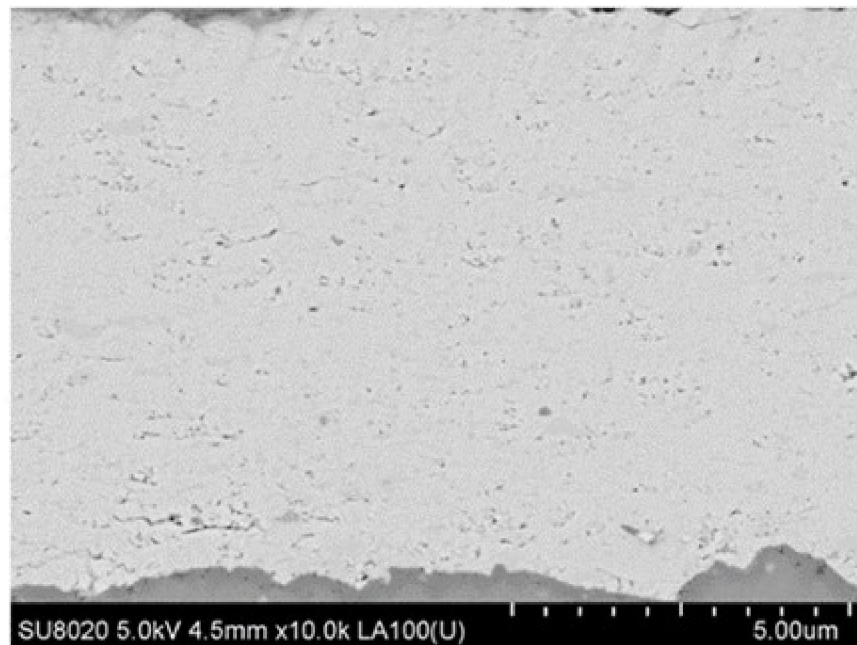


【圖3】

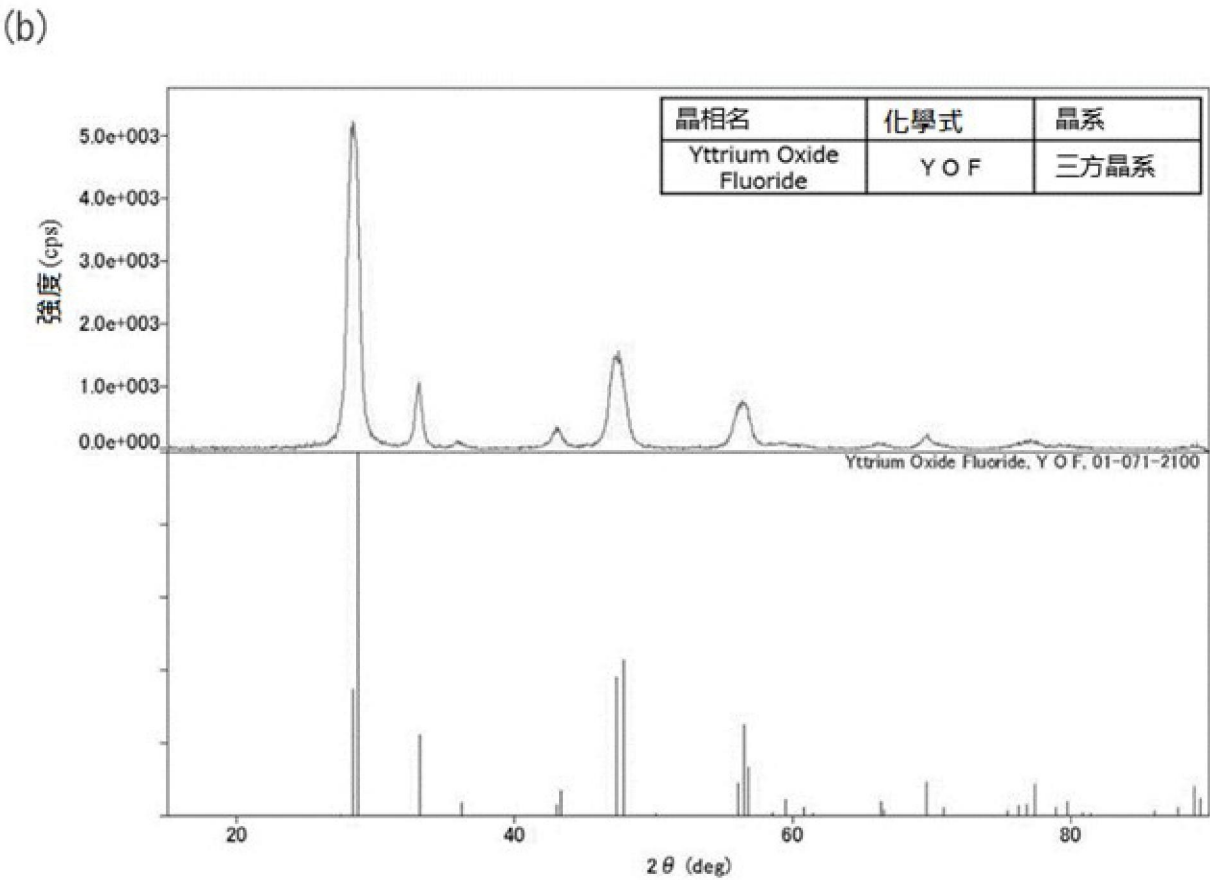
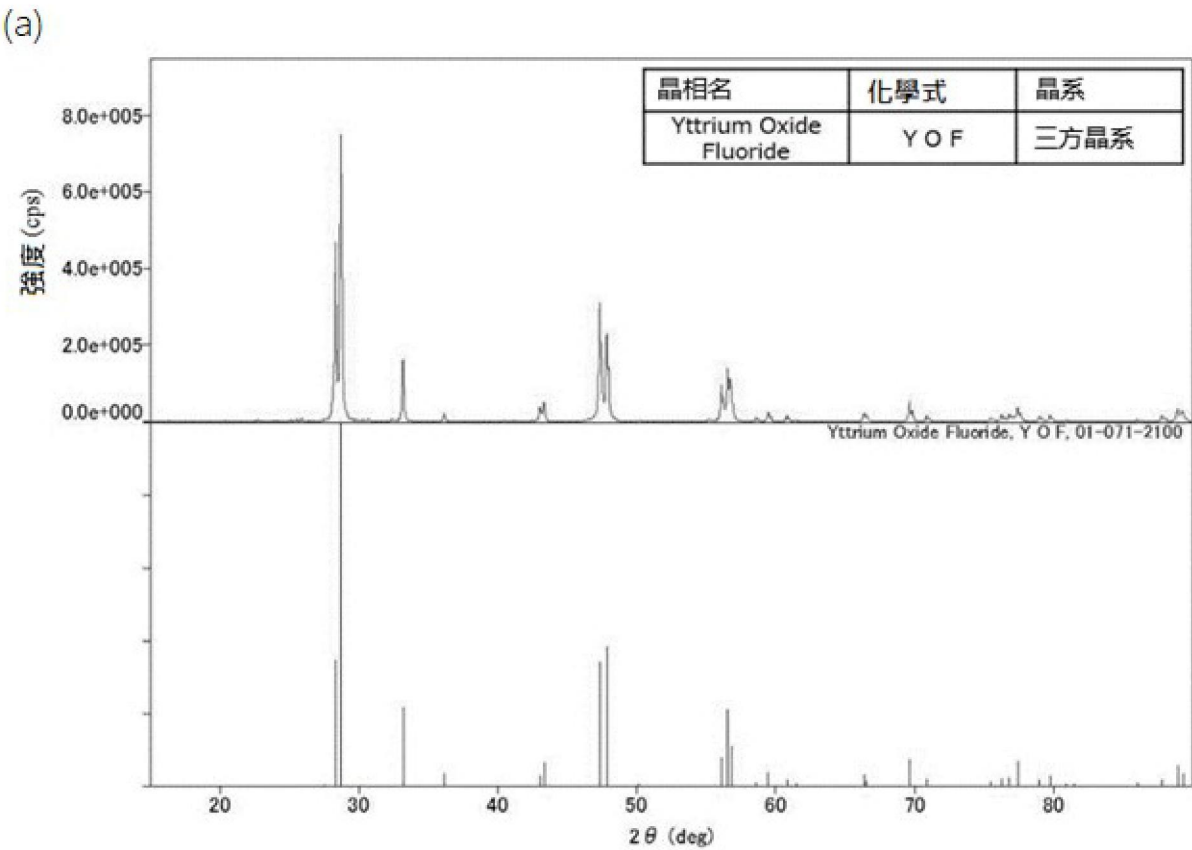
(a)



(b)

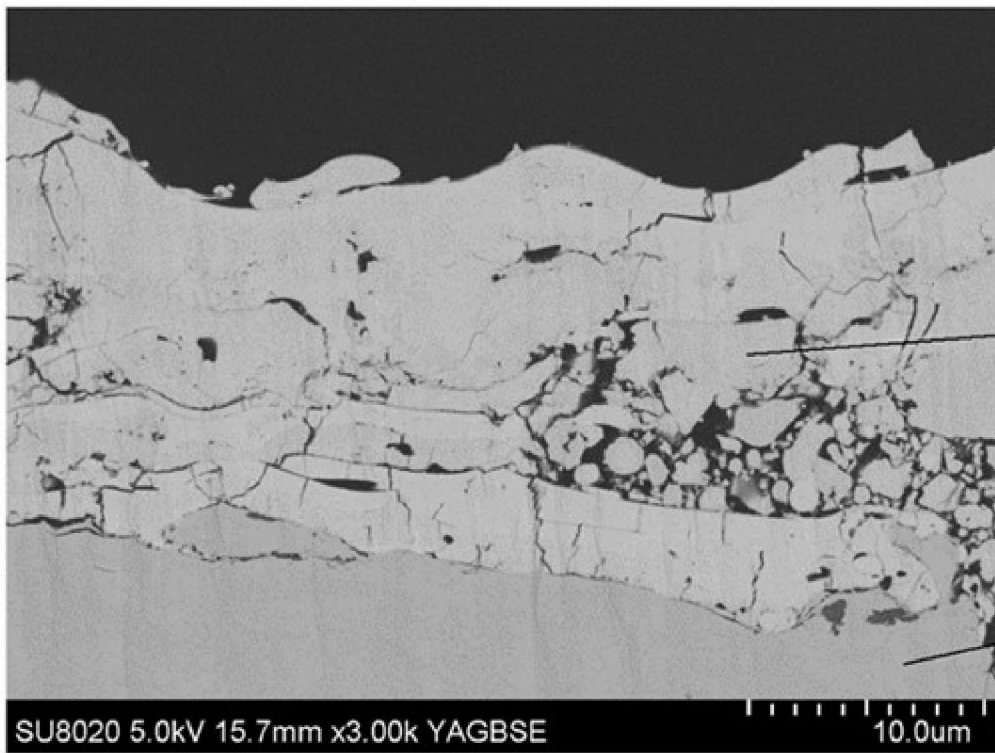


【圖4】

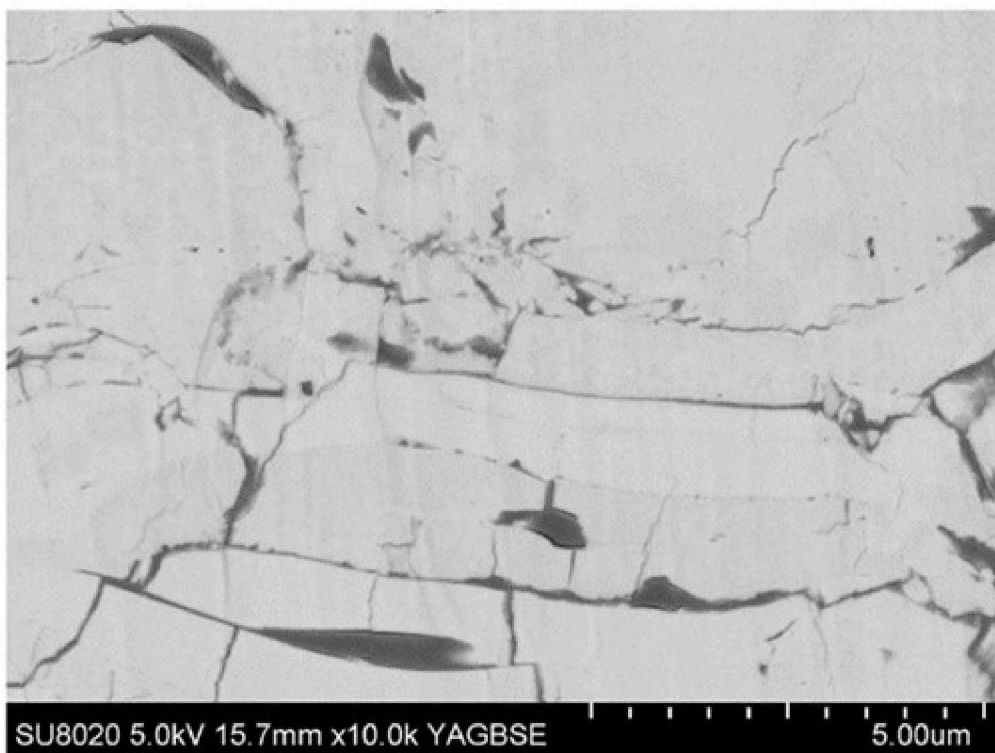


【圖5】

(a)

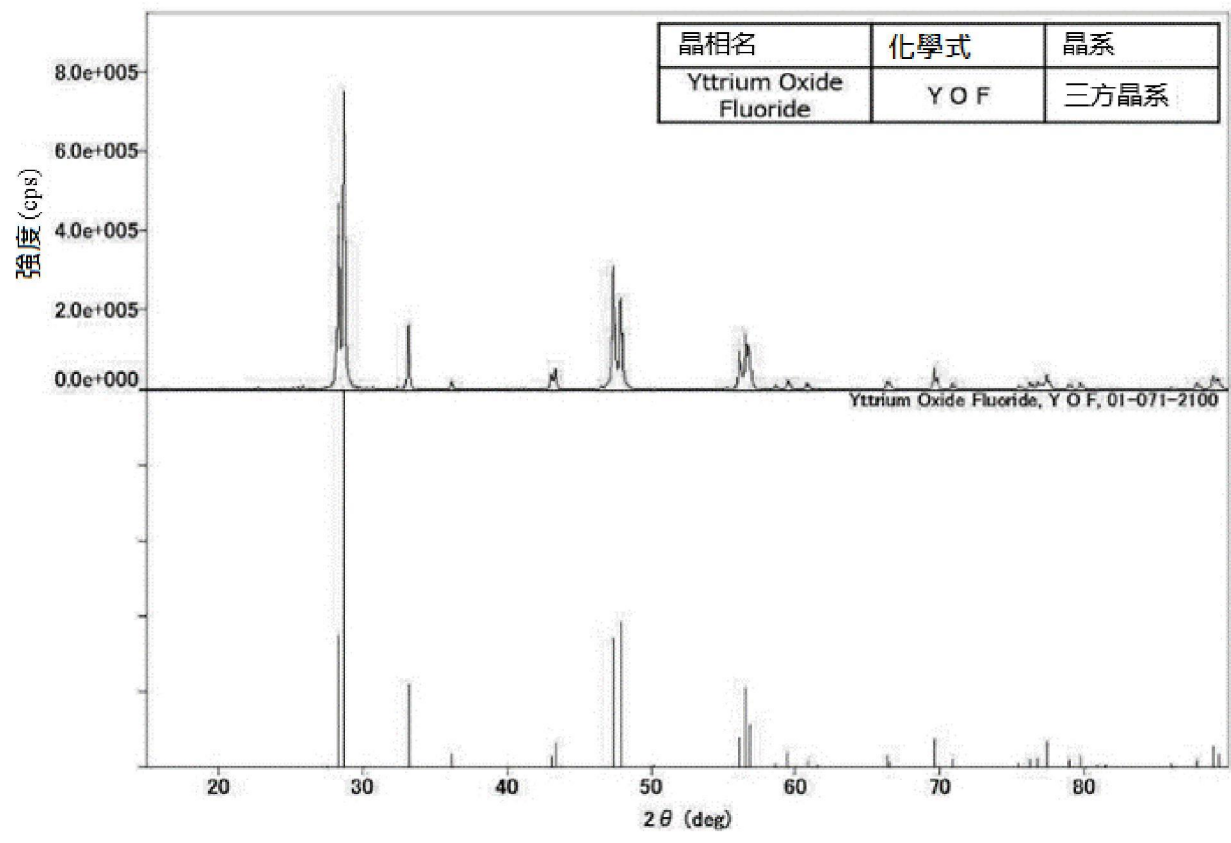


(b)

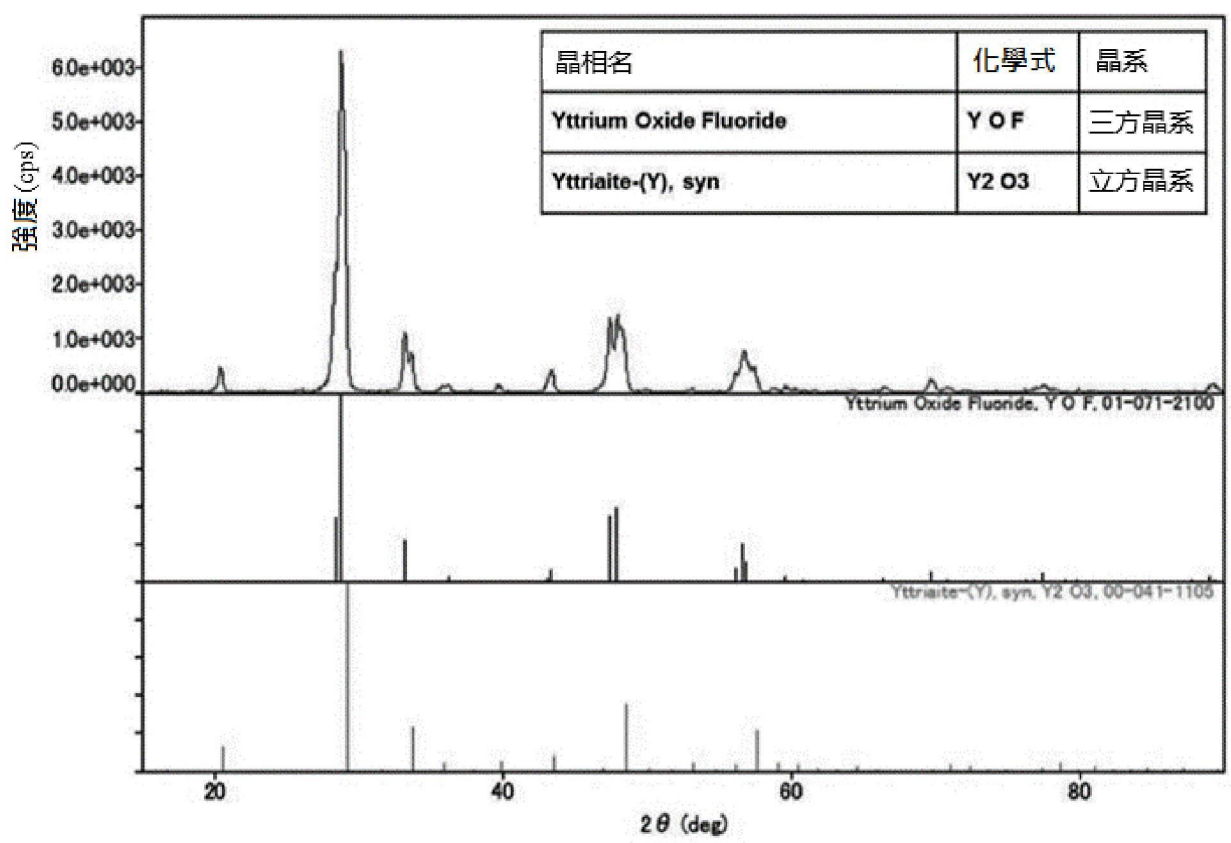


【圖6】

(a)

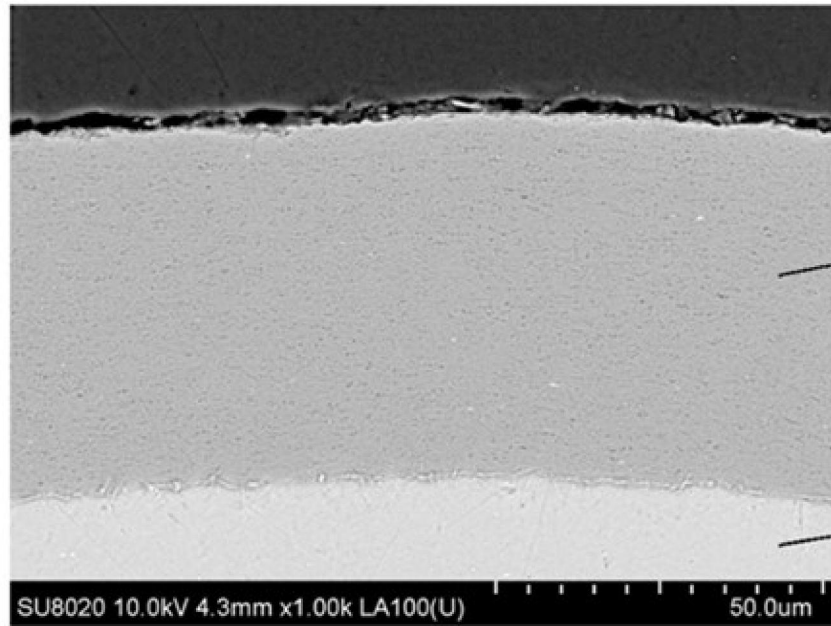


(b)

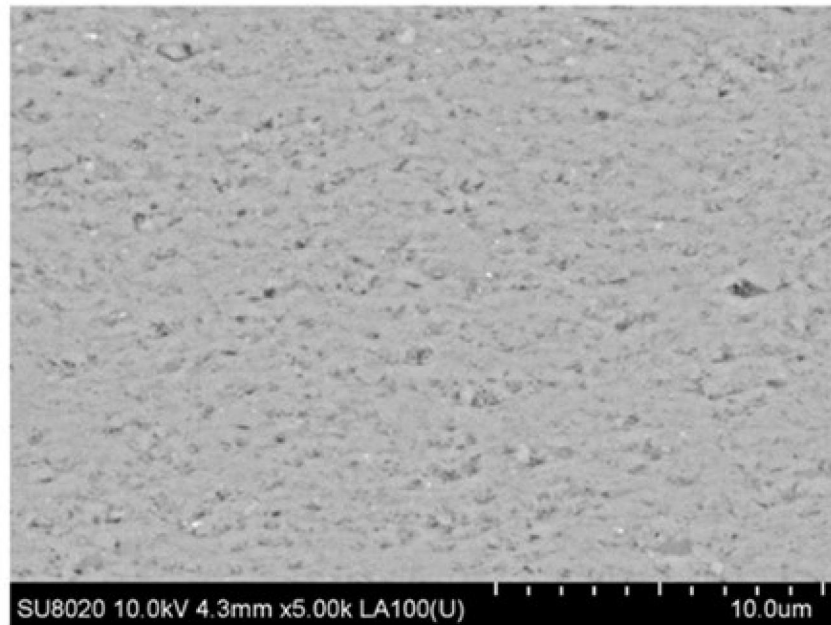


【圖7】

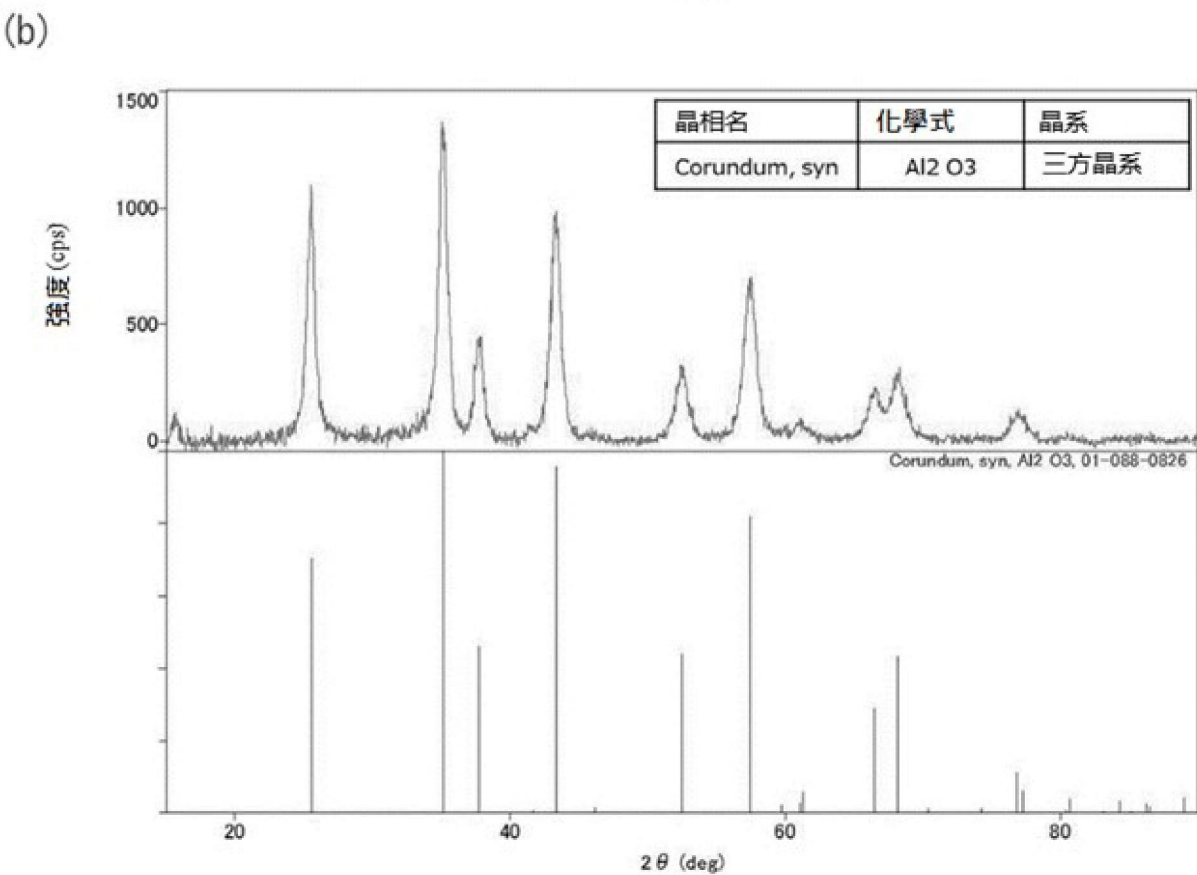
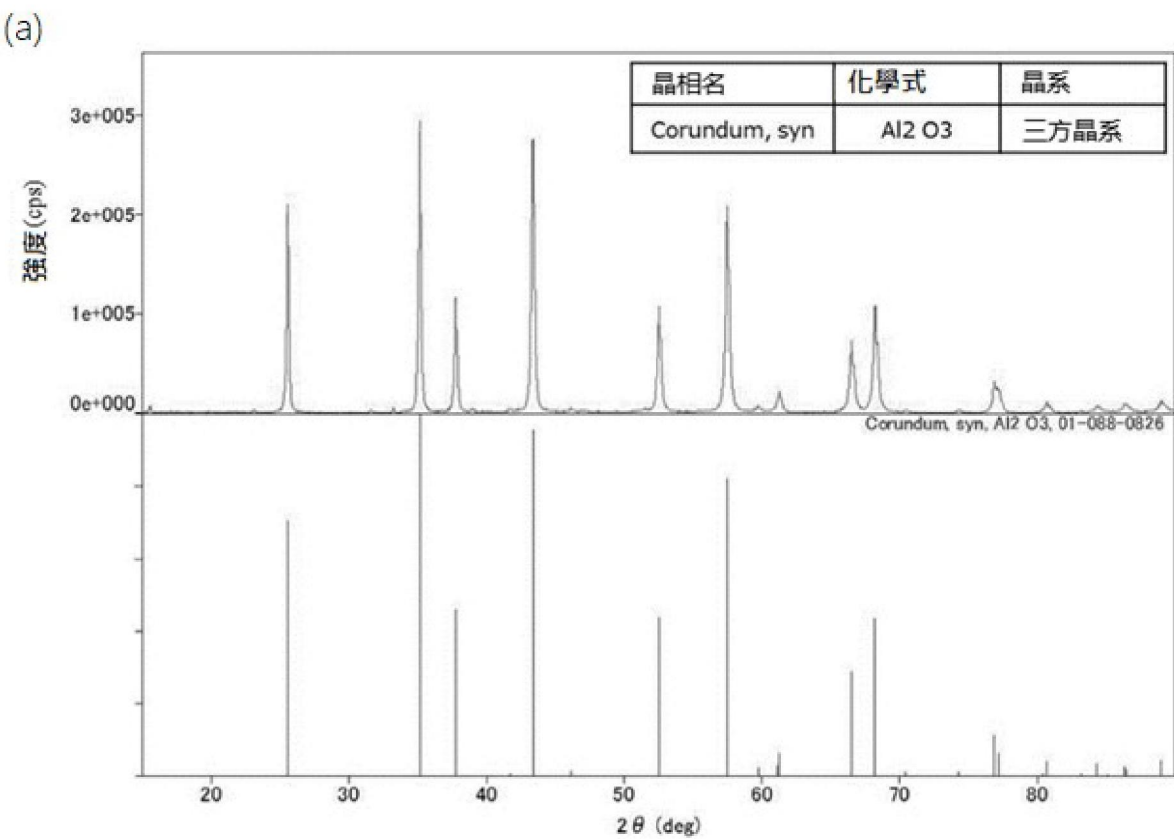
(a)



(b)

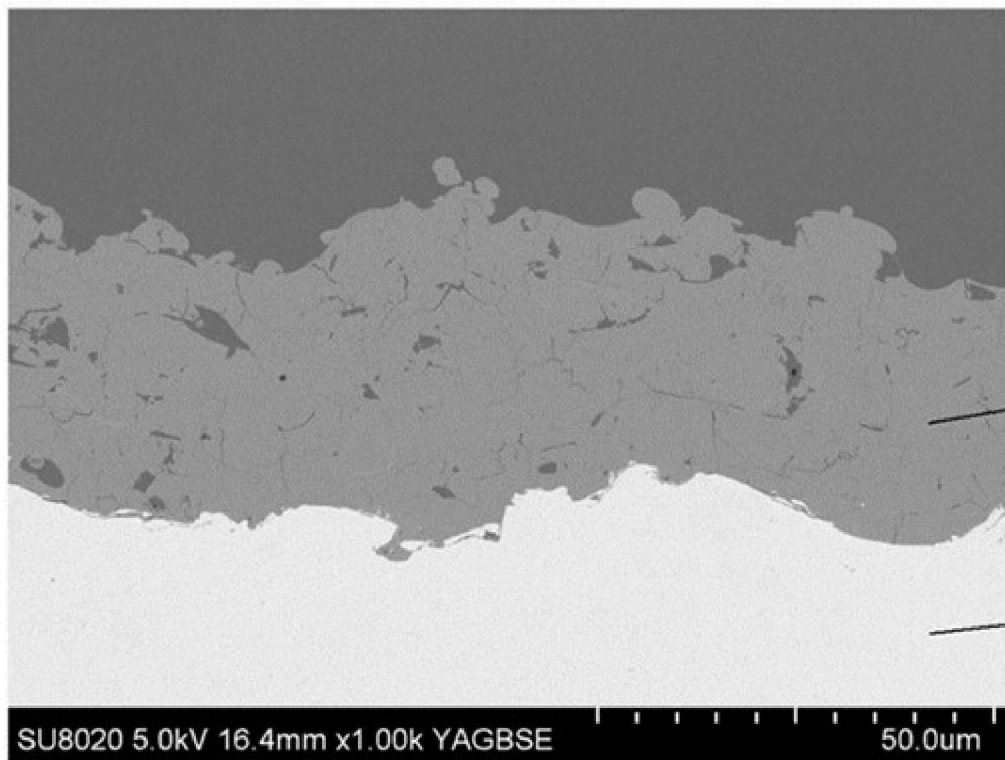


【圖8】

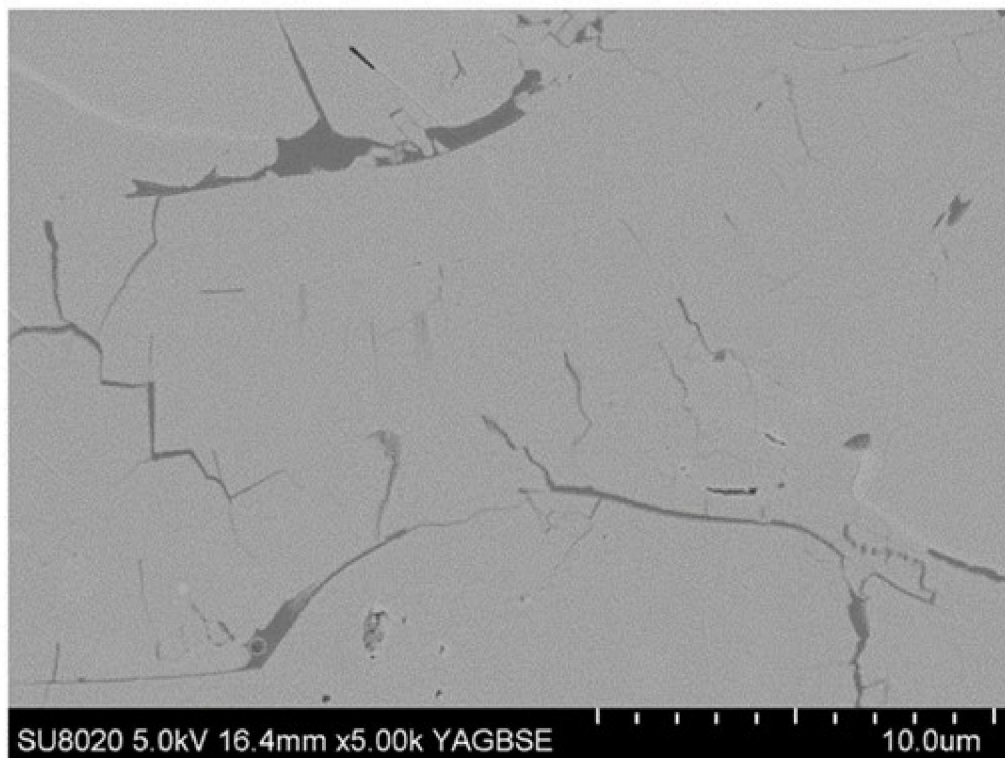


【圖9】

(a)

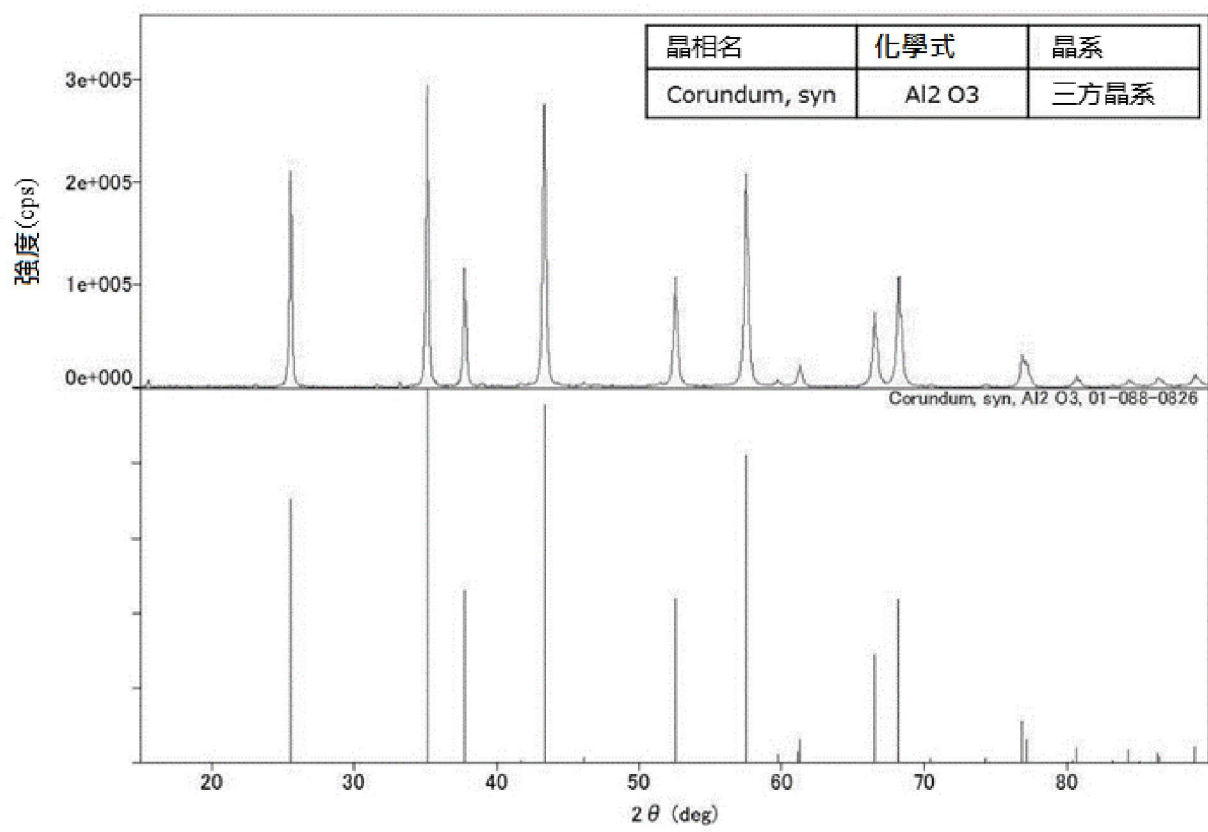


(b)

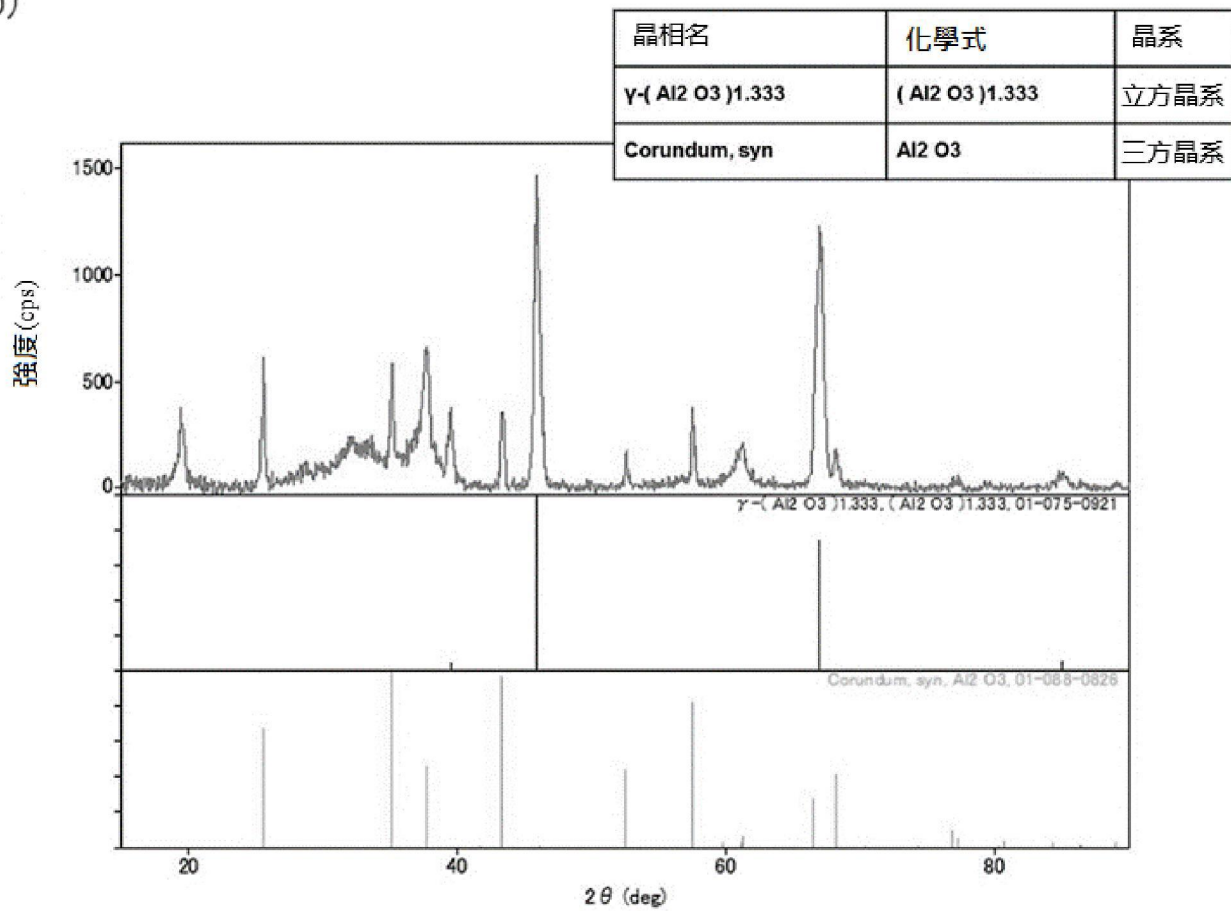


【圖10】

(a)



(b)



【圖11】