

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5098109号
(P5098109)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int.Cl. F I
C 2 3 C 4/12 (2006.01) C 2 3 C 4/12
B 0 5 B 7/20 (2006.01) B 0 5 B 7/20

請求項の数 3 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-93291 (P2005-93291) (22) 出願日 平成17年3月28日 (2005. 3. 28) (65) 公開番号 特開2006-274326 (P2006-274326A) (43) 公開日 平成18年10月12日 (2006.10.12) 審査請求日 平成20年3月27日 (2008. 3. 27)</p> <p>特許法第30条第1項適用 2004年9月28日 社 団法人日本金属学会発行の「日本金属学会講演概要」に 発表</p>	<p>(73) 特許権者 301023238 独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1</p> <p>(72) 発明者 川喜多 仁 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内</p> <p>(72) 発明者 黒田 聖治 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内</p> <p>(72) 発明者 片野田 洋 福岡県北九州市若松区ヒビキノ1-1 北 九州市立大学国際環境工学部内</p> <p>審査官 柘屋 健太郎</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 皮膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高速酸素火炎溶射(HVOF)により、ノズルから高速噴射した燃焼ガス中に粉末を混入し、当該燃焼ガスとともに前記粉末を基材表面に向かって噴射して、当該粉末からなる皮膜を基材表面に形成する皮膜形成方法であって、燃焼室で発生した燃焼ガスに、前記燃焼室に直結したガス混合室で冷却用ガスを供給して、当該燃焼ガスの温度を低下し、この低温燃焼ガスを前記ガス混合室に直結したノズルから高速噴射することを特徴とする皮膜形成方法。

【請求項2】

請求項1に記載の皮膜形成方法において、前記冷却用ガスの単位時間当たりの供給量を調整して、前記燃焼ガスの温度を調整することを特徴とする皮膜形成方法。

10

【請求項3】

請求項1又は2に記載の皮膜形成方法において、前記粉末がTi又はTi合金の粉末であることを特徴とする皮膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃焼室のノズルから高速噴射した燃焼ガス中に粉末を混入し、当該燃焼ガスとともに前記粉末を基材表面に向かって噴射して、当該粉末からなる皮膜を基材表面に形

20

成する皮膜形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

チタンは優れた耐食性を有するために海洋構造物やプラントの耐食材として重要であり、また、生体に対しての毒性がなく、インプラント材にも用いられている。この場合には、適当なポア（100ミクロン以上）が骨との結合に有効であるとされている。

【0003】

溶射法によってこのような特徴のあるチタンの皮膜をコーティングする方法については従来より検討されてきているが、チタンは高温で酸素、窒素との反応性が高く、通常の溶射装置では大気中で溶射すると酸化物や窒化物が大部分で緻密度の低い膜しかできないという問題がある。

10

【0004】

現在、チタンを金属としてコーティングする溶射法には減圧プラズマ溶射とコールドスプレーが知られている。減圧プラズマ溶射では、チャンパー内を不活性減圧雰囲気にして、原料のチタン粉末をプラズマジェットによって溶融して成膜する。この方法は、実際には、チタン合金製生体インプラントにポーラスチタン層を付与するために使用されている。しかし、この減圧プラズマ溶射では、皮膜の品質は高いが、コストも非常に高いという問題がある。

【0005】

一方、コールドスプレーでは電気ヒータで500程度まで加熱した不活性ガスを加圧して超音速ノズルから噴出し、この中に原料粉末を供給し、加速して成膜する。この方法によれば、AlやCuなどの軟質金属では緻密な膜が得られる。しかしながら、チタンではポーラスな膜しか得られない。

20

つまり、従来の噴射法は、燃料の燃焼温度による噴射か、前記のような加熱による温度による噴射かの二者択一的方法しか提供されておらず、これらの中に位置する温度での噴射技術は存在しなかった。

【0006】

灯油と酸素との混合ガスを燃焼させて生成させた燃焼ガス（高速フレイム）により金属、合金等の粉末を加熱して基材（基材）表面に高速で衝突させる高速フレイム溶射（HVOF）法について、発明者は実験的検証とその改良を詳しく検討し、すでにこれまでに、粉末供給後に不活性ガスを混合するガスシュラウド（Gas shroud）部を通過させる方法とその装置について特許を取得している（特開2003-183805）。

30

しかし、この方法では、燃焼ガスの温度を低下させることができるが粉末の温度を低下させることは困難であった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、このような実情に鑑み、従来公知の中間的な温度域での噴射を可能にする方法を提供することを目的とした。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

本発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の特徴を有する皮膜の形成方法を提供する。

発明1の皮膜形成方法は、高速酸素火炎溶射（HVOF）により、ノズルから高速噴射した燃焼ガス中に粉末を混入し、当該燃焼ガスとともに前記粉末を基材表面に向かって噴射して、当該粉末からなる皮膜を基材表面に形成する皮膜形成方法であって、燃焼室で発生した燃焼ガスに、前記燃焼室に直結したガス混合室で冷却用ガスを供給して、当該燃焼ガスの温度を低下し、この低温燃焼ガスを前記ガス混合室に直結したノズルから高速噴射することを特徴とする。発明2は、発明1の皮膜形成方法において、前記冷却用ガスの単位時間当たりの供給量を調整して、前記燃焼ガスの温度を調整することを特徴とする。

50

【 0 0 0 9 】

発明 3 は、発明 1 又は 2 の皮膜形成方法において、前記粉末が Ti 又は Ti 合金の粉末であることを特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明では、燃焼室からそのノズルまでの間において燃焼ガス中に不活性ガスを供給して燃焼ガスの温度を低下するので、燃焼ガス全体が低温化し、粉末温度も、それに接触する燃焼ガス温度とともに低下せざるを得なくなる点に着目してなしたもので、粉末温度が、前記従来のもので得られなかった低温度でフレーム溶射を行うことができた。

10

また、その燃焼ガスの温度は、不活性ガスの不活性ガスの単位時間当たりの供給量に反比例することが実施例より明らかであるから、この供給量を調整することで粉末の基材への噴射時の温度を制御し得るに到った。

【 0 0 1 1 】

さらに、耐食性構造材や生体関連材料等として有用な金属 Ti (チタン) または Ti 合金の皮膜を、Ti の酸化を抑え、耐食性に優れ、しかも緻密な組織を有する、酸素含有量 1 m a s s % 以下、気孔率 2 v o l % 以下という特徴のある皮膜が形成可能とされる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 2 】

本発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

20

【 0 0 1 3 】

本発明の高速酸素火炎溶射 (以下「HVOF」とする) においては、その装置手段としては、たとえば図 1 に例示したように、灯油等の燃料と酸素ガスの混合による燃焼が行われる燃焼室 (Chamber) と燃焼ガスに対して金属 Ti または Ti 合金の粉末 (Powder) が供給されて加熱されるバレル (Barrel) 部とを有し、全体として冷却水により冷却されるようにしたものがその基本的な構成となる。

【 0 0 1 4 】

このような構成の装置において、本発明の形成方法では、上記粉末の供給時のガス中の酸素濃度を 5 v o l % に、また、ガス温度を 1 5 0 0 以下に制御する。

以下の実施例では、この制御を、燃焼ガス中への不活性ガスの混合により行う。

【 0 0 1 5 】

図 1 の装置構成の例では、燃焼室 (Chamber) と粉末供給部との間にガス混合室を設け、ここに不活性ガスが供給混合されるようにしている。このための装置構成やその細部については各種の態様が考慮されてよいことは言うまでもない。

30

【 0 0 1 6 】

不活性ガスの混合により、ガス温度と酸素濃度の制御が可能とされる。

【 0 0 1 7 】

そして、この時の図 1 に示した基材 (Substrate) への加熱された粉末の衝突速度は、5 0 0 m / s 以上となる。

40

【 0 0 1 8 】

酸素濃度が 5 v o l % を超える場合、ガス温度が 1 5 0 0 を超える場合、さらには衝突速度が 5 0 0 m / s 未満の場合には、Ti の酸化を抑えることや、緻密な組織を得ることは難しくなる。一方、酸素濃度の下限については、高速フレームを生成させる燃焼反応後の酸素含有割合として可能な限り低いことが望ましい。ガス温度は、Ti 金属またはその合金粉末の加熱状態と、その流速を左右する。その下限については装置のスケールや粉末の供給料、粉末の種類等によっても相違するが、一般的には 9 0 0 以上とすることが目安となる。

50

【0019】

以上のことを考慮して、実際の操作では、装置スケール等をも考慮することで、不活性ガスの供給量、供給速度が定められることになる。

【0020】

不活性ガスの種類については、たとえば代表的にはN₂(窒素ガス)や、Ar(アルゴン)、He(ヘリウム)等の希ガスが好適なものとして示される。また、条件によってはCO₂等の他のものであってもよい。

【0021】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

【実施例】

【0022】

灯油を燃料とするHVOF溶射装置を図1に示すように構成し、中段にガス混合室として、窒素を混合するための混合チャンバを設け、チタン粉末を投入する位置でのガス温度、組成、流速の制御を可能とした。これによりチタン粉末投入位置でのガス温度を3000から8000まで、酸素濃度を15%から1%にまで制御可能とした。

【0023】

以上の装置を用い、次の表1の条件によって金属Ti皮膜を基材としての鉄の表面に形成した。

【0024】

【表1】

- 原料チタン粉末

- ガスアトマイズ粉 < 45 μm (住友チタニウム)
- O 0.141, N 0.011, C 0.007 mass%

- 窒素流量 500~2000 sl/min

- 溶射距離 80~280 mm

- 灯油と酸素の混合割合は完全燃焼する割合とし、その燃焼ガスに窒素を混合

【0025】

表2は、窒素混合時のガス温度とパレル内流速の計算値を例示したものである。この際には、表3の事項が仮定されている。

【0026】

10

20

30

【 表 2 】

窒素 (slm)	灯油 (slm)	酸素 (slm)	総流量 (slm)	希釈率 (vol)	混合ガス 温度 (K)	混合ガス 温度 (°C)	常温での 流速 (m/s)	当該温度 での流速 (m/s)
500	0.35	732	1488	0.66	2,359	2,086	261	2052
1000	0.33	643	1868	0.46	1,741	1,468	328	1902
1500	0.30	623	2342	0.36	1,414	1,141	411	1936
2000	0.29	548	2740	0.27	1,137	864	480	1821

10

20

【 0 0 2 7 】

30

【表 3】

- ・燃焼反応式 $C_{12}H_{26} + 18.5 O_2 \rightarrow 12CO_2 + 13 H_2O + 11,000 \text{ kcal (46 MJ)}$
- ・18.5モルの酸素が25モルのガスに (体積増加率 1.35)
- ・1MPaにおける完全燃焼時の温度は3400K (文献)
- ・この温度の(12CO₂ + 13 H₂O)ガスが窒素ガスによって希釈されて、温度が低下する。
- ・各ガス種のモル比熱は等しいと仮定 (例:CO₂ 36.9、H₂O 38.5 J/K/mol)
- ・流速はバレル断面で一様速度を仮定、バレル直径11mm

10

20

30

【0028】

図2は、窒素ガス流量と混合ガス温度との関係を例示したものである。窒素ガスを導入することによりガス温度が低下し、窒素ガスの導入によってガス温度の制御が可能であることがわかる。

【0029】

図3は、N₂(窒素ガス)流量(s l m)と図1の溶射距離(Spray distance): Dとを变化させた場合の形成されたTi皮膜の組織断面の写真とともに、細孔径と気孔率との関係を例示した図である。

【0030】

窒素ガス流量が500 s l m未満ではガス温度、酸素濃度ともに高いために、膜中のチタン粉末の境界が酸化によって変色しているのが認められるが、1000 s l mでは酸化がかなり抑制され、1500、2000ではほとんど認められない。他方、皮膜の緻密度は窒素ガス流量を2000にすると顕著に低下する。従って、窒素流量1000から1500 s l m近辺で溶射距離を180 mm近辺にした場合が酸化も少なく、緻密度の高いチタン皮膜が得られることがわかる。

40

【0031】

たとえば以上のような結果を基礎として、Ti粉末の投入口部でのTi粉末の供給に際してのガス中での酸素ガス濃度、ガス温度(T_g)、そしてTi皮膜中の酸素含有量との関係を検証し、その結果を例示したものが図4である。図5は、基材へのTi粉末の衝突速度とガス温度(T_g)並びに気孔率との関係を例示した図である。なお、T_pは、二色

50

温度計によって測定したTi粉末の表面温度を示している。

【0032】

たとえば以上の結果から、Tiの酸化を抑えて、緻密なTi皮膜組織を、皮膜中の酸素含有量1mass%以下、気孔率2vol%以下の優れた特性を有するものとして形成するためには、ガス中の酸素濃度5vol%以下、ガス温度1500以下、基材への粉末衝突速度500m/s以上の条件とすることが望ましいことが確認された。

【0033】

また、最も緻密となる条件で800ミクロン厚まで溶射し、そのまま人工海水中で浸漬試験したところ、図6に示したように、3日で皮膜表面に基材の鉄から生成した赤錆が点状に現れた。皮膜に貫通気孔が存在するためと考えられる。

10

【0034】

そこで、この800ミクロンの皮膜を600ミクロン厚まで研磨して人工海水中で1ヶ月浸漬試験した。その結果、図6に示したように、まったく腐食されないことが確認された。交流インピーダンス法によって測定した腐食抵抗値も105cm²以上の値を維持した。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】実施例で用いた溶射装置の構成を例示した断面概要図である。

【図2】実施例での窒素ガス流量と混合ガス温度の関係を例示した図である。

【図3】実施例で作成した皮膜の断面顕微鏡写真と、皮膜における細孔径と累積気孔率との関係を示した図である。

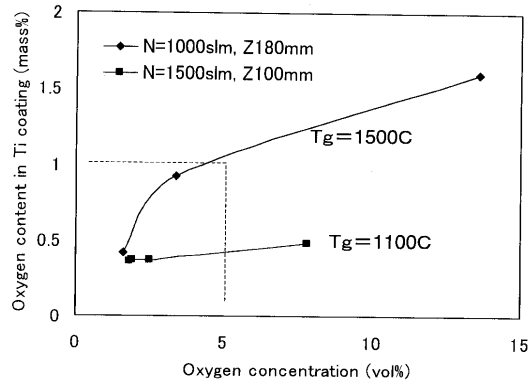
20

【図4】実施例におけるTi粉末供給時のガス中の酸素濃度と皮膜中の酸素含有量、ガス温度との関係を示した図である。

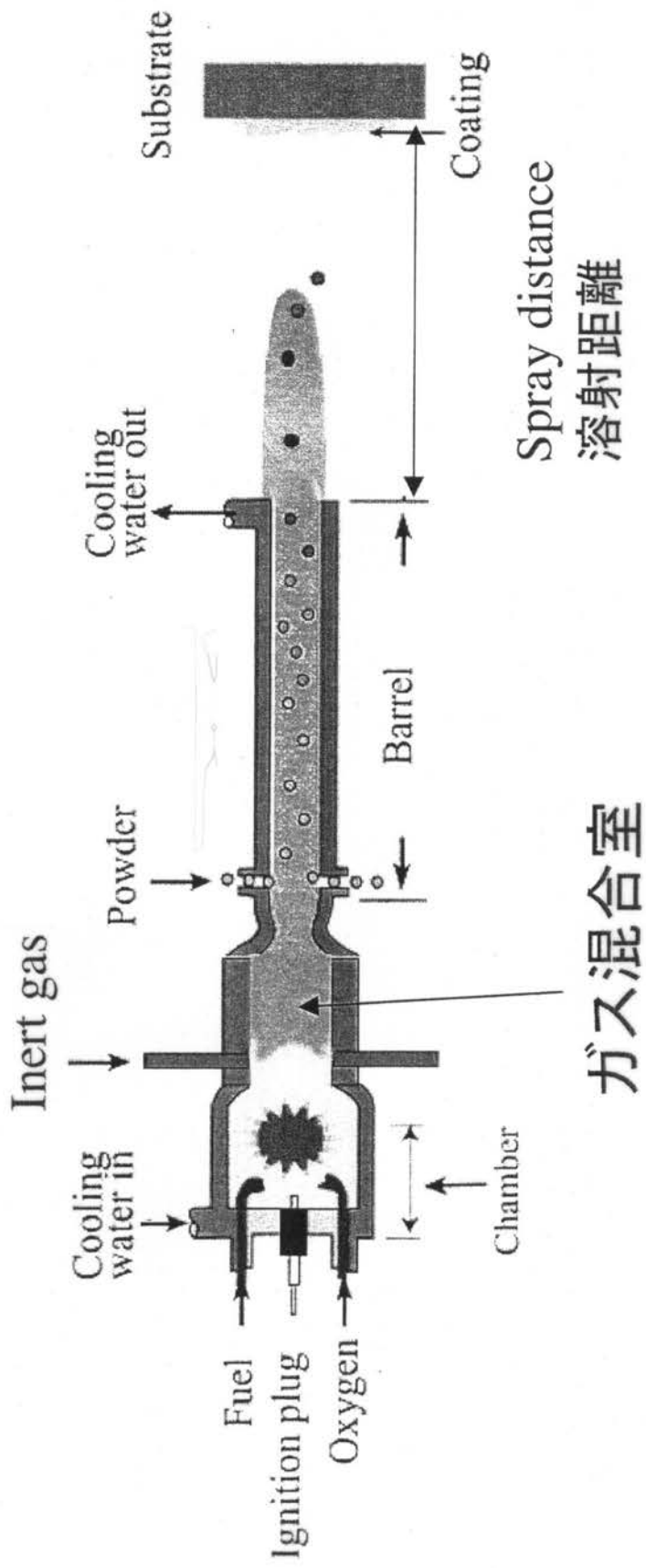
【図5】実施例でのTi粉末の衝突時の速度と気孔率、ガス温度との関係を示した図である。

【図6】実施例で作成した皮膜の腐食試験の結果を示した写真である。

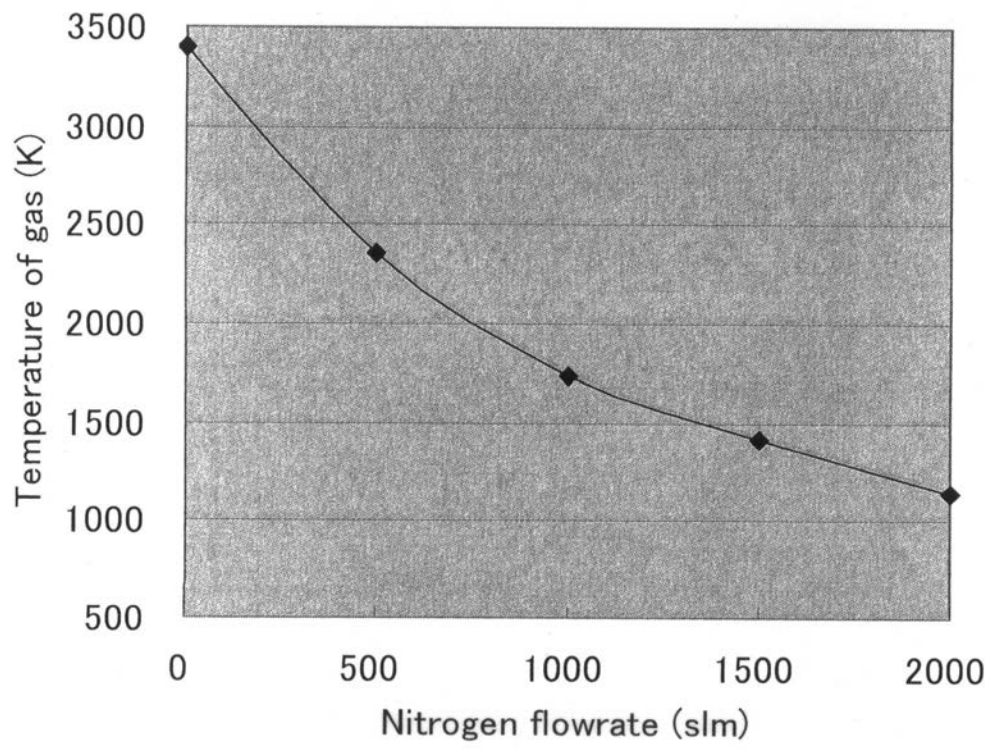
【 4 】



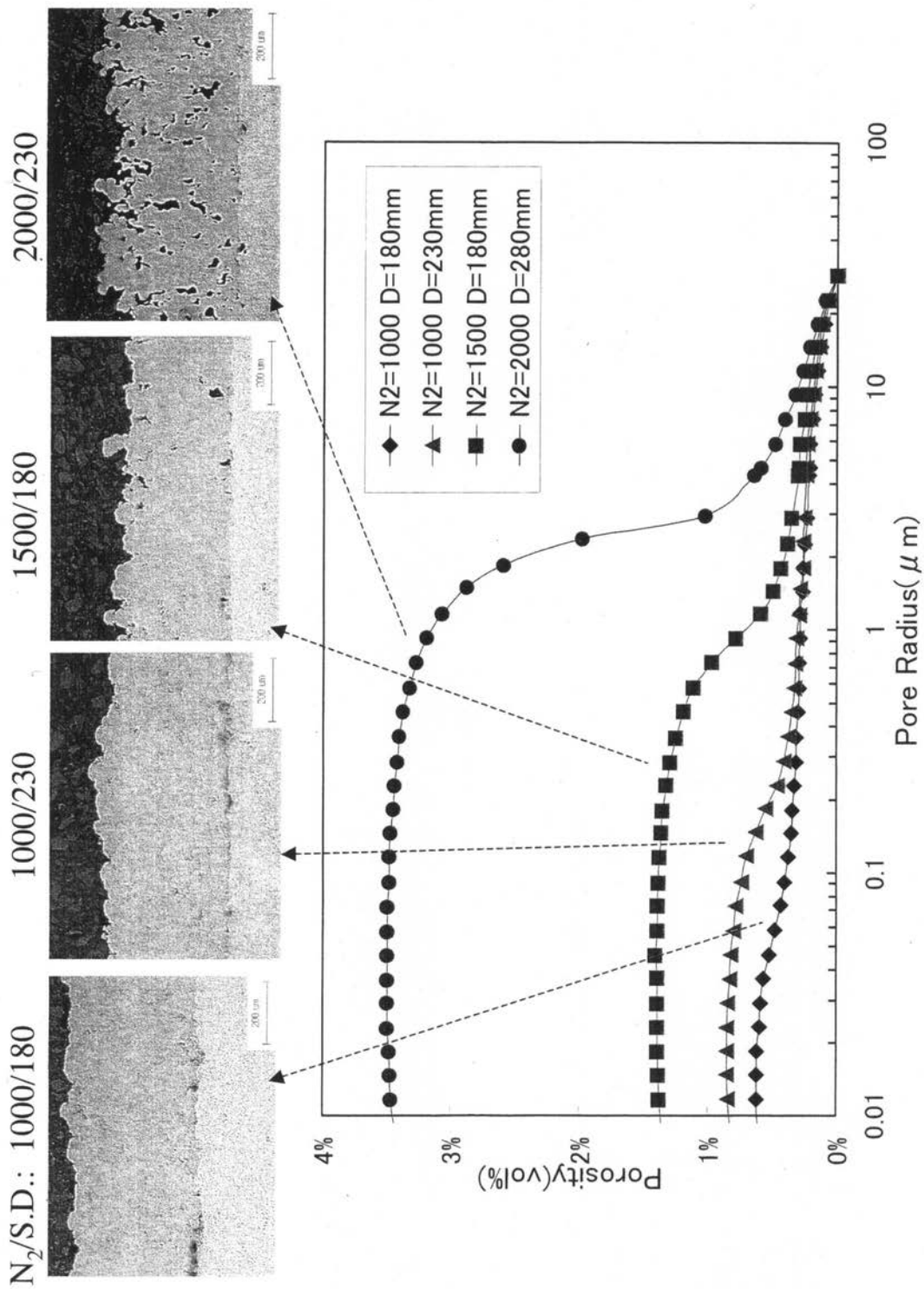
【 図 1 】



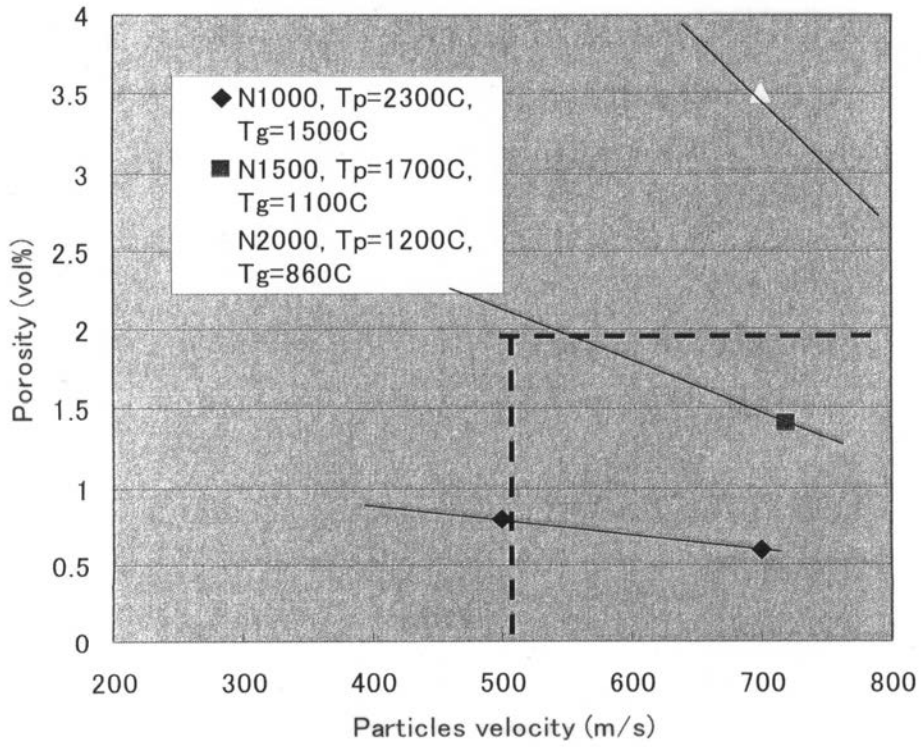
【 図 2 】



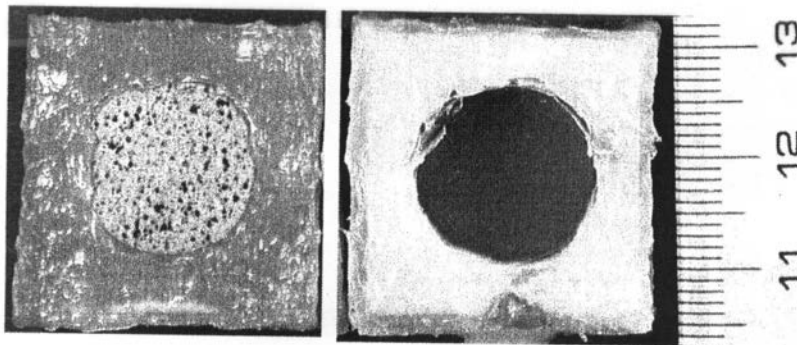
【 図 3 】



【 図 5 】



【 図 6 】



800 μ m

Polished: 800 \rightarrow 600 μ m

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2004/045777(WO, A1)

特開平09-314032(JP, A)

特開平11-129073(JP, A)

特開2007-029950(JP, A)

特開平09-067661(JP, A)

特開2005-068457(JP, A)

特開2002-309364(JP, A)

特開2003-183805(JP, A)

特開平11-286767(JP, A)

米国特許第5330798(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 4/00-6/00