

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5071706号
(P5071706)

(45) 発行日 平成24年11月14日(2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

(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 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-277286 (P2006-277286)	(73) 特許権者	301023238
(22) 出願日	平成18年10月11日(2006.10.11)		独立行政法人物質・材料研究機構
(62) 分割の表示	特願2005-93291 (P2005-93291) の分割		茨城県つくば市千現一丁目2番地1
原出願日	平成17年3月28日(2005.3.28)	(72) 発明者	川喜多 仁
(65) 公開番号	特開2007-29950 (P2007-29950A)		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
(43) 公開日	平成19年2月8日(2007.2.8)	(72) 発明者	黒田 聖治
審査請求日	平成20年3月27日(2008.3.27)		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
		(72) 発明者	片野田 洋
			鹿児島県鹿児島市郡元1-21-40 鹿 児島大学工学部内
		審査官	土井 伸次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 HVOF溶射装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導管(2)の一端部に、燃料ガスを燃焼してノズル(4)より他端に向かってジェット流を噴射する燃焼室(1)を設け、前記導管(2)内のジェット流に噴射用の粒子を混合する粒子混合部(3)が設けてあるHVOF溶射装置であって、

前記燃焼室(1)のノズル(4)側に、冷却用ガスを混合する混合室(5)が設けてあり、

前記混合室(5)に前記冷却用ガスの導入管が接続されており、

前記冷却用ガスの導入管の軸方向が前記導管(2)の軸方向に垂直とされており、

前記燃焼室に前記混合室が直結されており、

前記燃焼室の径に対して前記混合室の径が小さくされていることを特徴とするHVOF溶射装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶射法によって、Tiの酸化を抑えて、耐食性に優れた緻密なTi皮膜を形成するものであるTi皮膜の形成方法に用いられるHVOF溶射装置に関し、より詳しくは、導管(2)の一端部に、燃料ガスを燃焼してノズル(4)より他端に向かってジェット流を噴射する燃焼室(1)を設け、前記導管(2)の途中に噴射用の粒子を前記ジェット

20

流に混合する粒子混合部(3)が設けてあるHVOF溶射装置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、チタンではポラスな膜しか得られない。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、以上のとおりの背景から、従来の溶射法によるTi皮膜の形成方法の問題点を解決し、大気中においてより経済性、生産性の良好なプロセスとして、溶射法によって、緻密な膜からポラスなものまで幅広く組織制御を可能とし、特に、Tiの酸化を抑えて緻密な金属TiもしくはTi合金の皮膜を形成することのできるようにするためのHVOF溶射装置を提供することを課題としている。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、上記の課題を解決するものとして、導管(2)の一端部に、燃料ガスを燃焼してノズル(4)より他端に向かってジェット流を噴射する燃焼室(1)を設け、前記導管(2)内のジェット流に噴射用の粒子を混合する粒子混合部(3)が設けてあるHVOF溶射装置において、前記燃焼室(1)のノズル(4)側に、冷却用ガスを混合する混合室(5)が設けてあり、前記混合室(5)に前記冷却用ガスの導入管が接続されており、前記冷却用ガスの導入管の軸方向が前記導管(2)の軸方向に垂直とされており、前記燃焼室に前記混合室が直結されており、前記燃焼室の径に対して前記混合室の径が小さくされていることを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0008】

このようにすることで、従来は困難とされた粒子の溶融温度未満における超音速噴射が可能になり、さらに低い温度域での超音速噴射も可能にしたものである。

つまり、不活性ガスの供給量を制御することで、燃料の供給量をも制御され、不活性ガスを増大すれば燃料が減少し、逆に不活性ガスの供給量を減少すれば燃料が増大することとなり、不活性ガスによる燃焼ガスの希釈のみならず、燃料の増減によっても温度制御を

50

行うことができた。

【0009】

灯油と酸素との混合ガスを燃焼させて生成させた高速フレイムにより金属、合金等の粉末を加熱して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(特許3612568)。このような知見をも踏まえてのTi皮膜の形成に関しての詳しい検討から、Tiの酸化を抑えて、耐食性にも優れた緻密なTi皮膜を形成するための手段として、粒子の溶融温度未満での超音速噴射が有効でありそれを実現する装置を提供することができた。

10

【0010】

本装置により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1mass%以下、気孔率2vol%以下という特徴のある皮膜が形成可能である。

【0011】

また耐食性をさらに顕著に向上させることも可能な被膜を得ることも可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

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

【0013】

本発明の高速フレイム溶射(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)(1)と、その出口のノズル(4)を介して連続する導管(2)と、この導管(2)内において、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。このような構成の装置を用いたTi皮膜の形成方法では、上記粉末の供給時のガス中の酸素濃度を5vol%に、また、ガス温度を1500以下に制御する。本発明は、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。

30

【0014】

図1の装置構成の例では、燃焼室(Chamber)(1)内にガス混合室(5)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。

【0015】

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。

【0016】

そして本発明では、図1に示した基材(Substrate)への加熱された粒子の衝突速度を500m/s以上とする。

【0017】

酸素濃度が5vol%を超える場合、ガス温度が1500を超える場合、さらには衝突速度が500m/s未満の場合には、上記のとおり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、高速フレイ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粒子の加熱状態と、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900以上とすることが目安となる。

40

【0018】

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。

50

【 0 0 1 9 】

不活性ガスの種類については、たとえば代表的には N_2 （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 CO_2 等の他のものであってもよい。

【 0 0 2 0 】

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】

【 0 0 2 1 】

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(5)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800まで、酸素濃度を15%から1%にまで制御可能とした。

【 0 0 2 2 】

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。

【 0 0 2 3 】

【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

【 0 0 2 4 】

表2は、窒素混合時のガス温度とバ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。

【 0 0 2 5 】

【表2】

窒素	灯油	酸素	総流量	希釈率	混合ガス温度	混合ガス温度	常温での流速	当該温度での流速
(slm)	(slm)	(slm)	(slm)	(vol)	(K)	($^{\circ}C$)	(m/s)	(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

【 0 0 2 6 】

【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(12 CO_2 + 13 H_2O)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： CO_2 36.9、 H_2O 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

40

50

【 0 0 2 7 】

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。

【 0 0 2 8 】

図 3 は、 N_2 (窒素ガス) 流量 (s l m) と図 1 の溶射距離 (Spray distance) : D とを変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。

【 0 0 2 9 】

窒素ガス流量が 5 0 0 s l m 未満ではガス温度、酸素濃度ともに高いために、膜中のチタン粒子の境界が酸化によって変色しているのが認められるが、1 0 0 0 s l m では酸化がかなり抑制され、1 5 0 0、2 0 0 0 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 2 0 0 0 にすると顕著に低下する。従って、窒素流量 1 0 0 0 から 1 5 0 0 s l m 近辺で溶射距離を 1 8 0 m m 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。

10

【 0 0 3 0 】

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 粒子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、二色温度計によって測定した Ti 粒子の表面温度を示している。

20

【 0 0 3 1 】

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 1 m a s s % 以下、気孔率 2 v o l % 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 5 v o l % 以下、ガス温度 1 5 0 0 以下、基材への粒子衝突速度 5 0 0 m / s 以上の条件とすることが望ましいことが確認された。

【 0 0 3 2 】

また、最も緻密となる条件で 8 0 0 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。

30

【 0 0 3 3 】

そこで、この 8 0 0 ミクロンの皮膜を 6 0 0 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 $1 0^5 \text{ cm}^2$ 以上の値を維持した。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 4 】

【図 1】溶射装置の構成を例示した断面概要図である。

【図 2】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】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例示した図である。

40

【図 4】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例示した図である。

【図 5】Ti 粒子の衝突時の速度と気孔率、ガス温度との関係を例示した図である。

【図 6】皮膜の腐食試験の結果を例示した写真である。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 5 】

(1) 燃焼室

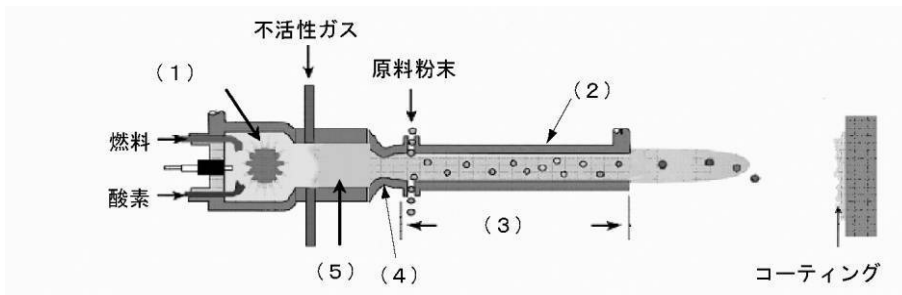
(2) 導管

(3) 粒子混合部

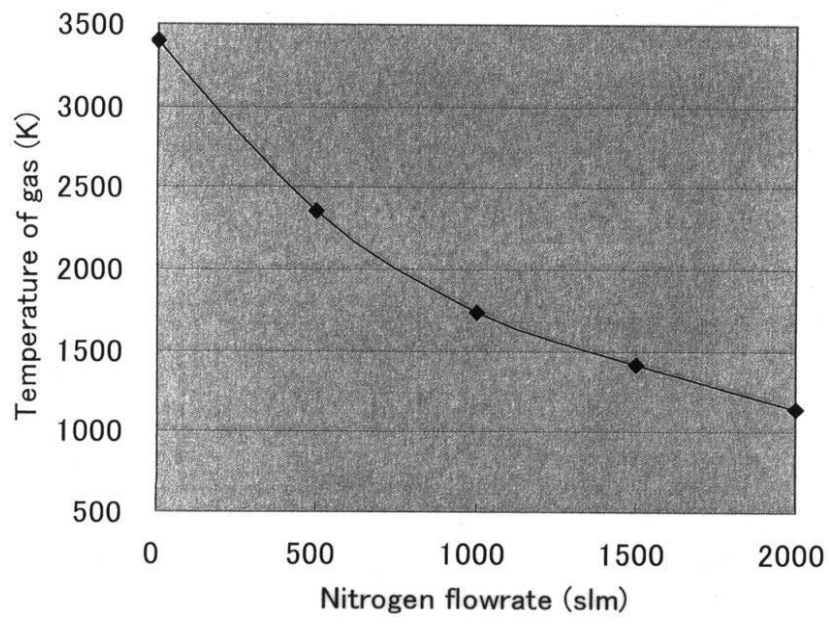
50

- (4) ノズル
- (5) 不活性ガス混合室

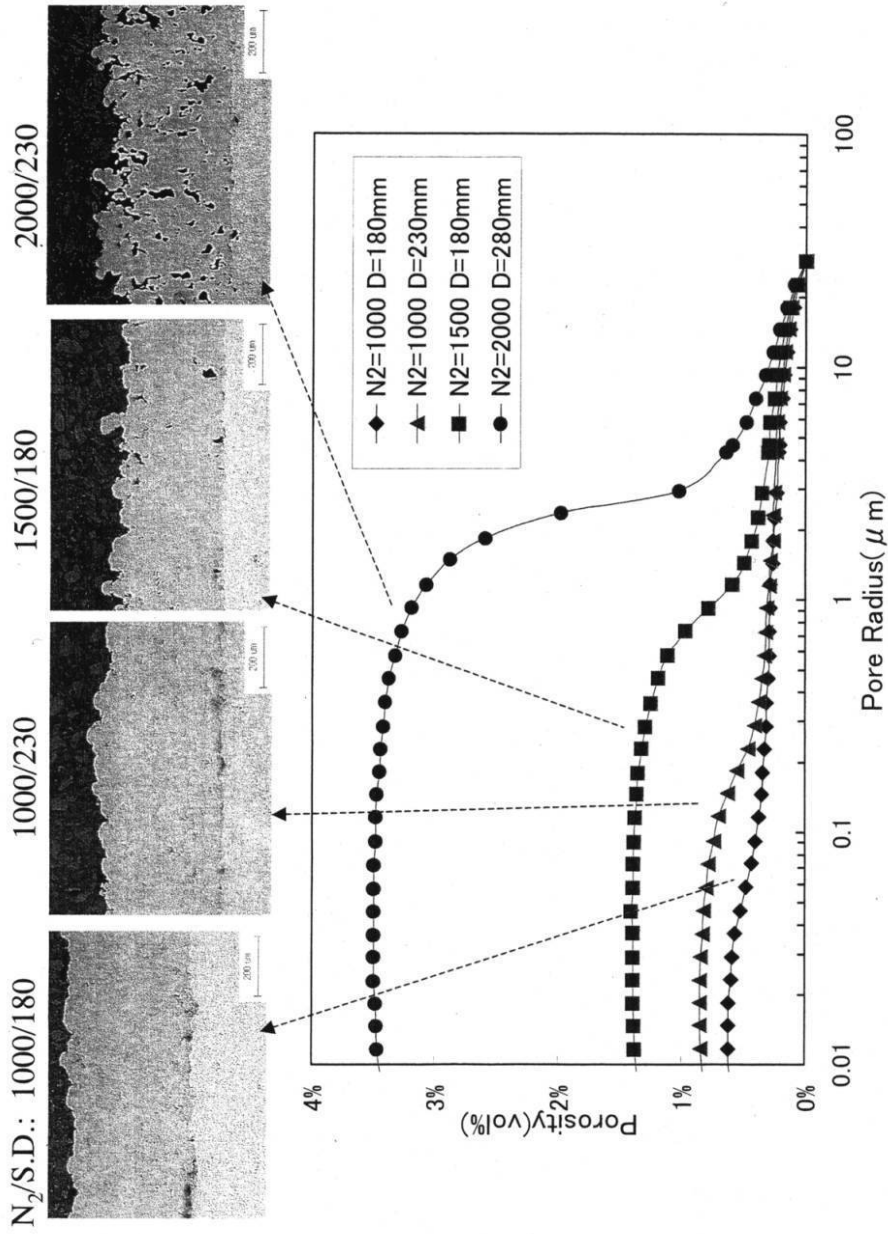
【図1】



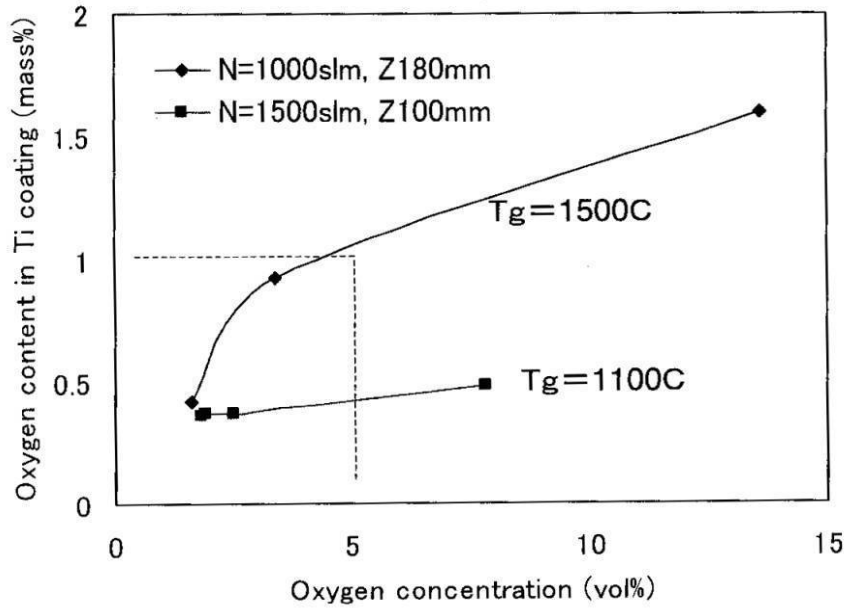
【 図 2 】



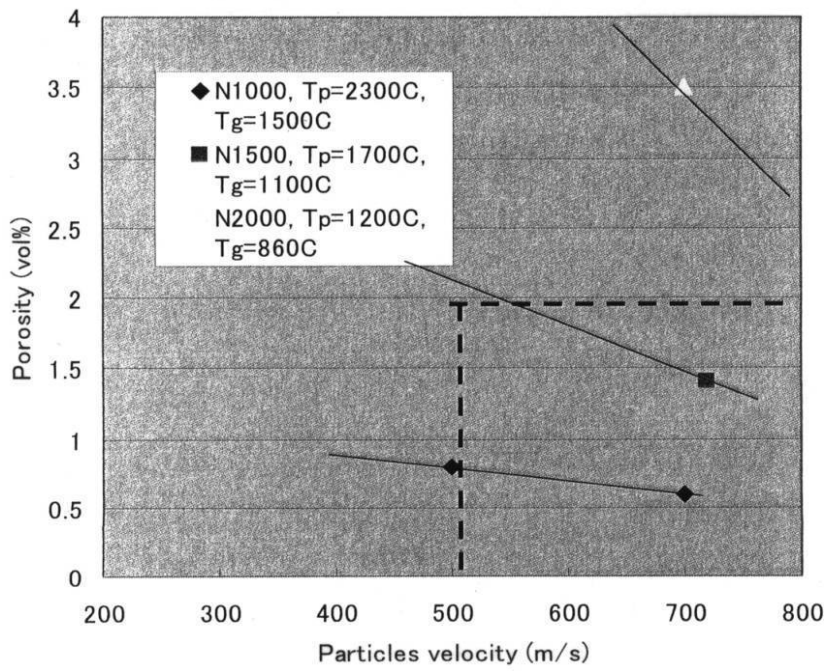
【 図 3 】



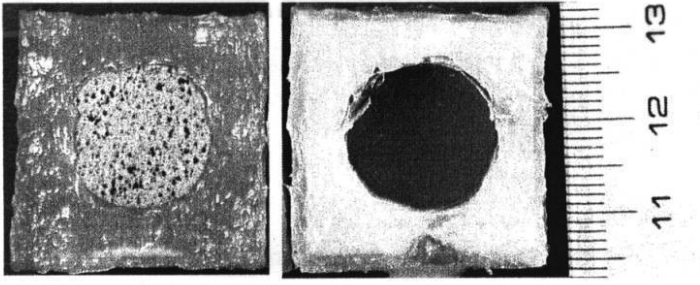
【 図 4 】



【 図 5 】



【 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)
特許第3612568(JP, B2)
米国特許第5330798(US, A)
特開2005-068457(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 4/12
B05B 7/20