

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年9月18日(18.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/142018 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 4/10 (2006.01) *C23C 4/12* (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055935
- (22) 国際出願日: 2014年3月7日(07.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-050862 2013年3月13日(13.03.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社 フジミインコーポレーテッド(FUJIMI INCORPORATED) [JP/JP]; 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 北村 順也(KITAMURA, Junya); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社 フジミインコーポレーテッド 内 Aichi (JP). 水野 宏昭(MIZUNO, Hiroaki); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社 フジミインコーポレーテッド 内 Aichi (JP). 佐藤 和人(SATO, Kazuto); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社 フジミインコーポレーテッド 内 Aichi (JP). 都築 一志(TSUZUKI, Kazuyuki); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社 フジミインコーポレーテッド 内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 恩田 誠, 外(ONDA, Makoto et al.); 〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町二丁目12番地1 Gifu (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SLURRY FOR THERMAL SPRAYING, THERMAL SPRAYED COATING, AND METHOD FOR FORMING THERMAL SPRAYED COATING

(54) 発明の名称: 溶射用スラリー、溶射皮膜、及び溶射皮膜の形成方法

(57) Abstract: This slurry for thermal spraying contains ceramic particles having an average particle diameter of 200nm to 5μm. A precipitate generated by pouring 700mL of a slurry for thermal spraying into a cylindrical container having a capacity of 1L and a height of 16.5cm and being left to stand for a week at ambient temperature is made to disappear by agitating the slurry for thermal spraying in the cylindrical container by placing the cylindrical container in such a manner that the central axis thereof is horizontal, under a temperature of 20°C to 30°C, and rotating the cylindrical container about the central axis thereof at a rotational speed of 100rpm for a duration of 120 minutes.

(57) 要約: 本発明の溶射用スラリーは、200nm以上5μm以下の平均粒子径を有するセラミック粒子を含有する。1Lの容積を有する高さ16.5cmの円筒容器内に溶射用スラリーを700mL入れて室温で一週間静置したときに生じる沈殿は、20°C以上30°C以下の温度下、中心軸が水平となるように円筒容器を置いてその中心軸周りで円筒容器を100rpmの回転速度で120分間にわたり回転させて円筒容器内の溶射用スラリーを攪拌することにより消失する。



WO 2014/142018 A1

明 細 書

発明の名称：

溶射用スラリー、溶射皮膜、及び溶射皮膜の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、セラミック粒子を含んだ溶射用スラリー、その溶射用スラリーを用いて形成される溶射皮膜、及びその溶射皮膜の形成方法に関する。

背景技術

[0002] セラミック溶射皮膜は、構成セラミックスの特性に応じて種々の用途で使用されている。例えば、酸化アルミニウム溶射皮膜は、酸化アルミニウムが高い電気絶縁性、耐摩耗性及び耐食性を示すことから、各種部材の保護皮膜として使用されている。酸化イットリウム溶射皮膜は、酸化イットリウムが高い耐プラズマエロージョン性を示すことから、半導体デバイス製造装置中の部材の保護皮膜として使用されている（例えば、特許文献1及び2参照）。

[0003] セラミック溶射皮膜は、セラミック粒子を含んだスラリーを溶射して形成することが可能である（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、スラリーの保管時、スラリー中のセラミック粒子が重力により沈降して沈殿を生じることがある。沈殿したセラミック粒子はスラリーを溶射する前に再分散させる必要があるため、沈殿が生じやすいスラリーは実用に不向きと見なされがちである。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-80954号公報

特許文献2：特開2006-144094号公報

特許文献3：特開2010-150617号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の発明者らは鋭意検討の結果、沈殿が生じやすい溶射用スラリーであっても、特定の条件下で沈殿を消失させることができれば、十分に実用に値することを見出した。本発明は、そのような知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、セラミック粒子の沈降によって生じる沈殿が実用上十分な再分散性を示す溶射用スラリーを提供することにある。また、本発明の別の目的は、その溶射用スラリーを用いて形成される溶射皮膜及びその溶射皮膜の形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記の目的を達成するために、本発明の一態様では、200nm以上5 μ m以下の平均粒子径を有するセラミック粒子を含んだ溶射用スラリーであって、1Lの容積を有する高さ16.5cmの円筒容器内に溶射用スラリーを700mL入れて室温下で一週間静置したときに生じる沈殿は、20℃以上30℃以下の温度下、中心軸が水平となるように円筒容器を置いてその中心軸周りで円筒容器を100rpmの回転速度で120分間にわたり回転させて円筒容器内の溶射用スラリーを攪拌することにより消失することを特徴とする溶射用スラリーが提供される。

[0007] 溶射用スラリーは、凝集剤をさらに含有してもよい。

[0008] 本発明の別の態様では、上記態様に係る溶射用スラリーを溶射して得られる溶射皮膜が提供される。

[0009] 本発明のさらに別の態様では、分散媒として水を含んだ上記態様に係る溶射用スラリーを高速フレーム溶射して溶射皮膜を形成する溶射皮膜の形成方法が提供される。

[0010] 本発明のさらに別の態様では、分散媒として有機溶剤を含んだ上記態様に係る溶射用スラリーをプラズマ溶射して溶射皮膜を形成する溶射皮膜の形成方法が提供される。

[0011] 上記態様の方法において、溶射用スラリーをアクシャルフィード方式で溶射装置に供給してもよい。あるいは、溶射用スラリーを、2つのフィーダーを用いて、両フィーダーからの溶射用スラリーの供給量の変動周期が互いに

逆位相となるようにして溶射装置に供給してもよい。あるいは、溶射用スラリーをフィーダーから送り出して溶射装置の直前でタンクにいったん貯留し、自然落下を利用してそのタンク内の溶射用スラリーを溶射装置に供給してもよい。あるいは、導電性チューブを介して溶射装置へ溶射用スラリーを供給してもよい。溶射時に溶射用スラリーは、セラミック粒子の融点の110%以上の温度にまで加熱されることが好ましい。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態を説明する。

[0013] 溶射用スラリーは、溶射皮膜を形成する用途で例えば使用される。溶射用スラリーを基材に向けて溶射した場合には、基材上に溶射皮膜が形成される。基材の種類は、金属製やセラミックス製など特に問わない。

[0014] 溶射用スラリーは、水や有機溶剤などの分散媒にセラミック粒子を混合して調製される。混合は、翼式攪拌機、ホモジナイザー又はミキサーを使用して行ってもよい。

[0015] 分散媒として使用することができる有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、トルエン、ヘキサン、灯油などが挙げられる。使用する分散媒の種類は、溶射用スラリーの溶射方法に応じて適宜に選択することが好ましい。すなわち、溶射用スラリーを高速フレイム溶射する場合には、水、有機溶剤、あるいは水と有機溶剤の混合物を分散媒として用いることが好ましい。溶射用スラリーをプラズマ溶射する場合には、有機溶剤を分散媒として用いることが好ましいが、水、あるいは水と有機溶剤の混合物を代わりに用いることも可能である。

[0016] 溶射用スラリー中に含まれるセラミック粒子は、酸化イットリウム、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、イットリア安定化酸化ジルコニウム、酸化クロム、酸化亜鉛、ムライト、イットリウムアルミニウムガーネット（YAG）、コージェライト、ジルコンなどの酸化物セラミックスからなるものでもよい。あるいは、スピネルセラミックスや

、スカンジウム (S c)、イットリウム (Y)、ランタン (L a)、セリウム (C e)、プラセオジム (P r)、ネオジム (N d)、プロメチウム (P m)、サマリウム (S m)、ユウロピウム (E u)、ガドリウム (G d)、テルビウム (T b)、ディスプロシウム (D y)、ホルミウム (H o)、エルビウム (E r)、ツリウム (T m)、イッテルビウム (Y b)、ルテチウム (L u) などの希土類元素を含んだ酸化物セラミックス、アルミニウム (A l)、シリコン (S i)、マンガン (M n)、亜鉛 (Z n)、カルシウム (C a)、ナトリウム (N a)、リン (P)、フッ素 (F)、ホウ素 (B) などを含んだ複酸化物セラミックスからなる粒子であってもよい。あるいは、炭化ホウ素などの炭化物セラミックスからなる粒子であってもよい。

[0017] 使用されるセラミック粒子の平均粒子径は200nm以上、好ましくは500nm以上であり、また、5μm以下、好ましくは4μm以下である。このように粒子径が比較的大きいために、セラミック粒子は溶射用スラリー中で重力により容易に沈降して沈殿を生じる。したがって、溶射用スラリーは使用に際し、沈殿したセラミック粒子を再分散させるための攪拌などの操作が必要である。

[0018] ただし、1Lの容積を有する高さ16.5cmの円筒容器内に溶射用スラリーを700mL入れて室温で一週間静置したときに生じる沈殿は、20℃以上30℃以下の温度下、中心軸が水平となるように円筒容器を置いてその中心軸周りで円筒容器を100rpmの回転速度で120分間、より好ましくは100分間にわたり回転させて円筒容器内の溶射用スラリーを攪拌することにより消失する。沈殿が消失したことの確認は、攪拌後の溶射用スラリーを目視することで可能である。これにより、溶射用スラリーは、沈殿が生じても十分に実用的価値を有する。

[0019] 溶射用スラリー中のセラミック粒子の含有量、すなわち固形分濃度は、10質量%以上であることが好ましく、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは30質量%以上である。この場合、溶射用スラリーから単位時間あたりに製造される溶射皮膜の厚さ、すなわち溶射効率を向上させること

が容易となる。

[0020] 溶射用スラリー中のセラミック粒子の含有量はまた、85質量%以下であることが好ましく、より好ましくは70質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下である。この場合、溶射装置への良好な供給に適した所要の流動性を有する溶射用スラリー、すなわち溶射皮膜の形成に十分な流動性を有する溶射用スラリーを得ることが容易となる。

[0021] 溶射用スラリー中のセラミック粒子の沈降速度は、 $1\text{ }\mu\text{m}/\text{秒}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}/\text{秒}$ 以上である。沈降速度は、溶射用スラリー中のセラミック粒子の沈降しやすさを示す指標として用いることができる。

[0022] 溶射用スラリーの粘度は $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、最も好ましくは $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。粘度が低くなるにつれて、溶射皮膜の形成に十分な所要の流動性を有する溶射用スラリーを得ることが容易となる。

[0023] 溶射用スラリーは、必要に応じて凝集剤をさらに含有してもよい。ここで凝集剤とは、溶射用スラリー中のセラミック粒子を凝集させることができる化合物をいう。溶射用スラリー中に凝集剤が含まれる場合、セラミック粒子同士の間凝集剤が介在した状態でセラミック粒子の沈殿が生じることにより、沈殿したセラミック粒子の再分散性が向上する。つまり、沈殿したセラミック粒子が攪拌などの操作によって容易に再分散するため、再分散のための操作が簡便になる。凝集剤は、アルミニウム系、鉄系、高分子系、有機化合物系のいずれであってもよい。アルミニウム系凝集剤の例としては、硫酸アルミニウム（硫酸バンドともいう）、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム（PAC、PACIともいう）などが挙げられる。鉄系凝集剤の例としては、塩化第二鉄、ポリ硫酸第二鉄などが挙げられる。高分子凝集剤の例としては、イソブチレンーマレイン酸共重合体、カルボキシビニルポリマーなどが挙げられる。高分子凝集剤は、アニオン性、カチオン性又は非イオン

性のいずれであってもよい。有機化合物系凝集剤の例としては、リンゴ酸、コハク酸、クエン酸、マレイン酸、無水マレイン酸などの有機酸が挙げられる。

[0024] 溶射用スラリーは、必要に応じて粘度調整剤をさらに含有してもよい。ここで粘度調整剤とは、溶射用スラリーの粘度を低下又は増大させることができる化合物をいう。溶射用スラリーの粘度を適切に調整することにより、溶射用スラリー中のセラミック粒子の含有量が比較的高い場合でも溶射用スラリーの流動性の低下を抑えることができる。粘度調整剤として使用することが可能な化合物の例としては、非イオン性ポリマー、例えばポリエチレングリコールなどのポリエーテルや、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）などのセルロース誘導体などが挙げられる。

[0025] 溶射用スラリーは、必要に応じて分散剤をさらに含有してもよい。ここで分散剤とは、溶射用スラリー中のセラミック粒子の分散安定性を向上させることができる化合物をいう。分散剤は、アニオン性、カチオン性又は非イオン性のいずれであってもよい。アニオン性の分散剤の例としては、ポリカルボン酸ナトリウム塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩などのポリカルボン酸系分散剤、ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩、ナフタレンスルホン酸アンモニウム塩などのナフタレンスルホン酸系分散剤、アルキルスルホン酸系分散剤、ポリリン酸系分散剤などが挙げられる。カチオン性の分散剤の例としては、ポリアルキレンポリアミン系分散剤、第四級アンモニウム系分散剤、アルキルポリアミン系分散剤などが挙げられる。非イオン性の分散剤の例としては、アルキレンオキサイド系分散剤、多価アルコールエステル系分散剤などが挙げられる。

[0026] 溶射用スラリーは、必要に応じて消泡剤をさらに含有してもよい。ここで消泡剤とは、溶射用スラリーの製造時や溶射時において溶射用スラリー中に泡が生じるのを防ぐことができる化合物、あるいは溶射用スラリー中に生じた泡を消すことができる化合物をいう。消泡剤の例としては、シリコーンオ

イル、シリコンエマルション系消泡剤、ポリエーテル系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤などが挙げられる。

[0027] 溶射用スラリーは、必要に応じて防腐剤又は防カビ剤をさらに含有してもよい。防腐剤又は防カビ剤の例としては、イソチアゾリン系化合物、アゾール系化合物、プロピレングリコールなどが挙げられる。

[0028] 凝集剤、粘度調整剤、分散剤、消泡剤、防腐剤又は防カビ剤を使用する場合には、溶射用スラリーを調製する際、凝集剤、粘度調整剤、分散剤、消泡剤、防腐剤又は防カビ剤をセラミック粒子と同じタイミングで分散媒に加えてもよいし、別のタイミングで加えてもよい。

[0029] 溶射用スラリーを溶射する方法は、高圧の酸素（又は空気）と燃料によって発生した高速の燃焼炎ジェット流の中心に溶射用スラリーを供給して高速で連続噴射する高速フレイム溶射、例えば高速酸素燃料溶射（HVOF）であってもよいし、あるいはプラズマ状になったガスによって発生するプラズマジェット流の中心に溶射用スラリーを供給して噴射するプラズマ溶射、例えば大気圧プラズマ溶射（APS）であってもよい。本発明の溶射用スラリーを高速フレイム溶射又はプラズマ溶射で溶射すると、セラミック粒子の含有量の高い溶射用スラリーを流動性良く溶射することができ、緻密な溶射皮膜を効率よく形成することができる。

[0030] 溶射用スラリーが分散媒として水を含む場合には、高速フレイム溶射を用いることが好ましい。溶射用スラリー中に含まれる分散媒が有機溶剤である場合にはプラズマ溶射を用いることが好ましい。高速フレイム溶射で 사용되는燃料は、アセチレン、エチレン、プロパン、プロピレンなどの炭化水素のガス燃料であってもよいし、灯油やエタノールなどの液体燃料であってもよい。

[0031] 溶射用スラリーは溶射時にセラミック粒子の融点の110%以上の温度にまで加熱されることが好ましい。この場合、溶射時にセラミック粒子が十分に加熱されることにより、緻密な溶射皮膜を得ることが容易となる。

[0032] 溶射距離、すなわち溶射装置のノズル先端から基材までの距離は30mm

以上であることが好ましい。この場合、基材の熱変質や熱変形を抑えることが容易となる。

[0033] 溶射距離はまた、200mm以下であることが好ましい。この場合、溶射時にセラミック粒子が十分に加熱されることにより、緻密な溶射皮膜を得ることが容易となる。

[0034] 溶射装置への溶射用スラリーの供給はアクシャルフィード方式で行われること、すなわち溶射装置で生じるジェット流の軸と同じ方向に向けて溶射用スラリーの供給が行われることが好ましい。本発明の溶射用スラリーをアクシャルフィード方式で溶射装置に供給した場合、溶射用スラリーの流動性が良いために溶射用スラリー中のセラミック粒子が溶射装置内で付着しにくく、緻密な溶射皮膜を効率よく形成することができる。

[0035] 一般的なフィーダーを用いて溶射用スラリーを溶射装置に供給した場合、周期的に供給量の変動が起こるために安定供給が難しい。この周期的な供給量の変動は脈動とも呼ばれる。脈動により、溶射用粉末の供給量が増加すると、溶射装置内でセラミック粒子が均一に加熱されにくくなり、不均一な溶射皮膜が形成される場合がある。そのため、溶射用スラリーを溶射装置に安定して供給するために、2ストローク方式、すなわち2つのフィーダーを用いて、両フィーダーからの溶射用スラリーの供給量の変動周期が互いに逆位相となるようにしてもよい。すなわち、一方のフィーダーからの供給量が増加するときに、他方のフィーダーからの供給量が減少するような周期になるように供給方式を調整してもよい。本発明の溶射用粉末を2ストローク方式で溶射装置に供給した場合、溶射用粉末の流動性が良いため、緻密な溶射皮膜を効率よく形成することができる。

[0036] 溶射用スラリーを溶射装置に安定して供給するための手段としては、フィーダーから送り出された溶射用スラリーを溶射装置の直前でいったん貯留するタンクを設け、自然落下を利用してそのタンク内の溶射用スラリーを溶射装置に供給するか、あるいはポンプなどの手段によりタンク内の溶射用スラリーを強制的に溶射装置に供給するようにしてもよい。ポンプなどの手段で

強制的に供給した場合には、タンクと溶射装置との間をチューブでつないだとしても、溶射用スラリー中のセラミック粒子がチューブ内で付着しにくくなる。タンク内の溶射用スラリー中の成分の分布状態を均一化するために、タンク内の溶射用スラリーを攪拌する手段を設けてもよい。

[0037] 溶射装置への溶射用スラリーの供給は、例えば金属製の導電性チューブを介して行われることが好ましい。導電性チューブを使用した場合、静電気の発生が抑えられることにより、溶射用スラリーの供給量に変動が起こりにくくなる。導電性チューブの内面は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の表面粗さ R_a を有していることが好ましい。

[0038] (作用)

溶射用スラリー中のセラミック粒子は、平均粒子径が $200\ \text{nm}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下と比較的大きいために、溶射用スラリー中で重力により容易に沈降して沈殿を生じる。ただし、 $1\ \text{L}$ の容積を有する高さ $16.5\ \text{cm}$ の円筒容器内に溶射用スラリーを $700\ \text{mL}$ 入れて室温下で一週間静置したときに生じる沈殿は、 20°C 以上 30°C 以下の温度下、中心軸が水平となるように円筒容器を置いてその中心軸周りで円筒容器を $100\ \text{rpm}$ の回転速度で 120 分間にわたり回転させて円筒容器内の溶射用スラリーを攪拌することにより消失する。このような特定の条件下で沈殿を消失させることができれば、溶射用スラリーは十分に実用に値すると言える。

[0039] (効果)

したがって、本実施形態によれば、セラミック粒子の沈降によって生じる沈殿が実用上十分な再分散性を示す溶射用スラリーが提供される。

[0040] (変形例)

前記実施形態は次のように変更されてもよい。

[0041] ・ 溶射用スラリー中のセラミック粒子は、セラミックス以外の成分を含むものであってもよい。

[0042] ・ 溶射用スラリーは、二種類以上のセラミック粒子を含有するものであってもよい。

- [0043] ・ 溶射用スラリーは、二種類以上の凝集剤を含有するものであってもよい。
- [0044] ・ 溶射用スラリーは、二種類以上の粘度調整剤を含有するものであってもよい。
- [0045] ・ 溶射用スラリーは、二種類以上の分散剤を含有するものであってもよい。
- [0046] ・ 溶射用スラリーは、二種類以上の消泡剤を含有するものであってもよい。
- [0047] ・ 溶射用スラリーは、二種類以上の防腐剤を含有するものであってもよい。
- [0048] ・ 溶射用スラリーは、二種類以上の防カビ剤を含有するものであってもよい。
- [0049] ・ 溶射用スラリーは、凝集剤、粘度調整剤、分散剤、消泡剤、防腐剤及び防カビ剤のうちの2つ以上を含有するものであってもよい。
- [0050] ・ 溶射用スラリーは、凝集剤、粘度調整剤、分散剤、消泡剤、防腐剤及び防カビ剤以外の成分をさらに含有してもよい。
- [0051] ・ 溶射用スラリー中の分散媒以外の成分を分散媒とは別の1つ以上のパッケージに収容させて用意しておき、分散媒以外の成分を分散媒と混合させることにより溶射用スラリーを調製するようにしてもよい。この場合、溶射の直前でも溶射用スラリーを簡便に調製することができる。
- [0052] (実施例)
- 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。
- [0053] セラミック粒子を分散媒と混合し、必要に応じて凝集剤又は粘度調整剤をさらに混合することにより、実施例1～15及び比較例1～4の溶射用スラリーを調製した。各溶射用スラリーの詳細を表1に示す。
- [0054]

[表1]

	分散媒	セラミック粒子の種類	セラミック粒子の平均粒子径	セラミック粒子の含有量(質量%)	凝集剤	粘度調整剤	再分散性	皮膚特性その1	皮膚特性その2
比較例1	水	Al ₂ O ₃	150nm	50	—	—	×	—	×
実施例1	エタノール	Al ₂ O ₃	200nm	50	無水マレイン酸	—	○	○	○
実施例2	水	Al ₂ O ₃	200nm	50	無水マレイン酸	—	○	—	○
実施例3	水	Al ₂ O ₃	200nm	50	硫酸アルミニウム	—	○	—	○
実施例4	エタノール	Al ₂ O ₃	2 μm	50	—	—	○	○	○
実施例5	エタノール	Al ₂ O ₃	2 μm	10	無水マレイン酸	—	○	×	×
比較例2	エタノール	Al ₂ O ₃	2 μm	95	無水マレイン酸	—	×	×	×
比較例3	エタノール	Al ₂ O ₃	2 μm	95	無水マレイン酸	—	×	×	×
実施例6	エタノール	Al ₂ O ₃	4 μm	50	—	PEG	○	○	○
実施例7	エタノール	Y ₂ O ₃	4 μm	50	—	PEG	○	○	○
実施例8	エタノール	YSZ	4 μm	50	—	PEG	○	○	○
実施例9	水とエタノールの混合物	Al ₂ O ₃	4 μm	50	—	PEG	○	○	○
比較例4	エタノール	Al ₂ O ₃	10 μm	50	—	—	○	×	×
実施例10	水	Y ₂ O ₃	1.6 μm	50	カルボキシビニルポリマー	—	◎	—	○
実施例11	エタノールとイソプロピルアルコールとノルマルプロピルアルコールの混合物	Y ₂ O ₃	1.6 μm	50	カルボキシビニルポリマー	—	◎	○	○
実施例12	水	(La-Yb-Al-Si-Zn)O	1.6 μm	50	カルボキシビニルポリマー	—	◎	○	○
実施例13	エタノールとイソプロピルアルコールとノルマルプロピルアルコールの混合物	(La-Yb-Al-Si-Zn)O	1.6 μm	50	カルボキシビニルポリマー	—	◎	○	○
実施例14	水	(La-Al-Si-Ca-Na-P-F-B)O	4.8 μm	50	カルボキシビニルポリマー	—	◎	○	○
実施例15	エタノールとイソプロピルアルコールとノルマルプロピルアルコールの混合物	(La-Al-Si-Ca-Na-P-F-B)O	4.8 μm	50	カルボキシビニルポリマー	—	◎	○	○

表1中の“分散媒”欄には、各溶射用スラリーで使用した分散媒の種類を示す。

[0055] 表1中の“セラミック粒子の種類”欄には、各溶射用スラリーで使用したセラミック粒子の種類を示す。同欄中、“Al₂O₃”は酸化アルミニウムを

表し、“ Y_2O_3 ”は酸化イットリウムを表し、“YSZ”はイットリア安定化酸化ジルコニウムを表し、“(La-Yb-Al-Si-Zn)O”はランタン、イッテルビウム、アルミニウム、シリコン及び亜鉛を含んだ複酸化物セラミックスを表し、“(La-Al-Si-Ca-Na-P-F-B)O”は、ランタン、アルミニウム、シリコン、カルシウム、ナトリウム、リン、フッ素、ホウ素を含んだ複酸化物セラミックスを表す。

[0056] 表1中の“セラミック粒子の平均粒子径”欄には、各溶射用スラリーで使
用したセラミック粒子の平均粒子径を示す。平均粒子径は、マイクロメリテ
ィックス社製の比表面積測定装置“Flow SorbII 2300”を用いて測定される
セラミック粒子の比表面積から算出した。

[0057] 表1中の“セラミック粒子の含有量”欄には、各溶射用スラリー中のセラ
ミック粒子の含有量を示す。

[0058] 表1中の“凝集剤”欄には、各溶射用スラリーで使
用した凝集剤の種類を
示す。同欄中のハイフン(－)は、凝集剤を使用していないことを表す。凝
集剤を使用する場合には、溶射用スラリー中の凝集剤の含有量が2質量%に
なる量で使
用した。

[0059] 表1中の“粘度調整剤”欄には、各溶射用スラリーで使
用した粘度調整剤
の種類を示す。同欄中の“PEG”はポリエチレングリコールを表し、ハイ
フン(－)は粘度調整剤を使用していないことを表す。粘度調整剤を使
用する
場合には、溶射用スラリー中の粘度調整剤の含有量が2質量%になる量で
使
用した。

[0060] 表1中の“再分散性”欄には、1Lの容積を有する高さ16.5cmの円
筒容器内に各溶射用スラリーを700mL入れて室温で一週間静置したと
きに生じる沈殿が、20℃以上30℃以下の温度下、中心軸が水平となるよ
うに円筒容器を置いてその中心軸周りで円筒容器を100rpmの回転速度
で回転させて円筒容器内の溶射用スラリーを攪拌することにより消失したか
否かを評価した結果を示す。同欄中の“◎(優良)”は60分以内に沈殿が
消失したことを表し、“○(良好)”は60分超120分以内に沈殿が消失

したことを表し、“×（不良）”は120分以内に沈殿が消失しなかったことを表す。

[0061] 表1中の“皮膜特性その1”欄には、表2に記載の条件で各溶射用スラリーを大気圧プラズマ溶射して得られた溶射皮膜の気孔率を評価した結果を示す。気孔率の測定は次のようにして行った。すなわち、溶射皮膜の断面を樹脂埋め研磨した後、オムロン株式会社製のデジタルマイクロスコプVC-7700を用いてその断面画像を撮影した。そして、株式会社日本ローパー製の画像解析ソフトImageProを用いた画像解析により断面画像中の気孔部分を特定し、それが断面画像中に占める面積の比率を求めた。“皮膜特性その1”欄中の“○（良好）”は、測定された溶射皮膜の気孔率が10%以下であったことを表し、“×（不良）”はそれが10%超であったことを表し、“－”は未試験を表す。

[0062] 表1中の“皮膜特性その2”欄には、表3に記載の条件で各溶射用スラリーをHVOF溶射して得られた溶射皮膜の気孔率を評価した結果を示す。同欄中の“○（良好）”は、上記と同じ方法で測定された溶射皮膜の気孔率が10%以下であったことを表し、“×（不良）”はそれが10%超であったことを表す。

[0063] [表2]

溶射装置： Northwest Mettech 社製の“Axial III” スラリー供給機： Northwest Mettech 社製の“M650” Arガス流量： 81L/min 窒素ガス流量： 81L/min 水素ガス流量： 18L/min プラズマ電力： 88kW 溶射距離： 50mm 溶射機移動速度： 240m/min 溶射用スラリー供給量： 3L/hour

[0064] [表3]

溶射装置： GTV 社製の“Top gun” スラリー供給機： GTV 社製 アセチレンガス流量 75L/min 酸素ガス流量 230L/min 溶射距離： 90mm 溶射機移動速度： 100m/min 溶射用スラリー供給量： 4. 5L/hour
--

表 1 に示すように、実施例 1 ～ 1 5 の溶射用スラリーの場合、再分散性の評価がいずれも優良又は良好であった。また、実施例 1 ～ 4 , 6 ～ 1 5 の溶射用スラリーから得られた溶射皮膜はいずれも、気孔率が 1 0 % 以下と高い緻密度であった。

請求の範囲

- [請求項1] 200nm以上5 μ m以下の平均粒子径を有するセラミック粒子を含んだ溶射用スラリーであって、
- 1Lの容積を有する高さ16.5cmの円筒容器内に溶射用スラリーを700mL入れて室温下で一週間静置したときに生じる沈殿は、20℃以上30℃以下の温度下、中心軸が水平となるように円筒容器を置いてその中心軸周りで円筒容器を100rpmの回転速度で120分間にわたり回転させて円筒容器内の溶射用スラリーを攪拌することにより消失することを特徴とする溶射用スラリー。
- [請求項2] 凝集剤をさらに含有する請求項1記載の溶射用スラリー。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の溶射用スラリーを溶射して得られる溶射皮膜。
- [請求項4] 分散媒として水を含んだ請求項1又は2に記載の溶射用スラリーを高速フレイム溶射して溶射皮膜を形成する溶射皮膜の形成方法。
- [請求項5] 分散媒として有機溶剤を含んだ請求項1又は2に記載の溶射用スラリーをプラズマ溶射して溶射皮膜を形成する溶射皮膜の形成方法。
- [請求項6] 前記溶射用スラリーをアクシャルフィード方式で溶射装置に供給することを含む請求項4又は5に記載の溶射皮膜の形成方法。
- [請求項7] 前記溶射用スラリーを、2つのフィーダーを用いて、両フィーダーからの溶射用スラリーの供給量の変動周期が互いに逆位相となるようにして溶射装置に供給することを含む請求項4又は5に記載の溶射皮膜の形成方法。
- [請求項8] 前記溶射用スラリーをフィーダーから送り出して溶射装置の直前でタンクにいったん貯留し、自然落下を利用してそのタンク内の溶射用スラリーを溶射装置に供給することを含む請求項4又は5に記載の溶射皮膜の形成方法。
- [請求項9] 導電性チューブを介して溶射装置へ溶射用スラリーを供給することを含む請求項4又は5に記載の溶射皮膜の形成方法。

[請求項10] 溶射時に前記溶射用スラリーがセラミック粒子の融点の110%以上の温度にまで加熱されることを含む請求項4～9のいずれか一項に記載の溶射皮膜の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C4/10(2006.01)i, C04B35/66(2006.01)i, C23C4/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C4/10, C23C4/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2010-218759 A (The Tokyo Electric Power Co., Inc.), 30 September 2010 (30.09.2010), claim 3; paragraphs [0026] to [0031], [0050] to [0054], [0061] to [0070] (Family: none)	1, 3, 4 <u>1, 3-10</u> 2
X Y A	JP 2009-161789 A (River Stone Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 July 2009 (23.07.2009), claims 1 to 3; paragraphs [0012], [0030] to [0034] (Family: none)	1, 3 <u>1, 3-10</u> 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 May, 2014 (20.05.14)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2014 (03.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055935

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2011-088037 A (Fujikoh Corp.), 06 May 2011 (06.05.2011), claim 1; paragraphs [0041], [0070] (Family: none)	1, 3 <u>1, 3-10</u> 2
Y	JP 2004-331852 A (Tama Chemicals Co., Ltd.), 25 November 2004 (25.11.2004), claims; paragraphs [0039] to [0044] & US 2004/0221516 A1 & US 2007/0094936 A1 & KR 10-0808758 B1 & CN 1550537 A & TWB 00I298666	1, 3-10
Y	JP 2010-150617 A (Fujimi Inc.), 08 July 2010 (08.07.2010), paragraph [0031] (Family: none)	4, 5, 10
Y	JP 2011-524944 A (Northwest Mettech Corp.), 08 September 2011 (08.09.2011), claims; paragraphs [0023], [0024] & US 2011/0237421 A1 & EP 2296826 A & WO 2009/143626 A1 & CA 2724012 A1 & CN 102046303 A	6, 9, 10
Y	JP 10-298732 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 10 November 1998 (10.11.1998), paragraphs [0027], [0047]; fig. 3, 4 (Family: none)	7, 10
Y	JP 2006-131997 A (United Technologies Corp.), 25 May 2006 (25.05.2006), paragraph [0017]; fig. 2 & US 2006/0091119 A1 & US 2009/0314202 A1 & US 2006/0093748 A1 & US 2007/0023402 A1 & US 7115832 B1 & US 2007/0087129 A1 & US 2013/0098879 A1 & US 2010/0199494 A1 & US 2013/0068729 A1 & US 2009/0208662 A1 & EP 1652952 A1 & EP 1652953 A1 & EP 1652955 A1 & EP 2287353 A1 & EP 1652951 A1 & EP 1652954 A1 & EP 1657322 A2 & EP 1749583 A1 & DE 602005001382 D & DE 602005014604 D & DE 602005025300 D & DE 602005017343 D & DE 602005014066 D & DE 602005004277 D & AT 364734 T & AT 432378 T & SG 122029 A & SG 122032 A & SG 122033 A & SG 122034 A & AT 491822 T & SG 122031 A & AT 447049 T & AT 429523 T & SG 122030 A & AT 383207 T	8, 10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C4/10(2006.01)i, C04B35/66(2006.01)i, C23C4/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C4/10, C23C4/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2010-218759 A（東京電力株式会社）2010.09.30, 【請求項3】、【0026】－【0031】、 【0050】－【0054】、【0061】－【0070】 （ファミリーなし）	1, 3, 4 <u>1, 3-10</u> 2
X Y A	JP 2009-161789 A（リバストン工業株式会社）2009.07.23, 【請求項1】－【請求項3】、【0012】、 【0030】－【0034】 （ファミリーなし）	1, 3 <u>1, 3-10</u> 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

称屋 健太郎

4 E

3 6 3 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2011-088037 A (株式会社フジコー) 2011. 05. 06, 【請求項 1】, 【0 0 4 1】, 【0 0 7 0】 (ファミリーなし)	1, 3 <u>1, 3-10</u> 2
Y	JP 2004-331852 A (多摩化学工業株式会社) 2004. 11. 25, 【特許請求の範囲】, 【0 0 3 9】 - 【0 0 4 4】 & US 2004/0221516 A1 & US 2007/0094936 A1 & KR 10-0808758 B1 & CN 1550537 A & TWB 00I298666	1, 3-10
Y	JP 2010-150617 A (株式会社フジミインコーポレーテッド) 2010. 07. 08, 【0 0 3 1】 (ファミリーなし)	4, 5, 10
Y	JP 2011-524944 A (ノースウエスト メテック コーポレイション) 2011. 09. 08, 【特許請求の範囲】, 【0 0 2 3】, 【0 0 2 4】 & US 2011/0237421 A1 & EP 2296826 A & WO 2009/143626 A1 & CA 2724012 A1 & CN 102046303 A	6, 9, 10
Y	JP 10-298732 A (住友金属工業株式会社) 1998. 11. 10, 【0 0 2 7】, 【0 0 4 7】, 【図 3】, 【図 4】 (ファミリーなし)	7, 10
Y	JP 2006-131997 A (ユナイテッド テクノロジーズ コーポレイシ ョン) 2006. 05. 25, 【0 0 1 7】, 【図 2】 & US 2006/0091119 A1 & US 2009/0314202 A1 & US 2006/0093748 A1 & US 2007/0023402 A1 & US 7115832 B1 & US 2007/0087129 A1 & US 2013/0098879 A1 & US 2010/0199494 A1 & US 2013/0068729 A1 & US 2009/0208662 A1 & EP 1652952 A1 & EP 1652953 A1 & EP 1652955 A1 & EP 2287353 A1 & EP 1652951 A1 & EP 1652954 A1 & EP 1657322 A2 & EP 1749583 A1 & DE 602005001382 D & DE 602005014604 D & DE 602005025300 D & DE 602005017343 D & DE 602005014066 D & DE 602005004277 D & AT 364734 T & AT 432378 T & SG 122029 A & SG 122032 A & SG 122033 A & SG 122034 A & AT 491822 T & SG 122031 A & AT 447049 T & AT 429523 T & SG 122030 A & AT 383207 T	8, 10