

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5377319号
(P5377319)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日 (2013.10.4)

(51) Int. Cl. F 1
C 2 3 C 24/04 (2006.01) C 2 3 C 24/04

請求項の数 33 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-536369 (P2009-536369)	(73) 特許権者	507239651
(86) (22) 出願日	平成19年10月12日 (2007.10.12)		ハー. ツェー. スタルク ゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2010-509502 (P2010-509502A)		ミット ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成22年3月25日 (2010.3.25)		H. C. S t a r c k G m b H
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/081200		ドイツ連邦共和国 ゴスラー イム シュ
(87) 国際公開番号	W02008/057710		レーケ 78-91
(87) 国際公開日	平成20年5月15日 (2008.5.15)		Im Schleeke 78-91,
審査請求日	平成22年10月12日 (2010.10.12)		D-38642 Goslar, Ger
(31) 優先権主張番号	60/864,729		many
(32) 優先日	平成18年11月7日 (2006.11.7)	(74) 代理人	100061815
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基材のコーティング方法及びコーティング製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガスフローが、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、アルミニウム、銀、銅、又はこれら少なくとも2つの混合物、あるいはこれら少なくとも2つの合金もしくはこれらの他の金属との合金から成る群から選択される材料の粉体によりガス-粉体混合物を形成し、該粉体が、 $0.5 \sim 150 \mu\text{m}$ の粒径、 500 ppm 未満の酸素含有量、及び 500 ppm 未満の水素含有量を有し、超音速を該ガスフローに付与して、該超音速のジェットを物体の表面上に向けてなる、コールドスプレー法によるコーティングの製造方法。

【請求項 2】

粉体が、 $0.01 \sim 200 \text{ g} / \text{秒 cm}^2$ の粒子の流量密度を保証する量において、ガスに加えられる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

スプレー塗布が、

- 噴霧用オリフィスを噴霧によってコーティングする表面に隣接させる工程と、
- 該噴霧用オリフィスに、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、アルミニウム、銀、銅、それらの少なくとも2つの混合物、又はこれら相互の合金もしくはこれらの他の金属との合金から成る群から選択される粒子状材料の粉体を供給する工程（なお、該粉体は、 $0.5 \sim 150 \mu\text{m}$ の粒径、 500 ppm 未満の酸素含有量、及び 500 ppm 未満の水素含有量を有し、

10

20

該粉体は加圧下にある)と、

- 加圧下の不活性ガスを該噴霧用オリフィスに供給し、該噴霧用オリフィスにおいて静圧を確立し、該粒子状材料とガスとをコーティングする表面に噴霧する工程と、

- 該噴霧用オリフィスを、1気圧よりも低く、かつ該噴霧用オリフィスの静圧よりも実質的に低い低周囲圧力の領域に設置して、コーティングする表面上に向けて該粒子状材料とガスとの該噴霧を実質的に加速する工程と

を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

スプレー塗布が、コールドスプレーガンを用いて実施され、かつコーティングする標的と該コールドスプレーガンを、80kPa未満の圧力の真空チャンバー内に設置する、請求項1に記載の方法。

10

【請求項5】

ガス-粉体混合物中の粉体の速度が、300~2000m/秒である、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

対象物の表面に衝突する粉体粒子がコーティングを形成する、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

コーティングが10~50μmの粒径を有する、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項8】

金属粉体が、10~1000質量ppmのガス状不純物を有する、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

金属粉体が、300ppm未満の酸素含有量を有する、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

金属粉体が、100ppm未満の酸素含有量を有する、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

金属粉体が、300ppm未満の水素含有量を有する、請求項1から10までのいずれか1項に記載の方法。

30

【請求項12】

金属粉体が、100ppm未満の水素含有量を有する、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

コーティングが、500ppm未満の酸素含有量を有し、かつ500ppm未満の水素含有量を有する、請求項1から12までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

コーティングが、出発粉体の含有量から50%以下だけ異なる含有量のガス状不純物を含む、請求項1から13までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

コーティングが、出発粉体の含有量から20%以下だけ異なる含有量のガス状不純物を含む、請求項1から14までのいずれか1項に記載の方法。

40

【請求項16】

コーティングが、出発粉体の酸素含有量及び水素含有量から5%以下だけ異なる酸素含有量及び水素含有量を含む、請求項1から15までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】

コーティングの酸素含有量が300ppm以下であり、かつコーティングの水素含有量が300ppm以下である、請求項1から16までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項18】

金属コーティングが、タンタル、ニオブ、またはニッケルから成る、請求項9から12

50

までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

コーティングの膜厚が、 $10\ \mu\text{m} \sim 10\ \text{mm}$ である、請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

層を、コーティングされるべき物体の表面にコールドスプレー法によって適用する、請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、アルミニウム、銀、銅、又はこれら少なくとも 2 つの混合物、あるいはこれら少なくとも 2 つの合金もしくはこれらと他の金属との合金から成る群から選択される材料の粉体であって、 $150\ \mu\text{m}$ 以下の粒径、 $500\ \text{ppm}$ 未満の酸素含有量、及び $500\ \text{ppm}$ 未満の水素含有量を有する粉体を、請求項 1 から 20 までのいずれか 1 項に記載の方法において用いる使用。

10

【請求項 22】

金属粉体が、モリブデン 94 ~ 99 質量%、ニオブ 1 ~ 6 質量%、ジルコニウム 0.05 ~ 1 質量%の組成を有する合金である、請求項 21 に記載の使用。

【請求項 23】

金属粉体が、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、及びジルコニウムから成る群から選択される耐熱金属と、コバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウム、白金、銅、銀、及び金から成る群から選択される金属との合金、擬似合金、又は粉体混合物である、請求項 21 に記載の使用。

20

【請求項 24】

金属粉体が、タングステン - レニウム合金から成る、請求項 21 に記載の使用。

【請求項 25】

金属粉体が、チタン粉体と、タングステン粉体又はモリブデン粉体との混合物から成る、請求項 21 に記載の使用。

【請求項 26】

請求項 1 から 20 までのいずれか 1 項に記載の方法によって得られる、成形物体上の金属コーティング。

30

【請求項 27】

タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、アルミニウム、銀、銅、又はこれら 2 つ以上の混合物、あるいはこれら 2 つ以上の合金もしくはこれらと他の金属との合金の、 $500\ \text{ppm}$ 未満の酸素含有量及び $500\ \text{ppm}$ 未満の水素含有量を有するコールドスプレーされた層。

【請求項 28】

層がタンタル、ニオブ、又はニッケルから成る、請求項 27 に記載のコールドスプレーされた層。

【請求項 29】

ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、アルミニウム、銀、銅、又はこれら 2 つ以上の混合物、あるいはこれら 2 つ以上の合金もしくはこれらと他の金属との合金の金属の少なくとも 1 つの層であって、請求項 1 から 20 までのいずれか 1 項に記載の方法を用いることによって得られる層を含むコーティングされた物体。

40

【請求項 30】

コーティングされた物体が、金属及び / 又はセラミック材料及び / 又はプラスチック材料から成るか、又はこれらの材料の少なくとも 1 つからの成分を含む、請求項 29 に記載のコーティングされた物体。

【請求項 31】

コーティングされた物体が、化学プラント又は実験室又は医療機器において、あるいは

50

インプラントとして使用される構成部品である、請求項 29 又は 30 に記載のコーティングされた物体。

【請求項 32】

コーティングされた物体が、反応容器及び／又は混合容器、攪拌機、ブラインドフランジ、サーモウェル、破裂ディスク、破裂ディスクホルダー、熱交換器（シェル型及び管型）、導管、バルブ、バルブ本体、スパッターターゲット、X線陽極板、X線回転陽極、又はポンプ部材である、請求項 31 に記載のコーティングされた物体。

【請求項 33】

請求項 1 から 20 までのいずれか 1 項に記載の方法によって得られる成形物体上の金属コーティングを、腐食防止コーティングとして用いる使用。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少量の様々なガス状不純物、特に酸素及び水素を含有するコーティングを適用する方法に関する。

【0002】

金属コーティング、特に耐熱金属コーティングを表面に適用することは、非常に問題が多い。

【0003】

従来の方法では、殆どの場合、金属は完全に又は部分的に熔融し、その結果、金属が容易に酸化され、又は他のガス状不純物を吸収してしまう。このため、溶着溶接法及びプラズマ溶射などの従来法は、保護ガス下にて実施するか、又は真空内で実施しなければならない。

20

【0004】

そのような場合、装置にかかる費用は高く、構成部品の大きさも制限され、また、ガス状不純物の含有量も依然として満足できるものではない。

【0005】

コーティングされる物体へ伝導される著しい入熱は、変形を引き起こす可能性が高く、これらの方法がしばしば、低温で熔融する構成要素を含む複雑な構成部品成分の場合に採用できないことを意味する。

30

【0006】

したがって、複雑な構成部品の場合は、それらを再加工する前に分離しなければならず、その結果、一般的に再加工はあまり経済的ではないため、構成部品の材料の再利用（廃棄）のみが実施される。

【0007】

さらに、真空プラズマ溶射の場合、使用される電極から生じるタングステン及び銅の不純物がコーティング中に取り込まれ、一般的に望ましくない。例えば、腐食防止にタンタル又はニオブによるコーティングを用いる場合、上記のような不純物は、いわゆるマイクロガルバニ電池を形成し、コーティングの保護効果を減じてしまう。

【0008】

40

さらに、このような方法は金属冶金的であり、常にそれ固有の欠点、例えば、一方向への結晶成長などを抱えている。これは特に、好適な粉体を表面に適用し、レーザービームで熔融させるレーザー法において生じる。さらなる問題は、多孔性に関するものであり、特に金属粉体を最初に塗工し、続いてそれを熱源によって熔融させる場合に観察できる。国際特許公開公報第 02 / 064287 号では、単に粉体粒子をエネルギービーム（例えば、レーザービームなど）によって熔融させ、焼結することによって、これらの問題を解決しようとする試みがなされている。しかしながら、結果は必ずしも満足できるものではなく、装置に高い費用が必要であり、減少したとは言え、複雑な構成部品への大量のエネルギー導入についての問題は残ったままである。

【0009】

50

国際特許公開公報第03/106051(A)号では、低圧でのコールドスプレーの方法及び装置について開示されている。この方法では、粉体粒子によるコーティングは、ガス中で、実質的に周囲温度にて加工物上にスプレー塗装される。この方法は、噴霧される粉体粒子を加速するために、大気圧より低い低周囲圧力環境において実施される。この方法を用いて、粉体のコーティングが加工物上に形成される。

【0010】

欧州特許出願公開第1,382,720(A)号では、低圧でのコールドスプレーの他の方法及び装置について開示されている。この方法では、コーティングする標的及びコールドスプレーガンは、80kPa以下の圧力の真空チャンバー内に設置される。この方法により、加工物を粉体でコーティングする。

10

【0011】

したがって、この従来技術の観点から、本発明の目的は、導入されるエネルギーの量が少なく、装置の費用が安く、並びに様々なキャリア材料及びコーティング材料の適用可能性が広く、適用される金属が処理中に溶融しないことを特徴とする、基材をコーティングする新規方法を提供することであった。

【0012】

本発明の別の目的は、不純物の含有量が少なく、好ましくは、酸素、水素、及び窒素不純物の含有量が少ない、緊密で耐腐食性のコーティング、特に、タンタルコーティング、を製造する新規方法を提供することであり、このコーティングは、特に化学プラント装置内での腐食防止層としての使用に非常に好適である。

20

【0013】

本発明の目的は、請求項1に記載の方法によって、所望の耐熱金属を所望の表面に適用することにより達成される。

【0014】

この目的のためには、一般的に、従来法の溶射法（フレイム溶射、プラズマ溶射、高速フレイム溶射、アーク溶射、真空プラズマ溶射、低圧プラズマ溶射）及び溶着溶接法とは異なり、コーティング装置で生じる熱エネルギーに起因するコーティング材料の溶融が生じない方法が好適である。炎又は高温燃焼ガスとの接触は回避すべきである。なぜならば、これらは、粉体粒子の酸化を引き起こし得るものであり、したがって得られるコーティング中の酸素含有量が増加してしまうからである。

30

【0015】

これらの方法は、例えば、コールドガススプレー法、コールドスプレー法、コールドガス動的スプレー法、キネティックスプレー法などとして当業者に公知であり、例えば、欧州特許出願公開第484533(A)号に記載されている。また、本発明に従って好適な方法は、独国特許出願公開第10253794(A)号に記載されている。

【0016】

いわゆるコールドスプレー法又はキネティックスプレー法は、特に本発明による方法に好適であり、欧州特許出願公開第484533(A)号に記載されているコールドスプレー法は、とりわけ好適であり、この明細書は参考として本明細書で援用される。

【0017】

40

それにしたがって、ガスフローが、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、アルミニウム、銀、銅、それらの少なくとも2つの混合物、又はお互いの金属とのそれらの合金もしくは他の金属とのそれらの合金から成る群から選択される材料の粉体とのガス-粉体混合物を形成し、この粉体が、0.5~150 μ mの粒径、500ppm未満の酸素含有量、及び500ppm未満の水素含有量を有し、超音速をこのガスフローに付与して超音速のジェットを形成し、このジェットにより、300~2000m/秒、好ましくは300~1200m/秒のガス-粉体混合物中の粉体の速度を実現し、このジェットを物体の表面上に向けてなる、表面にコーティングを適用するための方法が有利に用いられる。

【0018】

50

対象物の表面に打ち付けられる金属粉体粒子は、極めて著しく変形し、コーティングを形成する。

【 0 0 1 9 】

粉末粒子は、有利には、 $0.01 \sim 200 \text{ g / 秒 cm}^2$ 、好ましくは $0.01 \sim 100 \text{ g / 秒 cm}^2$ 、非常に好ましくは $0.01 \text{ g / 秒 cm}^2 \sim 20 \text{ g / 秒 cm}^2$ 、最も好ましくは $0.05 \text{ g / 秒 cm}^2 \sim 17 \text{ g / 秒 cm}^2$ の粒子の流量密度を実現する量において、ジェット中に存在する。

【 0 0 2 0 】

流量密度は、式 $F = m / (\pi / 4 * D^2)$ [式中、 F = 流量密度、 D = ノズル断面積 ($nozzle\ cross\ -\ section$)、 m = 粉体供給速度] により算出される。
例えば、 $70 \text{ g / 分} = 1.1667 \text{ g / 秒}$ の粉末流量は、粉末供給速度の一般的な例である。

10

【 0 0 2 1 】

2 mm より小さい D 値で、 20 g / 秒 cm^2 より著しく大きな値を達成することができる。この場合、 F は、より速い粉体送出速度で、容易に 50 g / 秒 cm^2 又はそれ以上の値を取り得る。

【 0 0 2 2 】

金属粉体と共にガス - 粉末混合物を形成するガスとして、一般的には、アルゴン、ネオン、ヘリウム、窒素、又はこれらの2種以上の混合物などの不活性ガスが使用される。特定の場合には、空気を使用してもよい。安全基準が満たされるならば、水素又は水素と他のガスとの混合物を使用することもできる。

20

【 0 0 2 3 】

この方法の好ましい変法において、スプレー塗装は、

- 噴霧用オリフィスを、噴霧によってコーティングする表面に隣接させる工程と、
- 噴霧用オリフィスに、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、アルミニウム、銀、銅、それらの少なくとも2種の混合物、又はお互いの合金もしくは他の金属との合金から成る群から選択される粒子状材料の粉体を供給する工程（なお、この粉体は、 $0.5 \sim 150 \mu\text{m}$ の粒径、 500 ppm 未満の酸素含有量、及び 500 ppm 未満の水素含有量を有し、前記の粉体は加圧下にある）と、

30

- 加圧下の不活性ガスを噴霧用オリフィスに供給し、噴霧用オリフィスにおいて静圧を確立し、前記の粒子状材料とガスとの噴霧をコーティングする表面に吹き付ける工程と

- 噴霧用オリフィスを、1気圧未満の、噴霧用オリフィスの静圧よりも実質的に低い周囲圧力の領域に設置して、コーティングする前記表面上に向けて前記の粒子状材料とガスとの噴霧を実質的に加速する工程とを含む。

【 0 0 2 4 】

本方法の別の好ましい変法では、スプレー塗装は、コールドスプレーガンを用いて実施され、コーティングする標的とコールドスプレーガンは、 80 kPa 未満、好ましくは $0.1 \sim 50 \text{ kPa}$ 、最も好ましくは $2 \sim 10 \text{ kPa}$ の圧力の真空チャンバー内に設置される。

40

【 0 0 2 5 】

さらに有利な実施態様は、特許請求の範囲に見出すことができる。

【 0 0 2 6 】

一般的に、金属は、 99% 又はそれ以上、例えば 99.5% もしくは 99.7% もしくは 99.9% の純度を有する。

【 0 0 2 7 】

本発明によると、金属は、有利には金属不純物に対して少なくとも 99.95% 、特に少なくとも 99.995% 又は 99.999% 、特に少なくとも 99.9995% の純度を有する。

50

【 0 0 2 8 】

単一金属の代わりに合金を使用する場合、少なくとも金属、好ましくは合金全体は、高純度のコーティングが得られるような純度を有する。

【 0 0 2 9 】

さらに、この金属粉体は、500 ppm未満、又は300 ppm未満、特に100 ppm未満の酸素含有量、並びに500 ppm未満、又は300 ppm未満、特に100 ppm未満の水素含有量を有する。

【 0 0 3 0 】

驚いたことに、出発粉体中のこれらの不純物量が非常に少ない場合、粉体の溶着率が向上し、適用されたコーティングの密度が増加することがわかっている。

10

【 0 0 3 1 】

特に好適な耐熱金属粉体は、少なくとも99.7%、有利には少なくとも99.9%、特に99.95%の純度を有し、かつ500 ppm未満、又は300 ppm未満、特に100 ppm未満の酸素含有量を有し、かつ500 ppm未満、又は300 ppm未満、特に100 ppm未満の水素含有量を有する。

【 0 0 3 2 】

特に好適な耐熱金属粉体は、少なくとも99.95%、特に少なくとも99.995%の純度を有し、かつ500 ppm未満、又は酸素300 ppm未満、特に100 ppm未満の酸素含有量を有し、かつ500 ppm未満、又は酸素300 ppm未満、特に100 ppm未満の水素含有量を有する。

20

【 0 0 3 3 】

特に好適な金属粉体は、少なくとも99.999%、特に少なくとも99.9995%の純度を有し、かつ500 ppm未満、又は酸素300 ppm未満、特に100 ppm未満の酸素含有量を有し、かつ500 ppm未満、又は酸素300 ppm未満、特に100 ppm未満の水素含有量を有する。

【 0 0 3 4 】

上記の全ての粉末中において、他の非金属不純物（例えば、炭素、窒素又は水素）の総含有量は、有利には500 ppm未満、好ましくは150 ppm未満であるべきである。

【 0 0 3 5 】

特に、酸素含有量は、有利に50 ppm以下であり、水素含有量は50 ppm以下であり、窒素含有量は25 ppm以下であり、炭素含有量は25 ppm以下である。

30

【 0 0 3 6 】

金属不純物の含有量は、有利に500 ppm以下であり、好ましくは100 ppm以下であり、最も好ましくは50 ppm以下であり、特に10 ppm以下である。

【 0 0 3 7 】

好ましく好適な金属粉体は、例えば、キャパシタの製造にも好適な多くの耐熱金属粉体である。

【 0 0 3 8 】

このような金属粉体は、還元剤を用いた耐熱金属化合物の還元、及び好ましくはそれに続く脱酸素により製造することができる。酸化タングステン又は酸化モリブデンは、例えば、高温にて水素流中で還元される。製造については、例えば、Schubert, Lassner, "Tungsten", Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999、又はBrauer, "Handbuch der Praeparativen Anorganischen Chemie", Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1981, P 1530に記載されている。

40

【 0 0 3 9 】

タンタルとニオブの場合、製造は、殆どの場合、ヘプタフルオロタンタル酸のアルカリ塩及びヘプタフルオロタンタル酸のアルカリ土類金属塩又は酸化物（例えば、ヘプタフルオロタンタル酸ナトリウム、ヘプタフルオロタンタル酸カリウム、ヘプタフルオロニオブ

50

酸ナトリウム、又はヘプタフルオロニオブ酸カリウムなど)のアルカリ金属又はアルカリ土類金属による還元によって実施される。この還元は、例えばナトリウムを添加した塩溶融物中において実施するか、あるいはガス相中において有利にはカルシウム又はマグネシウムの蒸気を用いて実施することができる。耐熱金属化合物をアルカリ金属又はアルカリ土類金属と混合して、その混合物を加熱することも可能である。また、水素雰囲気下が有利な場合もある。数多くの好適な方法は、当業者に公知であり、好適な反応条件を選択できる処理パラメーターも公知である。好適な方法は、例えば、米国特許第4483819号及び国際特許公開公報第98/37249号に記載されている。

【0040】

還元後、好ましくは脱酸素を実施する。これは、例えば、耐熱金属粉体とMg、Ca、Ba、La、Y、又はCeとを混合し、次いで加熱することによって、あるいは酸素を金属粉体からゲッター物質へ移すことができる雰囲気下にて耐熱金属をゲッター物質の存在下で加熱することによって、実施できる。したがって、耐熱金属粉体は、殆どの場合、酸と水を用いる脱酸素剤の塩を含まず、かつ乾燥している。

【0041】

金属を使用して酸素の含有量を下げる場合、金属不純物を低く保つことができれば、この方法は有利である。

【0042】

低酸素含有量の純粋な粉体を製造するためのさらなる方法は、例えば国際特許公開公報第01/12364号及び欧州特許出願公開第1200218(A)号に開示されているように、還元剤としてアルカリ土類金属を用いて耐熱金属水素化物を還元する方法である。

【0043】

コーティングの膜厚は、通常0.01mm以上である。好ましくは、コーティング層は、0.05~10mmの膜厚を有し、より好ましくは0.05~5mm、さらにより好ましくは0.05~1mm、さらにより好ましくは0.05~0.5mmの膜厚を有する。

【0044】

得られるコーティングの純度及び酸素と水素の含有量は、粉体の純度及び酸素と水素の含有量から50%より大きく逸脱せず、好ましくは20%より大きく逸脱しない。

【0045】

有利には、これは、不活性ガス下で基材表面をコーティングすることにより達成できる。アルゴンは、不活性ガスとして有利に使用される。これは、その密度が空気よりも高いために、特に、コーティングされる表面が、アルゴンが漏出又は流出するのを防ぐ容器内に設置され、さらなるアルゴンが連続的に添加される場合に、コーティングすべき物体を覆い、存在したままで留まる傾向があるためである。

【0046】

本発明に従って適用されたコーティングは、高純度並びに低酸素含有量及び低水素含有量を有する。有利には、これらのコーティングは、500ppm未満、又は300ppm未満、特に100ppm未満の酸素含有量を有し、かつ500ppm未満、又は300ppm未満、特に100ppm未満の水素含有量を有する。

【0047】

特に、これらのコーティングは、少なくとも99.7%、有利には少なくとも99.9%、特に99.95%の純度を有し、かつ500ppm未満、又は300ppm未満、特に100ppm未満の酸素含有量を有し、かつ500ppm未満、又は300ppm未満、特に100ppm未満の水素含有量を有する。

【0048】

特に、これらのコーティングは、少なくとも99.95%、特に少なくとも99.995%の純度を有し、かつ500ppm未満、又は300ppm未満、特に100ppm未満の酸素含有量を有し、かつ500ppm未満、又は300ppm未満、特に100ppm未満の水素含有量を有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

特に、これらのコーティングは、99.999%、特に少なくとも99.9995%の純度を有し、かつ500ppm未満、又は300ppm未満、特に100ppm未満の酸素含有量を有し、かつ500ppm未満、又は300ppm未満、特に100ppm未満の水素含有量を有する。

【 0 0 5 0 】

本発明によるコーティングは、有利には500ppm未満、最も好ましくは150ppm未満の他の非金属不純物（例えば、炭素、窒素、又は水素など）の総含有量を有する。

【 0 0 5 1 】

適用されたコーティングは、このコーティングの製造に用いた出発粉体の含有量から50%以下だけ異なる、又は20%以下だけ異なる、又は10%以下だけ異なる、又は5%以下だけ異なる、又は1%以下だけ異なる含有量のガス状不純物を有する。"異なる"という用語は、特に増大を意味すると理解されるべきであり、したがって、得られるコーティングは、有利には出発粉体の含有量よりも50%以下だけ多い含有量のガス状不純物を有することになる。

【 0 0 5 2 】

適用されたコーティングは、好ましくは出発粉体の酸素含有量から5%以下だけ、特に1%以下だけ異なる酸素含有量を有し、出発粉体の水素含有量から5%以下だけ、特に1%以下だけ異なる水素含有量を有する。

【 0 0 5 3 】

好ましくは、本発明によるコーティングは、有利には500ppm未満、最も好ましくは150ppm未満の他の非金属不純物（例えば、炭素又は窒素など）の総含有量を有する。本発明の方法を用いて、より不純物含有量の多い層を製造することもできる。

【 0 0 5 4 】

特に、酸素含有量は、有利には50ppm以下であり、水素含有量は、有利には50ppm以下であり、窒素含有量は25ppm以下であり、炭素含有量は25ppm以下である。

【 0 0 5 5 】

金属不純物の含有量は、有利に50ppm以下であり、特に10ppm以下である。

【 0 0 5 6 】

有利な実施態様において、コーティングはさらに、少なくとも97%、好ましくは98%超、特に99%又は99.5%超の密度を有する。97%密度の層とは、この層が、塊状材料の97%の密度を有することを意味する。ここで、コーティングの密度は、コーティングの閉孔性及び多孔度の尺度である。閉孔した実質的に孔を含まないコーティングは、常に99.5%以上の密度を有する。密度は、このようなコーティングの横断面画像（基底部）の画像解析か、あるいは、ヘリウム比重法のどちらかによって測定することができる。後者の方法はあまり好ましくない。なぜなら、極めて密なコーティングの場合には、表面から離れてコーティング中に存在する孔は検出されないため、実際に存在するよりも低い多孔度が測定されてしまうからである。画像解析により、顕微鏡の画像域内の調査すべきコーティングの全面積を最初に測定し、この面積を孔の面積に関連づけることによって密度を測定できる。この方法では、表面から遠くにある孔も、基材との界面の近くにある孔も検出される。少なくとも97%、好ましくは98%超、特に99%又は99.5%超の密度は、多くのコーティング法において重要である。

【 0 0 5 7 】

このコーティングは、その高密度及び粒子の高変形に由来する高い機械的強度を示す。したがってタンタルの場合、強度は、金属粉体と共にガス-粉体混合物を形成するガスとして窒素を使用する場合、少なくとも80MPa、より好ましくは少なくとも100MPa、最も好ましくは少なくとも140MPaである。ヘリウムを使用する場合、強度は、通常、少なくとも150MPa、好ましくは少なくとも170MPa、最も好ましくは少なくとも200MPa、さらに最も好ましくは250MPaより大きい。

【 0 0 5 8 】

本発明の方法によりコーティングする物品は限定されない。一般的に、コーティングを必要とする、好ましくは腐食防止コーティングを必要とする全ての物品を使用することができる。これらの物品は、金属及び／又はセラミック材料及び／又はプラスチック材料から作製されていてもよく、又はこれらの材料からの成分を含んでいてもよい。好ましくは、例えば、摩耗、腐食、酸化、エッチング、機械加工、又は他の応力などによる材料の剥離に曝される材料の表面がコーティングされる。

【 0 0 5 9 】

好ましくは、材料の表面は、本発明の方法でコーティングされ、腐食環境、例えば、医療機器やインプラントにおける化学処理において使用される。コーティングされるべき装置又は構成部品の例としては、化学プラント又は実験室又は医療機器において、あるいはインプラントとして使用される構成部品、例えば、反応容器及び混合容器、攪拌機、ブラインドフランジ、サーモウェル、破裂ディスク、破裂ディスクホルダー、熱交換器（シェル型及び管型）、導管、バルブ、バルブ本体、スパッタターゲット、X線陽極板、好ましくはX線回転陽極、及びポンプ部材などが挙げられる。

10

【 0 0 6 0 】

本発明の方法で製造されたコーティングは、好ましくは腐食防止において使用される。

【 0 0 6 1 】

したがって、本発明はまた、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、アルミニウム、銀、銅、これらの2種以上の混合物、又はこれらの2種以上との合金もしくは他の金属との合金などの金属から成り、上記の特性を有する少なくとも1つのコーティングを含む金属及び／又はセラミック材料及び／又はプラスチック材料で作られた物品に関する。

20

【 0 0 6 2 】

このようなコーティングは、特にタンタル又はニオブのコーティングである。

【 0 0 6 3 】

好ましくは、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、これらの2種以上の混合物、又はこれらの2種以上との合金もしくはこれらと他の金属との合金の層、特に好ましくはタンタル又はニオブの層を、コーティングすべき基材の表面にコールドスプレーによって適用する。驚いたことに、500ppm未満の少ない酸素含有量かつ500ppm未満の少ない酸素含有量を有する上記粉体又は粉体混合物、好ましくはタンタル及びニオブの粉体を用いて、90%を超える極めて高い融着率でコールドスプレーされた層を製造することができるが見出された。上記コールドスプレーされた層では、金属の酸素含有量及び水素含有量は、粉体の酸素含有量及び水素含有量と比較して、ほとんど変わっていない。これらのコールドスプレーされた層は、プラズマ溶射又は真空溶射により製造された層よりも、あるいは上述のような高酸素含有量及び／又は高水素含有量の金属粉体を用いたコールドスプレーによって製造された層よりもかなり高い密度を示す。さらに、これらのコールドスプレーされた層は、粉体特性及びコーティングパラメーターに応じて、微少な質感を有して又は全く質感を有せずに製造することができる。これらのコールドスプレーされた層も、本発明の目的である。

30

40

【 0 0 6 4 】

また、本発明による方法において使用する好適な金属粉体は、耐熱金属と好適な非耐熱金属との合金、擬似合金、及び粉体混合物から成る金属粉体でもある。

【 0 0 6 5 】

これによって、同じ合金又は擬似合金から成る基材の表面を被覆することができる。

【 0 0 6 6 】

このようなものとしては、特に、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、アルミニウム、銀、銅、又はこれらの2種以上の混合物から成る群から選択される金属と、ロジウム、パラジウム、白金、及び金から成る群から選択される金属との合金、擬似合金、又は粉体混合物が挙げられる

50

。先行技術に属するこのような粉体は、原則として当業者に公知であり、例えば、欧州特許出願公開第 7 7 4 3 1 5 (A) 号及び同第 1 1 3 8 4 2 0 (A) 号に記載されている。

【 0 0 6 7 】

これらは、従来の方法によって製造することができる。すなわち、例えば、粉体混合物は、予備調製した金属粉体を均一に混合することにより得ることができ、この混合は、1つの方法として、本発明による方法において使用する前に実施してもよく、あるいは、ガス - 粉体混合物の製造中に実施してもよい。合金粉体は、殆どの場合、合金化する相手を溶融して混合することにより得ることができる。本発明に従って、合金粉体として、いわゆる予備合金化粉体を使用してもよい。これらは、例えば、合金化する相手の塩、酸化物、及び / 又は水素化物などの化合物を混合し、次いでそれらを還元することにより製造された粉体であり、それによって、当該金属の緊密な混合物が得られる。さらに、本発明に従って、擬似合金を使用することも可能である。擬似合金とは、通常の溶融冶金によって得られる材料ではなく、例えば、粉碎、焼結又は溶浸によって得られる材料であると理解される。

【 0 0 6 8 】

公知の材料は、例えば、タングステン / 銅合金又はタングステン / 銅混合物であり、その特性は公知であり、ここに例として挙げる。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

タイプ	密度 (g/cm ³)	HB (MPa)	電気伝導率 (% IACS)	熱膨張係数 (ppm/K)	熱伝導率 (W/m.K)
WCu10	16.8-17.2	≥2550	> 27	6.5	170-180
WCu15	16.3			7.0	190-200
WCu20	15.2-15.6	≥2160	> 34	8.3	200-220
WCu25	14.5-15.0	≥1940	> 38	9.0	220-250
WCu30	13.8-14.4	≥1720	> 42		

【 0 0 7 0 】

また、上記に示したのと同じ比率のモリブデン - 銅合金又はモリブデン / 銅混合物も公知である。

【 0 0 7 1 】

また、例えば 1 0 、 4 0 、又は 6 5 質量 % のモリブデンを含有するモリブデン - 銀合金又はモリブデン / 銀混合物も公知である。

【 0 0 7 2 】

また、例えば 1 0 、 4 0 、又は 6 5 質量 % のタングステンを含有するタングステン - 銀合金又はタングステン / 銀混合物も公知である。

【 0 0 7 3 】

また、例えば 8 0 質量 % のニッケルを含有するニッケル - クロム合金又はニッケル - クロム混合物も公知である。

【 0 0 7 4 】

これらは、例えば、熱パイプ、冷却体、又は、一般的に、温度管理系において使用することができる。

【 0 0 7 5 】

また、タングステン - レニウム合金又は混合物を使用することもでき、あるいは、この

金属粉体は、モリブデン 94 ~ 99 質量%、好ましくは 95 ~ 97 質量%、ニオブ 1 ~ 6 質量%、好ましくは 2 ~ 4 質量%、ジルコニウム 0.05 ~ 1 質量%、好ましくは 0.05 ~ 0.02 質量%の組成を有する合金である。

【0076】

これらの合金は、少なくとも 99.95%の純度を有する純粋な金属粉体と同様に、コールドガスプレー法によるスパッタターゲットの再生又は製造において使用することができる。

【0077】

以下の図により、本発明を説明する。

【図面の簡単な説明】

10

【0078】

【図1】異なるガス及びパラメーターを使用して噴霧された Ta 粒子の速度を示す図である。

【図2】TaコーティングのTCF強度及びキャビテーション率を示す図である。

【図3】Ta及びNb粉体の溶着率を示す図である。

【図4】N₂及び3.3MPaを用いた異なる温度でのNiの溶着率を示す図である。

【図5】未エッチングのTaコーティングの光学顕微鏡画像を示す図である。図5aに、ヘリウムを用いて、Ta, AMPERIT (登録商標) 150 (標準) から作製したコーティングを示す。図5bに、窒素を使用したTa, AMPERIT (登録商標) 151 (最適化) から作製したコーティングを示す。図5cに、ヘリウムを使用したTa, AMPERIT (登録商標) 150 (最適化) から作製したコーティングを示す。

20

【図6】エッチングされた図5のTaコーティングの光学顕微鏡画像を示す図である。図6a、6b、及び6cのコーティングは、図の5a、5b、及び5cのコーティングに対応している。

【図7】腐食試験後の軟鋼上に噴霧されたTaコーティングを示す図である。図7aに、塩水噴霧試験後のコーティング (Ta, 標準, He, 168時間後) を示す。図7bに、塩水噴霧試験後のコーティング (Ta, 最適化, N₂, 1008時間後) を示す。図7cに、エマージング試験 (28日, 20%のHCl, 70) 後のコーティングの表面 (Ta, 最適化, N₂) を示す。図7dに、図7cのコーティングの試験範囲の断面画像を示す。

30

【0079】

以下の表に、実施例で使用了粉体の特性を示す。

【0080】

【表 2】

	Ta	Ta	Nb	Ni	Ni
	標準	最適化	最適化	標準	最適化
AMPERIT®	150	151	161	175	176
	溶融	溶融	溶融	水噴霧	ガス噴霧
粒径 (μm)	45/15, 38/10, 25/5	30/10	30/10	45/15, 25/5	30/10 μm
純度	少なくとも 99,9	少なくとも 99,95	少なくとも 99,9	少なくとも 99,9	少なくとも 99,9
酸素 (ppm)	1300-1600	< 300	< 800	~ 1800	< 300
水素 (ppm)	< 100	< 50	< 50	---	---

【 0 0 8 1 】

実施例

コーティングの製造

タンタルとニオブのコーティングを製造した。使用される金属粉体は、上記の表に示してある。これらの粉末は、H . C . S t a r c k G m b H & C o . K G (ゴスラー) から市販されている。

【 0 0 8 2 】

低多孔度及び当該基材への優れた粘着を示す非常に強固で緊密なコーティングが得られた。流量密度は、 $11 \sim 21 \text{ g / 秒 cm}^2$ であった。

【 0 0 8 3 】

実験の結果を図に示す。

【 0 0 8 4 】

この系は、最大 3.4 MPa のガス供給圧力及び最高 600 のガス温度で操作した。また、窒素及びヘリウムを処理ガスとして使用した。これらの条件で、ガスフローは、 N_2 について約 $80 \text{ m}^3 / \text{時間}$ であり、 He については $190 \text{ m}^3 / \text{時間}$ であった。密度が低いため、ヘリウムを使用して、ガス及び粒子のかなりの高速を達成することができる (図 1)。ガス圧は最低 3 MPa とし、ガス温度は最低 600 としなければならない。さらに、粉体粒子を予備チャンバー内でほぼガス温度まで加熱した。多くの場合、この予備加熱により、硬質で高融点の材料の延性が非常に高まる。

【 0 0 8 5 】

約 250 ppm の非常に少ない酸素含有量及び 50 ppm 未満の少ない水素含有量の最適化された Ta 粉体を使用した場合、溶着率のかなりの向上が観察された。窒素及びヘリウムの両方で、約 90% 超の溶着率が達成された。

【 0 0 8 6 】

He 及び N_2 の両方のガスを用いてスプレー塗装したコーティングの腐食挙動は同程度であることがわかった。両方のガスを用いて、有効な腐食防止性を提供する完全に緊密なコーティングを製造することができる。 70 で $20\% \text{ HCl}$ 溶液に晒した 28 日間にわたる 1000 時間の塩水噴霧試験の後でさえ、膜厚 $90 \mu\text{m}$ の Ta コーティングは、軟鋼基板にいかなる腐食の傾向も見られなかった。塩酸中においてさえ、Ta コーティングの劣化速度は、検出限界未満である 0.01 mm/a であった。

【 0 0 8 7 】

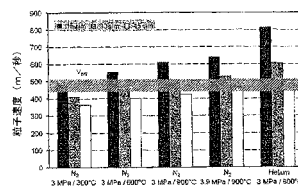
同じ最適化手段を、化学的かつ冶金学的な特性の観点から T a と非常に類似する N b に対して実施した。酸素含有量をかなり減らし、粒径分布を調整した。スプレー塗装試験は、最適化されたニオブ粉体の A M P E R I T (登録商標) 161 を用いて、非常に緊密なコーティングを得ることができることを示している。このスプレー粒子は、高度の変形性及び高い結合性を示した。また、溶着率は、これらの最適化により 60 ~ 90 % 強まで向上させることができるであろう。

【 0 0 8 8 】

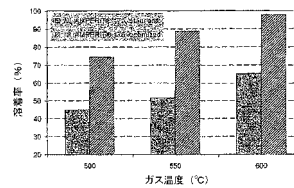
実施例のような N i により、非耐熱金属に対しても、全く同様の修正を問題なく実施することができることが示されている。一般的に、熱溶射のための N i 粉体は、水噴霧によって製造することができ、そのようにして得られた粉体のモルフォロジーは部分的に不規則である。製造方法に起因して、水噴霧 N i 粉体は、約 0 . 1 8 質量 % の高い酸素含有量を有している。最適化された粉体は、ガス噴霧により製造されており、その酸素含有量はわずか 1 8 0 p p m であり、これは水噴霧粉体の 1 0 % にすぎない。さらに、この粉末粒子は、大部分が球体である。スプレー塗装試験は、ガス温度を上げた場合、両方の粉体とも溶着率が上がることを示している。しかしながら、最適化 N i 粉体である A M P E R I T (登録商標) 176 を使用した場合、溶着率は約 2 0 % 高く、600 で 90 % 以上に達する。この最適化粉体から噴霧されたコーティングは、より高い密度を示し、この粒子は、高度の変形性及びお互いのより良好な結合性を示す。

10

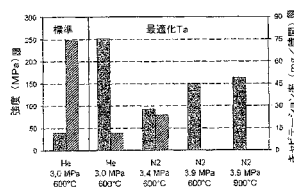
【 図 1 】



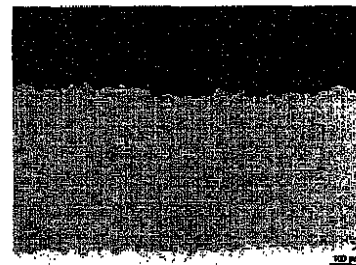
【 図 4 】



【 図 2 】



【 図 5 a 】



【 図 3 】

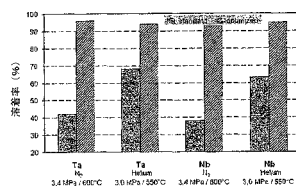


Figure 5a

【図 5 b】



Figure 5b

【図 5 c】

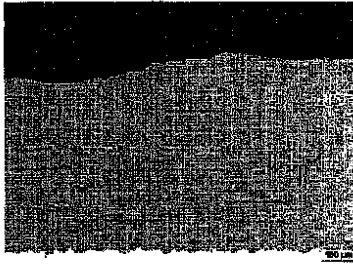


Figure 5c

【図 6 a】

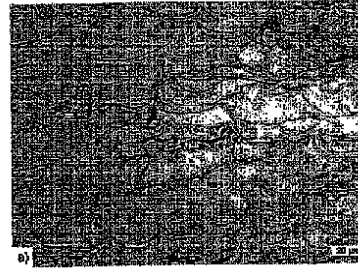


Figure 6a

【図 6 b】

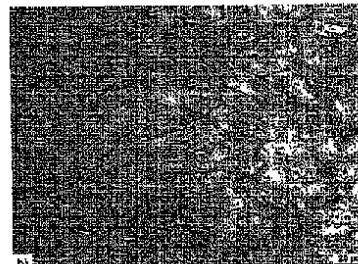


Figure 6b

【図 6 c】

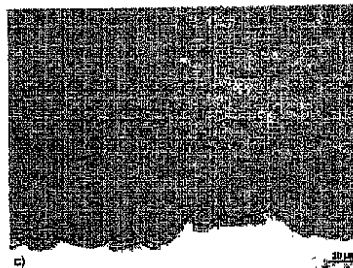


Figure 6c

【図 7 b】

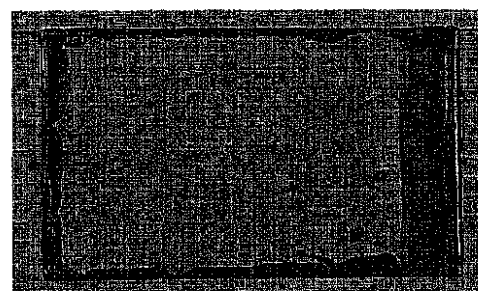


Figure 7b

【図 7 a】

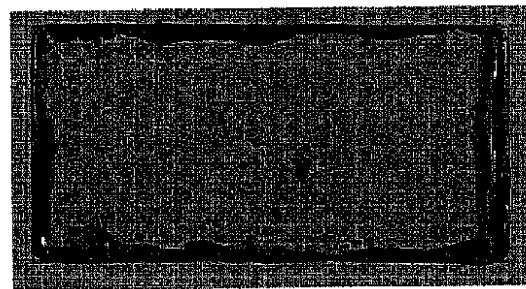


Figure 7a

【図 7 c】

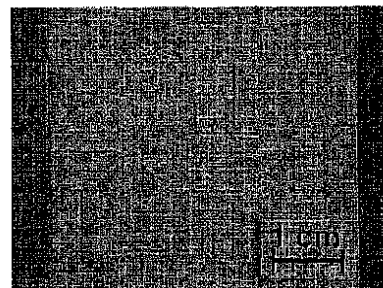


Figure 7c

【図 7 d】

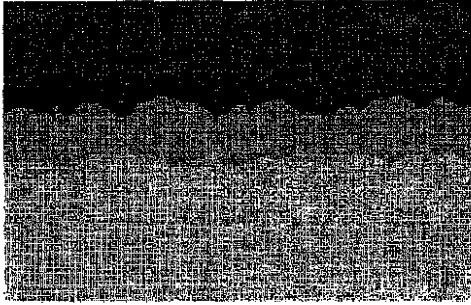


Figure 7d

フロントページの続き

- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 シュテファン ツィーマン
ドイツ連邦共和国 ラウフェンブルク シュヴァイツァーブリック 27
- (72)発明者 スティーヴン エー． ミラー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ カントン ウォルポール ストリート 300
- (72)発明者 レオニード エヌ． シェクター
アメリカ合衆国 マサチューセッツ アシュランド ハーフ クラウン サークル 63

審査官 市枝 信之

- (56)参考文献 国際公開第2005/042802(WO, A1)
特開2006-183135(JP, A)
特開2006-161161(JP, A)
特開2004-076157(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 23 C	24 / 00	~	30 / 00
C 23 C	4 / 00	~	6 / 00
B 05 B	1 / 00	~	3 / 18
B 05 B	7 / 00	~	9 / 08
B 05 D	1 / 00	~	7 / 26
B 24 C	1 / 00	~	11 / 00