

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3887181号  
(P3887181)

(45) 発行日 平成19年2月28日(2007.2.28)

(24) 登録日 平成18年12月1日(2006.12.1)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C23C</b>	<b>4/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C23C 4/12
<b>B05D</b>	<b>1/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B05D 1/08
<b>B05D</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B05D 3/00
			B

請求項の数 12 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-150718 (P2001-150718)</p> <p>(22) 出願日 平成13年5月21日(2001.5.21)</p> <p>(65) 公開番号 特開2002-20852 (P2002-20852A)</p> <p>(43) 公開日 平成14年1月23日(2002.1.23)</p> <p>審査請求日 平成15年5月21日(2003.5.21)</p> <p>(31) 優先権主張番号 09/576439</p> <p>(32) 優先日 平成12年5月22日(2000.5.22)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(73) 特許権者 390035644 ブラクスエアー エス ティー テクノロ ジー インコーポレーテッド アメリカ合衆国コネティカット州、ノース ・ヘブン、サケット・ポイント・ロード 441</p> <p>(74) 代理人 100067817 弁理士 倉内 基弘</p> <p>(74) 代理人 100085774 弁理士 風間 弘志</p> <p>(72) 発明者 ウィリアム・エイ・ペイン アメリカ合衆国インディアナ州ホワイトス トーン、サウス700イー 5352</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 段階化被覆物品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1層の段階化被覆層を有する段階化被覆された基材であって、前記段階化被覆層は少なくとも2種のコーティング材料の混合物を溶射装置に供給し、前記少なくとも2種のコーティング材料を基材上に付着させ、前記少なくとも2種のコーティング材料を前記基材上に付着させている間に前記溶射装置の温度及び速度パラメータの少なくとも1つを変化させることで前記溶射装置中の前記少なくとも2種のコーティング材料を操作し及び前記基材上に段階化被覆層を作ることを含む基材上に段階化溶射被覆層を製造することによって形成され；

前記段階化被覆層は前記少なくとも2種のコーティング材料の比率が変化し；

前記段階化被覆層はアルミナ、炭化クロム及びニクロムを有し；

前記段階化被覆層は前記基材に隣接するアルミナの第一ゾーンと、アルミナ、炭化クロム及びニクロムの第二ゾーンと、炭化クロム及びニクロムの第三ゾーンから成る；  
段階化被覆された基材。

【請求項2】

羽根である請求項1に記載の段階化被覆された基材。

【請求項3】

前記少なくとも2種のコーティング材料をほぼ前記少なくとも2種のコーティング材料の融点に加熱して前記コーティング材料の液滴を形成させ、ガス流中で前記液滴を加速して前記基材と接触させる請求項1に記載の段階化被覆された基材。

10

20

## 【請求項 4】

前記少なくとも 2 種のコーティング材料の温度パラメーターを、ガス流の温度及びエンタルピー、液滴の寸法及び形状分布、ガス流量に対する液滴の質量流量、並びに基材への液滴の移動時間より成る群から選択される少なくとも 1 つの関数で変化させることができる、請求項 3 に記載の段階化被覆された基材。

## 【請求項 5】

前記少なくとも 2 種のコーティング材料の速度パラメーターをガス流量；液滴の寸法及び形状分布；並びに液滴の質量導入速度及び密度より成る群から選択される少なくとも 1 つの関数で変化させることができる、請求項 3 に記載の段階化被覆された基材。

## 【請求項 6】

前記少なくとも 2 種のコーティング材料の温度パラメーターを、ガス流の温度及びエンタルピー、液滴の寸法及び形状分布、ガス流量に対する液滴の質量流量、並びに基材への液滴の移動時間より成る群から選択される少なくとも 1 つの関数で変化させることができる、請求項 5 に記載の段階化被覆された基材。

10

## 【請求項 7】

前記溶射装置がデトネーションガン；高速酸素燃料装置；プラズマプレー装置；電気ワイヤーアークプレー装置よりなる群から選択される請求項 1 に記載の段階化被覆された基材。

## 【請求項 8】

前記溶射装置がデトネーションガンであり、前記デトネーションガンがアセチレンと少なくとも 1 種のその他の燃料ガスで構成される燃料を使用する請求項 7 に記載の段階化被覆された基材。

20

## 【請求項 9】

前記少なくとも 2 種のコーティング材料をほぼ前記少なくとも 2 種のコーティング材料の融点に加熱して前記コーティング材料の液滴を形成させ、ガス流中で前記液滴を加速して前記基材と接触させる請求項 7 に記載の段階化被覆された基材。

## 【請求項 10】

前記少なくとも 2 種のコーティング材料の温度パラメーターを、ガス流の温度及びエンタルピー、液滴の寸法及び形状分布、ガス流量に対する液滴の質量流量、並びに基材への液滴の移動時間より成る群から選択される少なくとも 1 つの関数で変化させることができる、請求項 9 に記載の段階化被覆された基材。

30

## 【請求項 11】

前記溶射装置に供給される前記少なくとも 2 種のコーティング材料は粉末、線材及び棒材並びにこれらの組合せよりなる群から選択される形態にある請求項 1 に記載の段階化被覆された基材。

## 【請求項 12】

前記溶射装置に供給される前記少なくとも 2 種のコーティング材料は粉末の形態にある請求項 1 に記載の段階化被覆された基材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

40

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、基材上に段階化（段階的な変化又はそれを設けること若しくは設けられたこと）又は階層化された組成のコーティングを付着させるための新規の溶射（熱溶射、thermal spray）方法、及びそれによって製造される被覆物品（コーティングされた物品又は単にコーティング物品とも言う）に関する。より特定的には、本発明は、少なくとも 2 種のコーティング材料を溶射装置に供給し、溶射操作パラメーターを変化させることによって付着するコーティングの組成を連続的に又は断続的に変化させることに関する。付着の際のコーティングの組成の変化は、段階化又は階層化されたコーティング構造を作り出す。

## 【0002】

## 【従来の技術】

50

溶射プロセスの類には、デトネーション（爆轟）ガン付着、高速酸素燃料付着及びその変法、例えば高速空気燃料、プラズマスプレー、フレイム（火炎）スプレー並びに電気ワイヤーアークスプレーが包含される。殆どの熱コーティングプロセスにおいては、粉末、線材（ワイヤー）又は棒材（ロッド）の形状の金属、セラミック、サーメット又はある種のポリマー材料がその融点付近又はそれより多少高い温度に加熱され、ガス流中において材料の液滴が加速される。これらの液滴はコーティングされるべき基材の表面に誘導され、その表面に付着し、流動して薄い層状の粒子（スプラットと称される）になる。コーティングは、重なり合い且つ連結した多数のスプラットから築き上げられる。これらのプロセス及びそれらが作るコーティングは、「Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings」第2版（R. F. Bunshah編集、米国ニュージャージー州パークリッジ所在のNoyes出版社、1994年）第591～6421頁の『Advanced Thermal Spray Deposition Techniques』（R. C. Tucker Jr.著）；「Handbook of Thin Films Process Technology」（英国ロンドン所在のInstitute of Physics出版社、1995年）中の『Thermal Spray Coatings』（R. C. Tucker Jr.著）；及び「Surface Engineering ASM Handbook」第5巻（米国オハイオ州マテリアルズ・パーク所在のASM International、1994年）第497～509頁の『Thermal Spray Coatings』（R. C. Tucker Jr.著）に詳細に記載されている。

10

**【0003】**

殆どすべての溶射プロセスにおいて、コーティングの構造及び特性を制御する最も重要なパラメーターの内の2つは、個々の粒子がコーティングされるべき表面に衝突するときの温度及び速度である。それらの中でも、粒子の温度は本発明に関して最も重要性が高い。粒子が付着プロセスの際に達成する温度は、プロセスガスの温度及びエンタルピー（熱含量）、粒子への熱移動の特定のメカニズム、粒子の組成及び熱特性、粒子の寸法及び形状分布、ガス流量に対する粒子の質量流量、並びに粒子の移動時間を含む多数のパラメーターの関数である。粒子が達成する速度は、同様の多数のパラメーターの関数であり、これらのいくつかは粒子温度に影響を及ぼすものと同じであり、ガスの組成、速度及び流量、粒子の寸法及び形状分布、粒子の質量導入（射出）速度及び密度を包含する。かくして、溶射プロセスの熱ガス動力学特徴が得られるコーティングの品質を決定する。

20

**【0004】**

典型的なデトネーションガン付着プロセスにおいては、酸素とアセチレンのような燃料との混合物が、コーティング材料の粉末のパルスと共に、直径約25mm、長さ1m以上のバレルのようなバレル中に導入される。このガス混合物がデトネート（爆轟）され、バレルを下方方向に移動するデトネーション波（爆轟波）が前記粉末をその融点又はそれより多少高い温度に加熱し、この粉末を約750m/秒の速度に加速する。溶融状態の又は溶融状態に近い材料の液滴はコーティングされるべき表面に打ち当たり、流動して強く結合したスプラットになる。それぞれのデトネーションの後に、一般的にバレルは窒素のような不活性ガスでパージされ、このプロセスが1秒間に何度も繰り返される。デトネーションガンコーティングは典型的には、2容量%より低い多孔度を、非常に高い凝集強さ及び非常に高い基材に対する結合強さと共に、有する。Super D-Gun（商標）コーティングプロセスにおいては、ガス混合物はアセチレンに加えて別の燃料ガスを含む。その結果、デトネーションガス生成物の容量が増加し、これが圧力を高め、従ってガス速度を大いに高める。これは他方でコーティング材料粒子速度を高め、この速度は1000m/秒を超えることがある。粒子速度が高められたことの結果として、コーティング結合強さ、密度の増大をもたらし、コーティングの圧縮残留応力の増大をもたらされる。デトネーションガンコーティングプロセス及びSuper D-Gunコーティングプロセスの両方において、デトネートされたガス混合物の温度を調節するため及び従って粉末温度を調節するために、デトネーションガス混合物に窒素又は別の不活性ガスを添加することができる。粒子温度及び速度の両方を調節するために、ガン中に送られるガスの組成及び流量を含めて多くのパラメーターを用いることができる。

30

40

**【0005】**

50

高速酸素燃料コーティングプロセス及びそれに関連したコーティングプロセスにおいては、燃焼室中で水素、プロパン、プロピレン、アセチレン又はケロシンのような燃料を燃焼させるために酸素、空気又は別の酸素源が用いられ、ガス状燃焼生成物が膨張してノズルに通される。ガス速度は超音速となることがある。粉末化されたコーティング材料はノズルに導入され、その融点付近又はそれ以上に加熱され、比較的高い速度に、例えばある種のコーティング系については約600m/秒までの高い速度に加速される。ノズルを通るガス流の温度及び速度並びに最終的に粉末粒子の温度及び速度は、ガン中に送られるガス又は液体の組成及び流量を変えることによって調節することができる。熔融粒子はコーティングされるべき表面に衝突し、流動して、かなり稠密に圧縮されて基材に対しても相互間でもしっかりと結合したスプラットになる。

10

**【0006】**

プラズマプレーコーティングプロセスにおいては、ガスは、タングステンカソード周辺及び収束し次いで広がる比較的短いノズルを通して流れるときに、電気アークによって一部イオン化される。部分的にイオン化されたガス、即ちガスプラズマは、通常はアルゴンをベースとするが、例えば水素、窒素又はヘリウムを含有することもできる。プラズマのコアにおける温度は30000Kを超えることもでき、ガスの速度は超音速となることがある。コーティング材料（通常は粉末の形のもの）がガスプラズマ中に導入され、その融点付近又はそれ以上に加熱され、約600m/秒に達し得る速度に加速される。コーティング材料への熱移動の速度及び最終的にコーティング材料の温度は、ガスプラズマの流量及び組成並びにトーチ設計及び粉末導入技術の関数である。熔融粒子は、コーティングされるべき表面に対して噴射され、粘着性スプラットを形成する。

20

**【0007】**

フレイムプレーコーティングプロセスにおいては、酸素及び燃料ガス（例えばアセチレン）がトーチ中で燃焼される。粉末、線材又は棒材がフレイム中に導入され、そこで熔融され、加速される。粒子速度は約300m/秒に達し得る。ガスの最大温度及び最終的にコーティング材料の最大温度は、用いるガスの流量及び組成並びにトーチ設計の関数である。ここでもまた、熔融粒子は、コーティングされるべき表面に対して噴射され、粘着性スプラットを形成する。

**【0008】**

溶射コーティングプロセスは階層化コーティングを付着させるために長年にわたって用いられてきた。これらのコーティングは、組成及び特性が異なる別個の（複数の）層から成る。例えば、コーティングは、基材に隣接したニッケル-20クロム（ここでの組成は別途記載がない限り重量%のものである）のような金属合金の層とその上のジルコニアの層とから成る単純な二重コーティングであってよい。この場合、コーティング系の機械的衝撃若しくは熱的衝撃耐性を高めるため又は基材を腐蝕から保護するために、ニッケル-クロムの下塗り層を用いてもよい。機械的又は熱的衝撃耐性の向上は、ニッケル-クロムとジルコニアとの混合物から成る第三のコーティング層を純粋なニッケル-クロム層とジルコニア層との間に追加することによって達成することができる。別法として、2つ以上のそれぞれジルコニアの量が増加した介在層を用いる（かくして連続的に段階化された構造にする）ことによって、おそらくさらにより一層良好な熱的又は機械的衝撃耐性を達成することができるだろう。近年、ある種の段階化コーティングは「機能的に段階化された」コーティング系と称されている。

30

40

**【0009】**

本発明以前には、段階化コーティング構造を作る一般的な手段は、溶射装置（様々な層を付着させるために2個以上の装置を用いた場合には複数の溶射装置）に供給される粉末、線材又は棒状コーティング材料の組成を断続的に変化させるものだった。特定層組成物の所望のコーティング構造を得るためには、各層についてコーティング付着のパラメータ及び場合によってはコーティング溶射装置が変えられていた。殆どの場合、このことは、コーティングプロセスを停止し、粉末、線材又は棒材供給装置及び組成を変え、電力、ガス流及びガス組成のような付着パラメータを変化させ、プロセスを再始動させ、基材の

50

コーティングを連続的なものにすることができるまでは新しいコーティングを適切なものにしなければならないということを意味する。これらのすべてはコーティングプロセスに相当な時間及び費用を追加する。さらに、各層をコーティングする間の時間は、一般的に層間の結合強度及び全体的なコーティング系の強度を低下させる傾向がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の1つの目的は、組成及び/又は特性の点で段階化された溶射コーティングの新規の製造方法を提供することである。

本発明のさらなる目的は、前記の新規の方法によって製造される、組成及び/又は密度特性の点で段階化された新規のコーティングを提供することにある。

10

本発明のさらなる目的はまた、本発明の新規の方法を用いて製造される段階化されたコーティングを有する物品を提供することにもある。

本発明のさらなる目的は、従来技術の多層コーティングを用いて達成することができるものより大きい凝集強さを有する段階化コーティングの付着方法を提供することにある。

また、従来技術の段階化コーティングのものより大きい凝集強さを有する段階化コーティングを提供することも、本発明のさらなる目的である。本発明のコーティングのより一層高い凝集強さは、本発明の方法によってより一層スムーズな組成及び特性の変化が達成されること並びにコーティングの各層の付着の間の時間が短いことの結果であると信じられる。

【0011】

20

【課題を解決するための手段】

発明の概要

本発明は、少なくとも2種のコーティング材料の混合物を溶射装置に供給し、付着操作の間に溶射装置の付着パラメータの少なくとも1つを変化させることによって付着するコーティング材料の組成を変化させて基材上に段階化被覆不均質層を作ることを含む、基材上に段階化溶射被覆層を製造する方法に関する。本発明の方法のための溶射装置は、付着するコーティング材料の温度及びコーティング材料粒子の速度を調節又は監視することができるパラメータを有する。

【0012】

本発明はまた、本発明の新規のコーティングプロセスによって組成及び/又は密度特性の点でスムーズに変化する段階化を有する独特なコーティング構造を付着させることにも関する。コーティングを連続的に付着させながら付着パラメータを変化させることができるので、組成及び/又は密度特性の段階化又は変化が非常にスムーズである。もしもコーティングが連続的に付着せしめられていれば、組成及び特性の段階化又は変化は非常にスムーズである。もしもガンやトーチを動かさずにそしてさらに基材を固定式にしてコーティングを付着させると、コーティングの段階化は連続的になり、即ち厚さの関数としての不連続な(離散した)変化がなくなる。しかしながら、殆どの場合においては、コーティング装置及び基材は互いに関して動かされることができ、コーティングは多層式で付着せしめられる。本発明の方法を用いると、各層を前の層や後の層とはわずかに異なるものにするることができる。コーティングはコーティング装置によって連続的に付着せしめられているので、層と層との間の時間は基材の寸法及び移動時間(コーティング装置と基材との間の相対運動時間)に依存する。層と層との間の違いは、付着パラメータ及び横送り速度の変化の割合と相関関係がある。段階化のスムーズさは、個々の層の厚さと相関関係があり、この厚さは非常に薄くすることができる。コーティング及び各ゾーンの合計厚さは、その用途の要求と相関関係がある。コーティングの合計厚さは典型的には100~500 μmの範囲であるが、用途の特定の要求を満たすのに必要ならばもっと厚くしたり薄くしたりすることもできる。

30

40

【0013】

本発明はまた、本発明の段階化コーティングを有する物品にも関する。かかる物品には、コーティングの機械的特性、熱特性及び電気的特性を高めるために段階化された特性を有

50

するコーティングを必要とするものが包含される。非限定的な例示として、これらのコーティング物品の例には、(a) 酸化物又は炭化物のような非常に固く脆い表面から、より大きい耐衝撃性及び基材に対するコーティングのより高い結合強さを提供するために、基材に隣接した強靱で延性がある金属層への段階化を必要とするもの；(b) 酸化物のような熱遮断外側層から、耐酸化性及び耐熱衝撃性を提供する基材に隣接した金属層への段階化を必要とするもの；並びに(c) 耐摩耗及び耐腐蝕性外側表面から電気抵抗のための基材に隣接した酸化物層への段階化を必要とするものが包含される。

#### 【0014】

本明細書において段階化されたコーティング層(被覆層)とは、少なくとも2種のコーティング材料の混合物を含む少なくとも1つの層であって、これらコーティング材料の内の少なくとも1種が異なる組成を有し、不均質なコーティング層を作るものを意味するものとする。また、本明細書においてコーティング材料の組成とは、コーティング材料の密度を包含するものとする。

10

#### 【0015】

本明細書において規定された通りの段階化コーティングは、コーティング系の機械的衝撃耐性、熱衝撃耐性及び耐腐蝕性を高めるため並びにその他の目的のために、広く用いられる。時には、段階化コーティングは、別の方法で可能であろうものより厚いコーティングを付着させることを可能にするのに用いられる。基材の次のコーティング層を金属合金にして、最も外側のコーティング層を酸化物又はサーメットにするのが特に一般的である。この金属層は、サーメット又は酸化物を基材に対して直接配置させる場合よりもより良好に基材及びサーメット又は酸化物に結合する。また、これは弾性率のような機械的特性を有する中間層(介在層)を提供することによって全体的なコーティングの機械的衝撃耐性及びその他の特性を改善することもできる。また、金属層のクリープを介した応力除去のようなその他のファクターも重要である。このタイプの系の例には、摩耗した機械部品を修理するために用いられる炭化タングステンコバルトコーティングの下にニッケルベース合金を用いるものがある。また、コーティングされた系の熱衝撃耐性は、金属中間層を用いて系の結合強さを高め且つ金属基材と酸化物外側コーティングとの間に断続的な熱膨張係数を提供することによって、改善することもできる。このタイプのコーティングは、熱遮断コーティング系においてよく用いられており、そこでは酸化及びその他の形の腐蝕から基材を保護するために金属合金下塗りも用いられる。航空機の翼のような航空機部品のような熱遮断コーティング系の典型的な例では、コバルト-ニッケル-クロム-アルミニウム-イットリウム金属合金下塗り及びジルコニア-イットリア外側コーティングが用いられる。基材、大抵の場合ガスタービンエンジンの超合金タービン羽根又は翼を保護するための耐腐蝕性バリアーを提供するためには、金属コーティングに固有の多孔性は、付着後に熱処理によってシールされる。

20

30

#### 【0016】

本発明に従えば、多くの段階化コーティング系の特性は、コーティングの層の数を増やすと共に最終外側層の材料の量を増やすことによって、向上させることができる。このことの結果として、層の数が増えるにつれて特性の変化がより一層スムーズになる。

#### 【0017】

本発明は、コーティング材料の混合物を溶射ガン又はトーチに供給し、溶射プロセスガスの熱パラメータを変化させることによってこの混合物の個々の成分の付着速度を制御された態様で変化させる、新規の溶射プロセスに関する。簡単なしかし非限定的な例として、融点、寸法、形状、熱容量及び熱吸収特徴を含む特性が異なる2種の成分A及びBから成るコーティング材料を考える。溶射付着パラメータを、最初にBではなくてAの付着速度及び効率を最適化するように設定し、次いでBの付着速度及び効率を最適化するように段階的に変化させることができる。かくして、付着したコーティングは、Aを主体とするものからA+Bへ、そしてBを主体とするものへの組成の段階化を有するだろう。組成の段階化に加えて、付着パラメータを変化させることによって密度のような別の特性の段階化を為すこともできる。本発明は組成及び特性の点で連続的に段階化されたコーティ

40

50

ングを包含するが、所定の厚さについてコーティングの1つ以上の層が一定に保たれたコーティングをも包含する。これらの任意の及びすべての段階化のヴァリエーション(変形)は、本明細書において用いた時の「段階化」という用語に包含されるものとする。コーティング材料は通常は粉末の形で溶射装置に供給されるが、1種以上の成分を線材又は棒材の形で供給することもできる。コーティング材料の2種以上の成分が粉末の形にある場合、それらを機械的にブレンドして単一の粉末ディスペンサーから溶射装置に供給したり、2つ以上の粉末ディスペンサーから個々に又は部分的なブレンド状で溶射装置に供給したりすることもできる。コーティング材料は、殆どのデトネーションガン及び高速酸素燃料装置におけるように内部的に、又は多くのプラズマスプレー装置におけるように外部的に、溶射装置に供給することができる。ガス組成及び流量、電力レベル並びにコーティング材料導入速度を含む付着パラメーターの変化は、付着プロセスの間に、装置の運転者によって手動で、又はコンピューター制御によって自動的に、行うことができる。

10

**【0018】****【発明の実施の形態】**詳しい説明

本発明は、溶射コーティングプロセスを用い、2種以上の粉末の混合物を溶射装置に供給し、該装置の付着パラメーターを連続的に又は不連続的に変化させる、段階化コーティングの付着方法を含む。その結果は、最初は粉末の成分の内の1種のもの付着速度又は効率が優勢的であり、操作パラメーターを変化させるにつれて別の成分の付着速度が少しずつだんだんに優勢的になる。限定されることは意図しないが、その例は、金属合金又は酸化物のような融点が異なる2種の材料の混合物の付着である。基材の次の金属層からコーティングの外側表面上の酸化物層までの段階化を有するコーティングが要求される場合には、ガス流の熱含量が最初に酸化物ではなくて金属粉末を熔融又は殆ど熔融させるのに足りる分だけの比較的低いものになるように、装置の操作パラメーターを設定する。これらの条件下では、金属の付着速度が非常に高くなり、酸化物の付着速度は非常に低く又は殆ど0になるだろう。次いで、1種以上の酸化物がその融点付近又はそれ以上に加熱されるようにガス流の熱含量を高めるために、溶射装置の付着パラメーターを変更する。これによって酸化物の付着速度が高くなり、コーティング組成物の酸化物分率がだんだん高くなる。ガス流の熱含量が充分高いレベルに上昇するにつれて、金属が蒸発するせいで又は粒子がコーティングされるべき表面に衝突する際にその表面に接着しないでむしろはね散ってしまうようになるような度合いまで粒子が過熱されることのせいで、金属の付着速度が衰える。かくして、得られるコーティングは、殆ど純粋な金属から殆ど純粋な酸化物までの連続的な組成の段階化を有することができる。もしもコーティングの厚みの中のある部分について一定の組成を有することが望まれるのだったら、溶射装置の付着パラメーターをある期間一定に保つことができる。かくして、金属対酸化物のコーティングの例で進めると、基材に隣接してある厚さの殆ど純粋な金属層を設け、それに続く段階化ゾーンを設け、それに続く殆ど純粋な酸化物層を設けることが可能である。この例は、優れた熱遮断コーティングを製造するのに用いることができる。

20

30

**【0019】**

溶射装置がデトネーションガンである状況においては、ガス混合物の組成を変化させることによってガン中のガス流の熱含量及びガス流の速度を変化させることができる。燃料ガス組成及び燃料対酸化剤の比の両方を変化させることができる。酸化剤は通常は酸素である。デトネーション付着の場合、燃料は通常はアセチレンである。Super D-Gun付着の場合、燃料は通常はアセチレンとプロピレンのような別の燃料との混合物である。熱含量は、窒素のような中性ガスを添加することによって低下させることができる。

40

**【0020】**

溶射装置が高速酸素燃料トーチ又はガンである状況においては、燃料及び酸化剤の組成を変化させることによってトーチ又はガンからのガス流の熱含量及び速度を変化させることができる。燃料は前記のようなガス又は液体であることができる。酸化剤は通常は酸素ガスであるが、空気又は別の酸化剤であってもよい。

50

## 【0021】

溶射装置がプラズマスプレーチである状況においては、電力レベル、ガス流量又はガス組成を変化させることによってプラズマガス流の熱含量を変化させることができる。前記のように、通常はアルゴンがベースガスであるが、水素、窒素及びヘリウムを添加することも多い。ある種のプラズマスプレー装置では、プラズマ流を作るためにガスではなくてむしろ液状水が用いられる。また、ある種のパラメーターを変化させることによってプラズマガス流の速度を変化させることもできる。

## 【0022】

溶射装置からのガス流速度の変化は、結果として、粒子速度の変化をもたらす。従ってフライト中（空中）の粒子の停止時間をもたらす。これは粒子を加熱して加速することができる時間に影響を及ぼし、従ってその最大温度及び速度に影響を及ぼす。停止時間はまた、トーチ又はガンとコーティングされるべき表面との間の粒子が移動する距離にも影響を及ぼす。

10

## 【0023】

任意の溶射装置について用いられる付着パラメーターの種類は、装置及び付着される材料の両方の特徴に依存する。変化の速度及び粒子が一定に保たれる時間の長さは、要求されるコーティングの組成の段階化、コーティングされるべき表面へのガン又はトーチの横送り速度及び部品の寸法のすべてと相関関係がある。かくして、大きい部品をコーティングするときの比較的遅い変化速度は、小さい部品をコーティングするときの比較的早い変化速度に等しいことがある。

20

## 【0024】

本発明はまた、本発明の方法によって作られる段階化コーティングをも含む。これらのコーティングは、2つ以上の成分を有する。本発明のコーティングは、これに限定されるものではないが、粉末混合物中の1つの成分の組成物から別の成分の組成物まで殆ど連続的に段階化されたコーティング、及び1つの成分から別の成分まで段階化されながら所定の厚さについては組成が殆ど一定であるゾーンを有するコーティングをも包含する。段階化は、変化ゾーンが非常に急激で、コーティングの組成がAからBまで、中間の混合ゾーンが殆ど識別できないような態様で変化するようなものであってもよい。別法として、AからA+B、そしてBへと変化が非常に漸進的で、Aを主体とするものからA+Bゾーンが漸進的にBを主体とするものまで変化するものであることもできる。2つより多くの成分を段階化に含ませることができる。かくして、AからB、そしてCへの段階化、又はAからB+Cへの段階化、又はAからA+B、そしてB+Cへの段階化、等であってよい。組成の段階化に加えて、組成を変化させながら同時に又は所定のコーティング厚さについて組成を一定に保ちながら独立的に付着パラメーターを変化させることによって、密度のような特性の段階化を行なうことができる。

30

## 【0025】

本発明のコーティングは、金属、セラミック、サーメット若しくはポリマー材料、それらの合金若しくはアロイ、又はこれらの任意の組合せから成ることができる。本発明のコーティングは広範な目的に用いることができ、その非限定的な例として、耐摩耗性、耐腐蝕性、熱特性、機械的特性、光学的特性若しくは電気的特性又はこれらの任意の組合せのために用いることができる。いくつかの例（いずれにしてもこれらに限定されるものではない）には、次のような用途が包含される：

40

(a) 耐摩耗性表面としての用途。この用途においては、特性の段階化は、金属基材に隣接した金属ゾーンから外側表面上の固い耐摩耗性サーメット組成物までであることができ、金属ゾーン及び段階化が結合強さを高め且つ稼動中にコーティングに加えられる機械的応力を改善する働きをする；

(b) 熱遮断としての用途。この用途においては、コーティングは、金属基材に隣接した金属コーティングのゾーンから熱伝導率が低い酸化物まで段階化され、金属層が腐蝕保護及びより良好な結合強さを提供し、段階化がより良好な熱衝撃耐性を提供する；

(c) 電気絶縁及び耐摩耗コーティングとしての用途。この用途においては、金属基材に

50

隣接したコーティングの組成物が電気絶縁体であり、段階化は、より一層耐摩耗性のサーメット表面までであり、そこでは段階化がより一層良好な結合強さを提供し、稼動中にコーティング上に加えられる熱応力を改善する。

【0026】

本発明のコーティング物品は、本発明の方法を用いて製造された段階化コーティングを有する物品から成る。この物品は、非常に広範な製造装置の部品又は製造の最終製品を含み得る。かかる物品を例示するためのいくつかの例（いずれにしてもこれらに限定されるものではない）には、次のようなものが包含される：（a）高い機械的負荷を含む稼動中に耐摩耗性を必要とする部品。この場合、コーティングは、金属基材に隣接した比較的強靱でしかし延性がある金属ゾーンから、耐摩耗性サーメット外側ゾーンまでの段階化を含む

10

ことができ、この段階化がより一層良好な結合強さとコーティング表面上に加えられる機械的応力の消散とをもたらす；

（b）過度の加熱又は熱衝撃からの保護のため及びプロセスの熱効率を高めるために熱遮断を必要とする部品。この場合、コーティングは金属から酸化物まで前記のように段階化される；

（c）電気絶縁を必要とする部品。この場合、絶縁層が基材に隣接し、前記のようなより一層耐摩耗性の表面までの段階化を有するか、又はコーティングが基材に隣接した金属から漸变的に外側表面上の絶縁性酸化物までの段階化を有するかのいずれかであり、この段階化がより良好な結合強さ及び加えられた熱又は機械的応力の改善をもたらす。

【0027】

20

【実施例】

炭化クロム及びニッケル - クロム合金（ニクロムと称される）から成り、金属基材から電氣的に絶縁され且つ熱衝撃にも耐える耐摩耗及び耐腐蝕性コーティングが要求された。電気絶縁用には、アルミナ中間層が選択された。従来技術に従ってデトネーションガン付着によって2つの材料を個々の層として適用するための繰り返し行われた試みは不成功に終わった。炭化クロム + ニクロムのコーティングは、適切に接着しないか又は試験の間に剥落してしまうかのいずれかだった。従来技術に従って段階化コーティングを形成させるためにアルミナ + 炭化クロム / ニクロムの混合物の中間層を導入することも同様に不成功に終わった。驚くべきことに、本発明の方法を用いて付着された、基材に隣接した殆ど純粋なアルミナの第一ゾーンと、アルミナ + 炭化クロム + ニクロムの第二ゾーンと炭化クロム + ニクロムの第三ゾーンとから成るコーティングは大いに成功した。本発明の段階化コーティングを製造するために、Praxair Surface Technologies社製のデトネーションガンを用いた。用いた粉末混合物は、 $Cr_3C_2$  80重量%とニクロム（ニッケル80重量% + クロム20重量%の合金）20重量%との前もって機械的にブレンドされた混合物に純粋なアルミナ50容量%をブレンドして成るものだった。各成分の粒子寸法は、アルミナ5 ~ 44  $\mu m$ 、炭化クロム5 ~ 44  $\mu m$ 及びニクロム5 ~ 53  $\mu m$ だった。各ゾーンについての付着パラメーターは、次の通りだった。

30

【0028】

【表1】

	第一ゾーン	第二ゾーン	第三ゾーン
アセチレン	4.60	3.59	2.20
酸素	6.50	4.66	2.53
窒素	0.00	2.75	6.27
合計ガス流, cf m	11.10	11.00	11.00
酸素/炭素比	1.41	1.30	1.15
窒素希釈 (%)	0.00	25.00	57.00

10

## 【0029】

コーティングの各ゾーンの厚さは、第一ゾーン73.5～85.8 μm、第二ゾーン112.5～147 μm、第三ゾーン122.5～147 μmだった。

## 【0030】

第一ゾーンについては、酸素対炭素比が高いこと及び希釈しなかったことが、非常に高い  
 デトネーション温度及びガス流中の熱含量を結果としてもたらした。かくして、アルミナ  
 成分についての非常に高い付着速度又は効率及びその他の成分についての非常に低い又は  
 皆無の付着速度が達成された。第二ゾーンについては、中間の酸素対炭素費及び20%の  
 窒素希釈が中間のガス温度及び熱含量を結果としてもたらした。かくして、アルミナと炭  
 化クロム+クロム合金の組合せとについてほぼ等しい付着速度又は効率が達成された。比  
 較的低い酸素対炭素比及び高い(57%)窒素希釈は、低いガス流温度及び低い熱含量を  
 結果としてもたらした。かくして、アルミナについて低い付着速度又は効率が達成され、  
 炭化クロム+ニクロムゾーンが優勢的に作られた。このコーティングは非常に高い凝集強  
 さを示し、熱衝撃におけるコーティングの試験に耐えた。

20

## 【0031】

当業者は、本発明の独特で且つ驚くべき有用な方法、コーティング及びコーティング物品  
 について多くの広範な変化する利用を容易に見出すことができる。本発明の範囲から逸脱  
 することなく本発明の多くの可能な具体例を為すことができるので、本明細書に記載され  
 たすべての事項は例示的なものであっていずれの場合にも限定的なものではないと解釈す  
 べきである。

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 マイケル・ダブリュー・ピクリー  
アメリカ合衆国インディアナ州インディアナポリス、バリー・ファームズ・レイン 8039
- (72)発明者 アントニー・ジェイ・スターブローズ  
アメリカ合衆国インディアナ州カーメル、ファースト・コート 152

審査官 松本 要

- (56)参考文献 特開平09 - 263927 (JP, A)  
特開昭61 - 141951 (JP, A)  
特開平04 - 139084 (JP, A)  
特開平02 - 301547 (JP, A)  
特開平09 - 067662 (JP, A)  
特開平11 - 222662 (JP, A)  
特開平07 - 268596 (JP, A)  
特開昭62 - 156938 (JP, A)  
特開昭63 - 149364 (JP, A)  
特開平08 - 176786 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |           |
|------|-----------|
| C23C | 4/00-6/00 |
| B05D | 1/08      |
| B05D | 3/00      |