(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
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/017378 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 28/04 (2006.01) *C23C 16/32* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069444

(22) 国際出願日: 2015 年 7 月 6 日(06.07.2015)

(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 2014-156601 2014 年 7 月 31 日(31.07.2014) JP

(71) 出願人: イビデン株式会社(IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町２丁目１番地 Gifu (JP).

(72) 発明者: 久保　修一(KUBO Shuichi); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方１－１　イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP). 苅谷　悟(KARIYA Satoru); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方１－１　イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP). 韓　明旭(HAN Mingxu); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方１－１　イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP). 中村　友好(NAKAMURA Tomoyoshi); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方１－１　イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP). 大野　一茂(OHNO Kazushige); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方１－１　イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人　安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

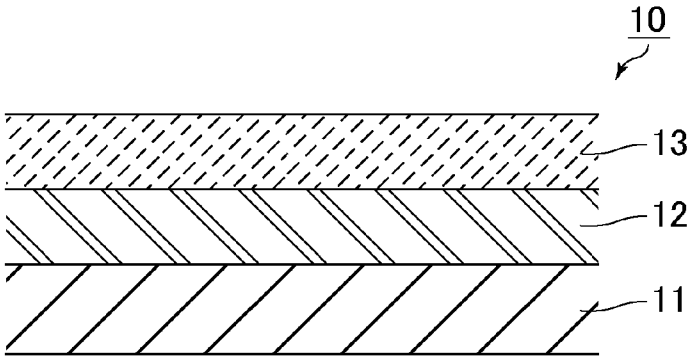
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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**: MULTILAYER COATING MEMBER AND MANUFACTURING METHOD OF MULTILAYER COATING MEMBER

(54) 発明の名称 : 複層コート部材及び複層コート部材の製造方法



(57) **Abstract**: This multilayer coating member is characterized by being provided with a substrate made of a metal, an amorphous inorganic material layer formed on the substrate, and further, a non-oxide ceramic layer formed on the amorphous inorganic material layer.

(57) 要約: 金属からなる基材と、前記基材の上に形成された非晶性無機材層と、さらに、前記非晶性無機材層の上に形成された非酸化物系セラミック層とを備えたことを特徴とする複層コート部材。

WO 2016/017378 A1

明　細　書

発明の名称 ： 複層コート部材及び複層コート部材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、複層コート部材及び複層コート部材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車のエンジン部品やガスタービン等に代表される高温機器には、高温に耐え得る耐熱性が要求されるとともに、その用途に応じて、耐摩耗性、耐腐食性等が要求される。

[0003] 金属等の部材にこのような耐熱性等を付与するため、金属からなる基材上に耐熱性の膜が形成された部材が種々開発されている。

[0004] 耐熱性膜の代表は、炭化ケイ素膜であり、例えば、特許文献１には、マグネシウム又はマグネシウム合金等の基材に、０．１～１μｍ程度の厚さの炭化ケイ素膜をＰＶＤ法等により形成する方法が開示されている。

[0005] 特許文献２には、単一のＳｉＣ層又はＳｉＣ多層構造体で被覆された部材であって、ＳｉＣ層は、ハロゲン元素を含むナノ結晶等からなり、熱ＣＶＤ法等により上記ＳｉＣ層が形成された部材が開示されている。

[0006] 特許文献３には、金属基材と、該金属基材上に形成されたＭ－Ｃｒ－Ａｌ－Ｙ合金等からなる金属結合層と、該金属結合層を介して被覆形成されたセラミックス遮熱層とからなる耐熱部材が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表平２－５０４１６９号公報

特許文献2：特表２０１２－５２２８８７号公報

特許文献3：特開平９－２７２９８７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献１や特許文献２に記載された部材では、金属表面に直接炭化ケイ素

層を形成しているため、金属と炭化ケイ素層との間には化学結合が形成されにくく、炭化ケイ素膜の充分な密着力を確保することは難しい。また、金属と炭化ケイ素とは、熱膨張率が大きく異なるため、この部材に熱応力や機械的な応力が作用すると炭化ケイ素膜の剥離や破損等が発生し易いという問題がある。

さらに、ＰＶＤ法で膜を形成する場合、厚い膜を形成することが難しく、得られた部材は、充分な耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性を発揮することができないという問題がある。また、熱ＣＶＤ法で膜を形成する場合、膜を形成する際の温度が高すぎるため、基材となる金属が膜形成の際に損傷し易いという問題がある。

[0009] 一方、特許文献３に記載された部材では、金属とセラミックス遮熱層との間に、両者の中間の熱膨張率を有する合金層を形成することにより、熱膨張率の差に起因するセラミックス遮熱層の剥れ等を防止することが可能となる。しかしながら、合金であっても、金属とセラミックス遮熱層との間には化学結合が形成されにくいため、両者の密着力は余り強くなく、長期に渡り熱応力や機械的な力が作用すると、セラミックス遮熱層の剥離が発生してしまうという問題がある。

[0010] 本発明は、このような問題を解決するためになされたものであり、金属からなる基材の上に、基材との密着性に優れた非晶性無機材層を備えるとともに、さらにその上に非酸化物系セラミック層を備え、熱応力や機械的な応力が作用しても非晶性無機材層や非酸化物系セラミック層の剥離や破損が発生しにくく、耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れた複層コート部材及び該複層コート部材の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的を達成するために、本発明の複層コート部材は、金属からなる基材と、上記基材の上に形成された非晶性無機材層と、さらに、上記非晶性無機材層の上に形成された非酸化物系セラミック層を備えたことを特徴とする。

[0012] 本発明の複層コート部材では、基材の上に非晶性無機材層が形成されており

、基材の熱膨張率と非酸化物系セラミック層の熱膨張率との中間の熱膨張率を有する非晶性無機材層の組成を選択することにより、基材と非晶性無機材層と非酸化物系セラミック層との間の熱膨張率の差を小さくすることができ、熱膨張率の違いに起因する膜の剥離等を防止することができる。

[0013] また、非晶性無機材層を形成する際、基材表面の金属は酸化されるため、この金属酸化物を介して非晶性無機材層と基材とが密着し、基材との密着性を確保することができる。同様に非酸化物系セラミック層を形成する際、非酸化物系セラミック層と非晶性無機材層との界面において、非酸化物系セラミック層が酸化され、酸化物が形成されるため、この酸化物層を介して非酸化物系セラミック層と非晶性無機材層とが密着し、基材との密着性を確保することができる。そのため、熱応力や機械的な応力が作用しても非晶性無機材層や非酸化物系セラミック層の剥離や破損が発生しにくい。また、非酸化物系セラミック層を形成する際、非酸化物系セラミック層を構成する原子が非晶性無機材層に拡散するため、非晶性無機材層と非酸化物系セラミック層の界面に非酸化物系セラミック層を構成する原子の傾斜層が形成され、この傾斜層を介して非酸化物系セラミック層と非晶性無機材層とが密着し、基材との密着性を確保することができる。

[0014] さらに、本発明の複層コート部材の表面には、耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れた非酸化物系セラミック層が形成されているため、本発明の複層コート部材は、耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れる。

[0015] 本発明の複層コート部材では、上記非晶性無機材層を構成する非晶性無機材は、軟化点が３００～１０００℃の低融点ガラスからなることが好ましい。上記非晶性無機材が軟化点が３００～１０００℃の低融点ガラスからなると、塗布等の手段を用いて基材の表面に非晶性無機材層用原料組成物の層を形成した後、加熱することにより、比較的容易に非晶性無機材層を形成することができる。

[0016] 低融点ガラスの軟化点が３００℃未満であると、軟化点の温度が低すぎるため、加熱処理の際に、非晶性無機材層となる層が溶融等により流れ易く、均

一な厚さの層を形成することが難しくなり、一方、低融点ガラスの軟化点が１０００℃を超えると、加熱処理の温度を極めて高く設定する必要があるため、加熱により基材の機械的特性が劣化するおそれが生じる。

[0017] 本発明の複層コート部材では、非晶性無機材層の厚さは、１～１０００μｍであることが好ましい。

上記非晶性無機材層の厚さが１～１０００μｍであると、機械的特性の維持が可能になる。

[0018] 非晶性無機材層の厚さが１μｍ未満であると、非晶性無機材層の厚さが薄すぎるため、複層コート部材として使用した際に、非晶性無機材層の効果が得られ難く、非酸化物系セラミック層の剥離等が発生し易くなる。一方、非晶性無機材層の厚さが１０００μｍを超えると、非晶性無機材層が厚すぎるため、熱衝撃を受けた際に、非酸化物系セラミック層と基材との温度差が大きくなり易く、非晶性無機材層が破壊され易くなる。

[0019] 本発明の複層コート部材では、非晶性無機材層は、結晶性無機材の粒子を含むことが好ましい。

上記結晶性無機材の粒子は、耐熱性に優れ、かつ、非晶性無機材層を機械的に強化する役割を果たし、非晶性無機材層の機械的強度の劣化によりクラック等が発生するのを防止することができる。また、基材との密着性を改善することができる。

[0020] 本発明の複層コート部材では、上記結晶性無機材は、二酸化マンガン、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化銅、酸化クロム、及び、酸化ニッケルのうち少なくとも一種を含む酸化物であることが好ましい。

本発明の複層コート部材において、上記材料からなる酸化物を結晶性無機材の粒子として用いることにより、基材との密着性を改善することができる。

[0021] 本発明の複層コート部材では、上記結晶性無機材は、ジルコニア、イットリア、カルシア、マグネシア、セリア、アルミナ、チタニア、酸化ニオブ、及び、ハフニアのうち少なくとも一種からなる酸化物であることが好ましい。

[0022] 上記材料からなる酸化物は、非晶性無機材層を機械的に強化する役割を果た

すので、本発明の複層コート部材は、非晶性無機材層の機械的強度の劣化によりクラック等が発生するのを防止することができる。

[0023] 本発明の複層コート部材では、上記基材は、ステンレス鋼、耐熱鋼、アルミニウム、又は、アルミニウム合金からなることが好ましい。

本発明の複層コート部材において、基材として上記金属を用いることにより、用途に応じた特性を有する種々の部材を実現することができる。

[0024] 本発明の複層コート部材では、上記非酸化物系セラミック層の厚さは、１～１０００μｍであることが好ましい。

本発明の複層コート部材において、上記非酸化物系セラミック層の厚さを１～１０００μｍに設定することにより、より耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れた複層コート部材とすることができる。

上記非酸化物系セラミック層の厚さが１μｍ未満では、非酸化物系セラミック層の厚さが薄すぎるため、耐熱性、耐摩耗性等の効果を発揮しにくく、一方、上記非酸化物系セラミック層の厚さが１０００μｍを超えても、特性に大きな変化はなく、そのような厚さの非酸化物系セラミック層を形成することが難しく、時間もかかるため、複層コート部材の価格が高くなりすぎる。

[0025] 本発明の複層コート部材では、上記非酸化物系セラミック層は、炭化ケイ素からなることが好ましい。

炭化ケイ素は、耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れているので、本発明の複層コート部材を、耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れた複層コート部材とすることができる。

[0026] 本発明の複層コート部材の製造方法は、金属からなる基材を準備する基材準備工程と、

非晶性無機材を含む非晶性無機材層用原料組成物を調製する原料組成物調製工程と、

上記基材上に非晶性無機材を含む上記非晶性無機材層用原料組成物を塗布、乾燥して、上記基材上に上記非晶性無機材層用原料組成物の層を形成する原料組成物塗布工程と、

上記非晶性無機材層用原料組成物の層が形成された基材を４００～１１００℃の温度で、３～１２０分間加熱して非晶性無機材層を形成する焼き付け工程と、

レーザーＣＶＤ法を用い、上記非晶性無機材層の上に非酸化物系セラミック層を形成する非酸化物系セラミック層形成工程とを含むことを特徴とする。

[0027] 本発明の複層コート部材の製造方法によれば、上記条件により基材上に形成した非晶性無機材層の上に、低温でのエネルギー供給が可能なレーザーＣＶＤ法を用いて非酸化物系セラミック層を形成するので、非晶性無機材層の溶融を防ぎながら非酸化物系セラミック層を形成することができ、形成された非酸化物系セラミック層は、耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れているので、耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れた複層コート部材を製造することができる。また、各層の密着性が良好であるので、熱応力や機械的な応力が作用しても非晶性無機材層や非酸化物系セラミック層の剥離や破損が発生しにくい。

[0028] 本発明の複層コート部材の製造方法では、基材準備工程において、基材の粗化処理を行うことが好ましい。

基材の粗化処理を行うことにより、基材の表面積を増加させることができ、基材と非晶性無機材層との密着性を改善することができる。

[0029] 本発明の複層コート部材の製造方法では、上記非酸化物系セラミック層形成工程において、非酸化物系セラミック層形成時の上記非晶性無機材層の温度は、３００～１０００℃であることが好ましい。

[0030] 本発明の複層コート部材の製造方法において、非酸化物系セラミック層形成時の上記非晶性無機材層の温度が３００～１０００℃であると、非晶性無機材層の溶融を防ぎながら非酸化物系セラミック層を形成することができるので、良好な性能を有する複層コート部材を製造することができる。

上記非酸化物系セラミック層形成時の非晶性無機材層の温度を３００℃未満とすることは、レーザーＣＶＤ法にて非酸化物系セラミック層を形成するのに必要なエネルギーの観点から技術的に難しく、一方、上記非酸化物系セラ

ミック層形成時の非晶性無機材層の温度が１０００℃を超えると、非晶性無機材層が流動しやすくなり、非晶性無機材層の厚さが不均一になったり、薄くなりすぎる。

なお、非酸化物系セラミック層形成時の非晶性無機材層の温度とは、非晶性無機材層において、実際にレーザーＣＶＤにより非酸化物系セラミック層が形成されている領域(反応領域)の温度をいう。

[0031] 本発明の複層コート部材の製造方法では、軟化点が３００～１０００℃の低融点ガラスからなる非晶性無機材を使用して非晶性無機材層を形成することが好ましい。

[0032] 本発明の複層コート部材の製造方法において、軟化点が３００～１０００℃の低融点ガラスからなる非晶性無機材を使用して非晶性無機材層を形成すると、塗布等の手段を用いて基材の表面に非晶性無機材層用原料組成物の層を形成した後、加熱することにより、比較的容易に非晶性無機材層を形成することができる。また、レーザーＣＶＤ法を用いて非晶性無機材層上に非酸化物系セラミック層を形成する際、非晶性無機材層の溶融を防止することができる。

[0033] 本発明の複層コート部材の製造方法では、形成する非晶性無機材層の厚さは、１～１０００μｍであることが好ましい。

本発明の複層コート部材の製造方法において、形成する非晶性無機材層の厚さが１～１０００μｍであると、得られる複層コート部材の機械的特性の維持が可能になる。

[0034] 非晶性無機材層の厚さが１μｍ未満であると、非晶性無機材層の厚さが薄すぎるため、複層コート部材として使用した際に、非酸化物系セラミック層の剥離等が発生し易くなる。一方、非晶性無機材層の厚さが１０００μｍを超えると、非晶性無機材層が厚すぎるため、熱衝撃を受けた際に、非酸化物系セラミック層と基材との温度差が大きくなり易く、非晶性無機材層が破壊され易くなる。

[0035] 本発明の複層コート部材の製造方法では、上記原料組成物調製工程において

、結晶性無機材の粒子を含む非晶性無機材層用原料組成物を調製することが好ましい。

上記原料組成物調製工程において、結晶性無機材の粒子を含む非晶性無機材層用原料組成物を調製すると、形成された非晶性無機材層は、結晶性無機材を含むので、非晶性無機材層が機械的に強化され、非晶性無機材層の機械的強度の劣化によりクラック等が発生するのを防止することができる。また、基材との密着性を改善することができる。

[0036] 本発明の複層コート部材の製造方法では、上記結晶性無機材は、二酸化マンガン、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化銅、酸化クロム、及び、酸化ニッケルのうち少なくとも一種からなる酸化物であることが好ましい。

本発明の複層コート部材の製造方法において、上記材料からなる酸化物を結晶性無機材の粒子として用いることにより、基材との密着性を改善することができる。

[0037] 本発明の複層コート部材の製造方法では、上記結晶性無機材は、ジルコニア、イットリア、カルシア、マグネシア、セリア、アルミナ、チタニア、酸化ニオブ、及び、ハフニアのうち少なくとも一種からなる酸化物であることが好ましい。

本発明の複層コート部材の製造方法において、上記材料からなる酸化物は、非晶性無機材層を機械的に強化する役割を果たし、非晶性無機材層の機械的強度の劣化によりクラック等が発生するのを防止することができる。

[0038] 本発明の複層コート部材の製造方法では、上記基材は、ステンレス鋼、耐熱鋼、アルミニウム、又は、アルミニウム合金からなることが好ましい。

本発明の複層コート部材の製造方法において、基材として上記金属を用いることにより、製造された複層コート部材は、用途に応じた特性を有する種々の部材を実現することができる。

[0039] 本発明の複層コート部材の製造方法では、形成する非酸化物系セラミック層の厚さは、１～１０００μｍであることが好ましい。

本発明の複層コート部材の製造方法において、上記非酸化物系セラミック層

の厚さを、１～１０００μｍに設定することにより、より耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れた複層コート部材とすることができる。

上記非酸化物系セラミック層の厚さが１μｍ未満では、非酸化物系セラミック層の厚さが薄すぎるため、耐熱性、耐摩耗性等の効果を発揮しにくく、一方、上記非酸化物系セラミック層の厚さが１０００μｍを超えても、特性に大きな変化はなく、そのような厚さの非酸化物系セラミック層を形成することが難しく、時間もかかるため、複層コート部材の価格が高くなりすぎる。

[0040] 本発明の複層コート部材の製造方法では、上記非酸化物系セラミック層は、炭化ケイ素からなることが好ましい。

炭化ケイ素は、耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れているので、製造される本発明の複層コート部材を、耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れた複層コート部材とすることができる。

図面の簡単な説明

[0041] [図1]図１は、本発明の複層コート部材の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]図２は、本発明の複層コート部材を構成する非晶性無機材層が、結晶性無機材粒子を含んでいる場合を示した断面図である。

[0042] （発明の詳細な説明）

以下、本発明の実施形態について具体的に説明する。しかしながら、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。

[0043] 以下、本発明の複層コート部材及び複層コート部材の製造方法について説明する。

本発明の複層コート部材は、金属からなる基材と、上記基材の上に形成された非晶性無機材層と、さらに、上記非晶性無機材層の上に形成された非酸化物系セラミック層とを備えたことを特徴とする。

[0044] 図１は、本発明の複層コート部材の一例を模式的に示す断面図である。

図１に示す複層コート部材１０は、金属からなる基材１１と、基材１１の上に形成された非晶性無機材層１２と、さらに、非晶性無機材層１２の上に形

成された非酸化物系セラミック層１３とを備えている。

[0045] 本発明の複層コート部材１０を構成する基材１１の材料としては、例えば、ステンレス鋼、耐熱鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、インコネル、ハステロイ、インバー等が挙げられる。また、上記以外基材１１の材料として、各種鋳造品（例えば、鋳鉄、鋳鋼、炭素鋼等）等が挙げられる。

これら金属材料からなる基材１１は、後述するように、非晶性無機材層１２と熱膨張係数を近付けることにより、非晶性無機材層１２と金属からなる基材１１との密着力を向上させることができる。

また、基材１１と非晶性無機材層１２との密着性を良好にするため、サンドブラスト処理や化学薬品等の粗化処理を基材の表面に施してもよい。

[0046] 上記粗化処理により形成される基材の表面の表面粗さRz_{JIS}は、０．３～２０μｍが望ましい。上記した粗化面の表面粗さRz_{JIS}は、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１（２００１）で定義される十点平均粗さである。

上記基材の粗化面の表面粗さRz_{JIS}が０．３μｍ未満であると、基材の表面積が小さくなるため、基材と非晶性無機材層との密着性が充分に得られにくくなる。一方、基材の粗化面の表面粗さRz_{JIS}が２０μｍを超えると、基材の表面に非晶性無機材層が形成されにくくなる。これは、基材の粗化面の表面粗さRz_{JIS}が大きすぎると、基材の表面に形成された凹凸の谷の部分にスラリー（非晶性無機材層用原料組成物）が入り込まず、この部分に空隙が形成されるためであると考えられる。

なお、複層コート部材の基材の粗化面の表面粗さRz_{JIS}は、東京精密製、ハンディサーフＥ－３５Ｂを用いてＪＩＳ　Ｂ　０６０１（２００１）に準拠して測定することができる。

[0047] 基材の形状は、特に限定されるものではなく、平板、半円筒、円筒状の他、その断面の外縁の形状は、楕円形、多角形等の任意の形状であってもよい。また、エンジン部材等、所定の部材の形状であってもよい。

複層コート部材の基材が筒状体である場合、基材の径が長手方向に沿って一定でなくてもよく、また、長さ方向に垂直な断面形状が長手方向に沿って一

定でなくてもよい。

[0048] 本発明の複層コート部材において、基材の厚さの望ましい下限は０．２ｍｍ、より望ましい下限は０．４ｍｍであり、望ましい上限は１０ｍｍ、より望ましい上限は４ｍｍである。

複層コート部材の基材の厚さが０．２ｍｍ未満であると、複層コート部材の強度が不足する。また、複層コート部材の基材の厚さが１０ｍｍを超えると、複層コート部材の重量が大きくなり、実用に適しにくくなる。

[0049] 本発明の複層コート部材１０では、基材１１の上に非晶性無機材層１２が形成されている。

本発明の複層コート部材の非晶性無機材層１２を構成する非晶性無機材は、軟化点が３００～１０００℃の低融点ガラスからなることが好ましい。

上記低融点ガラスの種類は特に限定されるものではないが、ソーダ石灰ガラス、無アルカリガラス、硼珪酸ガラス、カリガラス、クリスタルガラス、チタンクリスタルガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、アルミナ珪酸ガラス、ソーダ亜鉛ガラス、ソーダバリウムガラス等が挙げられる。

これらのガラスは、単独で用いてもよいし、２種類以上が混合されていてもよい。

[0050] 上記のような低融点ガラスは、軟化点が３００～１０００℃の範囲にあると、低融点ガラスの粉末（粒子）を基材（金属材料）の表面に塗布（コート）した後、加熱、焼成処理を施すことにより、金属からなる基材の表面上に非晶性無機材層１２を容易にしかも基材との密着性に優れた非晶性無機材層を形成することができる。

[0051] 上記低融点ガラスの軟化点が３００℃未満であると、軟化点の温度が低すぎるため、加熱処理の際に、非晶性無機材層となる層が溶融等により流れ易く、均一な厚さの層を形成することが難しくなり、一方、上記低融点ガラスの軟化点が１０００℃を超えると、逆に、加熱処理の温度を極めて高く設定する必要があるため、加熱により基材の機械的特性が劣化するおそれが生じる。

なお、軟化点は、ＪＩＳ　Ｒ　３１０３－１：２００１に規定される方法に基づき、例えば、有限会社オプト企業製の硝子自動軟化点・歪点測定装置（ＳＳＰＭ－３１）を用いて測定することができる。

[0052] 上記硼珪酸ガラスの種類は、特に限定されないが、SiO_2－B_2O_3－ＺｎＯ系ガラス、SiO_2－B_2O_3－Bi_2O_3系ガラス等が挙げられる。上記クリスタルガラスは、ＰｂＯを含むガラスであり、その種類は特に限定されないが、SiO_2－ＰｂＯ系ガラス、SiO_2－ＰｂＯ－B_2O_3系ガラス、SiO_2－B_2O_3－ＰｂＯ系ガラス等が挙げられる。上記バリウムガラスの種類は、特に限定されないが、ＢａＯ－SiO_2系ガラス等が挙げられる。

また、非晶性無機材は、上述した低融点ガラスのうちの一種類の低融点ガラスのみからなるものであってもよいし、複数種類の低融点ガラスからなるものであってもよい。

[0053] 本発明の複層コート部材を構成する非晶性無機材層は、結晶性無機材の粒子を含んでいてもよい。

図２は、本発明の複層コート部材を構成する非晶性無機材層が、結晶性無機材粒子を含んでいる場合を示した断面図である。

図２に示す複層コート部材２０は、金属からなる基材１１と、基材１１の上に形成された非晶性無機材層１２と、さらに、非晶性無機材層１２の上に形成された非酸化物系セラミック層１３とを備えており、非晶性無機材層１２の中に結晶性無機材粒子１４が含まれている。

[0054] 非晶性無機材層に含まれる結晶性無機材粒子１４は、複層コート部材の非晶性無機材層に含まれる非晶性無機材の軟化点よりも高い軟化点を有していることが望ましい。具体的には、複層コート部材の非晶性無機材層に含まれる結晶性無機材は、９５０℃以上の軟化点を有していることが望ましい。

[0055] 非晶性無機材層に分散する結晶性無機材粒子１４を構成する結晶性無機材は、例えば、二酸化マンガン、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化銅、酸化クロム、及び、酸化ニッケルのうち少なくとも一種からなる酸化物の粒子であってもよく、ジルコニア、イットリア、カルシア、マグネシア、セ

リア、アルミナ、チタニア、酸化ニオブ、及び、ハフニアのうち少なくとも一種からなる酸化物の粒子であってよい。

[0056] 結晶性無機材粒子１４を構成する結晶性無機材が、二酸化マンガン、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化銅、酸化クロム、及び、酸化ニッケルのうち少なくとも一種からなる酸化物であると、基材との密着性を改善することができる。

[0057] また、結晶性無機材粒子１４を構成する結晶性無機材が、ジルコニア、イットリア、カルシア、マグネシア、セリア、アルミナ、チタニア、酸化ニオブ、及び、ハフニアのうち少なくとも一種からなる酸化物であると、該酸化物が非晶性無機材層を機械的に強化する役割を果たすので、非晶性無機材層の機械的強度の劣化によりクラック等が発生するのを防止することができる。

[0058] 結晶性無機材粒子１４は、上記のほか、ジルコニアを含む結晶性無機材の粒子であってもよい。

ジルコニアを含む無機材の具体例としては、例えば、ＣａＯ安定化ジルコニア（５ｗｔ％ＣａＯ－ZrO_2、８ｗｔ％ＣａＯ－ZrO_2、３１ｗｔ％ＣａＯ－ZrO_2）、ＭｇＯ安定化ジルコニア（２０ｗｔ％ＭｇＯ－ZrO_2、２４ｗｔ％ＭｇＯ－ZrO_2）、Y_2O_3安定化ジルコニア（６ｗｔ％Y_2O_3－ZrO_2、７ｗｔ％Y_2O_3－ZrO_2、８ｗｔ％Y_2O_3－ZrO_2、１０ｗｔ％Y_2O_3－ZrO_2、１２ｗｔ％Y_2O_3－ZrO_2、２０ｗｔ％Y_2O_3－ZrO_2）、ジルコン（ZrO_2－３３ｗｔ％SiO_2）、ＣｅＯ安定化ジルコニア等が挙げられる。

これらの中では、耐熱性及び耐腐食性に優れ、２５℃での熱伝導率が４Ｗ／ｍＫ以下であるY_2O_3安定化ジルコニア、ＣａＯ安定化ジルコニア、ＭｇＯ安定化ジルコニアが好ましい。結晶性無機材粒子１４の平均粒子径は、０．１～１５０μｍであることが望ましい。

[0059] 非晶性無機材層１２の厚さは、１～１０００μｍであることが望ましく、５～５００μｍであることがより望ましく、５～３０μｍであることがさらに望ましい。

非晶性無機材層１２の厚さが１μｍ未満であると、非晶性無機材層１２の厚さが薄すぎるため、複層コート部材として使用した際に、非晶性無機材層１２の効果が得られ難く、非酸化物系セラミック層の剥離等が発生し易くなる。一方、非晶性無機材層１２の厚さが１０００μｍを超えると、非晶性無機材層１２が厚すぎるため、熱衝撃を受けた際に、非酸化物系セラミック層と基材との温度差が大きくなり易く、非晶性無機材層１２が破壊され易くなる。

[0060] 上記非晶性無機材層１２に含まれる結晶性無機材の含有量は、非晶性無機材と結晶性無機材の合計重量に対して、１～５０重量％であることが望ましく、１０～４５重量％であることがより望ましい。

[0061] 本発明の複層コート部材１０では、さらに、非晶性無機材層１２の上に非酸化物系セラミック層１３が形成されている。

本発明の複層コート部材１０の非酸化物系セラミック層１３を構成する非酸化物系セラミックとしては、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化ケイ素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック等が挙げられる。これらのなかでは、耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れる炭化ケイ素が好ましい。

[0062] 非酸化物系セラミック層１３の厚さは、１～１０００μｍであることが望ましく、５～５００μｍであることがより望ましい。

本発明の複層コート部材において、上記非酸化物系セラミック層の厚さを１～１０００μｍに設定することにより、より耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れた複層コート部材とすることができる。

[0063] 上記非酸化物系セラミック層の厚さが１μｍ未満では、非酸化物系セラミック層の厚さが薄すぎるため、耐熱性、耐摩耗性等の効果を発揮しにくく、一方、上記非酸化物系セラミック層の厚さが１０００μｍを超えても、特性に大きな変化はなく、そのような厚さの非酸化物系セラミック層を形成することが難しく、時間もかかるため、複層コート部材の価格が高くなりすぎる。

[0064] 次に、本発明の複層コート部材の製造方法について説明する。

本発明の複層コート部材の製造方法は、金属からなる基材を準備する基材準備工程と、

非晶性無機材を含む非晶性無機材層用原料組成物を調製する原料組成物調製工程と、

上記基材上に非晶性無機材を含む上記非晶性無機材層用原料組成物を塗布、乾燥して、上記基材上に上記非晶性無機材層用原料組成物の層を形成する原料組成物塗布工程と、

上記非晶性無機材層用原料組成物の層が形成された基材を４００～１０００℃の温度で、３～１２０分間加熱して非晶性無機材層を形成する焼き付け工程と、

レーザーＣＶＤ法を用い、上記非晶性無機材層の上に非酸化物系セラミック層を形成する非酸化物系セラミック層形成工程とを含むことを特徴とする。

[0065] （１）基材準備工程

まず、本発明では、基材準備工程として、金属からなる基材を準備する。

金属からなる基材（以下、金属基材又は金属材料ともいう）を出発材料とし、まず、金属基材の表面の不純物を除去するために洗浄処理を行う。

上記洗浄処理としては特に限定されず、従来公知の洗浄処理を用いることができ、具体的には、例えば、アルコール溶媒中で超音波洗浄を行う方法等を用いることができる。

[0066] また、上記洗浄処理後には、必要に応じて、金属基材の表面の比表面積を大きくしたり、金属基材の表面の粗さを調整したりするために、金属基材の表面に粗化処理を施してもよい。具体的には、例えば、サンドブラスト処理、エッチング処理、高温酸化処理等の粗化処理を施してもよい。これらは単独で用いてもよいし、２種以上併用してもよい。

この粗化処理後に、さらに洗浄処理を行ってもよい。

上記処理の後、必要に応じて脱脂処理を行ってもよい。脱脂処理は４００～６００℃で大気雰囲気の炉内に５～１２０分間、金属基材を投入し、有機分

を除去する処理である。

基材の材料、表面粗さ等については、本発明の複層コート部材で説明したので、ここでは、その説明を省略する。

[0067] （２）原料組成物調製工程

次に、本発明では、原料組成物調製工程として、非晶性無機材を含む非晶性無機材層用原料組成物を調製する。

具体的には、軟化点が３００～１０００℃の低融点ガラスからなる非晶性無機材の粒子に分散媒、有機結合材等を配合して非晶性無機材層用原料組成物を調製する。

[0068] 非晶性無機材の粒子は、低融点ガラスを湿式粉砕することにより作製することができる。

非晶性無機材の湿式粉砕後の最終的な平均粒径は、０．１～１００μｍが好ましく、１～２０μｍがより好ましい。１～２０μｍの範囲では、粒子表面に帯電している電気による影響が少ないためと推測しているが、粒子が均一に分散しやすい。

[0069] 上記分散媒としては、例えば、水や、メタノール、エタノール、アセトン等の有機溶媒等が挙げられる。非晶性無機材層用原料組成物に含まれる非晶性無機材の粉末と分散媒との配合割合は、特に限定されるものでないが、例えば、非晶性無機材の粉末１００重量部に対して、分散媒が５０～１５０重量部であることが望ましい。基材に塗布するのに適した粘度となるからである。

[0070] 上記非晶性無機材層用原料組成物に配合することのできる有機結合材としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

また、分散媒と有機結合材とを併用してもよい。

非晶性無機材層用原料組成物に含まれる非晶性無機材の粉末と有機結合剤との配合割合は、特に限定されるものでないが、例えば、非晶性無機材の粉末

１００重量部に対して、有機結合剤が０．１～１５重量部であることが望ましい。

[0071] まず、非晶性無機材に、必要により分散媒、有機結合材等を加えて混合し、非晶性無機材層用原料組成物を調製する。

具体的には、所定の粒度に調整した非晶性無機材の粉末に、必要により水等の分散媒、有機結合剤を加えてボールミル等で湿式混合することにより非晶性無機材層用原料組成物を調製する。

結晶性無機材を加える場合には、結晶性無機材の粉末と、非晶性無機材の粉末とをそれぞれ所定の粒度、形状等になるように調製し、各粉末を所定の配合比率で乾式混合して混合粉末を調製し、水等の分散媒や有機結合剤を加えてボールミル等で湿式混合し、非晶性無機材層用原料組成物を調製する。

[0072] （３）原料組成物塗布工程

続いて、原料組成物塗布工程として、上記基材上に非晶性無機材を含む上記非晶性無機材層用原料組成物を塗布、乾燥して、上記基材上に乾燥した非晶性無機材層用原料組成物の層を形成する。

上記非晶性無機材層用原料組成物をコートする方法としては、例えば、スプレーコート、静電塗装、インクジェット、スタンプやローラ等を用いた転写、ハケ塗り、又は、電着塗装等の方法を用いることができる。

また、非晶性無機材層用原料組成物中に、上記金属基材を浸漬することにより、上記非晶性無機材層用原料組成物のコート層を形成してもよい。

[0073] （４）焼き付け工程

次に、焼き付け工程として、上記非晶性無機材層用原料組成物の層が形成された基材を４００～１１００℃の温度で、３～１２０分間加熱して非晶性無機材層を形成する。

上記加熱温度は、非晶性無機材の軟化点以上とすることが望ましく、配合した非晶性無機材の種類にもよるが７００℃～１１００℃が望ましい。焼成温度を非晶性無機材の軟化点以上の温度とすることにより金属基材と非晶性無機材とを強固に密着させることができ、金属基材と強固に密着した非晶性無

機材層を形成することができるからである。

加熱温度が４００℃未満であると、基材に非晶性無機材層をしっかりと密着させることが難しくなり、一方、加熱温度が１１００℃を超えると、非晶性無機材の粘度が下がり過ぎ、均一な厚さの非晶性無機材層を形成しにくくなる。

また、加熱時間が３分間未満であると、非晶性無機材が充分に溶融せず、基材に非晶性無機材層を密着させることが難しくなり、１２０分間を超えて加熱しても、非晶性無機材の特性は、上記時間より短いものと変わらず、むしろ溶融により非晶性無機材層が基材表面を流れ易くなり、均一な厚さの非晶性無機材層を形成しにくくなる。

[0074] 非晶性無機材の種類、材料、材質、その特性等については、本発明の複層コート部材において説明したので、省略する。非晶性無機材は、基材表面に塗布、焼成後、溶融して塗膜（非晶性無機材層）となるので、厳密に非晶性無機材の粒径をコントロールする必要はないが、空隙の無い緻密な非晶性無機材層を形成する場合には、非晶性無機材の粒径をコントロールする方が好ましい。結晶性無機材の粒子を添加する場合には、非晶性無機材層用原料組成物中に結晶性無機材の粒子が均一に分散している必要がある。

[0075] （５）非酸化物系セラミック層形成工程

次に、非酸化物系セラミック層形成工程として、レーザーＣＶＤ法を用い、上記非晶性無機材層の上に非酸化物系セラミック層を形成する。

ＣＶＤは、化学的気相成長法(Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ)と呼ばれ、膜を形成するための材料が気体の状態で供給され、気相中における化学反応により成膜が行われる。

[0076] 本発明の場合は、レーザーＣＶＤ法を採用しており、強力なレーザー光を照射することにより、材料ガスを励起し、材料ガスの熱分解反応及び非酸化物生成反応を起こさせ、非晶性無機材層の上に非酸化物系セラミック層を形成する。レーザー光は波長が一定でエネルギーが揃っているため、反応をコントロールしやすくなる。本発明で用いるレーザーとしては、特に限定されな

いが、ＡｒＦ（波長１９３ｎｍ）、ＫｒＦ（波長２４８ｎｍ）、ＸｅＦ（波長３５１ｎｍ）などのエキシマレーザー、アルゴンレーザー（４１７ｎｍ、５１４ｎｍ）、Ｈｅ－Ｎｅレーザー（６３２．８ｎｍ）、遠赤外域の波長を持つCO_2レーザー、近赤外域の波長を持つＹＡＧレーザー（１０６４ｎｍ）及び、これらの高調波などが利用できる。例えばＹＡＧレーザーの第５高調波を用いると、２１３ｎｍの波長の光を得ることができる。

[0077] 非酸化物系セラミック層形成のために用いられる非酸化物系セラミックとしては、本発明の複層コート部材で説明したような窒化物、酸化物が挙げられ、上記非酸化物系セラミック層を形成するための原料としては、例えば、$SiCl_4$、SiF_4、$SiBr_4$、SiI_4、CH_3SiCl_3、$C_2H_6SiCl_2$、C_3H_9SiCl、SiH_4、$TaCl_5$、ヘキサメチルジシラザン（HMDS：$(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$）、ヘキサメチルジシラン（HMDS：$(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3$）、ヘキサメチルトリシラザン（ＨＭＣＴＳ）等が挙げられる。また、Ｃ、Ｎなどを含有する非酸化物系セラミック層を形成する場合には、別途、メタン、エタン、プロパン、エチレンなどの炭化水素ガス、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンなどのアミン類、アンモニア、などを混合して用いてもよい。

[0078] レーザーＣＶＤを行う際には、基材上に非晶性無機材層が形成されたものを、レーザーＣＶＤが可能なように構成された装置の内部に載置し、上記した非酸化物系セラミック層を形成するための原料のみか、又は、上記原料とアルゴン等の希ガス、水素等のキャリアガスとの混合ガスを、全圧が３００～６００Ｐａになり、かつ、キャリアガス分圧が原料ガス分圧の２～１００倍になるように供給し、半導体（ＡｌＧａＡｓ）レーザー等のレーザー光を照射することにより非晶性無機材層上に非酸化物系セラミック層を形成することが好ましい。特に何もしなくても、原料をガス状態で供給できる場合には、そのまま供給すればよいが、原料が液体状態、固体状態の場合には、加熱等を行って、ガス状態とする必要がある。

[0079] レーザーＣＶＤにより成膜を行っている際の非晶性無機材層の下記する反応

領域以外の温度は、２５～１０００℃であることが好ましい。一方、実際に反応が進行し、非酸化物系セラミック層が形成されている反応領域の非晶性無機材層の温度は、３００～１０００℃であることが好ましく、かつ、上記した反応領域以外の非晶性無機材層の温度よりも高いことが好ましい。

上記条件で、５～１８０分間レーザーＣＶＤによる反応を行うことにより、５～５００μｍの厚さの非酸化物系セラミック層を形成することができる。

[0080] 本発明の複層コート部材を構成する非晶性無機材層及び非酸化物系セラミック層の膜厚は、例えば、ＳＥＭ画像やデジタルマイクロスコープの画像から測定することができる。

ＳＥＭ画像であれば、複層コート部材の表面に垂直な断面を５０～１０００倍で撮影したＳＥＭ画像の任意の５点の膜厚をスケールで測定し、その５点の平均値を膜厚とする。デジタルマイクロスコープであれば、例えばキーエンス社のデジタルマイクロスコープＶＨＸ－１０００にて複層コート部材の表面に垂直な断面を撮影し、任意の５点の膜厚をスケールで測定し、その５点の平均値を膜厚とする。

[0081] 非酸化物系セラミック層を形成する際、非酸化物系セラミック層を構成する原子が非晶性無機材層に拡散するため、非晶性無機材層と非酸化物系セラミック層の界面に非酸化物系セラミック層を構成する原子の傾斜層が形成され、この傾斜層を介して非酸化物系セラミック層と非晶性無機材層とが密着し、基材との密着性を確保することができる。

非酸化物系セラミック層の種類、材料、材質、その特性等については、本発明の複層コート部材において説明したので、ここでは、その説明を省略する。

[0082] 以下に、本発明の複層コート部材、及び、複層コート部材の製造方法の作用効果について列挙する。

（１）本発明の複層コート部材では、基材上に非晶性無機材層を形成する際、基材表面の金属は酸化されるため、この金属酸化物を介して非晶性無機材層と基材とが密着し、基材との密着性を確保することができる。同様に非酸

化物系セラミック層を形成する際、非酸化物系セラミック層と非晶性無機材層との界面において、非酸化物系セラミック層が酸化され、酸化物が形成されるため、この酸化物層を介して非酸化物系セラミック層と非晶性無機材層とが密着し、基材との密着性を確保することができる。そのため、熱応力や機械的な応力が作用しても非晶性無機材層や非酸化物系セラミック層の剥離や破損が発生しにくい。また、非酸化物系セラミック層を形成する際、非酸化物系セラミック層を構成する原子が非晶性無機材層に拡散するため、非晶性無機材層と非酸化物系セラミック層の界面に非酸化物系セラミック層を構成する原子の傾斜層が形成され、この傾斜層を介して非酸化物系セラミック層と非晶性無機材層とが密着し、基材との密着性を確保することができる。

[0083] （２）本発明の複層コート部材では、表面に、耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れた非酸化物系セラミック層が形成されているため、耐熱性、耐摩耗性、耐腐食性に優れる。

[0084] （３）本発明の複層コート部材で、非晶性無機材層中に結晶性無機材の粒子を含む場合、結晶性無機材の粒子は、非晶性無機材層を機械的に強化する役割を果たすため、非晶性無機材層の機械的強度の劣化によりクラック等が発生するのを防止することができる。

また、基材との密着性を改善することができる。

[0085] （４）本発明の複層コート部材で、上記非晶性無機材層を構成する非晶性無機材として、軟化点が３００～１０００℃の低融点ガラスを使用した場合、塗布等の手段を用いて基材の表面に非晶性無機材層用原料組成物の層を形成した後、加熱することにより、比較的容易に非晶性無機材層を形成することができ、かつ、レーザーＣＶＤにより非晶性無機材層の上に非酸化物系セラミック層を形成する場合であっても、非晶性無機材層に損傷が発生しにくい。

[0086] （実施例）

以下、本発明の第一実施形態をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

[0087]（実施例１）

（１）基材準備工程

金属からなる基材として、長さ４０ｍｍ×幅４０ｍｍ×厚さ１．５ｍｍの平板状のステンレス基材（ＳＵＳ４３０製）を材料として、アルコール溶媒中で超音波洗浄を行い、続いて、サンドブラスト処理を行って基材の表面（両面）を粗化した。サンドブラスト処理は、＃１００のAl_2O_3砥粒を用いて１０分間行った。次いで、大気雰囲気４００℃の炉内に基材を１分投入し、脱脂処理を行った。

表面粗さ測定機（（株）東京精密製　ハンディサーフＥ－３５Ｂ）を用いて、金属基材の表面粗さを測定したところ、金属基材の表面粗さは、Rz_{JIS}＝８．８μｍであった。

上記処理により、平板状の基材を作製した。

[0088]（２）原料組成物調製工程

非晶性無機材の粉末として、旭硝子株式会社製Ｋ４００６Ａ－１００Ｍ（Bi_2O_3－B_2O_3系ガラス、軟化点７７０℃）３５重量部を準備した。なお、非晶性無機材の非晶性無機材層用原料組成物の全体に対する配合割合は、３４重量％である。上記配合割合とは、水等を含む非晶性無機材層用原料組成物の全体の重量に対する割合を百分率で示したものである。また、上記非晶性無機材の粉末は、平均粒子径が１５μｍで、シリカを２５重量％含有していた。

[0089]さらに、有機結合材として、信越化学工業株式会社製のメチルセルロース（製品名：ＭＥＴＯＬＯＳＥ－６５ＳＨ）０．５重量部を準備した。

非晶性無機材層形成に用いる非晶性無機材層用原料組成物の調製にあたっては、さらに水を４６重量部加えて、ボールミルで湿式混合することにより非晶性無機材層用原料組成物を調製した。

[0090]（３）原料組成物塗布工程及び焼き付け工程

平板状の基材の片側表面に、調製した非晶性無機材層用原料組成物を用いてスプレーコート法により塗布を行い、乾燥機内において７０℃で２０分乾燥

した。続いて、空気中、８５０℃で９０分間、加熱焼成処理することにより、厚さ２５μｍの非晶性無機材層を形成した。

[0091] （４）非酸化物系セラミック層形成工程

基材上に非晶性無機材層が形成されたサンプルを、レーザーＣＶＤが可能なように構成されたレーザーＣＶＤ成膜装置のチャンバー内に載置し、ガス流量制御装置を通してキャリアガスであるアルゴン（Ａｒ）ガスを投入し、ヒーター室により炭化ケイ素膜形成用原料であるヘキサメチルジシラン（ＨＭＤＳ）を励起させ、励起したヘキサメチルジシラン（ＨＭＤＳ）をＡｒガスとともにノズルへと送った。

[0092] そして、ノズルからチャンバー内へ投入されたヘキサメチルジシラン（ＨＭＤＳ）は、窓を通して照射されるレーザー光（波長：１０６４ｎｍ）により励起され、熱分解と炭化ケイ素生成反応が進行し、加熱ステージ上に置かれた基材上の非晶性無機材層の表面に生成した炭化ケイ素が堆積され、５μｍの厚さの炭化ケイ素からなる非酸化物系セラミック層が形成された。

[0093] なお、加熱ステージには、熱電対が取り付けられており、チャンバー内の温度（すなわち成膜温度）を熱電対によりモニターした。また、チャンバー内のガスは、真空ポンプにより排気した。

[0094] なお、上記成膜時の条件に関し、レーザー出力は、５００Ｗ、成膜温度（非晶性無機材層の反応領域の温度）は、８２０℃、成膜速度は、５μｍ／Ｈｒ、キャリアガス流量は、７００ｓｃｃｍであった。なお、ｓｃｃｍは、ｓｔａｎｄａｒｄ ｃｃ／ｍｉｎ、１ａｔｍ（大気圧 １０１３ ｈＰａ）、２５℃で規格化された流量を示している。

符号の説明

[0095] １０、２０ 複層コート部材

１１ 基材

１２ 非晶性無機材層

１３ 非酸化物系セラミック層

１４ 結晶性無機材の粒子

請求の範囲

[請求項1] 金属からなる基材と、前記基材の上に形成された非晶性無機材層と、さらに、前記非晶性無機材層の上に形成された非酸化物系セラミック層とを備えたことを特徴とする複層コート部材。

[請求項2] 前記非晶性無機材層を構成する非晶性無機材は、軟化点が３００～１０００℃の低融点ガラスからなる請求項１に記載の複層コート部材。

[請求項3] 前記非晶性無機材層の厚さは、１～１０００μｍである請求項１又は２に記載の複層コート部材。

[請求項4] 前記非晶性無機材層は、結晶性無機材の粒子を含む請求項１～３のいずれかに記載の複層コート部材。

[請求項5] 前記結晶性無機材は、二酸化マンガン、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化銅、酸化クロム、及び、酸化ニッケルのうち少なくとも一種からなる酸化物である請求項４に記載の複層コート部材。

[請求項6] 前記結晶性無機材は、ジルコニア、イットリア、カルシア、マグネシア、セリア、アルミナ、チタニア、酸化ニオブ、及び、ハフニアのうち少なくとも一種からなる酸化物である請求項４に記載の複層コート部材。

[請求項7] 前記基材は、ステンレス鋼、耐熱鋼、アルミニウム、又は、アルミニウム合金からなる請求項１～６のいずれかに記載の複層コート部材。

[請求項8] 前記非酸化物系セラミック層の厚さは、１～１０００μｍである請求項１～７のいずれかに記載の複層コート部材。

[請求項9] 非酸化物系セラミック層は、炭化ケイ素からなる請求項１～８のいずれかに記載の複層コート部材。

[請求項10] 金属からなる基材を準備する基材準備工程と、

非晶性無機材を含む非晶性無機材層用原料組成物を調製する原料組成物調製工程と、

前記基材上に非晶性無機材を含む前記非晶性無機材層用原料組成物を塗布、乾燥して、前記基材上に前記非晶性無機材層用原料組成物の層

を形成する原料組成物塗布工程と、

前記非晶性無機材層用原料組成物の層が形成された基材を４００～１１００℃の温度で、３～１２０分間加熱して非晶性無機材層を形成する焼き付け工程と、

レーザーＣＶＤ法を用い、前記非晶性無機材層の上に非酸化物系セラミック層を形成する非酸化物系セラミック層形成工程とを含むことを特徴とする複層コート部材の製造方法。

[請求項11] 前記基材準備工程において、基材の粗化処理を行う請求項１０に記載の複層コート部材の製造方法。

[請求項12] 前記非酸化物系セラミック層形成工程において、

非酸化物系セラミック層形成時の前記非晶性無機材層の温度は、３００～１０００℃である請求項１０又は１１に記載の複層コート部材の製造方法。

[請求項13] 軟化点が３００～１０００℃の低融点ガラスからなる非晶性無機材を使用して非晶性無機材層を形成する請求項１０～１２のいずれかに記載の複層コート部材の製造方法。

[請求項14] 形成する非晶性無機材層の厚さは、１～１０００μｍである請求項１０～１３のいずれかに記載の複層コート部材の製造方法。

[請求項15] 前記原料組成物調製工程において、結晶性無機材の粒子を含む非晶性無機材層用原料組成物を調製する請求項１０～１４のいずれかに記載の複層コート部材の製造方法。

[請求項16] 前記結晶性無機材は、二酸化マンガン、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化銅、酸化クロム、及び、酸化ニッケルのうち少なくとも一種からなる酸化物である請求項１５に記載の複層コート部材の製造方法。

[請求項17] 前記結晶性無機材は、ジルコニア、イットリア、カルシア、マグネシア、セリア、アルミナ、チタニア、酸化ニオブ、及び、ハフニアのうち少なくとも一種からなる酸化物である請求項１５に記載の複層コー

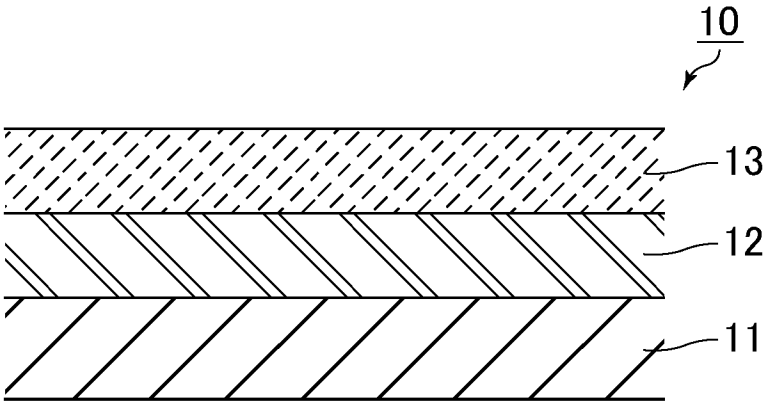
ト部材の製造方法。

[請求項18] 前記基材は、ステンレス鋼、耐熱鋼、アルミニウム、又は、アルミニウム合金からなる請求項１０～１７のいずれかに記載の複層コート部材の製造方法。

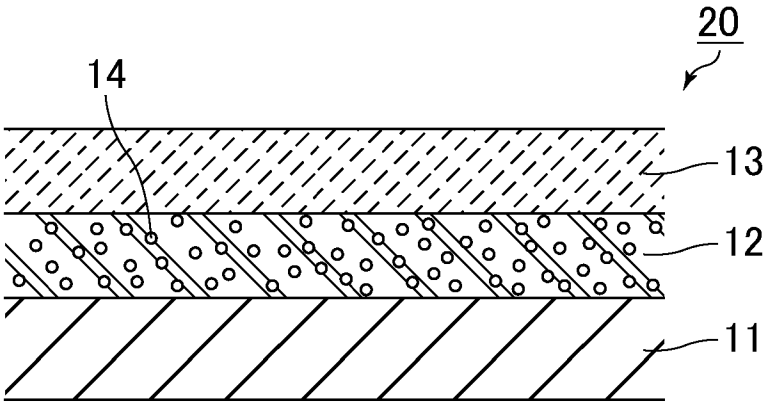
[請求項19] 形成する非酸化物系セラミック層の厚さは、１～１０００μｍである請求項１０～１８のいずれかに記載の複層コート部材の製造方法。

[請求項20] 前記非酸化物系セラミック層は、炭化ケイ素からなる請求項１０～１９のいずれかに記載の複層コート部材の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/069444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C28/04(2006.01)i, *C23C16/32*(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)
C23C28/04, C23C16/32

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 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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 A	JP 2006-076275 A (Kobe Steel, Ltd.), 23 March 2006 (23.03.2006), paragraphs [0031] to [0033], [0041]; fig. 1 (Family: none)	1 2-20
A	JP 2006-117975 A (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 11 May 2006 (11.05.2006), paragraphs [0021] to [0024]; fig. 1 (Family: none)	1-20
A	JP 2005-042186 A (Tocalo Co., Ltd.), 17 February 2005 (17.02.2005), paragraphs [0054] to [0063]; fig. 1 (Family: none)	1-20

☒ 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	Date of mailing of the international search report
22 July 2015 (22.07.15)	04 August 2015 (04.08.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/069444

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-042185 A (Tocalo Co., Ltd.), 17 February 2005 (17.02.2005), paragraphs [0043] to [0044]; fig. 2 (Family: none)	1-20
A	JP 2001-261318 A (Kobe Steel, Ltd.), 26 September 2001 (26.09.2001), paragraphs [0014] to [0017]; fig. 1 & US 2001/0031346 A1	1-20

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６９４４４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C28/04(2006.01)i, C23C16/32(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C28/04, C23C16/32

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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 A	JP 2006-076275 A (株式会社神戸製鋼所) 2006.03.23, 【００３１】－【００３３】, 【００４１】, 【図１】 (ファミリーなし)	1 2-20
A	JP 2006-117975 A (川崎重工業株式会社) 2006.05.11, 【００２１】－【００２４】, 【図１】 (ファミリーなし)	1-20

☑　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 ２２．０７．２０１５	国際調査報告の発送日 ０４．０８．２０１５
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｅ　３７６０ 宮本　靖史 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

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
A	JP 2005-042186 A (トーカロ株式会社) 2005.02.17, 【００５４】－【００６３】, 【図１】 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2005-042185 A (トーカロ株式会社) 2005.02.17, 【００４３】－【００４４】, 【図２】 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2001-261318 A (株式会社神戸製鋼所) 2001.09.26, 【００１４】－【００１７】, 【図１】 & US 2001/0031346 A1	1-20