(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0051457
(43) 공개일자 2017년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C23C 4/06* (2016.01) *C23C 4/08* (2016.01)
*C23C 4/10* (2016.01) *C23C 4/12* (2016.01)
*C23C 4/129* (2016.01) *C23C 4/134* (2016.01)
(52) CPC특허분류
*C23C 4/06* (2013.01)
*C23C 4/08* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7007968
(22) 출원일자(국제) 2015년09월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년03월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/075139
(87) 국제공개번호 WO 2016/035870
국제공개일자 2016년03월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-178710 2014년09월03일 일본(JP)

(71) 출원인
**가부시키가이샤 후지미인코퍼레이티드**
일본국 아이치켄 키요스시 니시비와지마쵸 치료 2쵸메 1반지 1
(72) 발명자
**이베 히로유키**
일본 4528502 아이치켄 기요스시 니시비와지마쵸 지료 2쵸메 1반지 1 가부시키가이샤 후지미인코퍼레이티드 내
**시노다 후미**
일본 4528502 아이치켄 기요스시 니시비와지마쵸 지료 2쵸메 1반지 1 가부시키가이샤 후지미인코퍼레이티드 내
**츠즈키 가즈유키**
일본 4528502 아이치켄 기요스시 니시비와지마쵸 지료 2쵸메 1반지 1 가부시키가이샤 후지미인코퍼레이티드 내
(74) 대리인
**장수길, 성재동**

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **용사용 슬러리, 용사 피막 및 용사 피막의 형성 방법**

## (57) 요 약

본 발명에 의해, 적합한 용사 피막을 형성할 수 있는 용사용 슬러리가 제공된다. 이 용사용 슬러리는, 세라믹스, 서멧 및 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 재료로 이루어지는 용사 입자와, 분산매를 포함한다. 그리고, 용사용 슬러리 800mL 중에 포함되는 용사 입자를 Akg이라 하고, 용사 입자가 분산 상태에 있는 용사용 슬러리 800mL를, 내경 5㎜, 길이 5m이고, 수평으로 배치되어 있는 튜브에, 유속 35mL/min으로 공급해서 회수되는 회수 슬러리에 대하여, 상기 회수 슬러리에 포함되는 용사 입자의 질량을 Bkg이라 했을 때, 다음 식: If(%)=B/A×100으로 산출되는 공급성 지수 If가 70% 이상이다.

(52) CPC특허분류
*C23C 4/10* (2013.01)
*C23C 4/12* (2013.01)
*C23C 4/129* (2016.01)
*C23C 4/134* (2016.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

세라믹스, 서멧 및 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 재료로 이루어지는 용사 입자와,

분산매

를 포함하는 용사용 슬러리로서,

상기 용사용 슬러리 800mL 중에 포함되는 상기 용사 입자를 Akg이라 하고,

상기 용사 입자가 분산 상태에 있는 상기 용사용 슬러리 800mL를, 내경 5㎜, 길이 5m이고, 수평으로 배치되어 있는 튜브에, 유속 35mL/min으로 공급해서 회수되는 회수 슬러리에 대하여, 상기 회수 슬러리에 포함되는 상기 용사 입자의 질량을 Bkg이라 했을 때,

다음 식: If(%)=B/A×100으로 산출되는 공급성 지수 If가 70% 이상인, 용사용 슬러리.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

분산제를 더 포함하는, 용사용 슬러리.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 용사 입자는, 10중량% 이상 50중량% 이하의 비율로 포함되는, 용사용 슬러리.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용사 입자는, 평균 입자 직경이 0.01㎛ 이상 10㎛ 이하인, 용사용 슬러리.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용사용 슬러리의 점도는, 1000mPa·s 이하인, 용사용 슬러리.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분산매는, 수계 분산매인, 용사용 슬러리.

### 청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분산매는, 비수계 분산매인, 용사용 슬러리.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 용사용 슬러리의 용사물로 이루어지는, 용사 피막.

### 청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 용사용 슬러리를 용사함으로써 용사 피막을 형성하는, 용사 피막의 형성 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 용사용 슬러리를, 10mL/min 이상 200mL/min 이하의 유속으로 용사 장치에 공급해서 용사하는, 용사 피막의 형성 방법.

**청구항 11**

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 용사용 슬러리를 고속 프레임 용사 또는 플라즈마 용사해서 용사 피막을 형성하는, 용사 피막의 형성 방법.

**청구항 12**

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용사용 슬러리를 액시얼 피드 방식으로 용사 장치에 공급하는 것을 포함하는, 용사 피막의 형성 방법.

**청구항 13**

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용사용 슬러리를, 2개의 피더를 사용하여, 양쪽 피더로부터의 용사용 슬러리의 공급량의 변동 주기가 서로 역위상이 되도록 해서 용사 장치에 공급하는 것을 포함하는, 용사 피막의 형성 방법.

**청구항 14**

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용사용 슬러리를 피더로부터 송출해서 용사 장치의 바로 앞에서 탱크에 일단 저류하고, 자연 낙하를 이용해서 그 탱크 내의 용사용 슬러리를 용사 장치에 공급하는 것을 포함하는, 용사 피막의 형성 방법.

**청구항 15**

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

도전성 튜브를 통해서 용사 장치로 상기 용사용 슬러리를 공급하는 것을 포함하는, 용사 피막의 형성 방법.

**청구항 16**

용사용 슬러리를 조제하기 위해서 사용되는 재료이며,

상기 용사용 슬러리는, 구성 성분으로서,

세라믹스, 서멧 및 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 재료로 이루어지는 용사 입자와, 분산매를 포함하고,

상기 용사용 슬러리 800mL 중에 포함되는 상기 용사 입자를 Akg이라 하고,

상기 용사 입자가 분산 상태에 있는 상기 용사용 슬러리 800mL를, 내경 5㎜, 길이 5m이고, 수평으로 배치되어 있는 튜브에, 유속 35mL/min으로 공급해서 회수되는 회수 슬러리에 대하여, 상기 회수 슬러리에 포함되는 상기 용사 입자의 질량을 Bkg이라 했을 때,

다음 식: If(%)=B/A×100으로 산출되는 공급성 지수 If가 70% 이상이며,

적어도, 상기 용사용 슬러리를 구성하는 임의의 1종류 이상의 구성 성분을 포함하는, 용사용 슬러리 조제용 재료.

**청구항 17**

제16항에 있어서,

상기 용사용 슬러리를 조제하기 위한 정보를 더 구비하는, 용사용 슬러리 조제용 재료.

**청구항 18**

제16항 또는 제17항에 있어서,

상기 어느 1종류 이상의 구성 성분은,

상기 용사 입자를 포함하는, 용사용 슬러리 조제용 재료.

**청구항 19**

제18항에 있어서,

상기 어느 1종류 이상의 구성 성분은,

상기 용사 입자와,

상기 분산매의 적어도 일부를 포함하는, 용사용 슬러리 조제용 재료.

**청구항 20**

제16항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

분산제를 더 포함하는, 용사용 슬러리 조제용 재료.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은, 용사 입자를 포함하는 용사용 슬러리, 그 용사용 슬러리를 사용해서 형성되는 용사 피막 및 그 용사 피막의 형성 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 출원은, 2014년 9월 3일에 출원된 일본 특허출원 제2014-178710호에 기초하는 우선권을 주장하고 있으며, 그 출원의 전체 내용은 본 명세서 중에 참조로서 포함되어 있다.

### *배 경 기 술*

[0003] 기재의 표면을 각종 재료로 피복함으로써 새로운 기능성을 부여하는 기술은, 종래부터 여러 분야에서 이용되고 있다. 이 표면 피복 기술의 하나로서, 예를 들어 기재의 표면에, 세라믹스, 서멧 및 금속 등의 재료로 이루어지는 용사 입자를, 연소 에너지 또는 전기 에너지에 의해 연화 또는 용융 상태로 하여 분사함으로써, 이들 재료로 이루어지는 용사 피막을 형성하는 용사법이 알려져 있다.

[0004] 이 용사법에 있어서는, 통상적으로 피복 재료인 용사 입자를 분말 상태에서 용사 장치에 공급하고 있다. 그리고 최근에는, 용사 입자를 분산매에 분산시킨 슬러리(현탁액, 서스펜션 등을 포함함)의 상태로 용사 장치에 공급하는 일이 행해지고 있기도 하다. 이 용사용 슬러리에 관련된 종래 기술로서는, 예를 들어 특허문헌 1을 들 수 있다.

### *선행기술문헌*

#### *특허문헌*

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 제2010-150617호 공보

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0006] 그런데, 용사용 슬러리에 있어서는, 용사 입자와 분산매의 비중 차나, 용사 입자의 입자 직경의 영향에 의해, 슬러리의 보관 시에 용사 입자가 침강해서 침전이 발생해버리는 경우가 있었다. 침전된 용사 입자는 유동성을

상실하기 때문에, 침전이 발생하기 쉬운 용사용 슬러리는 용사용 재료로서는 적합하지 않다. 또한, 침전하는 용사 입자의 양이 증대되면, 용사 입자의 공급량이 저감되거나, 공급 장치 내에서 눈막힘을 일으키거나 할 가능성이 있었다.

[0007] 이러한 상황하에, 본 발명자들은 각종의 검토를 거듭한 결과, 가령 침전이 발생할 수 있는 용사용 슬러리라도, 용사 입자를 용사에 적합한 상태에서 용사 장치에 공급할 수 있으면, 고품질의 용사 피막을 형성할 수 있어, 용사 재료로서 적합하다고 지견하기에 이르렀다. 본 발명은, 상기 지견에 기초하여 창출된 것이며, 적합한 용사 피막을 형성할 수 있는 용사용 슬러리를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 이 용사용 슬러리를 사용해서 형성되는 용사 피막과, 용사 피막의 형성 방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

## *과제의 해결 수단*

[0008] 본 발명은, 상기 과제를 해결하는 것으로서, 이하의 특징을 갖는 용사용 슬러리를 제공한다. 이 용사용 슬러리는, 세라믹스, 서멧 및 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 재료로 이루어지는 용사 입자와, 분산매를 포함하고 있다. 그리고, 상기 용사용 슬러리 800mL 중에 포함되는 상기 용사 입자를 Akg이라 하고, 상기 용사 입자가 분산 상태에 있는 상기 용사용 슬러리 800mL를, 내경 5㎜, 길이 5m이고, 수평으로 배치되어 있는 튜브에, 유속 35mL/min으로 공급해서 회수되는 회수 슬러리에 대하여, 상기 회수 슬러리에 포함되는 상기 용사 입자의 질량을 Bkg이라 했을 때, 다음 식: If(%)=B/A×100으로 산출되는 공급성 지수 If가 70% 이상인 것을 특징으로 하고 있다.

[0009] 이러한 구성에 의하면, 용사용 슬러리에 있어서의 용사 입자의 분산성 및 유동성 등을 가미하여, 상기 슬러리를 용사 장치에 공급할 때의 공급성을 평가할 수 있다. 그리고 공급성 지수 If가 70% 이상인 용사용 슬러리는, 입자의 침강이 억제된 상태에 있어, 용사 장치에 대한 공급성이 양호하다고 할 수 있다. 이에 의해, 설령 장기 보관에 있어서 침전이 발생하는 용사용 슬러리라 해도, 용사 입자의 침전 고화가 억제되어, 적합한 분산 및 유동 상태에서 용사 장치에 안정적으로 공급할 수 있는 용사용 슬러리가 실현된다.

[0010] 여기에 개시되는 용사용 슬러리의 바람직한 일 형태에 대해서는, 분산제를 더 포함하는 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 구성에 의해, 슬러리 중에서의 용사 입자의 분산 안정성이 향상되어, 공급성이 보다 향상된 용사용 슬러리가 제공된다.

[0011] 여기에 개시되는 용사용 슬러리의 바람직한 일 형태에 대해서는, 상기 용사 입자는, 10중량% 이상 50중량% 이하의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 구성에 의해, 적당한 농도로 용사 입자를 포함하면서도 용사 입자의 침강이 적합하게 억제되어 있는 용사용 슬러리가 제공된다.

[0012] 여기에 개시되는 용사용 슬러리의 바람직한 일 형태에 대하여, 상기 용사 입자는, 평균 입자 직경이 0.01㎛ 이상 10㎛ 이하인 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 구성에 의해, 용사 입자의 침강이 적합하게 억제되어 있는 용사용 슬러리가 제공된다.

[0013] 또한, 본 명세서에 있어서, 용사 입자에 관한 「평균 입자 직경」이란, 평균 입자 직경이 1㎛ 미만인 용사 입자에 대해서는, 비표면적에 기초하여 산출되는 평균 입자 직경(구 상당 직경)을 채용하고 있다. 이 평균 입자 직경 D는, 상기 용사 입자의 비표면적을 S, 당해 용사 입자를 구성하는 재료의 밀도를 ρ라 했을 때, 다음 식; D=6/(ρS)에 기초해서 얻어지는 값이다. 예를 들어, 용사 입자가 이트리아(산화이트륨; $Y_2O_3$)인 경우에는, 밀도 ρ를 5.01g/㎤로서 산출할 수 있다. 또한, 용사 입자의 비표면적은, 가스 흡착법에 의해 측정되는 값을 채용할 수 있다. 이 비표면적은, JIS Z 8830:2013(ISO9277:2010) 「가스 흡착에 의한 분체(고체)의 비표면적 측정 방법」의 규정에 준하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 용사 입자의 비표면적 측정은, 마이크로 메리틱스사 제조의 표면적 측정 장치, 상품명 「FlowSorb II 2300」을 사용해서 행할 수 있다.

[0014] 그리고, 평균 입자 직경이 1㎛ 이상인 용사 입자에 대해서는, 레이저 회절·산란법에 기초하는 입도 분포 측정 장치에 의해 측정된 체적 기준의 입도 분포에 있어서의 적산값 50%에서의 입경(50% 체적 평균 입자 직경)을 「평균 입자 직경」으로서 채용하고 있다. 또한 당업자라면 이해할 수 있는 바와 같이, 상기 측정법을 적용하는 용사 입자의 입자 직경 임계값(1㎛)은 반드시 엄밀한 것은 아니다. 예를 들어, 사용하는 분석 기기의 정밀도 등에 따라서, 용사 입자의 입자 직경이 1㎛ 근방인 경우에는, 레이저 회절·산란법에 기초하여 평균 입자 직경을 측정해도 된다.

[0015] 여기에 개시되는 용사용 슬러리의 바람직한 일 형태에 대하여, 상기 용사용 슬러리의 점도는, 1000mPa·s 이하인 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 구성에 의해, 용사 입자의 침강이 억제되어, 유동 상태가 적합하게 조절

되어 있는 용사용 슬러리가 제공된다.

[0016] 본 명세서에 있어서, 용사용 슬러리의 점도는, 회전식 점도계를 사용하여 측정되는, 실온(25℃)에 있어서의 점도이다. 이러한 점도는, 예를 들어 B형 점도계(예를 들어, 리온 가부시키가이샤 제조, 비스코테스터 VT-03F)를 사용하여 측정한 값을 채용할 수 있다.

[0017] 여기에 개시되는 용사용 슬러리의 바람직한 일 형태에 대하여, 상기 분산매는, 수계 분산매인 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 구성으로 함으로써, 유기 용제의 사용을 저감 또는 필요로 하지 않고, 환경 부하가 저감된 용사용 재료가 제공된다. 또한, 수계 분산매를 사용하면, 비수계 분산매를 사용한 경우에 비하여, 얻어지는 용사 피막의 표면이 매끄러워지게 되어 표면 조도가 저감되는 점에서 유익하다.

[0018] 여기에 개시되는 용사용 슬러리의 바람직한 일 형태에 대하여, 상기 분산매는, 비수계 분산매인 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 구성으로 함으로써, 보다 저온에서의 용사가 가능한 용사용 재료가 제공된다. 또한, 비수계 분산매를 사용하면, 수계 분산매를 사용한 경우에 비하여, 얻어지는 용사 피막의 기공률이 저하되는 점에서 유익하다.

[0019] 또 다른 측면에 있어서, 본 발명은, 상기한 어느 용사용 슬러리를 용사해서 얻어지는 용사 피막을 제공한다. 이러한 용사 피막은, 예를 들어 평균 입자 직경이 비교적 작은 용사 입자를 사용하여, 고효율로 용사함으로써 형성된 것일 수 있다. 따라서, 치밀하고 밀착성 및 피막 강도가 높은 용사 피막으로서 형성될 수 있다.

[0020] 또한, 다른 측면에 있어서, 여기에 개시되는 기술은, 용사 피막의 형성 방법을 제공한다. 이러한 방법에서는, 상기한 어느 용사용 슬러리를 용사함으로써 용사 피막을 형성하는 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 구성에 의하면, 예를 들어 평균 입자 직경이 비교적 작은 용사 입자를, 유동성 좋게, 또한 고효율로 용사 장치 및 용사 프레임에 공급할 수 있으며, 예를 들어 치밀하고 밀착성 및 피막 강도가 높은 용사 피막을 형성할 수 있다.

[0021] 여기에 개시되는 용사 피막의 형성 방법의 바람직한 일 형태에 있어서는, 상기 용사용 슬러리를, 10mL/min 이상 200mL/min 이하의 유속으로 용사 장치에 공급해서 용사하는 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 구성에 의해, 예를 들어 공급 장치를 이송되는 용사용 슬러리의 흐름(흐름 분포)의 상태를 난류로 할 수 있어, 용사용 슬러리의 이송, 나아가서는 용사 입자의 이송을, 효율적으로 실시하는 것이 가능해진다.

[0022] 여기에 개시되는 용사 피막의 형성 방법의 바람직한 일 형태에 있어서는, 상기 용사용 슬러리를 고속 프레임 용사 또는 플라즈마 용사해서 용사 피막을 형성하는 것을 특징으로 하고 있다. 상기한 용사용 슬러리에 있어서의 분산매는, 수계 용매 및 비수계 용매의 어느 것이어도 된다. 따라서, 원하는 피막 특성을 실현하기에 적합한 용사 방법을 채용해서 용사 피막을 형성할 수 있다.

[0023] 여기에 개시되는 용사 피막의 형성 방법의 바람직한 일 형태에 있어서는, 상기 용사용 슬러리를 액시얼 피드 방식으로 용사 장치에 공급하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 구성에 의하면, 슬러리 중의 용사 입자를 용사 열원에 축방향으로 투입하기 때문에, 보다 많은 용사 입자를 피막 형성에 기여시킬 수 있고, 높은 용사 효율로 용사 피막을 형성할 수 있어 바람직하다.

[0024] 또한, 「액시얼 피드 방식」이란, 용사 열원(예를 들어, 플라즈마 아크나 연소염)의 중심으로부터, 이러한 용사 열원의 발생 방향이나 토치 노즐의 축방향으로 용사용 슬러리를 공급하는 방법이다.

[0025] 여기에 개시되는 용사 피막의 형성 방법의 바람직한 일 형태에 있어서는, 상기 용사용 슬러리를, 2개의 피더를 사용하여, 양쪽 피더로부터의 용사용 슬러리의 공급량의 변동 주기가 서로 역위상이 되도록 해서 용사 장치에 공급하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 구성에 의하면, 비교적 평균 입자 직경이 큰 용사재가 슬러리 중에서 응집하거나 침강하는 것을 더 억제하여, 슬러리를 얼룩이 없이 거의 일정한 비율로 공급하는 것이 가능해진다. 이에 의해, 피막 조직에 변동이 적은 용사 피막을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0026] 여기에 개시되는 용사 피막의 형성 방법의 바람직한 일 형태에 있어서는, 상기 용사용 슬러리를 피더로부터 송출해서 용사 장치의 바로 앞에서 탱크에 일단 저류하고, 자연 낙하를 이용해서 그 탱크 내의 용사용 슬러리를 용사 장치에 공급하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0027] 이러한 구성에 의하면, 용사 장치 바로 앞의 탱크에 있어서 용사용 슬러리의 상태를 조절할 수 있어, 비교적 평균 입자 직경이 큰 용사재가 슬러리 중에서 응집하거나 침강하는 것을 억제하여, 용사용 슬러리를 얼룩 없이 거의 일정한 비율로 공급하는 것이 가능해진다. 이에 의해서도, 피막 조직에 변동이 적은 용사 피막을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0028] 여기에 개시되는 용사 피막의 형성 방법의 바람직한 일 형태에 있어서는, 도전성 튜브를 통해서 용사 장치로 상기 용사용 슬러리를 공급하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 구성에 의하면, 도전성 튜브 내를 유동하는 용사용 슬러리에 대하여 정전기의 발생이 억제되고, 용사 입자의 공급량에 변동이 일어나기 어려워지기 때문에 바람직하다.

[0029] 또 다른 측면에 있어서, 여기에 개시되는 기술은, 용사용 슬러리를 조제하기 위해서 사용되는 용사용 슬러리 조제용 재료(이하, 단순히 「조제용 재료」라고 하는 경우가 있음)를 제공한다. 여기서, 용사용 슬러리란, 세라믹스, 서멧 및 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 재료로 이루어지는 용사 입자와, 분산매를 포함한다. 그리고, 상기 용사용 슬러리 800mL 중에 포함되는 상기 용사 입자를 Akg이라 하고, 상기 용사 입자가 분산 상태에 있는 상기 용사용 슬러리 800mL를, 내경 5㎜, 길이 5m이고, 수평으로 배치되어 있는 튜브에, 유속 35mL/min으로 공급해서 회수되는 회수 슬러리에 대하여, 상기 회수 슬러리에 포함되는 상기 용사 입자의 질량을 Bkg이라 했을 때, 다음 식: If(%)=B/A×100으로 산출되는 공급성 지수 If가 70% 이상이다. 그리고, 여기에 개시되는 슬러리 조제용 재료는, 적어도, 상기 용사용 슬러리를 구성하는 임의의 1종류 이상의 구성 성분을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0030] 상기한 용사용 슬러리는, 그 구성 성분이 가령 침전이 발생할 수 있는 것이었다고 해도, 침전 고화가 억제되어 있다. 따라서, 예를 들어 용사용 슬러리의 구성 성분을 복수의 단위로 나눈 경우(예를 들어, 분포화한 경우)라 해도, 그들을 혼합함으로써 상기 용사용 슬러리를 적합하고 또한 간편하게 조제할 수 있다. 또한, 이 용사용 슬러리를 복수의 단위로 나눔으로써, 보다 보존 안정성이 높아짐과 함께, 보관 시의 공간 절약화 및 수송 용이성을 실현할 수 있어서 바람직하다.

[0031] 여기에 개시되는 조제용 재료의 바람직한 일 형태에서는, 상기 용사용 슬러리를 조제하기 위한 정보를 더 구비하는 것을 특징으로 하고 있다. 이에 의해, 이 조제용 재료가 용사용 슬러리의 구성 재료의 일부인 경우에도, 용사용 슬러리를 적절하게 조제할 수 있다.

[0032] 여기에 개시되는 조제용 재료의 바람직한 일 형태에 있어서, 상기 어느 1종류 이상의 구성 성분은, 상기 용사 입자를 포함하는 것일 수 있다. 또는, 상기 어느 1종류 이상의 구성 성분은, 상기 용사 입자와, 상기 분산매의 적어도 일부를 포함하는 것일 수 있다. 그리고, 이 조제용 재료는, 분산제를 더 포함하는 것일 수 있다. 즉, 여기에 개시되는 조제용 재료는, 예를 들어 사용자의 요망에 따른 다양한 형태로 제공될 수 있다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0033] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 특별히 언급하고 있는 사항 이외의 사항으로서 본 발명의 실시에 필요한 사항은, 당해 분야에 있어서의 종래 기술에 기초하여 당업자라면 파악할 수 있다. 본 발명은, 본 명세서에 개시되어 있는 내용과 당해 분야에 있어서의 기술 상식에 기초하여 실시할 수 있다.

[0034] [용사용 슬러리]

[0035] 여기에 개시되는 용사용 슬러리는, 본질적으로, 세라믹스, 서멧 및 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 재료로 이루어지는 용사 입자와, 분산매를 포함한다. 그리고, 이하에서 규정되는 공급성 지수 If가 70% 이상인 것을 특징으로 하고 있다.

[0036] <공급성 지수 If의 산출>

[0037] (1) 용사용 슬러리 800mL 중에 포함되는 용사 입자를 Akg이라 한다.

[0038] (2) 용사 입자가 분산 상태에 있는 용사용 슬러리 800mL를, 내경 5㎜, 길이 5m이고, 수평으로 배치되어 있는 튜브에, 유속 35mL/min으로 공급해서 회수되는 회수 슬러리에 대하여, 상기 회수 슬러리에 포함되는 용사 입자의 질량을 Bkg이라 한다.

[0039] (3) 상기 A, B에 기초하여, 다음 식: If(%)=B/A×100으로 산출되는 값을 공급성 지수 If로 한다.

[0040] (용사 입자)

[0041] 여기에 개시되는 용사용 슬러리는, 세라믹스, 서멧 및 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 재료로 이루어지는 용사 입자를 포함할 수 있다.

[0042] 여기서, 세라믹스로서는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 각종 금속의 산화물로 이루어지는 산화물계 세라

믹스 또는, 금속의 탄화물 탄화물로 이루어지는 탄화물계 세라믹스, 금속의 질화물로 이루어지는 질화물계 세라믹스, 그 밖에, 금속의 붕화물, 불화물, 수산화물, 탄산염, 인산염 등의 비산화물로 이루어지는 비산화물계 세라믹스를 고려할 수 있다.

[0043] 여기서, 산화물계 세라믹스로서는, 특별히 한정되지 않고 각종 금속의 산화물로 할 수 있다. 이러한 산화물계 세라믹스를 구성하는 금속 원소로서는, 예를 들어 B, Si, Ge, Sb, Bi 등의 반금속 원소, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Ga, In, Sn, Pb, P 등의 전형 금속 원소, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au 등의 전이 금속 원소, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu 등의 란타노이드 원소로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 그 중에서도, Mg, Y, Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Zn, Al, Er로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소인 것이 바람직하다. 또한, 여기에 개시되는 산화물계 세라믹스는, 이상의 금속 원소 외에도, F, Cl, Br, I 등의 할로겐 원소를 포함하는 것도 바람직하다.

[0044] 산화물계 세라믹스로서는, 보다 구체적으로는, 예를 들어 알루미나, 지르코니아, 이트리아, 크로미아, 티타니아, 코발타이트, 마그네시아, 실리카, 칼시아, 세리아, 페라이트, 스피넬, 지르콘, 포르스테라이트, 스테아타이트, 코디어라이트, 멀라이트, 산화니켈, 산화은, 산화구리, 산화아연, 산화갈륨, 산화 스트론튬, 산화스칸듐, 산화사마륨, 산화비스무트, 산화란탄, 산화루테튬, 산화하프늄, 산화바나듐, 산화니오븀, 산화텅스텐, 망간산화물, 산화탄탈륨, 산화테르븀, 산화유로퓸, 산화네오디뮴, 산화주석, 산화안티몬, 안티몬 함유 산화주석, 산화인듐, 티타늄산바륨, 티타늄산납, 티타늄산지르콘산납, Mn-Zn 페라이트, Ni-Zn 페라이트, 사이알론, 주석 함유 산화인듐, 산화지르코늄 알루미네이트, 산화지르코늄 실리케이트, 산화하프늄 알루미네이트, 산화하프늄 실리케이트, 산화티타늄 실리케이트, 산화란탄 실리케이트, 산화란탄 알루미네이트, 산화이트륨 실리케이트, 산화티타늄 실리케이트, 산화탄탈륨 실리케이트, 이트륨 옥시불화물, 이트륨 옥시염화물, 이트륨 옥시브롬화물, 이트륨 옥시요오드화물 등이 예시된다.

[0045] 또한, 비산화물계 세라믹스로서는, 예를 들어 텅스텐 카바이드, 크롬 카바이드, 니오븀 카바이드, 탄화바나듐, 탄화탄탈, 탄화티타늄, 탄화지르코늄, 탄화하프늄, 탄화규소 및 탄화붕소 등의 탄화물계 세라믹스나, 질화규소, 질화알루미늄 등의 질화물계 세라믹스, 붕화하프늄, 붕화지르코늄, 붕화탄탈륨 및 붕화티타늄 등의 붕화물계 세라믹스, 히드록시아파타이트 등의 수산화물계 세라믹스, 인산칼슘 등의 인산계 세라믹스 등을 들 수 있다.

[0046] 금속으로서는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 상기한 세라믹스 구성 원소로서 예로 든 각종 금속 원소의 단체나, 이들 원소와 다른 1종 이상의 원소로 이루어지는 합금 등을 들 수 있다. 금속의 단체로서는, 예를 들어 전형적으로는, 니켈, 구리, 알루미늄, 철, 크롬, 니오븀, 몰리브덴, 주석 및 납 등이 예시된다. 또한, 합금으로서는, 니켈기합금, 크롬기합금, 구리기합금, 철강 등을 들 수 있다. 또한, 여기에서 말하는 합금이란, 상기 금속 원소와, 다른 1종 이상의 원소로 이루어지고, 금속적인 성질을 나타내는 물질을 포함하는 의미이며, 그 혼합 방법은, 고용체, 금속 간 화합물 및 그것들의 혼합의 어느 것이어도 된다.

[0047] 서멧(Cermet)으로서는 특별히 제한되지 않으며, 세라믹스 입자를 금속 매트릭스로 결합시킨 복합 재료 전반을 고려할 수 있다. 이러한 서멧으로서는, 예를 들어 상기에서 예를 든 세라믹스와 금속의 복합체로 할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들어 탄화티타늄(TiC)이나 탄질화티타늄(TiCN) 등의 티타늄 화합물계, 텅스텐 카바이드(WC)나 크롬 카바이드(CrC) 등의 탄화물계 세라믹스 혹은 알루미나($Al_2O_3$) 등의 산화물계 세라믹스와, 철(Fe), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni) 등의 금속과의 복합체(서멧)를 전형례로서 들 수 있다. 이러한 서멧은, 예를 들어 원하는 세라믹스 입자와 금속 입자를 적절한 분위기에서 소성함으로써 준비할 수 있다.

[0048] 또한, 상기한 용사 입자를 구성하는 재료는, 기능성을 높일 목적 등으로, 상기에 예시한 이외의 원소가 도입되어 있어도 된다. 또한, 상기한 세라믹스, 서멧 및 금속은, 각각이 2 이상의 조성을 갖는 재료의 혼합체 또는 복합체여도 된다. 또한, 세라믹스, 서멧 및 금속의 어느 2 이상이, 혼합체로 되어 있어도 된다.

[0049] 상기한 용사 입자는, 평균 입자 직경이 30㎛ 정도 이하이면 특별히 제한되지 않고, 평균 입자 직경의 하한에 대해서도 특별히 제한은 없다. 여기서, 용사 입자는, 평균 입자 직경이 비교적 작은 것을 여기에 개시되는 용사용 슬러리로서 사용하는 것이, 그 공급성의 향상 효과가 명료하게 되기 때문에 바람직하다. 이러한 관점에서, 용사 입자의 평균 입자 직경은, 예를 들어 10㎛ 이하로 할 수 있으며, 바람직하게는 8㎛ 이하, 보다 바람직하게는 5㎛ 이하, 예를 들어 1㎛ 이하로 할 수 있다. 평균 입자 직경의 하한에 대해서는, 이러한 용사용 슬러리의 점성이나 유동성을 고려한 경우에, 예를 들어 0.01㎛ 이상으로 할 수 있으며, 바람직하게는 0.05㎛ 이상, 보다 바람직하게는 0.1㎛ 이상, 예를 들어 0.5㎛ 이상으로 할 수 있다.

[0050] 또한, 통상적으로, 예를 들어 평균 입자 직경이 10㎛ 이하 정도의 미세한 용사 입자를 용사 재료로서 사용하면,

비표면적의 증대에 수반하여 그 유동성이 저하될 수 있다. 그렇게 하면, 이와 같은 용사 재료는 용사 장치에 대한 공급성이 떨어지고, 용사 재료가 공급 경로에 부착되는 등, 용사 장치에 공급되기 어려워, 피막 형성능이 저하되는 경우가 있다. 그리고 또한, 이와 같은 용사 재료는 그 질량이 작기 때문에, 용사 프레임이나 제트 기류에 휘겨져서 적합하게 비행시키는 것이 곤란해질 수 있다. 이에 반하여, 여기에 개시되는 용사용 슬러리에 있어서는, 예를 들어 평균 입자 직경이 10㎛ 이하의 용사 입자라 해도, 용사 장치에 대한 공급성을 고려해서 슬러리로서 조제되어 있는 점에서, 공급 경로 등으로의 부착이 억제되어, 피막 형성능을 높게 유지할 수 있다. 또한, 슬러리의 상태에서 프레임이나 제트 기류에 공급되는 점에서, 이러한 프레임이나 제트에 휘겨지는 일 없이 흐름에 실릴 수 있고, 또한, 비행 중에 분산매가 제거되는 점에서, 용사 효율을 더 높게 유지해서 용사 피막을 형성할 수 있다.

[0051] 또한, 용사 입자는, 반드시 이것으로 한정되는 것은 아니지만, 비표면적이 너무 크면 용사용 슬러리의 점성이 너무 높아지게 되어, 공급성이 떨어지기 때문에 바람직하지 않다. 용사 입자의 비표면적은, 50㎡/g 이하인 것이 바람직하고, 40㎡/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 30㎡/g 이하(예를 들어 20㎡/g 이하, 나아가 10㎡/g 이하)인 것이 특히 바람직하다. 또한, 비표면적이 너무 작으면, 용사용 슬러리의 점성이 낮다고 하는 점에서는 적합하지만, 용사 입자를 구성하는 재료의 비중 영향이 커지게 되어, 고액 분리가 발생되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 비표면적의 하한은 엄밀하게 제한되는 것이 아니지만, 예를 들어 0.1㎡/g 이상으로 할 수 있다. 비표면적은, 가스 흡착법에 의해 측정되는 값을 채용할 수 있다. 비표면적은, 전술한 바와 같이, JIS Z 8830:2013(ISO9277:2010) 「가스 흡착에 의한 분체(고체)의 비표면적 측정 방법」의 규정에 준하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 용사 입자의 비표면적 측정은, 마이크로 메리틱스사 제조의 표면적 측정 장치, 상품명 「FlowSorb II 2300」을 사용해서 행할 수 있다.

[0052] (분산매)

[0053] 여기에 개시되는 용사용 슬러리는, 수계 또는 비수계의 분산매를 포함할 수 있다.

[0054] 수계 분산매로서는, 물 또는, 물과 수용성 유기 용매의 혼합물(혼합 수용액)을 들 수 있다. 물로서는, 수돗물, 이온 교환수(탈이온수), 증류수, 순수 등을 사용할 수 있다. 이 혼합 수용액을 구성하는 물 이외의 유기 용매로서는, 물과 균질하게 혼합할 수 있는 유기 용제(예를 들어, 탄소수가 1 내지 4의 저급 알코올 또는 저급 케톤 등)의 1종 또는 2종 이상을 적절히 선택해서 사용할 수 있다. 수계 용매로서는, 예를 들어 상기 수계 용매의 80질량% 이상(보다 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 95질량% 이상)이 물인 혼합 수용액의 사용이 바람직하다. 특히 바람직한 예로서, 실질적으로 물로 이루어지는 수계 용매(예를 들어, 수돗물, 증류수, 순수, 정제수)를 들 수 있다.

[0055] 비수계 용매로서는, 전형적으로는 물을 포함하지 않는(예를 들어, 물로 희석 불가능한) 유기 용매를 들 수 있다. 이러한 유기 용매로서는 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올 등의 알코올류, 톨루엔, 헥산, 등유 등의 유기 용매의 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합해서 사용하는 것을 들 수 있다.

[0056] 사용하는 분산매의 종류나 조성은, 예를 들어 용사용 슬러리의 용사 방법에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 즉, 예를 들어 용사용 슬러리를 고속 프레임 용사법에 의해 용사하는 경우에는, 수계 용매 또는 비수계 용매의 어느 것을 사용해도 된다. 수계 분산매를 사용하면, 비수계 분산매를 사용한 경우에 비하여, 얻어지는 용사 피막의 표면 조도가 향상되는(매끄러워지는) 점에서 유익하다. 비수계 분산매를 사용하면, 수계 분산매를 사용한 경우에 비하여, 얻어지는 용사 피막의 기공률이 저하되는 점에서 유익하다.

[0057] (분산제)

[0058] 또한, 여기에 개시되는 용사용 슬러리는, 필요에 따라 분산제를 더 함유해도 된다. 여기서 분산제란, 용사용 슬러리에 있어서, 분산매 중에서의 용사 입자의 분산 안정성을 향상시킬 수 있는 화합물 일반을 의미한다. 이러한 분산제는, 예를 들어 본질적으로, 용사 입자에 작용하는 화합물이어도 되고, 분산매에 작용하는 화합물이어도 된다. 또한, 예를 들어 용사 입자 또는 분산매에 대한 작용에 의해, 용사 입자의 표면 습윤성을 개선하는 화합물이어도 되고, 용사 입자를 해교시키는 화합물이어도 되고, 해교된 용사 입자의 재응집을 억제·저해하는 화합물이어도 된다.

[0059] 분산제는, 상기 분산매에 따라서 수계 분산제와 비수계 분산제로부터 적절히 선택해서 사용할 수 있다. 또한, 이러한 분산제로서는, 고분자형 분산제, 계면 활성제형 분산제('저분자형 분산제'라고도 함) 또는 무기형 분산제의 어느 것이어도 되고, 또한, 이들은 음이온성, 양이온성 또는 비이온성의 어느 것이어도 된다. 즉, 분산제

의 분자 구조 중에, 음이온성기, 양이온성기 및 비이온성기의 적어도 1종의 관능기를 갖는 것일 수 있다.

[0060] 고분자형 분산제의 예로서는, 수계 분산제로서, 폴리카르복실산 나트륨염, 폴리카르복실산 암모늄염, 폴리카르복실산계 고분자 등의 폴리카르복실산계 화합물로 이루어지는 분산제, 폴리스티렌술폰산 나트륨염, 폴리스티렌술폰산 암모늄염, 폴리이소프렌술폰산 나트륨염, 폴리이소프렌술폰산 암모늄염, 나프탈렌술폰산 나트륨염, 나프탈렌술폰산 암모늄염, 나프탈렌술폰산 포르말린 축합물의 나트륨염, 나프탈렌술폰산 포르말린 축합물의 암모늄염 등의 술폰산계 화합물로 이루어지는 분산제, 폴리에틸렌글리콜 화합물로 이루어지는 분산제 등을 들 수 있다. 또한, 비수계 분산제로서, 폴리아크릴산염, 폴리메타아크릴산염, 폴리아크릴아미드, 폴리메타아크릴아미드 등의 아크릴계 화합물로 이루어지는 분산제, 폴리카르복실산의 일부에 알킬에스테르 결합을 갖는 폴리카르복실산 부분 알킬에스테르 화합물로 이루어지는 분산제, 폴리에테르 화합물로 이루어지는 분산제, 폴리알킬렌폴리아민 화합물로 이루어지는 분산제 등을 들 수 있다.

[0061] 또한, 이 기재로부터 명백해진 바와 같이, 예를 들어 본 명세서에서 의미하는 「폴리카르복실산계 화합물」의 개념에는, 당해 폴리카르복실산계 화합물 및 그의 염이 포함된다. 다른 화합물에 대해서도 마찬가지이다.

[0062] 또한, 편의상, 수계 분산제 또는 비수계 분산제의 어느 것으로 분류한 화합물이라도, 그 상세한 화학 구조나 사용 형태에 의해, 다른 쪽 비수계 분산제 또는 수계 분산제로서 사용되는 화합물도 있을 수 있다.

[0063] 계면 활성제형 분산제('저분자형 분산제'라고도 함)의 예로서는, 수계 분산제로서, 알킬술폰산계 화합물로 이루어지는 분산제, 제4급 암모늄 화합물로 이루어지는 분산제, 알킬렌옥사이드 화합물로 이루어지는 분산제 등을 들 수 있다. 또한, 비수계 분산제로서, 다가 알코올 에스테르 화합물로 이루어지는 분산제, 알킬폴리아민 화합물로 이루어지는 분산제, 알킬이미다졸린 등의 이미다졸린 화합물로 이루어지는 분산제 등을 들 수 있다.

[0064] 무기형 분산제의 예로서는, 수계 분산제로서, 예를 들어 오르토인산염, 메타인산염, 폴리인산염, 피로인산염, 트리폴리인산염, 헥사메타인산염 및 유기 인산염 등의 인산염, 황산제2철, 황산제1철, 염화제2철 및 염화제1철 등의 철염, 황산알루미늄, 폴리염화알루미늄 및 알루민산 나트륨 등의 알루미늄염, 황산칼슘, 수산화칼슘 및 제2 인산칼슘 등의 칼슘염 등을 들 수 있다.

[0065] 이상의 분산제는, 어느 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 병용하도록 해도 된다. 여기에 개시되는 기술에 있어서는, 구체적인 일례로서, 알킬이미다졸린 화합물계의 분산제와, 폴리아크릴산 화합물로 이루어지는 분산제를 병용하는 것을 바람직한 일 형태로 하고 있다. 분산제의 함유량은, 용사 입자의 조성(물성) 등에 따라 다르기 때문에 반드시 한정되는 것은 아니지만, 전형적으로는, 용사 입자의 질량을 100질량%라 했을 때, 0.01 내지 10질량%의 범위로 하는 것을 대략의 기준으로 할 수 있다.

[0066] 용사용 슬러리는, 상기 분산매에 용사 입자를 혼합해서 분산시킴으로써 조제할 수 있다. 이러한 분산에는, 호모지나이저, 날개식 교반기 등의 혼합기, 분산기 등을 사용할 수 있다.

[0067] 이와 같이 하여 조제되는 용사용 슬러리는, 상기 (1) 내지 (3)에서 구해지는 공급성 지수 If가 70% 이상으로 되도록 조정됨으로써 특징지어져 있다.

[0068] 이러한 공급성 지수란, 용사용 슬러리에 있어서의 용사 입자의 용사 장치에 대한 공급성을 평가할 수 있는 지표이다.

[0069] 800mL의 용사용 슬러리에 대하여 상기 공급성 지수 If를 규정함으로써, 다양한 용사 조건(예를 들어, 보다 대규모화된 용사 조건 등)에 의해 사용될 수 있는 용사용 슬러리에 관한 공급성을 보다 적절하게 평가할 수 있다. 나아가서는, 다양한 용사 조건에 있어서도 양호한 용사를 행할 수 있는 용사용 슬러리의 다양한 설계 기준을 얻을 수 있다.

[0070] 또한, 공급 속도를 유속 35mL/min으로 규정함으로써, 상기한 치수의 튜브 내를 이송되는 용사용 슬러리에 난류를 발생시킬 수 있다. 이러한 난류를 발생시킴으로써, 슬러리의 압출력 및 용사 입자의 분산성을 높인 상태에서 슬러리의 공급성을 평가할 수 있어서 바람직하다. 또한, 이 공급성의 평가에 사용하는 튜브의 재질은 엄밀하게는 제한되지 않지만, 용사용 슬러리의 매끄러운 공급 조건을 실현할 수 있도록, 예를 들어 폴리우레탄, 염화비닐, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 유연성이 있는 수지제 튜브를 사용하는 것이 바람직하다. 외부로부터 튜브 내에서 유동하는 용사 입자의 모습을 확인할 수 있도록, 투명 내지는 반투명의 튜브를 사용할 수도 있다.

[0071] 그리고, 여기에 개시되는 기술에 있어서는, 이러한 공급성 지수 If가 70% 이상임으로써, 용사 장치에 대한 용사 입자의 공급성이 충분하다고 판단하도록 하고 있다. 이러한 공급성 지수 If는, 75% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하며, 85% 이상, 예를 들어 90% 이상(이상적으로는, 100%)인 것이 보다 한층 바람

직하다. 이러한 공급성 지수를 충족하는 용사용 슬러리는, 상기 슬러리를 용사 장치에 공급할 때 용사 입자의 침강이 억제되어, 보다 많은 용사 입자를 용사 장치에 공급할 수 있다. 또한, 용사용 슬러리의 공급 직후와 공급의 최후에, 슬러리 농도에 차가 발생하기 어렵다. 이에 의해, 용사 입자를, 고효율이고 또한 안정적으로 용사 장치에 공급할 수 있어, 고품질의 용사 피막을 형성할 수 있다.

[0072] 이상과 같은 용사용 슬러리에 있어서의 용사 입자의 비율은 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 용사용 슬러리의 전체에 차지하는 용사 입자의 비율이, 10질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15질량% 이상, 예를 들어 20질량% 이상으로 할 수 있다. 고형분 농도를 10질량% 이상으로 함으로써 용사용 슬러리로부터 단위 시간당 제조되는 용사 피막의 두께, 즉 용사 효율을 향상시킬 수 있다.

[0073] 또한, 용사용 슬러리에 있어서의 용사 입자의 비율은, 50질량% 이하로 할 수 있고, 바람직하게는 45질량% 이하, 예를 들어 40질량% 이하로 할 수 있다. 고형분 농도를 50질량% 이하로 함으로써, 용사용 슬러리를 용사 장치에 공급하기에 적합한 유동성을 실현할 수 있다.

[0074] 또한, 반드시 제한되는 것이 아니지만, 용사용 슬러리의 점도는 1000mPa·s 이하로 할 수 있고, 바람직하게는 500mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 100mPa·s 이하, 예를 들어 50mPa·s 이하로 할 수 있다. 용사용 슬러리의 점도가 저하됨으로써, 유동성을 더 향상시킬 수 있다. 용사용 슬러리의 점도 하한에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 점도가 낮은 용사용 슬러리는 용사 입자의 비율이 적은 것을 의미할 수 있다. 이러한 관점에서, 용사용 슬러리의 점도는, 예를 들어 0.1mPa·s 이상인 것이 바람직하다. 용사용 슬러리의 점도를 상기 범위에서 조정함으로써, 공급성 지표를 바람직한 범위로 조정할 수 있다.

[0075] 용사용 슬러리에 있어서의, 용사 입자의 제타 전위의 절댓값은, 50㎷ 이하인 것이 바람직하다. 용사용 슬러리에 있어서의 제타 전위의 절댓값이 0㎷에 가까울수록 공급성 지표의 값을 향상시킬 수 있다. 용사 입자의 제타 전위의 값은, 예를 들어 전기 영동법이나 초음파 감쇠법, 전기 음향법 등에 의해 측정할 수 있다. 전기 영동법에 의한 측정은, 예를 들어 오츠카 덴시사 제조의 "ELS-Z"를 사용하여, 초음파 감쇠법에 의한 측정은, 예를 들어 디스퍼전 테크놀로지사(Dispersion Technology Inc.) 제조의 "DT-1200"를 사용하여, 전기 음향법에 의한 측정은, 예를 들어 콜로이달 다이내믹사(Colloidal Dynamics LLC) 제조의 ZetaProb를 사용하여, 실시할 수 있다.

[0076] 또한, 용사용 슬러리의 pH는, 특별히 제한되지 않지만, 2 이상 12 이하인 것이 바람직하다. 용사용 슬러리의 취급 용이성의 면에서는 pH가 6 이상 8 이하인 것이 바람직하다. 한편, 예를 들어 용사 입자의 제타 전위를 조정할 목적 등으로, pH를 6 이상 8 이하의 범위 외, 예를 들어 7 이상 11 이하, 혹은 3 이상 7 이하로 해도 된다.

[0077] 용사용 슬러리의 pH는 공지의 각종의 산, 염기, 또는 그들의 염에 의해 조정된다. 구체적으로는, 카르복실산, 유기 포스폰산, 유기 술폰산 등의 유기산이나, 인산, 아인산, 황산, 질산, 염산, 붕산, 탄산 등의 무기산, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 트리메탄올아민, 모노에탄올아민 등의 유기 염기, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 암모니아 등의 무기 염기, 또는 그들의 염이 바람직하게 사용된다.

[0078] 또한, 용사용 슬러리의 pH는, 유리 전극식의 pH 미터(예를 들어, (주)호리바 세이사쿠쇼사 제조, 탁상형 pH 미터(F-72))를 사용하고, pH 표준액(예를 들어, 프탈산염 pH 표준액(pH: 4.005/25℃), 중성 인산염 pH 표준액(pH: 6.865/25℃), 탄산염 pH 표준액(pH: 10.012/25℃))을 사용하여, JIS Z8802:2011에 준거해서 측정한 값을 채용할 수 있다.

[0079] 용사용 슬러리에 있어서의, 용사 입자가 2차 입자를 형성하고 있는 것이 바람직하다. 용사 입자가 형성하고 있는 2차 입자의 양이나 평균 입자 직경을 조정함으로써, 공급성 지표를 조정할 수 있다. 용사 입자가 2차 입자를 형성하고 있는지 여부는, 예를 들어 레이저 회절·산란법에 기초하는 입도 분포 측정 장치에 의해 측정된 평균 입자 직경(D50)의 값이, 용사용 슬러리 조정 전의 용사 입자의 1차 입자 직경보다도 커지게 되었는지 여부로 판단할 수 있다. 용사용 슬러리 중에서 형성하고 있는 용사 입자의 2차 입자의 평균 입자 직경은, 30㎛ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 25㎛ 이하, 더 바람직하게는 15㎛ 이하이다. 또한, 용사용 슬러리 조정 전의 용사 입자의 1차 입자 직경에 대하여, 용사용 슬러리 중의 용사 입자의 2차 입자의 평균 입자 직경이 어느 정도 확대되었는지에 의해서도 판단할 수 있다. 예를 들어, 용사용 슬러리 중에서 형성하고 있는 용사 입자의 2차 입자의 평균 입자 직경은, 용사용 슬러리 조정 전의 용사 입자의 1차 입자 직경보다도 1.2배 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.5배 이상이다.

[0080] (그 밖의 임의 성분)

[0081] 용사용 슬러리는, 필요에 따라 점도 조정제를 더 함유해도 된다. 여기서 점도 조정제란, 용사용 슬러리의 점도

를 감소 또는 증대시킬 수 있는 화합물을 의미한다. 용사용 슬러리의 점도를 적절하게 조정함으로써, 용사용 슬러리 중의 용사 입자의 함유량이 비교적 높은 경우에서도 용사용 슬러리의 공급성의 저하를 억제할 수 있다. 점도 조정제로서 사용하는 것이 가능한 화합물의 예로서는, 비이온성 중합체, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜 등의 폴리에테르나, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아세트산 비닐, 폴리비닐 벤질트리메칠암모늄 클로라이드, 수계 우레탄 수지, 아라비아 고무, 키토산, 셀룰로오스, 결정 셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스 암모늄, 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시비닐 중합체, 리그닌술폰산염, 전분 등을 들 수 있다. 점도 조정제의 함유량은, 0.01 내지 10질량%의 범위로 할 수 있다.

[0082] 용사용 슬러리는, 필요에 따라 응집제('재분산성 향상제', '케이킹 방지제' 등이라고도 함)를 더 함유해도 된다. 여기서 응집제란, 용사용 슬러리 중의 용사 입자를 응집(agglomeration)시킬 수 있는 화합물을 의미한다. 전형적으로는, 용사용 슬러리 중의 용사 입자를 연응집(flocculation)시킬 수 있는 화합물을 의미한다. 용사 입자의 물성에도 의하지만, 용사용 슬러리 중에 응집제('재분산성 향상제'나 '케이킹 방지제' 등을 포함함)가 포함되는 경우, 용사 입자끼리의 사이에 응집제가 개재한 상태에서 용사 입자의 침전이 발생함으로써, 침전한 용사 입자의 응결(aggregation)이 억제되어, 재분산성이 향상된다. 즉, 침전한 용사 입자는 침전한 경우라도 개개의 입자가 밀하게 응집(응결일 수 있음)하는 것('케이킹', '하드 케이킹'이라고도 함)을 방지할 수 있다. 따라서, 슬러리를 용사 장치 등으로 이송할 때 슬러리에 발생하는 난류에 의해 비교적 용이하게 재분산할 수 있기 때문에, 이송 중의 침강이 억제되어, 용사 장치에 대한 공급성이 향상된다. 또한, 용사용 슬러리를 용기 내에 넣어서 보관하는 경우에, 장기에 걸치는 정치에 의해 용사 입자가 침전한 경우라도, 예를 들어 용기를 손으로 들고 상하로 흔든다고 하는 간단한 진탕 조작에 의해 재분산할 수 있기 때문에, 용사 장치에 대한 공급성이 향상된다.

[0083] 이러한 응집제 또는 재분산성 향상제로서는, 알루미늄계 화합물, 철계 화합물, 인산계 화합물, 유기 화합물의 어느 것이어도 된다. 알루미늄계 화합물의 예로서는, 황산알루미늄('황산알루미늄'이라고도 함), 염화알루미늄, 폴리염화알루미늄('PAC', 'PACl'이라고도 함) 등을 들 수 있다. 철계 화합물의 예로서는, 염화제2철, 폴리황산제2철 등을 들 수 있다. 인산계 화합물의 예로서는, 피로인산 나트륨 등을 들 수 있다. 유기 화합물의 예로서는, 음이온성, 양이온성 또는 비이온성의 어느 것이어도 되며, 예를 들어 말산, 숙신산, 시트르산, 말레산, 무수 말레산 등의 유기산, 디알릴디메틸암모늄클로라이드 중합체, 염화라우릴트리메틸암모늄, 나프탈렌술폰산 축합물, 트리이소프로필나프탈렌술폰산 나트륨 및 폴리스티렌술폰산 나트륨, 이소부틸렌-말레산 공중합체, 카르복시비닐 중합체 등을 들 수 있다.

[0084] 용사용 슬러리는, 필요에 따라 소포제를 더 함유해도 된다. 여기서 소포제란, 용사용 슬러리의 제조 시나 용사 시에 있어서 용사용 슬러리 중에 기포가 발생하는 것을 방지할 수 있는 화합물, 혹은 용사용 슬러리 중에 발생한 기포를 제거할 수 있는 화합물을 의미한다. 소포제의 예로서는, 실리콘 오일, 실리콘 에멀션계 소포제, 폴리에테르계 소포제, 지방산 에스테르계 소포제 등을 들 수 있다.

[0085] 용사용 슬러리는, 필요에 따라 방부제 또는 곰팡이 방지제, 동결 방지제 등의 첨가제를 더 함유해도 된다. 방부제 또는 곰팡이 방지제의 예로서는, 이소티아졸린계 화합물, 아졸계 화합물, 프로필렌글리콜 등을 들 수 있다. 동결 방지제의 예로서는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린 등의 다가 알코올류 등을 들 수 있다.

[0086] 임의 성분으로서의 상기 분산제, 점도 조정제, 응집제, 재분산성 향상제, 소포제, 동결 방지제, 방부제 또는 곰팡이 방지제 등의 첨가제를 사용하는 경우에는, 용사용 슬러리를 조제할 때 이 첨가제를 용사 입자와 동일한 타이밍에 분산매 첨가해도 되고, 별도의 임의의 타이밍에 첨가해도 된다.

[0087] 또한, 상기에 예시된 각종 첨가제로서의 화합물은, 주된 첨가제 용도로서의 작용 외에, 다른 첨가제로서의 기능을 발현할 수도 있다. 환언하면, 예를 들어 동일한 종류 또는 조성의 화합물이어도, 다른 2 이상의 첨가제로서의 작용을 나타내는 경우가 있을 수 있다.

[0088] [용사용 슬러리 조제용 재료]

[0089] 상기한 바와 같이, 여기에 개시되는 용사용 슬러리는, 가령 용사 입자가 침전한 경우라도, 다시 진탕이나 교반 등의 분산 처리 등에 의해, 양호한 재분산성이 확보될 수 있다. 따라서, 예를 들어 용사 입자가 침전된 상태의 용사용 슬러리를, 용사 입자가 포함되지 않거나 또는 보다 함유량이 적은 구성 부분(전형적으로는, 상청 부분)과, 용사 입자를 모두 포함하거나 또는 보다 함유량이 많은 구성 부분(전형적으로는, 상청 부분을 제거한 잔

부)으로 분할해 두고, 적절히 이것을 혼합해서 진탕 처리 등을 실시함으로써, 상기한 용사용 슬러리를 얻을 수 있다. 나아가, 용사용 슬러리의 구성 성분을, 몇 가지 구성 부분으로서 별개로 준비해 두고, 적절히 이것을 혼합해서 진탕 처리 등을 실시함으로써, 상기한 용사용 슬러리를 얻을 수 있다. 따라서, 이 용사용 슬러리는, 예를 들어 용사용 슬러리를 구성하는 각 구성 성분이, 1종류씩, 혹은 2종류 이상의 혼합물로서 별개의 용기에 넣어져 있으며, 용사에 공급되기 전에 하나로 혼합되는 것으로 조제되어도 된다.

[0090] 이와 같은 관점에 있어서, 여기에 개시되는 기술은, 상기한 용사용 슬러리를 조제하기 위해서 사용되는 용사용 슬러리 조제용 재료를 제공한다. 이 조제용 재료는, 적어도, 상기한 용사용 슬러리를 구성하는 임의의 1종류 이상의 구성 성분을 포함하고 있다. 그리고, 이 조제용 재료를 포함하는, 용사용 슬러리를 구성하는 모든 구성 성분을 하나로 혼합해서 혼합액을 준비한 경우에, 상기 공급성 지수 If가 70% 이상을 충족하도록 구성되어 있다.

[0091] 이 조제용 재료는, 용사용 슬러리를 구성하는 구성 성분의 일부만이어도 된다. 또한, 하나의 조제용 재료 A와, 다른 하나의 조제용 재료 B 또는 2개 이상의 조제용 재료 B, C…를 조합함으로써, 용사용 슬러리를 구성하는 모든 구성 성분이 포함되도록 해도 된다. 또한, 용사용 슬러리는, 예를 들어 용사 입자와 분산매로 나눴을 때, 그 체적비는, (용사 입자 Akg의 체적(mL)):(800-용사 입자Akg의 체적(mL))의 관계가 있다. 또한, 마찬가지로, 용사 입자와 분산매의 중량비를 구할 수도 있다. 이들 체적비 및 중량비는, 공급성 지수 If가 70% 이상을 충족하는 한, 소정의 범위에서 변화할 수 있다. 따라서, 조제용 재료가 일부의 구성 성분만을 포함하는 경우에는, 여기에 개시되는 용사용 슬러리를 얻기 위해서 필요한 다른 구성 성분과 그 양(예를 들어, 중량이나 체적)을 취득할 수 있다. 또한, 용사용 슬러리를 구성하는 구성 성분으로서는, 용사 입자나 분산매 외에, 상기 분산제나 점도 조정제 등의 임의 성분(첨가제) 등을 포함할 수 있다. 따라서, 이와 같은 조제용 재료의 조합으로서는, 구체적으로는, 예를 들어 이하의 구성이 예시된다.

[0092] (예 1)

[0093] 조제용 재료 A1: 용사 입자

[0094] 조제용 재료 B1: 분산매

[0095] (예 2)

[0096] 조제용 재료 A2: 용사 입자와 분산매의 일부

[0097] 조제용 재료 B2: 분산매의 잔부

[0098] (예 3)

[0099] 조제용 재료 A3: 용사 입자

[0100] 조제용 재료 B3: 분산매와 임의 성분(첨가제)

[0101] (예4)

[0102] 조제용 재료 A4: 용사 입자

[0103] 조제용 재료 B4: 분산매

[0104] 조제용 재료 C4: 임의 성분(첨가제)

[0105] 여기서 임의 성분이 복수인 경우, 조제용 재료 C4는, 예를 들어 임의 성분마다 조제용제 C4n(n=1, 2…)을 구성하고 있어도 된다.

[0106] 이와 같이, 여기에 개시되는 용사용 슬러리 조제용 재료는, 용사 입자, 분산매, 분산제, 그 밖의 임의 성분 등의, 용사용 슬러리를 구성하는 각 구성 성분이, 1종류씩, 혹은 2종류 이상의 혼합물로서 다른 패키지가 되어 있어도 된다. 그리고, 용사용 슬러리 조제용 재료는, 용사에 공급되기 전에 다른 구성 성분(다른 용사용 슬러리 조제용 재료일 수 있음)과 혼합해서 용사용 슬러리를 조제해도 된다. 운반의 용이함의 관점에서는, 분산매 이외의 구성 성분을 용사용 슬러리 조제용 재료로서 하나의 패키지로 하고, 분산매를 용사용 슬러리 조제용 재료로서 별도의 패키지(다른 용사용 슬러리 조제용 재료일 수 있음)로 하는 것이 바람직하다. 또한, 예를 들어 분산매 이외의 성분(용사 입자 및 첨가제 등의 임의 성분)은 분말 상태(고체)여도 된다. 또한, 예를 들어 분산매가 물 등의 용이하게 입수할 수 있는 재료로 이루어지는 경우에는, 이 분산매에 대해서는, 용사용 슬러리의 사용자가 독자적으로 입수해서 준비해도 된다. 용사용 슬러리의 균일성이나 피막의 성능 안정의 면에서는, 용사

에 공급되는 용사용 슬러리는, 용사 입자가 보다 고농도로 포함되는 고농도 슬러리로서 조제되어 있는 것이 바람직하다.

[0107] 이상의 용사용 슬러리 조제용 재료는, 용사용 슬러리를 조제하기 위한 정보를 구비하고 있어도 된다. 이 정보로서는, 용사용 슬러리 조제용 재료를 사용해서 용사용 슬러리를 조제하기 위한 조제 방법이라고도 이해할 수 있다. 예를 들어, 다른 패키지가 되어 있는 각 구성 성분의 양(체적이나 중량), 그들의 혼합의 수순이나, 당해 용사용 슬러리 조제용 재료 이외에 필요해지는 재료 등에 관한 정보가 개시되어 있다. 또한, 당해 용사용 슬러리 조제용 재료는 공급성 지수 If가 70% 이상으로 되도록 구성되어 있지만, 또한 If값을 높이기 위한 정보가 개시되어 있어도 된다. 이러한 정보는, 각 구성 성분의 용기나, 이들 용기를 수납하는 외장재 등에 개시되어 있어도 된다. 또는, 정보가 기재된 용지 등이, 각 구성 성분의 용기와 세트(한 벌)로 되어 있어도 된다. 나아가, 이 용사용 슬러리 조제용 재료를 입수한 사용자가, 인터넷 등을 통하여 이들 정보를 입수 가능한 상태로 되어 있어도 된다. 이에 의해, 여기에 개시되는 용사용 슬러리 조제용 재료를 사용하여, 보다 간편하고 또한 확실하게, 고효율로 용사 피막을 형성할 수 있다.

[0108] [피막 형성 방법]

[0109] (기재)

[0110] 여기에 개시되는 용사 피막의 형성 방법에 있어서, 용사 피막이 형성되는 대상된 기재에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 이러한 용사에 제공해서 원하는 내성을 구비할 수 있는 재료로 이루어지는 기재이면, 각종의 재료로 이루어지는 기재를 사용할 수 있다. 이러한 재료로서는, 예를 들어 각종 금속 또는 합금 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 알루미늄, 알루미늄 합금, 철, 철강, 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 금, 은, 비스무트, 망간, 아연, 아연 합금 등이 예시된다. 그 중에서도, 범용되고 있는 금속 재료 중 비교적 열팽창 계수가 큰, 각종 SUS재(소위 '스테인리스강'일 수 있음) 등으로 대표되는 철강, 인코넬 등으로 대표되는 내열 합금, 인바, 코바르 등으로 대표되는 저팽창 합금, 하스텔로이 등으로 대표되는 내식 합금, 경량 구조재 등으로서 유용한 1000시리즈 내지 7000시리즈 알루미늄 합금 등으로 대표되는 알루미늄 합금 등으로 이루어지는 기재를 들 수 있다.

[0111] (피막 형성 방법)

[0112] 또한, 여기에 개시되는 용사용 슬러리는, 공지의 용사 방법에 기초하는 용사 장치에 제공하는 것으로, 용사 피막을 형성하기 위한 용사용 재료로서 사용할 수 있다. 이러한 용사용 슬러리에 있어서는, 전형적으로는, 보존 등의 목적으로 일정 시간 이상 정치됨으로써, 용사 입자가 침강을 시작해서 분산매 중에 침전할 수 있다. 따라서, 여기에 개시되는 기술에 있어서의 용사용 슬러리는, 용사에 제공하는 시점에 있어서(예를 들어, 용사 장치에 공급하기 위한 준비 단계에 있어서), 상기한 바와 같이의 공급성 지수 If가 70% 이상으로 되도록 조제되어 있으면 된다. 예를 들어, 용사에 공급되기 전의, 보존 상태에 있는 용사용 슬러리('전구액'이라고도 할 수 있음)에 있어서는, 예를 들어 용사 입자가 보다 고농도로 포함되는 고농도 슬러리로서 조제되어 있어도 된다.

[0113] 이 용사용 슬러리를 적합하게 용사하는 용사 방법으로서는, 예를 들어, 적합하게는, 플라즈마 용사법, 고속 프레임 용사법 등의 용사 방법을 채용하는 것이 예시된다.

[0114] 플라즈마 용사법이란, 용사 재료를 연화 또는 용융하기 위한 용사 열원으로 해서 플라즈마 불꽃을 이용하는 용사 방법이다. 전극 간에 아크를 발생시키고, 이러한 아크에 의해 작동 가스를 플라즈마화하면, 이러한 플라즈마류는 노즐로부터 고온 고속의 플라즈마 제트가 되어서 분출한다. 플라즈마 용사법은, 이 플라즈마 제트에 용사용 재료를 투입하고, 가열, 가속해서 기재에 퇴적시킴으로써 용사 피막을 얻는 코팅 방법 일반을 포함한다. 또한, 플라즈마 용사법은, 대기 중에서 행하는 대기 플라즈마 용사(APS: Atmospheric Plasma Spraying)나, 대기압보다도 낮은 기압으로 용사를 행하는 감압 플라즈마 용사(LPS: Low pressure Plasma Spraying), 대기압보다 높은 가압 용기 내에서 플라즈마 용사를 행하는 가압 플라즈마 용사(high pressure plasma spraying) 등의 형태일 수 있다. 이러한 플라즈마 용사에 의하면, 예를 들어 일례로서, 용사 재료를 5000℃ 내지 10000℃ 정도의 플라즈마 제트에 의해 용융 및 가속시킴으로써, 용사 입자를 300m/s 내지 600m/s 정도의 속도로 기재에 충돌시켜서 퇴적시킬 수 있다.

[0115] 또한, 고속 프레임 용사법으로서는, 예를 들어 산소 지연형 고속 프레임(HVOF) 용사법, 웜 스프레이 용사법 및 공기 지연형(HVAF) 고속 프레임 용사법 등을 고려할 수 있다.

[0116] HVOF 용사법이란, 연료와 산소를 혼합해서 고압으로 연소시킨 연소염을 용사를 위한 열원으로서 이용하는 프레임 용사법의 일종이다. 연소실의 압력을 높임으로써, 연속된 연소염이면서 노즐로부터 고속(초음속일 수 있

음)의 고온 가스류를 분출시킨다. HVOF 용사법은, 이 가스류 중에 용사용 재료를 투입하고, 가열, 가속해서 기재에 퇴적시킴으로써 용사 피막을 얻는 코팅 방법 일반을 포함한다. HVOF 용사법에 의하면, 예를 들어 일례로서, 용사용 슬러리를 2000℃ 내지 3000℃의 초음속 연소 불꽃의 제트에 공급함으로써, 이 슬러리로부터 분산매를 제거(연소 또는 증발일 수 있다. 이하 동일함)함과 함께, 용사 입자를 연화 또는 용융시켜서, 500m/s 내지 1000m/s라는 높은 속도로 기재에 충돌시켜서 퇴적시킬 수 있다. 고속 프레임 용사에서 사용하는 연료는, 아세틸렌, 에틸렌, 프로판, 프로필렌 등의 탄화수소의 가스 연료여도 되고, 등유나 에탄올 등의 액체 연료여도 된다. 또한, 용사 재료의 융점이 높을수록 초음속 연소 불꽃의 온도가 높은 편이 바람직하고, 이 관점에서는, 가스 연료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0117] 또한, 상기 HVOF 용사법을 응용한, 소위 윔 스프레이 용사법이라 부르고 있는 용사법을 채용할 수도 있다. 윔 스프레이 용사법이란, 전형적으로는, 상기 HVOF 용사법에 있어서, 연소염에 실온 정도의 온도의 질소 등으로 이루어지는 냉각 가스를 혼합하는 등으로 연소염의 온도를 저하시킨 상태에서 용사함으로써, 용사 피막을 형성하는 방법이다. 용사 재료는, 완전히 용융된 상태에 한정되지 않고, 예를 들어 일부가 용융된 상태이거나, 융점 이하의 연화 상태에 있거나 하는 것을 용사할 수 있다. 이 윔 스프레이 용사법에 의하면, 예를 들어 일례로서, 용사용 슬러리를 1000℃ 내지 2000℃의 초음속 연소 불꽃의 제트에 공급함으로써, 이 슬러리로부터 분산매를 제거(연소 또는 증발일 수 있다. 이하 동일함)함과 함께, 용사 입자를 연화 또는 용융시켜서, 500m/s 내지 1000m/s라고 하는 높은 속도로 기재에 충돌시켜서 퇴적시킬 수 있다.

[0118] HVAF 용사법이란, 상기 HVOF 용사법에 있어서, 지연 가스로서의 산소 대신에 공기를 사용하도록 한 용사법이다. HVAF 용사법에 의하면, HVOF 용사법과 비교해서 용사 온도를 저온으로 할 수 있다. 예를 들어, 일례로서, 용사용 슬러리를 1600℃ 내지 2000℃의 초음속 연소 불꽃의 제트에 공급함으로써, 이 슬러리로부터 분산매를 제거(연소 또는 증발일 수 있다. 이하 동일함) 함과 함께, 용사 입자를 연화 또는 용융시켜서, 용사 입자를 500m/s 내지 1000m/s라는 높은 속도로 기재에 충돌시켜서 퇴적시킬 수 있다.

[0119] 여기에 개시되는 발명에 있어서는, 상기한 용사용 슬러리를 고속 프레임 용사 또는 플라즈마 용사에서 용사하면, 비교적 입경의 큰 용사 재료를 포함하는 경우여도 이와 같은 용사 재료를 충분히 연화 용융할 수 있고, 또한, 용사 입자의 함유량 높은 용사용 슬러리여도 유동성 좋게 용사할 수 있어, 치밀한 용사 피막을 효율적으로 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0120] 또한, 용사 장치에 대한 용사용 슬러리의 공급은, 반드시 한정되는 것은 아니지만, 10mL/min 이상 200mL/min 이하의 유속으로 하는 것이 바람직하다. 용사용 슬러리의 공급 속도를 약 10mL/min 이상으로 함으로써 용사용 슬러리 공급 장치(예를 들어, 슬러리 공급 튜브) 내를 흐르는 슬러리를 난류 상태로 할 수 있어, 슬러리의 압출력이 증대되고, 또한, 용사 입자의 침강이 억제되기 때문에 바람직하다. 이러한 관점에서, 용사용 슬러리를 공급할 때의 유속은, 20mL/min 이상인 것이 바람직하고, 30mL/min 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편으로, 공급 속도가 너무 빠르면, 용사 장치로 용사할 수 있는 슬러리량을 초과할 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 이러한 관점에서, 용사용 슬러리를 공급할 때의 유속은, 200mL/min 이하로 하는 것이 적절하며, 바람직하게는 150mL/min 이하, 예를 들어 100mL/min 이하로 하는 것이 보다 적절하다.

[0121] 또한, 용사 장치에 대한 용사용 슬러리의 공급은 액시얼 피드 방식으로 행해지는 것, 즉 용사 장치에서 발생하는 제트류의 축과 동일한 방향을 향해서 용사용 슬러리의 공급이 행해지는 것이 바람직하다. 예를 들어, 본 발명의 슬러리상 용사용 슬러리를 액시얼 피드 방식으로 용사 장치에 공급한 경우, 용사용 슬러리의 유동성이 좋기 때문에 용사용 슬러리 중의 용사 재료가 용사 장치 내에 부착되기 어려워, 치밀한 용사 피막을 효율적으로 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0122] 또한, 일반적인 피더를 사용해서 용사용 슬러리를 용사 장치에 공급한 경우, 주기적으로 공급량의 변동이 일어나기 때문에 안정 공급이 어려워지는 것이 생각된다. 이 주기적인 공급량의 변동에 의해, 용사용 슬러리의 공급량에 불균일이 발생하면, 용사 장치 내에서 용사 재료가 균일하게 가열되기 어려워져서, 불균일한 용사 피막이 형성되는 경우가 있을 수 있다. 그로 인해, 용사용 슬러리를 용사 장치에 안정적으로 공급하기 위해서, 2 스트로크 방식, 즉 2개의 피더를 사용하여, 양쪽 피더로부터의 용사용 슬러리의 공급량의 변동 주기가 서로 역위상이 되도록 해도 된다. 구체적으로는, 예를 들어 한쪽의 피더로부터의 공급량이 증가할 때, 다른 쪽의 피더로부터의 공급량이 감소하는 주기가 되도록 공급 방식을 조정해도 된다. 본 발명의 용사용 슬러리를 2 스트로크 방식으로 용사 장치에 공급한 경우, 용사용 슬러리의 유동성이 좋기 때문에, 치밀한 용사 피막을 효율적으로 형성할 수 있다.

[0123] 슬러리상의 용사용 재료를 용사 장치에 안정적으로 공급하기 위한 수단으로서는, 피더로부터 송출된 슬러리를

용사 장치의 바로 앞에 설치된 저류 탱크에 일단 저류하고, 이러한 저류 탱크로부터 자연 낙하를 이용해서 슬러리를 용사 장치에 공급하거나, 혹은 펌프 등의 수단에 의해 탱크 내의 슬러리를 강제적으로 용사 장치에 공급하도록 해도 된다. 펌프 등의 수단에 의해 강제적으로 공급한 경우에는, 탱크와 용사 장치의 사이를 튜브로 연결했다고 해도, 슬러리 중의 용사 재료가 튜브 내에서 부착되기 어려워지기 때문에 바람직하다. 탱크 내의 용사용 슬러리 중의 성분의 분포 상태를 균일화하기 위해서, 탱크 내의 용사용 슬러리를 교반하는 수단을 설치해도 된다.

[0124] 용사 장치에 대한 용사용 슬러리의 공급은, 예를 들어 금속제의 도전성 튜브를 통해 행해지는 것이 바람직하다. 도전성 튜브를 사용한 경우, 정전기의 발생이 억제됨으로써, 용사용 슬러리의 공급량에 변동이 일어나기 어려워진다. 도전성 튜브의 내면은, 0.2㎛ 이하의 표면 조도 Ra를 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0125] 또한, 용사 거리는, 용사 장치의 노즐 첨단으로부터 기재까지의 거리가 30㎜ 이상이 되도록 설정하는 것이 바람직하다. 용사 거리가 너무 가까우면, 용사용 슬러리 중의 분산매를 제거하거나, 용사 입자의 연화·용융을 하기 위한 시간을 충분히 확보할 수 없거나, 용사 열원이 기재에 근접하기 때문에 기재가 변질되거나 변형을 발생하거나 할 우려가 있어서 바람직하지 않다.

[0126] 용사 거리는, 200㎜ 이하 정도(바람직하게는 150㎜ 이하, 예를 들어 100㎜ 이하)로 하는 것이 바람직하다. 이러한 거리이면, 충분히 가열된 용사 입자가 당해 온도를 유지한 채 기재에 도달할 수 있기 때문에, 보다 치밀한 용사 피막을 얻을 수 있다.

[0127] 용사 시에는, 기재를 피용사면과는 반대측의 면으로부터 냉각하는 것이 바람직하다. 이러한 냉각은, 수냉 외에, 적절한 냉매에 의한 냉각으로 할 수 있다.

[0128] (용사 피막)

[0129] 이상의 여기에 개시되는 기술에 의해, 용사 입자를 구성하는 원하는 조성의 용사 재료로 이루어지는 용사 피막이 형성된다.

[0130] 이러한 용사 피막은, 상기한 바와 같이, 공급성 지수 If가 70% 이상으로, 공급성이 양호한 용사용 슬러리를 사용해서 형성되어 있다. 따라서, 용사 입자는 용사용 슬러리 중에서 적합한 분산 상태 및 유동 상태를 유지하고, 용사 장치에 안정적으로 공급되어, 용사 피막이 형성된다. 또한, 용사 입자는, 프레임이나 제트에 튕겨지는 일 없이 열원의 중심 부근에 효율적으로 공급되어, 충분히 연화 또는 용융될 수 있다. 따라서, 연화 또는 용융된 용사 입자는, 기재에 대하여, 또한 서로의 입자 간에서, 밀착성 좋게 부착된다. 이에 의해, 균질성 및 부착성이 양호한 용사 피막이, 적합한 피막 형성 속도로 형성된다.

[0131] 이하, 본 발명에 관한 몇 가지 실시예를 설명하지만, 본 발명을 이러한 실시예에 나타내는 것에 한정하는 것을 의도한 것은 아니다.

[0132] [용사용 슬러리 조제]

[0133] 용사 입자로서는, 다음의 표 1에 나타내는 평균 1차 입자 직경을 갖는 이트리아($Y_2O_3$), 알루미나($Al_2O_3$), 히드록시아파타이트($Ca_{10}(Po_4)_6(OH)_2$), 및 구리(Cu)의 분말을 준비하였다. 또한, 이들 용사 입자의 비중과 비표면적을 측정한 결과를 표 1에 나타내었다.

[0134] 또한, 용사 입자의 평균 입자 직경은, 전술한 바와 같이, 1㎛ 미만의 미세한 것에 대해서는, 가스 유동법에 의한 비표면적 측정 장치(마이크로 메리틱스사 제조, FlowSorb II 2300)를 사용하여 측정되는 용사 입자의 비표면적으로부터 산출한 구 상당 직경이다. 또한, 1㎛ 이상의 용사 입자에 대해서는, 레이저 회절·산란식 입자 직경 분포 측정 장치((주)호리바 세이사쿠쇼 제조, LA-950)에 의해 측정한 값이다. 용사 입자의 비중은, Z 8804:2012로 규정되는, 비중병에 의한 비중의 측정 방법에 준거해서 측정한 값이다.

[0135] 또한, 분산매로서는, 수계의 분산매로서 증류수를, 비수계의 분산매로서, 에탄올(EtOH)과 이소프로필알코올(i-PrOH)과 노르말프로필알코올(n-PrOH)을 85:5:10의 체적비로 포함하는 혼합 용액을 준비하였다. 또한, 임의 성분의 첨가제로서, 다음의 표 1에 나타내는 분산제(알킬이미다졸린 화합물 또는 수계 폴리카르복실산계 고분자 분산제) 및 점도 조정제(폴리에틸렌글리콜)를 준비하였다. 이 용사 입자와 분산매는, 용사 입자의 비율이 30질량%가 되는 배합비로, 다른 용기에 수용한 상태에서 준비하였다.

[0136] 이 용사 입자와 분산매를, 다음의 표 1에 나타낸 비율의 분산제, 점도 조정제와 함께 혼합함으로써, 용사용 슬러리 1 내지 12를 조제하였다. 또한, 본 실시 형태에 있어서, 분산제의 사용량은, 용사용 슬러리에 있어서의

용사 입자의 분산 상태를 보면서 적절히 조정하였다. 또한, 점도 조정제의 사용량은, 0.1질량%로 일정하게 하였다. 또한, 표 1 중의 점도 조정제란의 「-」는 불사용을 의미한다.

[0137] [2차 입자 형성의 유무]

[0138] 준비한 각 용사용 슬러리 중의 용사 입자에 대하여, 레이저 회절·산란식 입자 직경 분포 측정 장치((주)호리바 세이사쿠쇼 제조, LA-950)를 사용하여, 평균 입자 직경을 측정하였다. 그리고, 용사용 슬러리의 조정 위해서 준비한 용사 입자의 평균 입자 직경과, 슬러리 중의 용사 입자의 평균 입자 직경을 비교하여, 슬러리 중의 용사 입자의 평균 입자 직경이 1.5배 이상인 경우에, 슬러리 중에서 용사 입자가 응집하고, 2차 입자를 형성하였다고 판단하였다. 그리고, 용사 입자가 2차 입자를 형성하였다고 판단된 예에 대하여, 표 1의 2차 입자 형성란에 「유」라고 나타내고, 2차 입자를 형성하지 않았다고 판단된 예에 대해서는 「무」라고 나타내었다.

[0139] [점도]

[0140] 준비한 각 용사용 슬러리에 대하여, 점도 측정기(리온 가부시키가이샤 제조, 비스코테스터 VT-03F)를 사용하고, 실온(25℃) 환경 하, 회전 속도 62.5rpm에 있어서의 각 용사용 슬러리의 점도를 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0141] [제타 전위]

[0142] 준비한 각 용사용 슬러리 중의 용사 입자에 대하여, 초음파 방식 입도 분포·제타 전위 측정 장치(디스퍼전 테크놀로지사 제조, DT-1200)를 사용하고, 제타 전위를 측정하였다. 각 예에 있어서의 용사 입자의 제타 전위는, 50㎷ 이하 또는 100㎷ 이상의 영역으로 2극화했기 때문에, 측정 결과는, 「50㎷ 이하」 또는 「100㎷ 이상」으로서 표 1에 나타내었다.

[0143] [공급성 지수 If]

[0144] 준비한 각 용사용 슬러리에 대하여, 다음의 수순으로 공급성 지수 If를 조사하였다. 즉, 우선, 내경이 5㎜이고 길이가 5m인 폴리우레탄제 튜브(CHIYODA사 제조 터치 튜브(우레탄) TE-8 외경 8㎜×내경 5㎜)를 고저차 없는 시험대 위에 수평으로 배치시켜서, 튜브의 한쪽 단부에 슬러리 공급용 롤러 펌프를 설치하고, 다른 쪽 단부에는 슬러리 회수 용기를 설치하였다. 그리고, 준비한 용사용 슬러리를, 자기 교반 막대로 교반함으로써 용사 입자의 분산 상태가 양호한 것을 확인한 다음, 35mL/min의 유속으로 튜브 내에 공급하였다. 그 후, 튜브를 통과한 용사용 슬러리를 회수 용기에 의해 회수하고, 회수 슬러리에 포함되는 용사 입자의 질량 B를 측정하였다. 그리고, 미리 산출해 둔 제조 후에 800mL의 용사용 슬러리에 포함되는 용사 입자의 질량 A와 회수 슬러리에 포함되는 용사 입자의 질량 B로부터, 다음 식에 기초하여, 공급성 지수 If를 산출하고, 이 결과를 표 1에 나타내었다.

[0145] $If(\%)=B/A\times100$

[0146] [용사 피막의 형성]

[0147] 상기에서 준비한 각 용사용 슬러리를 사용하고, 대기압 플라즈마 용사(APS)법에 의해 용사함으로써 용사 피막을 형성하였다. 용사 조건은, 이하와 같이 하였다.

[0148] 즉, 우선, 피용사재인 기재로서는, SS400 강판(70㎜×50㎜×2.3㎜)을 준비하고, 조면화 가공을 실시해서 사용하였다. APS 용사에는, 시판 중인 플라즈마 용사 장치(Praxair사 제조, SG-100)를 사용하여 행하였다. 플라즈마 발생 조건은, 대기압에서, 플라즈마 작동 가스로서의 아르곤 가스를 100psi, 헬륨 가스를 90psi의 압력으로 공급하고, 플라즈마 발생 전력을 40㎾로 하도록 하였다. 용사 장치에 대한 용사용 슬러리의 공급에는, 슬러리 공급기를 사용하고, 약 100mL/분의 공급량으로 용사 장치의 버너실에 공급하였다. 또한, 슬러리를 용사 장치에 공급하는 데 있어서, 용사 장치의 바로 옆에 저류 탱크를 설치하고, 조제한 용사용 슬러리를 이 저류 탱크에 일단 저류한 후, 이러한 저류 탱크로부터 자연 낙하를 이용해서 슬러리를 용사 장치에 공급하도록 하였다. 이에 의해, 용사 장치의 노즐로부터 플라즈마 제트를 분사시켜서, 버너실에 공급한 용사용 슬러리를, 이러한 제트에 실어서 비행시키면서 슬러리 중의 분산매를 제거함과 함께, 용사 입자를 용융시켜서 기재에 분사함으로써, 기재 위에 피막을 형성하였다. 또한, 용사 총의 이동 속도는 600㎜/min, 용사 거리는 50㎜로 하였다.

[0149] [성막 효율]

[0150] 각 예의 용사용 슬러리를 용사하여 피막을 형성했을 때의, 용사 입자의 성막 효율(부착 효율)을 평가하였다. 구체적으로는, 상기한 용사 조건에서 1 패스(용사 장치부터 기재에 대하여 1회 용사를 행하는 것을 의미함)당 성막된 용사 피막의 두께(㎛)를 측정한 수치이다.

표 1

| 예 | 용사 입자 | | | 첨가제 | | | | 비표면적 (입자) | 비중(입자) | 분산매 | 슬러리 성상 | | | | 슬러리 공급성 평가 | | | 성막 효율 (μm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 조성 | 평균 입자 직경 (μm) | | 분산제 | | 점도 조정제 | | | | | 2차 입자 형성 유무 | 점도 (mPa·s) | pH | 제타 전위 (mV) | 공급 전 용사 입자량 A (kg/800ml) | 회수 용사 입자량 B (kg/800ml) | If (%) | |
| | | | | 종류 | 함유량 (질량%) | 종류 | | | | | | | | | | | | |
| 1 | $Y_2O_3$ | 6 | EtOH + i-PrOH + n-PrOH | 알킬아미다졸린 화합물 | 0.21 | 폴리에틸렌 글리콜 | — | 2.51 | 1.3 | 톨 | 유 | 2 | 11.2 | 100 이상 | 0.252 | 0.136 | 54.0 | 1.5 |
| 2 | $Y_2O_3$ | 6 | 톨 | 수소 고분자형 분산제 | 8.69 | 폴리에틸렌 글리콜 | — | 2.51 | 1.3 | 톨 | 유 | 50 | 10.2 | 50 이하 | 0.309 | 0.296 | 95.8 | 3.2 |
| 3 | $Y_2O_3$ | 3 | 톨 | 수소 고분자형 분산제 | 0.05 | 폴리에틸렌 글리콜 | — | 3.42 | 1.3 | 톨 | 무 | 2 | 10.1 | 100 이상 | 0.309 | 0.226 | 73.3 | 1.9 |
| 4 | $Y_2O_3$ | 3 | 톨 | 수소 고분자형 분산제 | 0.05 | 폴리에틸렌 글리콜 | — | 3.42 | 1.3 | 톨 | 유 | 15 | 10.3 | 50 이하 | 0.309 | 0.283 | 91.7 | 3.0 |
| 5 | $Y_2O_3$ | 1.6 | EtOH + i-PrOH + n-PrOH | 알킬아미다졸린 화합물 | 0.20 | — | — | 3.86 | 1.3 | 톨 | 무 | 2 | 9.5 | 100 이상 | 0.252 | 0.204 | 81.0 | 2.4 |
| 6 | $Y_2O_3$ | 1.6 | EtOH + i-PrOH + n-PrOH | 알킬아미다졸린 화합물 | 4.83 | 폴리에틸렌 글리콜 | — | 3.86 | 1.3 | 톨 | 유 | 15 | 9.7 | 50 이하 | 0.252 | 0.228 | 90.5 | 3.5 |
| 7 | $Y_2O_3$ | 0.01 | 톨 | 수소 고분자형 분산제 | 0.05 | 폴리에틸렌 글리콜 | — | 40 | 1.3 | 톨 | 유 | 125 | 10.7 | 50 이하 | 0.303 | 0.294 | 97.0 | 2.0 |
| 8 | $Al_2O_3$ | 10 | 톨 | 수소 고분자형 분산제 | 0.05 | 폴리에틸렌 글리콜 | — | 1.26 | 1.3 | 톨 | 유 | 15 | 6.3 | 50 이하 | 0.302 | 0.261 | 86.4 | 3.7 |
| 9 | $Al_2O_3$ | 6 | 톨 | 수소 고분자형 분산제 | 0.05 | 폴리에틸렌 글리콜 | — | 2.15 | 1.3 | 톨 | 무 | 2 | 5.8 | 100 이상 | 0.309 | 0.176 | 57.0 | 1.2 |
| 10 | $Al_2O_3$ | 6 | 톨 | 수소 고분자형 분산제 | 0.05 | 폴리에틸렌 글리콜 | — | 2.15 | 1.3 | 톨 | 유 | 15 | 5.9 | 50 이하 | 0.309 | 0.286 | 92.6 | 2.9 |
| 11 | 하드독 사와 타이트 | 6 | 톨 | 수소 고분자형 분산제 | 0.05 | 폴리에틸렌 글리콜 | — | 6.2 | 0.7 | 톨 | 유 | 15 | 8.2 | 50 이하 | 0.315 | 0.286 | 90.8 | 3.1 |
| 12 | Cu | 3 | EtOH + i-PrOH + n-PrOH | 알킬아미다졸린 화합물 | 4.83 | 폴리에틸렌 글리콜 | — | 0.58 | 2.4 | EtOH + i-PrOH + n-PrOH | 유 | 15 | | 50 이하 | 0.312 | 0.274 | 87.8 | 2.7 |

[0151]

[0152] 표 1에 나타낸 바와 같이, 예 2 내지 8, 10 내지 12로서, 여기에 개시되는 공급성 지수 If가 70% 이상인 용사용 슬러리가 얻어진 것이 확인되었다.

[0153] 예 1의 용사용 슬러리는, 용사 입자로서 이트리아를 사용하고, 다른 예와 마찬가지로 용사 입자의 농도가 30질량%가 되도록 조정하고 있다. 예 1에서는, 공급성 지수 If의 측정에 있어서 튜브 내에 용사 입자가 침전해버려서, 튜브가 폐색되는 일은 없었지만, 튜브 단면적의 1/5 정도의 두께로 용사 입자가 침전된 것이 확인되었다. 또한, 용사 시에는, 용사 장치의 슬러리 공급 경로에 슬러리 중 용사 입자가 침전(부착)되어 있는 것을 확인할 수 있고, 성막 효율은 공급성 지수 If와 마찬가지로 낮은 것이 되어버렸다.

[0154] 예 2의 용사용 슬러리에 대해서는, 예 1의 슬러리와 비교하여, 분산매나, 분산제 및 점도 조정제의 첨가량을 변경하고, 슬러리의 점도를 보다 높게, 슬러리 중의 용사 입자의 제타 전위를 50㎷ 이하로 보다 낮게 조정하고 있다. 이에 의해, 공급성 지수 If는 95.8%로 높은 값이 얻어졌다. 그리고, 실제의 용사에 있어서는 슬러리의 조제에 사용한 용사 입자의 거의 전량을 용사 장치에 도입할 수 있어, 프레임에 안정적으로 공급할 수 있음이 확

인되었다. 그 결과, 성막 효율은 예 1에 대하여 2배 이상으로, 1 패스당 형성되는 용사 피막의 막 두께가 대폭 증가하는 것이 확인되었다.

[0155] 예 3의 용사용 슬러리는, 예 1의 슬러리와 비교하여, 슬러리의 성상은 동일한 정도이기는 하지만, 보다 입경이 작은 용사 입자를 사용하고, 첨가제의 종류를 바꿨다. 이에 의해, 공급성 지수 If는 70% 이상으로 되고, 슬러리를 프레임에 안정적으로 공급할 수 있음이 확인되었다.

[0156] 예 4의 용사용 슬러리는, 예 3의 슬러리에 대하여 점도 조정제를 더 첨가한 것이다. 이에 의해, 슬러리 중의 용사 입자는 2차 입자를 형성하고, 슬러리의 점도는 보다 높게, 슬러리 중의 용사 입자의 제타 전위는 50㎷ 이하로 낮게 조정되어 있다. 그 결과, 공급성 지수 If는 91.7%로 90%를 초과하고, 슬러리의 공급성이 대폭 높아진 것이 확인되었다.

[0157] 예 5의 용사용 슬러리는, 예 1의 슬러리와 비교하여, 입경이 더 작은 용사 입자를 사용한 것이다. 이 슬러리의 점도 및 용사 입자의 제타 전위에는 큰 차이는 보이지 않았다. 그러나, 평균 입경이 1.6㎛로 미소한 용사 입자는 이러한 분산매 중에 양호한 분산 상태로 존재할 수 있기 때문에, 공급성 지수 If는 81.0%로 80%를 초과하고, 슬러리의 공급성은 비교적 양호함이 확인되었다.

[0158] 예 6의 용사용 슬러리는, 예 5의 슬러리에 대하여 분산제의 양을 증대시켜서, 점도 조정제를 더 첨가한 것이며, 슬러리의 점도를 보다 높게, 슬러리 중의 용사 입자의 제타 전위를 50㎷ 이하로 조정하고 있다. 이에 의해, 공급성 지수 If는 90.5%로, 예 5와 비교해서 약 10% 정도 향상되고, 성막 효율도 약 1.5배 정도 더 향상되는 것이 확인되었다.

[0159] 예 7의 용사용 슬러리는, 예 4의 슬러리에 비하여, 슬러리 중의 용사 입자의 평균 입자 직경을 매우 작게 한 것이며, 용사 입자의 비표면적과 슬러리의 점도가 보다 높게 되어 있다. 그러나, 슬러리 중의 용사 입자의 안정성은 예 4와 마찬가지이며, 공급성 지수 If는 97.0%로 높은 값이 되었다. 또한, 평균 입자 직경이 0.01㎛로 매우 미소한 용사 입자를 사용하였음에도 불구하고, 높은 성막 효율이 얻어지는 것이 확인되었다.

[0160] 예 8 내지 10의 용사용 슬러리는, 용사 입자로서 알루미나를 사용한 것이다. 예 9의 용사용 슬러리는, 공급성 지수 If의 측정에 있어서 튜브 내에 용사 입자가 침전되어버려, 튜브가 폐색되는 일은 없었지만, 튜브 내에 다량의 용사 입자가 침전된 것이 확인되었다. 또한, 용사 시에는, 용사 장치의 슬러리 공급 경로에 슬러리 중 용사 입자가 침전(부착)되어 있음이 확인되어, 성막 효율은 공급성 지수 If와 마찬가지로 낮은 것으로 되어버렸다.

[0161] 예 10의 용사용 슬러리는, 예 9의 슬러리에 비하여 점도 조정제를 첨가하고, 슬러리의 점도를 보다 높게, 슬러리 중의 용사 입자의 제타 전위를 보다 낮게 조정하고 있다. 그 결과, 점도 조정제의 병용에 의해, 예 10의 슬러리 공급성 지수 If는 92.6%로, 예 7의 57.0%와 비교해서 현저하게 증대하였다. 이에 수반되어, 성막 효율도 약 2.5배 정도 상승하는 것이 확인되었다.

[0162] 예 8의 용사용 슬러리는, 예 9에 비하여 점도 조정제를 첨가하고, 예 9, 10에 비하여 용사 입자의 평균 입자 직경을 크게 한 것이다. 이 슬러리 중의 용사 입자의 안정성은, 예 10과 동일 정도로 높아, 슬러리의 공급성 지수 If 및 성막 효율 모두 양호한 값임이 확인되었다.

[0163] 예 11의 용사용 슬러리는, 용사 입자로서, 비중의 비교적 작은 히드록시아파타이트를 사용한 것이다. 용사 입자의 비중이 작으면, 비표면적이 커져, 점도가 높아지기 쉽다. 그러나, 예 11의 용사용 슬러리에서는, 점도 조정제의 첨가에 의해 과잉의 점도 상승은 억제되어 있다. 그 결과, 공급성 지수 If가 높아, 유동성 및 성막 효율 모두 양호한 슬러리가 실현되었음이 확인되었다.

[0164] 예 12의 용사용 슬러리는, 용사 입자로서, 비중이 큰 금속(구리) 분말을 사용한 것이다. 비중이 큰 용사 입자는 슬러리 중에 침전되기 쉽고, 또한 금속 분말이기 때문에 슬러리의 점도도 높아지기 어려워, 공급성 지수 If는 매우 작아지기 쉽다. 그러나, 예 12의 용사용 슬러리에서는, 분산제 및 점도 조정제의 첨가에 의해 적당한 점도와 제타 전위가 실현되어 있고, 공급성 지수 If가 높아, 유동성 및 성막 효율 모두 양호한 슬러리가 실현되었음이 확인되었다.

[0165] 또한, 이상의 용사용 슬러리에 있어서는, 용사 입자의 종류(조성, 비중)에 구애되지 않고, 제타 전위가 50㎷ 이하로 조정되어 있거나, 2차 입자가 형성되어 있거나 하는 용사용 슬러리일수록, 공급성 지수 If가 높아져, 성막성이 양호해지는 경향이 보였다. 따라서, 침전을 형성하기 쉬운 성상의 용사 입자라도, 입자를 가볍게 응집시켜서 제타 전위가 50㎷ 이하로 되도록 조정함으로써, 용사용 슬러리 중에서의 용사 입자의 안정성을 높일 수 있

다고 생각된다. 그 결과, 용사 장치나 튜브 내에서의 용사 입자의 눈막힘이 일어나기 어려워, 유동성이 좋은 용사용 슬러리가 실현되는 것으로 생각된다.

[0166] 이상의 점에서, 여기에 개시되는 공급성 지수 If를 채용함으로써, 다양한 조성 및 형태의 용사 입자를 사용한 용사용 슬러리의, 용사 장치에 대한 공급성을 간편하게 평가할 수 있음이 확인되었다. 그리고 공급성 지수 If가 70% 이상인 경우에, 용사 입자의 물성에 구애되지 않고, 당해 슬러리의 공급성이 양호하다고 판단할 수 있음이 확인되었다. 이러한 공급성 지수 If를 채용함으로써, 예를 들어 슬러리 조제용 재료를 다량으로 낭비하지 않고, 용사에 의해 적절한 상태의 슬러리를 조제할 수 있다. 또한, 이러한 용사용 슬러리를 사용함으로써 고효율로 용사 피막을 형성할 수 있다는 것도 알게 되었다.

[0167] 이상, 본 발명의 구체예를 상세히 설명하였지만, 이들은 예시에 지나지 않으며, 청구범위를 한정하는 것은 아니다. 청구범위에 기재된 기술에는, 이상으로 예시한 구체예를 다양하게 변형, 변경한 것이 포함된다. 예를 들어, 상기 실시 형태에서는, 분산제 및 점도 조정제의 첨가량을 용사용 슬러리에 있어서의 용사 입자의 분산 상태를 보면서 조정하였다. 그러나, If값을 70% 이상으로 할 수 있는 적합한 양의 첨가제를 분포하여 준비해 두는 등으로 해도 된다.