

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4855610号
(P4855610)

(45) 発行日 平成24年1月18日 (2012. 1. 18)

(24) 登録日 平成23年11月4日 (2011. 11. 4)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 30/00 (2006. 01)

C 2 3 C 30/00 A

F 0 1 D 5/28 (2006. 01)

F 0 1 D 5/28

F 0 2 C 7/00 (2006. 01)

F 0 2 C 7/00 C

請求項の数 10 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-260663 (P2001-260663)
 (22) 出願日 平成13年8月30日 (2001. 8. 30)
 (65) 公開番号 特開2002-155380 (P2002-155380A)
 (43) 公開日 平成14年5月31日 (2002. 5. 31)
 審査請求日 平成20年8月26日 (2008. 8. 26)
 (31) 優先権主張番号 09/651968
 (32) 優先日 平成12年8月31日 (2000. 8. 31)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタデイ、リバーロード、1 番
 (74) 代理人 100137545
 弁理士 荒川 聡志
 (72) 発明者 ジー・チェン・ザオ
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ
 ユナ、アパートメント・1 3 2、ブルック
 シャー・ドライブ、2 4 7 5 番
 (72) 発明者 メルビン・ロバート・ジャクソン
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ
 ユナ、ニスカユナ・ドライブ、2 2 0 8 番

審査官 池ノ谷 秀行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐酸化性皮膜、関連物品及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 3 0 ~ 5 5 原子%のアルミニウムと、
 (b) 0 . 5 ~ 3 原子%のタンタルと、
 (c) 1 ~ 1 0 原子%の貴金属と、
 (d) 0 . 2 ~ 2 原子%のモリブデン、1 原子%のレニウム及び1 原子%のタングステン
 からなる群から選択される1 種以上の元素と
 を含んでなり、残部がニッケル又はニッケル - コバルトである合金から形成された耐酸化
 性皮膜。

【請求項 2】

アルミニウムが3 5 ~ 5 5 原子%の範囲内のレベルで存在し、タンタルが0 . 5 ~ 2 原
 子%の範囲内のレベルで存在する、請求項 1 記載の皮膜。

【請求項 3】

アルミニウムが4 0 ~ 5 0 原子%の範囲内のレベルで存在し、タンタルが0 . 7 5 ~ 1
 . 7 5 原子%の範囲内のレベルで存在する、請求項 2 記載の皮膜。

【請求項 4】

前記貴金属が白金である、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか1 項記載の皮膜。

【請求項 5】

金属基基板に環境保護性を付与する方法であって、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか1
 項記載の耐酸化性皮膜を金属基基板上に形成する工程を含んでなる、方法。

10

20

【請求項 6】

前記ニッケル又はニッケル - コバルトの少なくとも一部が基板からの拡散によって得られる、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記金属基基板が超合金である、請求項 5 記載の方法。

【請求項 8】

(i) 金属基基板、及び

(i i) 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の耐酸化性皮膜を備える物品。

【請求項 9】

さらに前記耐酸化性皮膜上に設けられた遮熱コーティングを備える、請求項 8 記載の物品。

【請求項 10】

前記金属基基板が超合金であって、当該物品がタービンエンジンの部品である、請求項 8 記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

広義には、本発明は金属に施された保護皮膜に関する。さらに具体的には、本発明は高温で使用される各種金属基板（例えば超合金基板）に耐酸化性その他の属性を付与する金属皮膜に関する。

【0002】

金属合金は、極端な運転条件を含む工業的環境で用いられることが多々ある。例えば、合金は約 750 を上回る高温に暴露されることがある。さらに、合金は繰り返し温度サイクルに付されることがあり、例えば高温に暴露された後室温まで冷却され、その後急速に再加熱されることがある。例えば、ガスタービンエンジンは運転中に繰り返し温度サイクルを受けることが多い。さらに、燃料効率を高めるため、タービンエンジンの標準運転温度は高まる傾向にある。

【0003】

タービンエンジン部品（及び他の工業的部品）は超合金から形成されることが多く、通常はニッケル基、コバルト基又は鉄基超合金である。超合金は種々の極端な運転条件に耐え得る。しかし、環境劣化、例えば腐食や酸化による悪影響から保護する皮膜で超合金を被覆しなければならないことが多い。

【0004】

超合金その他の高性能金属の保護に各種の皮膜が用いられている。一例は、M C r A l Y（式中、M は鉄、ニッケル、コバルト又はこれらの組合せである）のような材料をベースとした皮膜である。これらの材料は、高速ガス炎溶射（H V O F）、プラズマ溶射又は電子ビーム蒸着（E B - P V D）などの各種技術方法で施工できる。別のタイプの保護皮膜として、ニッケル - アルミナイドや白金 - ニッケル - アルミナイドのようなアルミナイド材料がある。これらの皮膜の施工にも種々の技術を使用できる。例えば、基板上に白金を電気メッキし、次いで拡散工程を行い、次いでアルミナイズング工程、例えばパックスアルミナイズングを行うことができる。

【0005】

被覆法とは関係なく、運転温度を高める技術的趨勢から、皮膜とその下側の金属基板が腐食及び酸化侵食を起こす傾向は増大し続けている。したがって、金属基板（特に超合金基板）用の新しい被覆組成物は当技術分野で歓迎されるはずである。かかる組成物は、概して、現在用いられている皮膜よりも、特に約 1000 を上回る使用温度、好ましくは約 1100 を上回る使用温度で、優れた耐酸化性を与えるべきである。さらに、その耐酸化性は、被覆基板を後述の通り相当なレベルの温度サイクルに付しても、概ね維持されるべきである。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

新規組成物は、当技術分野で現在利用可能な方法で施工できるべきである。さらに、組成物は、特定の最終用途に適合させるため種類又は量の変更可能な成分に基づくべきである。例えば、組成物は、広範囲の用途で、高価な成分を高レベルで含有させる必要のないものであるべきである。最後に、例えば耐食性や延性など、新規組成物の他の特性は概ね許容範囲に維持されるべきである。

【 0 0 0 7 】

【発明の概要】

本発明の一実施形態は、

約 3 0 ~ 5 5 原子%のアルミニウム、

約 0 . 5 ~ 3 原子%のタンタル、及び

残部のニッケル、コバルト、鉄及びこれらの混合物からなる群から選択される 1 種以上の主金属

を含んでなる合金から形成された耐酸化性皮膜を提供する。

【 0 0 0 8 】

好ましい実施形態では、合金は白金又はパラジウムのような貴金属も含む。さらに、合金はクロムを含むことが多い。クロムは、下側の基板からの拡散によって得ることもできるし、及び / 又は堆積合金組成の一部として含有させることもできる。同様に、主金属は基板から拡散させることもできるし、或いは堆積合金の一部として含有させることもできる。

【 0 0 0 9 】

後述の実施形態の幾つかでは、他の元素が合金組成に含まれる。他の元素の例として、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、ホウ素、炭素、イットリウム及びこれらの組合せが挙げられる。ジルコニウムは一部の実施形態で特に好ましい。さらに本発明の範囲内に入る他の組成物は好適にはモリブデンを含む。

【 0 0 1 0 】

後述の通り、本発明の最終用途によっては、低レベル、すなわち約 3 0 ~ 4 5 原子%のアルミニウムが有利である。他の最終用途では高レベル、すなわち約 4 5 ~ 5 5 原子%のアルミニウムを用いる。いずれの場合も、合金組成は上述し、以下に詳述する他の成分の一部又は全部を含有し得る。

【 0 0 1 1 】

本発明の他の実施形態は、金属基基板、例えば超合金表面に環境保護性を付与する方法を提供する。この方法では、基板自体から組成物に取り込む成分（例えばニッケル又はクロム）を除いて、上述の合金組成物を基板に施工する。後述の通り、皮膜は慣用法で施工する。一段階又は多段階いずれの方法を用いてもよい。

【 0 0 1 2 】

本発明のさらに他の実施形態は、(i) 金属基基板及び (i i) 基板上に前述の（以下に詳述する）合金から形成された耐酸化性皮膜を備える物品を提供する。別の例では、耐酸化性皮膜を遮熱コーティングで被覆する。基板は、多くの場合超合金であり、タービンエンジンの部品とすることができる。

【 0 0 1 3 】

本明細書中では、耐酸化性皮膜用の合金成分は好適には「原子%」で表される。これらの値の「重量%」への換算は、各元素の原子量を用いて簡単に行うことができる。上述のアルミニウム / タンタル / 主金属組成についての一例を示すと、「約 3 0 ~ 5 5 原子%のアルミニウム」は約 1 5 ~ 3 5 . 5 重量%のアルミニウムに相当する。「約 0 . 5 ~ 3 原子%のタンタル」の範囲は約 2 . 2 ~ 1 0 . 3 重量%のタンタルに相当する。（残部は、後述の通りニッケルその他の主金属である。）。同様に、三成分合金について、白金を貴金属の例として説明すると、近似範囲は次の通りである。

【 0 0 1 4 】

【表 1】

10

20

30

40

50

1) アルミニウム	原子%範囲 30-55	重量%範囲 12.2-34.4
2) タンタル	原子%範囲 0.5-3	重量%範囲 2.1-10.0
3) 貴金属 (白金)	原子%範囲 1-10	重量%範囲 4.5-29.3

【 0 0 1 5 】

この場合も残部は主金属である。

10

【 0 0 1 6 】

A l / T a / C r 合金系の場合には、以下の換算表が役立つ（残部は主金属である）。

【 0 0 1 7 】

【表 2】

1) アルミニウム	原子%範囲 30-55	重量%範囲 15-35.5
2) タンタル	原子%範囲 0.5-3	重量%範囲 1.8-10.4
3) クロム	原子%範囲 1-10	重量%範囲 1.2-10.6

20

【 0 0 1 8 】

本発明の好ましい実施形態の幾つかについて、他の範囲換算を以下に示す。本発明の種々の特徴に関するその他の詳細は以下に説明する。

【 0 0 1 9 】

【発明の実施の形態】

前述の通り、本発明の一実施形態には、
約 3 0 ～ 約 5 5 原子%のアルミニウム及び
約 0 . 5 ～ 約 3 原子%のタンタル

30

を含む合金から形成される皮膜が包含される。残部は、ニッケル、コバルト、鉄又はこれらの混合物（以下「主金属」（base metal）ともいう。）を含む。

【 0 0 2 0 】

ある実施形態で好ましいアルミニウムのレベルは約 3 5 原子%～約 5 5 原子%である。タンタルの好ましいレベルは約 0 . 5 原子%～約 2 原子%である。幾つかの特に好ましい実施形態では、アルミニウムは約 4 0 原子%～約 5 0 原子%の範囲内のレベルで存在し、タンタルは約 0 . 7 4 原子%～約 1 . 7 5 原子%の範囲内のレベルで存在する。多くの実施形態では、残部は好ましくはニッケル又はニッケルとコバルトの組合せ、例えばニッケル / コバルト比（原子%）約 9 9 : 1 ～ 約 5 0 : 5 0 の範囲内の組合せである。

【 0 0 2 1 】

40

場合によっては、ニッケルその他の主金属の供給源が皮膜が施工される基板であることもある。耐熱合金（例えば超合金）でできた基板はこれらの金属の 1 種以上を含んでいる。かかる基板表面を皮膜と高温（例えば約 9 0 0 以上）で接触させると、基板から皮膜への主金属の実質的拡散（すなわち移動）が起こる。なお、本発明では、主金属の一部が成膜時の皮膜に含まれ、主金属の残部が基板から皮膜中へと拡散することも想定される。また、クロムの移動に関して以下で説明する通り、主金属は部品の使用時に基板から皮膜中に拡散することもある。

【 0 0 2 2 】

このタイプ（すなわちクロムなし）の皮膜は、ある種の最終用途に適したレベルの耐酸化性及び延性をもつ。例えば、これらの皮膜は、約 1 1 0 0 を超える温度にさほど暴露さ

50

れない用途、或いは大した量の温度サイクルを要さない用途に有用なことがある。金属分野の当業者であれば、通常の評価法を用いて、かかる皮膜が具体的用途での要件を満たすか否かを判定できるはずである。

【0023】

これらの合金は場合により1種以上の貴金属を含んでおり、かかる貴金属は皮膜の耐酸化性を高めることが多い。貴金属の例としては、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム及びこれらの混合物がある。具体的な貴金属の選択は、コスト、入手容易性、必要とされる延性、耐酸化性要求など種々の要因に依存する。白金、パラジウム及びルテニウムが好ましい貴金属であり、多くの場合白金が最も好ましい。貴金属の使用量は、前述の要因並びにその他の要件、例えば貴金属のアルミナイド相への溶解性に依存する。大抵は、白金は約1原子%～約10原子%の範囲内のレベルで使用される。他の貴金属は約1原子%～約30原子%の範囲内のレベルで存在し得る。

10

【0024】

幾つかの好ましい実施形態では、これらの合金は比較的少量の他の元素を含む。例えば、合金は、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、炭素、ホウ素及びリットリウムからなる群から選択される1種以上の成分を含有し得る。これら他の元素の合計量は通常約0.1原子%～約5原子%の範囲、好ましくは約0.4原子%～約2.5原子%の範囲にある。これらの追加元素の好ましい群は、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、リットリウム及びこれらの混合物である。多くの場合、これらの追加元素を含有させると、耐酸化性及び関連特性、例えば剥離防止性がさらに向上する。幾つかの実施形態では、ジルコニウム又はハフニウムが特に好ましい。追加元素は各々通常約0.1原子%～約1原子%、好ましくは約0.2原子%～約0.8原子%の範囲内のレベルで使用される。

20

【0025】

本発明の他の好ましい実施形態では、合金組成はモリブデンを含む。本発明者らは、アルミニウムの含有レベルが比較的低くても、モリブデンの存在により予期せざる良好な耐酸化性が得られることを見出した。したがって、このタイプの合金の具体例は、主金属と共に、アルミニウム、タンタル及びモリブデンを含む。モリブデンのレベルは通常約0.2原子%～約2原子%の範囲内にある。大抵は、モリブデンの好ましいレベルは約0.5原子%～約1.5原子%の範囲である。特に好ましい実施形態では、この合金は前述の通り1種以上の貴金属も含んでいる。

30

【0026】

多くの好ましい実施形態では、上述の組成物は約1原子%～約15原子%のクロムを含む。大抵は、クロムの存在により皮膜の耐酸化性及び高温耐食性が向上する。多くの場合、クロムを使用すると、かかる有利な特性を付与するための他の任意成分の必要性が低減する(或いは好ましいレベルが低下する)。例えば、クロムを含む皮膜組成物は、白金又はパラジウムのような高価な元素をほんのわずか使用すれば、ほぼ同レベルの耐酸化性及び耐食性を達成できる。

【0027】

これらのクロム含有皮膜系の多くは、約30原子%～約55原子%のアルミニウム、約0.5原子%～約3原子%のタンタル、約1原子%～約15原子%のクロム、及び残部のニッケル、コバルト、鉄又はこれらの混合物を含んでなる。クロムの好ましいレベルは多くの場合約1原子%～約10原子%の範囲内にある。

40

【0028】

主金属の場合と同様に、クロムの供給源が基板であることもある。耐熱合金(例えば超合金)から形成した基板は普通クロムを含んでいる。かかる基板表面を皮膜と高温(例えば約900以上)で接触させると、クロムの皮膜中への実質的な拡散(すなわち移動)が起こる。そこで、拡散は様々な手段で起こり得る。例えば、アルミナイジング法を用いて皮膜を基板に高温で施工すると、表面領域から皮膜へのクロムの移動が起こる。別法とし

50

て（又はかかる成膜法に加えて）、その後被覆基板を熱処理することで通常クロム移動が起こる。

【0029】

さらに、クロム含有基板が運転中に高温に暴露される部品（例えばタービンエンジン部品）である場合、かかる使用温度によってクロムの皮膜中への拡散が起こる。なお、本発明では、クロムの一部が成膜時の皮膜に含まれ、クロムの残部が基板から皮膜中へと拡散することも想定される。皮膜中のクロムの量は、例えば電子プローブマイクロアナリシス、X線蛍光法又は原子吸光分光法などの当技術分野で公知の方法で測定できる。

【0030】

クロム含有組成物についての好ましいアルミニウム量は通常約35原子%～約55原子%であるが、アルミニウム量の種々異なる幾つかの実施形態は以下に示す。好ましいタンタル量は、例えばニッケル又はニッケル-コバルトなどの好ましい主金属についての説明と共に述べた通りである。さらに、クロム含有実施形態では、他の実施形態について述べた通り、1種以上の貴金属を含んでいてもよい。

【0031】

例示的なAl/Ta/Cr/Pt合金系（残部として主金属を含む）についての換算表を以下に示す。

【0032】

【表3】

1) アルミニウム	原子%範囲	重量%範囲
	30-55	12.2-34.4
2) タンタル	原子%範囲	重量%範囲
	0.5-3	2.1-10.1
3) クロム	原子%範囲	重量%範囲
	1-10	1.2-9.7
4) 白金	原子%範囲	重量%範囲
	1-10	3.6-29.6

【0033】

クロム含有実施形態では、前述の他の元素、例えば、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、ホウ素、炭素、イットリウム及びこれらの混合物も含んでいてもよい。具体的な元素又は元素の組合せの選択は、所望の皮膜特性並びに前述の他の要因に依存する。これらの元素についての好ましいレベルは前述の通りである。

【0034】

幾つかのクロム含有実施形態では（他の実施形態と同様）、ジルコニウムを含有させるのが特に好ましい。通常、ジルコニウムは約0.1原子%～約1原子%、好ましくは約0.2原子%～約0.8原子%の範囲内のレベルで存在する。以下の実施例で示す通り、ジルコニウムの存在によって、耐酸化性が向上し、熱成長酸化物（TGO）の成長が大幅に低減することが多い。場合によっては、実施例で示す通り、貴金属もジルコニウム含有合金中に存在する。

【0035】

例示的なAl/Ta/Cr/Zr合金系（残部として主金属を含む）についての換算表を以下に示す。

【0036】

【表4】

1) アルミニウム	原子%範囲	重量%範囲
	30-55	15.2-35.7
2) タンタル	原子%範囲	重量%範囲
	0.5-3	1.8-10.4
3) クロム	原子%範囲	重量%範囲
	1-10	1.2-10.5
4) ジルコニウム	原子%範囲	重量%範囲
	0.1-1	0.2-2.1

10

【0037】

クロム含有実施形態の幾つかでは、モリブデンを含有させるのが好ましい。モリブデンは、上述し、かつ実施例に示す性能上の利点をもたらす。通常、モリブデンは上述のレベルで存在する。

【0038】

前述の通り、本発明の被覆組成物の用途が異なると、有効なアルミニウムレベルも上述の広い範囲内で種々変更し得る。高度の耐酸化性が必要とされる用途では、皮膜中のアルミニウム量を高くするのが望ましく、例えば約45～約55原子%の範囲内のレベルとし得る。

20

【0039】

しかし、他の用途では、アルミニウムレベルが高いと、例えばタービン翼形部壁などの場合、基板材料が過度に消費されてしまうことがある。この現象は、アルミニウムが高温で皮膜から基板中に移動して、界面部で拡散領域を形成するときに行き起こると考えられる。かかる場合、例えば約30～約45原子%のように低いアルミニウム量が望ましい。アルミニウム量が低いと、良好な耐酸化性を付与しつつ、初期皮膜における移動のための予備量が少なくなるようである。当業者であれば、本明細書の教示にしたがって、所定の最終用途に最も適したアルミニウム量を選択することができる。

【0040】

本発明の別の実施形態では、金属基基板に環境保護を付与する方法が提供される。本明細書中で用いる「環境保護」とは、金属基板を、例えば酸化や腐食などの種々の悪影響から保護することを意味する。この方法は、基板上に皮膜を形成する工程を含んでなり、上記皮膜は、

30

約30～55原子%のアルミニウム、
約0.5～3原子%のタンタル、及び

残部のニッケル、コバルト、鉄及びこれらの混合物からなる群から選択される主金属を含んでなる合金組成を有する。前述の通り、主金属は下側の基板からの拡散によって得ることができる。したがって、ここで「基板上に皮膜を形成する工程」とは、皮膜材料全体を堆積することだけでなく、皮膜材料の一部を堆積し、次いで残りの成分を基板から堆積皮膜中に拡散させることも包含する。

40

【0041】

前述の通り、皮膜合金はクロムを（例えば約1原子%～約15原子%の範囲内のレベルで）含むことが多い。別法として、クロムの一部（又は全量）を拡散によって基板から皮膜中に導入することもできる。合金は、前述の通り、1種以上の貴金属を含有し得る。1種以上の他の元素、例えばジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、ホウ素、炭素及びリチウムを合金中に少量導入してもよい。さらに、幾つかの好ましい実施形態では皮膜合金中にモリブデンを含む。

【0042】

本発明では、基板として多種多様な金属又は金属合金を使用できる。「金属基」という用語は、金属又は金属合金を主成分とする材料をいうが、若干の非金属成分、例えばセラミ

50

ック、金属間相又は中間相を含んでいてもよい。通常、基板は耐熱合金、例えば通例作動温度が最高約1000～1150の超合金である。（「超合金」という用語は、通常、1種以上の他の元素、例えばレニウム、アルミニウム、タングステン、モリブデン、チタン又は鉄を含む複合コバルト基又はニッケル基合金を包含して意味する。）。

【0043】

超合金は種々の刊行物、例えば米国特許第5399313号及び同第4116723号に記載されている（その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる）。耐熱合金も、Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Vol. 12, pp. 417-479 (1980) 及び Vol. 15, pp. 787-800 (1981) に概説されている。ニッケル基超合金は通例約40重量%以上のNiを含む。具体的な合金には、Inconel（登録商標）、Nimonic（登録商標）、Rene（登録商標）（例えばRene 80、Rene 95合金など）及びUdimet（登録商標）という商品名のものがある。コバルト基超合金は通例約30重量%以上のCoを含む。市販品の例を挙げると、Haynes（登録商標）、Nozzleloy（登録商標）、Stellite（登録商標）及びUltimet（登録商標）という商品名のものがある。基板の実際の形状は広く変更し得る。例えば、基板は各種タービンエンジン部品、例えば燃焼器ライナー、燃焼器ドーム、シュラウド、バケット、ブレード、ノズル又はペーンの形態とすることができる。

【0044】

皮膜の施工方法は当技術分野で公知である。施工法には、例えば、電子ビーム蒸着（EB-PVD）、電気メッキ、イオンプラズマ堆積（IPD）、低圧プラズマ溶射（LPDS）、化学蒸着（CVD）、プラズマ溶射（例えば大気プラズマ溶射（APS））、高速ガス炎溶射（HVOF）などがある。ほとんどの場合、一段プロセスで皮膜化学材料全体を堆積できる。例えば、必要な元素は、例えば誘導加熱溶融に続く粉末アトマイゼーションなど、種々の方法で組み合わせることができる。この目的のための溶融法は、当技術分野で公知であり、例えば米国特許第4200459号に記載されている（その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる）。当業者であれば、本発明を様々な装置に適合させることができる。例えば、イオンプラズマ堆積法の場合、合金皮膜元素をターゲットに導入することができる。

【0045】

別法として、多段階堆積法を用いてもよい。例えば、白金のような貴金属は、通常、無駄の少ない方法、例えば電気メッキのような直接堆積法により施工する。非限定的な具体例として、貴金属を基板表面に電気メッキし、次いでニッケル、タンタル及び他の元素からなる粉末組成物を熱堆積（例えばHVOFにより）すればよい。次いでアルミナizingを行って、貴金属と皮膜組成物の残部とが十分に混ざり合うようにする。前述の通り、種々のアルミナizing法を使用し得る。

【0046】

場合によっては、皮膜の堆積後に熱処理を行う。均質化及び/又は相互拡散結合のための処理の具体例には、水素、アルゴン又は真空熱処理がある。処理は、約950～約1200の範囲の温度で最大約10時間行割れることが多い。

【0047】

本発明の幾つかの実施形態では、上記耐酸化性皮膜上に遮熱皮膜（TBC）を施工できる。TBCは、物品が極めて高温に暴露されるときに耐熱性を高める。例えば、TBCは、下側の皮膜が暴露される温度は約1100であるがTBC表面が約1300を超える温度に暴露されるおそれのある環境で使用されることが多い。TBCはタービンブレード及びペーン用のオーバーレイヤとして多用される。かかる皮膜は、耐酸化性及び耐食性を付与する機能だけでなく、しばしばTBCと基板との接着を向上させる。

【0048】

TBCは（常にというわけではないが）通常ジルコニア基である。ここで「ジルコニア基

10

20

30

40

50

」とは、約 70 重量%以上のジルコニアを含むセラミック材料を包含する。好ましい実施形態では、ジルコニアは、酸化イットリウム（イットリア）、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化スカンジウム又はこれらの混合物のような材料を配合することで化学的に安定化される。具体例では、ジルコニアに（合計重量に基づいて）約 1 重量%～約 20 重量%の酸化イットリウム、好ましくは約 3～10 重量%の酸化イットリウムを配合し得る。

【0049】

TBCの施工には種々の技法を使用できる。大抵は、EB-PVD法を用いる。場合によっては、大気プラズマ溶射（APS）のようなプラズマ溶射法を用いる。当業者はこれらの各技法を用いるための操作の詳細について精通している。

10

【0050】

本発明のさらに他の実施形態は物品を提供する。物品は、前述の金属基基板を含む。この基板上に、

約 30～55 原子%のアルミニウム、

約 0.5～3 原子%のタンタル、及び

残部のニッケル、コバルト、鉄又はこれらの混合物を含んでなる合金から形成された耐酸化性皮膜が設けられる。

【0051】

前述の通り、合金はクロムを（例えば約 1 原子%～約 15 原子%の範囲内のレベルで）含むことが多いが、クロムは基板からの拡散によって皮膜中に導入することもできる。合金は、前述の通り（クロム成分が存在する場合も存在しない場合も）、白金などの貴金属 1 種以上を含有し得る。1 種以上の他の元素、例えばジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、ホウ素、炭素及びイットリウムを合金中に少量導入してもよい。前述の通り、モリブデンも本発明の合金中に導入されることが多い。

20

【0052】

耐酸化性皮膜の厚さは様々な要因に依存する。具体的に考慮される事項としては、皮膜及び基板の具体的組成、皮膜の最終用途、物品自体が付される予想温度及び温度パターン、上側の TBC の有無、そして皮膜の所望使用寿命が挙げられる。タービンエンジン用途に用いる場合、皮膜の厚さ（拡散領域を含む）は、通常約 20 μm ～約 200 μm の範囲、大抵は約 25 μm ～約 100 μm の範囲にある。ただし、これらの範囲は具体的最終用途のニーズに適うように大幅に変更できる。

30

【0053】

また、本発明の他の実施形態に、耐酸化性皮膜を TBC で被覆した前述の物品も包含されることは自明である。前述の通り、TBC は（常にというわけではないが）大抵は、化学的に安定化されたジルコニアから形成される。TBC の厚さは上述の要因の多くに依存する。通常 TBC の厚さは約 75 μm ～約 1300 μm の範囲にある。タービンエンジン翼形部のような最終用途に好ましい実施形態では、その厚さは約 75 μm ～約 300 μm の範囲にあることが多い。

【0054】

【実施例】

以下の実施例は例示にすぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

40

【0055】

表 1 に示す合金を真空誘導加熱溶融により製造した。得られた鋳造インゴットを機械加工して試験クーポンを得た。図に示す通り、1200 で最高 518 時間恒温酸化を行った。試験クーポンの重量変化を記録し、耐酸化性の尺度として用いた。重量増加が最も少ない合金は最高の耐酸化性をもつ。酸化物剥離が起こった場合、重量変化-時間曲線に負の重量変化として現れる。

【0056】

【表 5】

表 1

試料 番号	主金属	Pt*	Al	Ta	Cr	Zr	Mo	他の金属/ 備考
1	Ni	8	38	1				1% Re
2	Ni	8	50					
3	Ni	8	38	1			1	
4	Ni	8	50				1	1% Re
5	Ni	8	38					1% Re, 1% W
6	Ni	8	50	1				1% W
7	Ni	8	38				1	1% W
8	Ni	8	50	1			1	1% Re, 1% W
9	Ni	8	38					
10	Ni		38	1	5	0.2		
11	Ni		50	1	5			
12	Ni		38	1.8	5			
13	Ni		50	1.8	5	0.2		
15	Ni	8	38	1	5			
16	Ni	8	38		5	0.2		
17	Ni	8	50	1			1	

注：*特記しない限り含有量はすべて原子%で表示。

【 0 0 5 7 】

図 1 及び図 2 は重量変化を熱曝露時間の関数として示すグラフである。（図 2 は狭い y 軸範囲を拡大したものである。）。重量変化が零に最も近い曲線が最適耐酸化性を示す。曝露時間に沿って大きな重量変化で増加する曲線は耐酸化性が低いことを示す。曝露時間に沿って負の重量変化を示す曲線は上層熱成長酸化物（TGO）が剥落した皮膜を示す。TGO 剥落量の少ない皮膜は、ある種の最終用途に極めて有用である。

【 0 0 5 8 】

図に示した通り、幾つかの試料に温度サイクル試験を施した（すなわち、グラフ凡例に「熱サイクル」）。これらの試料には、2200°F（1204℃）の温度に加熱し、50分間保持し、10分間冷却し、次いで再び1204℃に加熱するサイクルを繰り返した。これらの試料についての曝露時間は、多サイクルの累積時間を示す。

【 0 0 5 9 】

タンタル及びモリブデンを添加した試料 3 は、試料 2 及び 9 よりも格段に良好な耐酸化性を示した。この耐酸化性は、比較的レベル（38 原子%）のアルミニウムの存在下でも達成された。前述の通り、低レベルのアルミニウムは、皮膜と基板間の過度の相互拡散が有害となるような実施形態で好ましい。

【 0 0 6 0 】

ジルコニウム、タンタル及びクロムを含む試料 14 も、優れた耐酸化性を示した。さらに、ジルコニウム、タンタル、クロム及び高レベル（50 原子%）のアルミニウムを含む試料 13 は、貴金属が存在なくても、優れた耐酸化性を示した。

【 0 0 6 1 】

耐酸化性データの回帰分析も行った。タンタル、タングステン、モリブデン及びレニウムを種々の組合せで含む合金について、試料 2、3 及び 9 を含む多数の試料の比較を行った。分析により、タンタルの存在は、他の元素に比べて耐酸化性に有益な影響をもつことが

わかった。

【 0 0 6 2 】

以上本発明の好ましい実施形態を説明してきたが、本発明の技術的思想から逸脱しないその他の実施形態は当業者には自明である。したがって、本発明の範囲は特許請求の範囲によってのみ限定される。

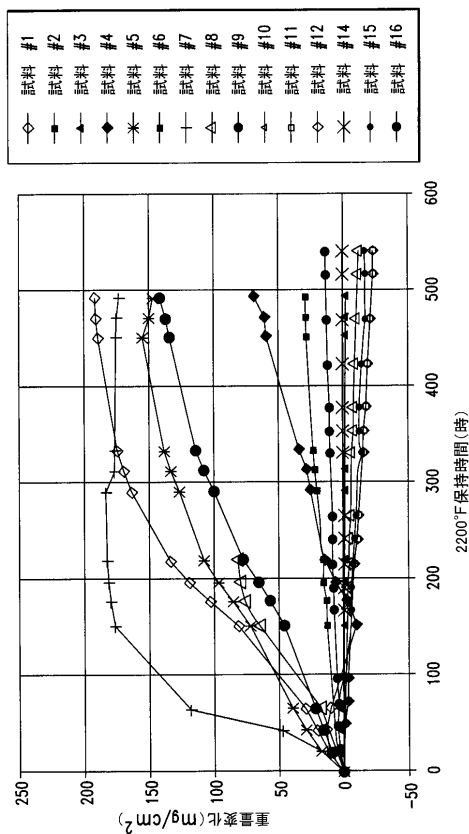
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の範囲に属するものと属さないものとの各種合金試料についての耐酸化性データのグラフである。

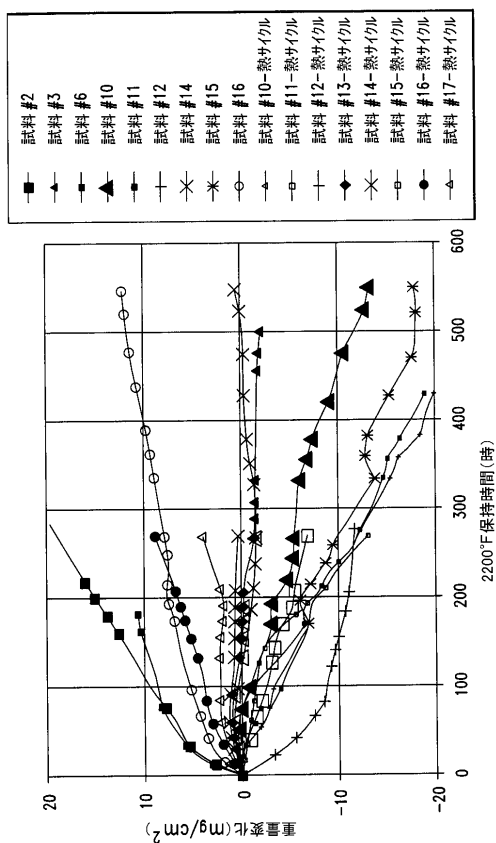
【図 2】さらに具体的な y 軸値（重量変化測定値）の範囲を用いて示した、図 1 と同様のグラフである。

10

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭57-177952(JP,A)
特開平08-260128(JP,A)
特開2000-178762(JP,A)
特開平11-124688(JP,A)
欧州特許出願公開第00992612(EP,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 24/00-30/00
F01D 5/28