(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
2014 年 9 月 12 日(12.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/136235 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 10/28 (2006.01)　*F01D 5/28* (2006.01)
C23C 10/04 (2006.01)　*F01D 25/00* (2006.01)
C25D 3/66 (2006.01)　*F02C 7/00* (2006.01)
C25D 21/11 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056276

(22) 国際出願日: 2013 年 3 月 7 日(07.03.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 株式会社日立製作所 **(HITACHI, LTD.)** [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中野　広 **(NAKANO Hiroshi)**; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所　日立研究所内 Ibaraki (JP). 根岸　芳典 **(NEGISHI Yoshinori)**; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所　日立研究所内 Ibaraki (JP). 赤星　晴夫 **(AKAHOSHI Haruo)**; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所　日立研究所内 Ibaraki (JP). 泉　岳志 **(IZUMI Takeshi)**; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所　日立研究所内 Ibaraki (JP). 児島　慶享 **(KOJIMA YOSHITAKA)**; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所　日立研究所内 Ibaraki (JP). 有川　秀行 **(ARIKAWA Hideyuki)**; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所　日立研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: ポレール特許業務法人 **(POLAIRE I.P.C.)**; 〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目７番１号 Tokyo (JP).

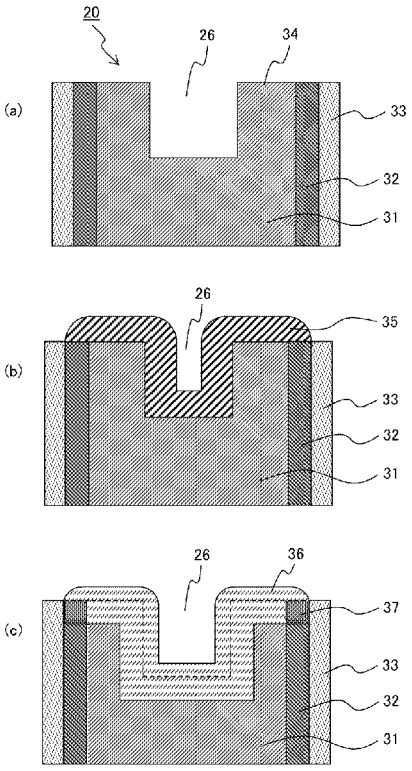
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR FORMING ALUMINIDE COATING FILM ON BASE

(54) 発明の名称 : 基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法

図 3



(57) **Abstract**: This method for forming an aluminide coating film on a base is a method for forming an aluminide coating film on a surface of a heat-resistant superalloy base. The method comprises a step in which in a selective region where an aluminide coating film is to be formed, the base metal of the heat-resistant alloy base is exposed, a step in which an aluminum metal coating film or aluminum-based alloy coating film is formed on the exposed base metal by nonaqueous electroplating, and a step in which the heat-resistant alloy base on which the coating film has been formed is heat-treated to thereby make the aluminum component of the coating film and the base metal undergo a diffusion reaction to form an aluminide film, wherein in the nonaqueous electroplating, use is made of, as a plating solution, a nonaqueous plating solution containing both a halide of the metal(s) to be deposited (metal halide) and an organic compound forming an ion pair with the metal halide, and a given means for isolating the nonaqueous plating solution from the air is utilized to locally immerse the selective region in the nonaqueous plating solution.

(57) 要約:　本発明に係る基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法は、耐熱超合金基材の表面にアルミナイド皮膜を形成する方法であって、アルミナイド皮膜を形成しようとする選択的領域において前記耐熱合金基材の金属素地を露出させる工程と、前記露出した金属素地の上に非水系電気めっきによって金属アルミニウム皮膜またはアルミニウム基合金皮膜を形成する工程と、前記皮膜が形成された前記耐熱合金基材に熱処理を施すことにより前記皮膜中のアルミニウム成分と前記金属素地とが拡散反応してアルミナイド皮膜を形成する工程とを有し、前記非水系電気めっきは、めっき液として、めっきする金属のハロゲン化物（金属ハロゲン化物）と、前記金属ハロゲン化物に対してイオン対をなす有機化合物とを含む非水系めっき液を用い、前記非水系めっき液と大気とを遮断する所定の手段を利用して局所的に前記選択的領域を前記非水系めっき液に浸す電気めっきである。

WO 2014/136235 A1

LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、基材上にアルミナイド皮膜を形成する技術に関し、特に、耐熱超合金からなる高温部材の選択的領域にアルミナイド皮膜を形成する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 高温の燃焼ガスに曝される高温部材（例えば、ガスタービンのタービン翼、燃焼器など）には、その基材として、高温強度に優れた耐熱超合金（例えば、ニッケル基超合金やコバルト基超合金）が用いられている。また、これら高温部材は、高温での耐酸化性・耐食性を向上させるために、通常その表面に熱遮蔽コーティング（TBC）が施されている。典型的には、耐熱超合金基材の直上にアルミナイド皮膜や耐熱合金層（例えば、MCrAlY合金層）が形成され、その上にセラミックス熱遮蔽層が形成される。

[0003] 熱遮蔽コーティングが施されたタービン翼であっても、ガスタービンの高温ガス環境においてある程度の期間使用すると、高温ガスの衝突による酸化浸食や、燃焼生成物中の汚染物質との化学反応による腐食が生じる。その結果、該コーティング層は次第に劣化し、摩耗や欠損などの損傷が生じる。

[0004] 損傷した熱遮蔽コーティング層は補修をする必要があるが、コーティング層の減肉した部分のみをそのまま再形成すると密着性が不十分となるため、通常、アルミナイド皮膜まで除去してからコーティング層を再形成する。多くの場合、補修を必要とする損傷は、該コーティング層の一部分にのみ生じているため、部分補修のためにアルミナイド皮膜を含めてコーティング層全体を除去・再施工することは時間的・コスト的ロスが大きい。このことから、アルミナイド皮膜を選択的領域に施工する技術が望まれている。

[0005] アルミナイド皮膜を選択的領域に形成する方法としては、例えば次のような技術が報告されている。

[0006] 特許文献１（特開2001-115250）には、基材上に含金属層を形成する方法であって、（ａ）上記金属のスラリーを基材上に堆積させる工程、及び（ｂ）上記スラリーから揮発性物質を実質的に全て除去するとともに上記金属を含む層を生ずるのに十分な温度及び時間条件下で上記金属スラリーを加熱する工程を含んでなる方法（いわゆる、スラリー法）が開示されている。特許文献１によると、この補修方法は、各種基材に耐久性「パッチコート」を施工するのに極めて有用であり、タービン翼の保護皮膜を局所的に簡便に補修することができるとされている。

[0007] 特許文献２（特開2008-138224）には、耐熱合金基材の表面の選択的領域に、アルミニウムを拡散コーティングする施工方法であって、（ａ）前記耐熱合金基材の施工すべき選択的領域にコールドスプレー法を用いて金属アルミニウム皮膜を形成する工程と、（ｂ）前記選択的領域に前記金属アルミニウム皮膜を形成した前記耐熱合金基材を熱処理し、前記金属アルミニウム被膜中のアルミニウムを前記耐熱合金基材に拡散浸透させる工程と、を有するアルミニウムの拡散コーティングの施工方法が開示されている。特許文献２によると、コールドスプレー法を用いることにより、酸化介在物がほとんど含まれない金属アルミニウム皮膜を形成することができ、施工すべき領域以外の部分にマスキングが不要なので、簡便に選択的領域にアルミニウムの拡散コーティングを施工することができるとされている。

[0008] 特許文献３（特開2004-035911）には、アルミニウム溶融塩浴から、電気めっきにより、レニウム含有合金皮膜を耐熱合金基材側に被着し、アルミニウム含有合金皮膜を表面側に被着してなる皮膜を形成し、続いて、この皮膜を被着した耐熱合金部材を高温で熱処理してなる複層構造の皮膜を被着した耐高温酸化性耐熱合金部材の製造方法が開示されている。特許文献３によると、目的形状の耐熱合金部材を陰極として所定のアルミニウム溶融塩浴から電気めっきすることによって、耐熱性と耐高温酸化性を兼ね備えた皮膜を有する耐熱合金部材を製造することができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００１－１１５２５０号公報

特許文献2：特開２００８－１３８２２４号公報

特許文献3：特開２００４－０３５９１１号公報

特許文献4：特開平５－５１７８５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献１に記載されたようなスラリー法によるアルミナイド皮膜の形成方法は、スラリーの調合、塗布、乾燥、熱処理が必要であり、工程数が多いことから補修箇所が多くなると補修に要する手間（すなわちコスト）が増大する問題がある。また、スラリーを構成する液体キャリア等の成分の一部は、熱処理の際に分解副生物を生じて不純物残渣となり、不都合な汚染を残す場合がある。

[0011] 特許文献２に記載されたようなコールドスプレー法によるアルミナイド皮膜の形成方法は、金属アルミニウム粒子が物理的に衝突した領域で直接的に金属アルミニウム皮膜が形成されるため、乾燥工程を不要とするとともに、平坦な面に対して均等な皮膜を形成できる利点がある。しかしながら、コールドスプレー法は、被覆する面と噴射ノズルとの位置関係が重要であるため、噴射流に対して影が生じるような大きな凹凸形状への皮膜形成を苦手とする弱点がある。また、粒子の衝突により成膜されるために、原理的に粒成長が起こりづらく粒子間にボイドが残存し易いという弱点がある。

[0012] 特許文献３に記載されたようなアルミニウム溶融塩浴を用いた電気めっき法は、被めっき体（例えば、高温部材）の全面に均等な皮膜を形成するには優れた方法と思われる。しかしながら、当該めっき方法は、150℃以上の溶融塩浴を用いること、およびめっきに伴って腐食性ガスが発生することから、作業環境の安全確保に多大なコストを要する弱点がある。また、部分補修のような場合には、被めっき体の健全部分に対する腐食性ガスによる悪影響を防止するための工程が別途必要になる。

[0013] なお、アルミニウムの電気めっき方法として、室温レベルで液体として存在するイオン液体浴を用いた電気めっき（非水系電気めっき法）が研究されている。例えば、特許文献４（特開平5-51785）には、アルミニウムハロゲン化物（Ａ）と、モノアルキルピリジニウムハロゲン化物、ジアルキルピリジニウムハロゲン化物、1-アルキルイミダゾリウムハロゲン化物、1,3-ジアルキルイミダゾリウムハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物（Ｂ）とを「Ａ：Ｂ＝1：1～3：1」のモル比で混合溶融してなるめっき浴に、ポリスチレンまたはポリメチルスチレンを0.1～50 g/L含有させた電気アルミニウムめっき浴が開示されている。特許文献４によると、爆発や発火の危険がなく、平滑で緻密な光沢表面を呈するアルミニウム皮膜を常温または低温で作業性良く形成することができるとされている。

[0014] しかしながら、非水系電気めっき液は、一般的に化学的安定性が低いため大気中の水分や酸素に触れると、めっき液が酸化・分解され易く、電流効率が低下したり、めっき皮膜の仕上がりが悪化したりするという問題がある。特に、塩化アルミニウムを使用するめっき液では、塩化アルミニウム自体が水（例えば、大気中の水分）と化学反応して塩化水素を発生するため、電気めっきの安定性の観点のみならず作業安全性の観点からも、当該めっき液を実質的に大気に晒すことが出来ないという取り扱い上の困難さがある。

[0015] 特許文献４に記載のめっき浴は、酸素や水分に触れても安全とされているが、めっき浴の安定性維持の観点およびめっき性状の観点から、乾燥無酸素雰囲気中（乾燥窒素やアルゴン中）で用いることが望ましいとされている。すなわち、めっき液を大気に晒さないようにすることが望ましい点においては、従来からの取り扱い上の手間は存続していると言える。このことから、高温部材（例えば、タービン翼）の部分補修に関して特許文献４に記載の非水系電気めっきを適用しようとした場合、高温部材の大きさ・重さの観点から、作業性が非常に悪いものになると考えられる。

[0016] したがって、本発明の目的は、上述した問題を解決し、高温部材などに用いる耐熱超合金基材の選択的領域に対して局所的に、金属アルミニウムまた

はアルミニウム基合金を安全に、高効率にかつ健全に電気めっきすることを可能とし、その結果、従来よりも作業性が良くかつ簡便にアルミナイド皮膜を形成する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] （I）本発明の一つの態様によると、耐熱超合金基材の表面にアルミナイド皮膜を形成する方法であって、

アルミナイド皮膜を形成しようとする選択的領域において前記耐熱合金基材の金属素地を露出させる工程と、前記露出した金属素地の上に非水系電気めっきによって金属アルミニウム皮膜またはアルミニウム基合金皮膜を形成する工程と、前記皮膜が形成された前記耐熱合金基材に熱処理を施すことにより前記皮膜中のアルミニウム成分と前記金属素地とが拡散反応してアルミナイド皮膜を形成する工程とを有し、

前記非水系電気めっきは、めっき液として、めっきする金属のハロゲン化物（金属ハロゲン化物）と、前記金属ハロゲン化物に対してイオン対をなす有機化合物とを含む非水系めっき液を用い、前記非水系めっき液と大気とを遮断する所定の手段を利用して局所的に前記選択的領域を前記非水系めっき液に浸す電気めっきである基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法を提供する。

[0018] 上記の本発明に係る基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法（I）において、次のような改良や変更を加えることができる。

（i）前記所定の手段は、前記非水系めっき液と相分離しかつ前記非水系めっき液よりも比重が小さい疎水性液体を用い、前記疎水性液体により前記非水系めっき液の上面が液体封止された状態でなされる電気めっきである。

（ii）前記金属素地の露出した前記選択的領域は、前記非水系めっき液を液体封止する前記疎水性液体の層を通過して前記非水系めっき液に浸漬されて電気めっきが施され、その後、前記疎水性液体の層を通過して取り出される。

（iii）前記疎水性液体は、流動パラフィン、およびシリコーンオイルのうち

少なくとも一つからなる。

（iv）前記有機化合物は、ジアルキルイミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、脂肪族ホスホニウム塩、および４級アンモニウム塩のうち少なくとも一つからなる。

（v）前記非水系めっき液は、前記金属ハロゲン化物のモル濃度が前記有機化合物のモル濃度の１倍以上３倍以下である。

（vi）前記耐熱超合金基材の前記選択的領域以外の領域には、セラミックス遮熱コーティング層が形成されている。

（vii）前記耐熱超合金基材が、ニッケル基超合金、コバルト基超合金、鉄基超合金またはニオブ基超合金からなる基材である。

（viii）前記耐熱超合金基材は、ガスタービンの高温部材用の基材である。

（ix）前記金属素地を露出させる工程は、前記選択的領域を清浄化する工程である。

（x）前記金属素地を露出させる工程は、前記耐熱超合金基材の表面に形成されたコーティング層を除去する工程である。

[0019] （II）本発明の他の態様によると、耐熱超合金基材の表面にアルミナイド皮膜が形成された耐熱部材であって、

前記アルミナイド皮膜の形成は、上記の本発明に係る基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法によってなされたものであり、

前記アルミナイド皮膜は、アルミニウム成分を10質量％以上40質量％以下で含有し、その厚さ方向でアルミニウム成分の濃度勾配を有している耐熱部材を提供する。

[0020] 上記の本発明に係る耐熱部材（II）において、次のような改良や変更を加えることができる。

（xi）前記耐熱部材が、ガスタービン用の高温部材である。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、高温部材などに用いる耐熱超合金基材の選択的領域に対して局所的に、金属アルミニウムまたはアルミニウム基合金を安全に、高効

率にかつ健全に電気めっきすることが可能となり、その結果、従来よりも作業性が良くかつ簡便にアルミナイド皮膜を形成する方法を提供することができる。本発明のアルミナイド皮膜の形成方法は、耐熱部材の補修に好適である。また、本発明のアルミナイド皮膜の形成方法を用いることにより、製造コストが低く信頼性が高い耐熱部材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明で利用する非水系電気めっき方法の一例を示す模式図である。

[図2]本発明に係る耐熱部材の一例（タービン翼）を示す斜視模式図である。

[図3]図２のＡ－Ａ矢視における断面模式図であり、超合金基材上に熱遮蔽コーティングを形成する工程例を示す図である。

[図4]アルミナイド皮膜の縦断面のSEM観察像の一例である。

[図5]EDXによるアルミナイド皮膜の深さ方向の組成分析結果の一例である。

[図6]超合金基材上に形成された熱遮蔽コーティング層の部分補修の工程例を示す断面模式図である。

[図7]超合金基材上に形成された熱遮蔽コーティング層の部分補修の他の工程例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明は、金属アルミニウム皮膜またはアルミニウム基合金皮膜を形成する非水系電気めっきの方法に最大の特徴がある。以下、図面等を参照しながら、本発明の実施形態について説明する。ただし、本発明はここで取り上げた実施形態に限定されるものではなく、発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜組み合わせや改良が可能である。

[0024] （非水系電気めっき方法）

図１は、本発明で利用する非水系電気めっき方法の一例を示す模式図である。図１に示したように、本発明の非水系電気めっきは、非水系めっき液11と、該非水系めっき液11と相分離しかつ非水系めっき液11よりも比重が小さい疎水性液体12とを用い、疎水性液体12が非水系めっき液11の上面を液体封止した状態で行われる。非水系めっき液11は、疎水性液体12により液体封止

されることで大気と遮断される。これにより、非水系めっき液11への大気中水分の侵入を防止するとともに、酸素の侵入も抑制可能となり、上面が大気解放されためっき槽13を利用して（すなわち、大気雰囲気下において）非水系めっきが実施可能となる。

[0025] 被めっき体14（カソード電極）である耐熱超合金基材および対極15（アノード電極）は、それぞれの一部分が非水系めっき液11に浸漬・配置され、リード線16を介して電源17に接続されている。通電することにより、被めっき体14には、非水系めっき液11に浸漬した部分に選択的にめっき膜が析出する。言い換えると、本めっき方法を用いることで、絶縁テープ等によるマスキングを行うことなく、耐熱超合金基材に対して簡便に部分的・選択的領域でめっき膜を形成することが可能になる。

[0026] 対極15には、不溶性電極（例えば、白金、チタン-白金など）を用いてもよいし、めっきしようとする金属（例えば、アルミニウム）からなる可溶解性電極を用いてもよい。可溶解性電極を用いると、めっきで消費される金属イオンが自動的に補給され、めっき液中の金属イオン濃度を一定の範囲に保つことができる。特に、連続的にめっきする場合には、通電量に応じて金属イオンが自動補給されるため、可溶性電極を用いることが好ましい。

[0027] 耐熱超合金基材を非水系めっき液11中に配置する際、耐熱超合金基材は、疎水性液体12の層を通過して非水系めっき液11に浸漬される。それにより、耐熱超合金基材の金属素地を露出させるために利用した水性のめっき前処理液や該めっき前処理液を洗浄するための純水が耐熱超合金基材の表面に残存している場合でも、疎水性液体12の層を通過する際にそれらの水分が疎水性液体12により排除される作用効果もある。

[0028] 非水系めっき液11は、めっきする金属のハロゲン化物（金属ハロゲン化物）と、該金属ハロゲン化物とイオン対をなす有機化合物とを含む。本発明で用いる金属ハロゲン化物としては、アルミニウムの塩化物や臭化物を好適に用いることができる。また、アルミニウム以外の卑金属（標準電極電位が負の金属、例えば、錫、ニッケル、コバルト、クロム、亜鉛など）のハロゲン

化物も利用可能である。金属ハロゲン化物は、２種以上の異なる金属種のハロゲン化物を混合して用いてもよい。使用する金属ハロゲン化物は無水塩が好ましい。なお、本発明の非水系電気めっきは、アルミニウムおよびアルミニウム基合金の電気めっきに限定されるものではなく、貴金属（標準電極電位が正の金属、例えば、銅、金など）の電気めっきに利用してもよい。

[0029] 本発明で用いる有機化合物（上記金属ハロゲン化物とイオン対をなす有機化合物）としては、ジアルキルイミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、脂肪族ホスホニウム塩、および４級アンモニウム塩のうち少なくとも一つを好適に用いることができる。より具体的には、ジアルキルイミダゾリウム塩としては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージドなどが挙げられる。ピリジニウム塩としては、例えば、メチルピリジニウムクロリド、メチルピリジニウムブロミド、メチルピリジニウムヨージド、エチルピリジニウムクロリド、エチルピリジニウムブロミド、エチルピリジニウムヨージド、ブチルピリジニウムクロリド、ブチルピリジニウムブロミド、ブチルピリジニウムヨージドなどが挙げられる。脂肪族ホスホニウム塩としては、エチルトリブチルホスホニウムクロリド、エチルトリブチルホスホニウムブロミド、エチルトリブチルホスホニウムヨージド、メチルトリブチルホスホニウムクロリド、メチルトリブチルホスホニウムブロミド、メチルトリブチルホスホニウムヨージドなどが挙げられる。４級アンモニウム塩としては、テトラエチルアンモニウムブロミド、トリメチルエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリドなどが挙げられる。

[0030] 上述の有機化合物と金属ハロゲン化物とは、「1：1 ≦ 有機化合物：金属ハロゲン化物 ≦ 1：3」のモル比で混合溶融していることが好ましく、「1：1.5 ≦ 有機化合物：金属ハロゲン化物 ≦ 1：3」のモル比がより好ましい。金属ハロゲン化物のモル濃度が有機化合物のモル濃度以下になる

と、めっき析出速度が著しく低下し、めっきの析出均一性が劣化する。一方、金属ハロゲン化物のモル濃度が有機化合物のモル濃度の３倍より大きくなると、非水系めっき液11の粘度が増加し、めっきの電流効率が低下する。

[0031] 金属ハロゲン化物として２種以上の異なる金属種のハロゲン化物を混合して用いた場合（すなわち、合金めっきの場合）、「1：1 ≦ 有機化合物：金属ハロゲン化物全体 ≦ 1：3」のモル比で混合溶融させることが好ましい。混合する金属種の比率に関しては、厳密には金属種ごとの析出効率（析出比率）に依存するが、めっきしようとする合金の組成比に概ね合致する。

[0032] 本発明で用いる疎水性液体12としては、非水系めっき液11と相分離し（言い換えると、非水系めっき液11との相溶性が低く）、かつ非水系めっき液11よりも低比重であることが好ましい。特に、比重が1よりも小さいことがより好ましく、例えば、流動パラフィンやシリコーンオイルを好適に用いることができる。

[0033] なお、疎水性液体12は、常温（20～25℃）で液体であり、水と相分離する液体である。粘性については、常温で攪拌できる程度の粘性であれば差し支えないが、低粘度である方が好ましい。疎水性液体12の平均分子量は、上記の条件を満たす限り特に限定されないが、例えば、200以上1000以下が好ましい。

[0034] めっき処理温度は、作業性を勘案すると20～80℃が好ましく、25～60℃がより好ましい。通電条件としては、直流もしくはパルス電流により、電流密度0.01 A/dm^{2}以上10 A/dm^{2}以下で行うことが好ましい。それにより、電流効率が高くかつ均一なめっき膜を形成することができる。電流密度が高すぎると、化合物の分解や、めっき膜の不均一化や、電流効率の低下が起こるため好ましくない。なお、電流効率としては、生産効率の観点から、30％以上が好ましく、80％以上がより好ましい。

実施例

[0035] 以下に具体的な実施例を示して、本発明の内容を更に詳細に説明する。ただし、以下の実施例は本発明の内容の具体例を示すものであり、本発明がこ

れらの実施例に限定されるものではない。また、本発明は、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更および修正が可能である。

[0036] （実施例１の作製と評価）

図２は、本発明に係る耐熱部材の一例（タービン翼）を示す斜視模式図である。図２に示したタービン翼20は、例えば、３段の動翼を備えたガスタービンの初段の動翼として用いられる耐熱部材である。タービン翼20は、翼部21とプラットフォーム部22とシャンク部23とシールフィン24とダブテイル25とから構成され、ダブテイル25を介して、ディスク（図示せず）に取り付けられる。翼部21の先端部分には、チップポケット26が設けられている。なお、動翼には、しばしば、内部から冷却できるように冷却媒体（例えば、空気や水蒸気）を通すための冷却孔（図示せず）が、ダブテイルから翼部まで貫通して設けられる。

[0037] タービン翼20の大きさの一例としては、プラットフォーム部22から翼部21の先端までが100 mmであり、プラットフォーム部22からダブテイル25の先端までが120 mmである。タービン翼20を構成する基材としては、例えば、Ｎｉ基超合金（Ｒｅｎｅ’　８０：Ni-14 mass% Cr-4 mass% Mo-4 mass% W-3 mass% Al-5 mass% Ti-9.5 mass% Co）が用いられる。

[0038] 図３は、図２のＡ－Ａ矢視における断面模式図であり、超合金基材上に熱遮蔽コーティングを形成する工程例を示す図である。図３を参照しながら、超合金基材上に熱遮蔽コーティングの形成手順の一例を説明する。

[0039] まず、図２に示したようなタービン翼20の超合金基材を用意した。タービン翼20において高温の燃焼ガスに晒される翼部21およびプラットフォーム部22に対し、超合金基材31上に耐熱合金層32（厚さ約100μm）を形成した（図３（ａ）参照）。耐熱合金層32の形成は、CoNiCrAlY合金粉末（Co-32 mass% Ni-21 mass% Cr-8 mass% Al-0.5 mass% Y）を用いて、減圧プラズマ溶射法（VPS）により行った。

[0040] 次に、耐熱合金層32で被覆した超合金基材31に対し、真空中1121℃で4時間

保持の熱処理を施し、耐熱合金層32と超合金基材31との拡散接合処理、および超合金基材31における溶体化処理を行った後、引き続いて、真空中843℃で24時間保持の熱処理を施し、超合金基材31における時効処理を行った。なお、熱処理雰囲気は、真空に限定されるものではなく、耐熱合金層32および超合金基材31に対して化学的に不活性な雰囲気であればよい。

[0041] その後、翼部21およびプラットフォーム部22に形成した耐熱合金層32の表面上に、セラミックス熱遮蔽層33（厚さ約300μm）を形成した（図３（ａ）参照）。セラミックス熱遮蔽層33の形成は、8質量％イットリア部分安定化ジルコニア粉末を用いて、大気圧プラズマ溶射法（APS）により行った。

[0042] 次に、翼部21の先端部分にアルミナイド皮膜を形成するために、チップポケット26を含む翼部21の先端部分に対して金属アルミニウム皮膜を電気めっきした。ここで、翼部21の先端部分は、先の耐熱合金層32の形成工程、拡散接合・溶体化熱処理工程、時効熱処理工程、およびセラミックス熱遮蔽層33の形成工程によって、ある程度汚染されている可能性がある。そのため、金属アルミニウムの電気めっき工程に先立って、めっきしようとする領域（すなわち、後工程でアルミナイド皮膜を形成する領域）を清浄化して超合金基材31の金属素地を露出させる工程を行うことが好ましい。

[0043] 超合金基材31の金属素地を露出させる工程に特段の限定はなく、従前の手法を利用できる。本実施例では、高圧水による洗浄後、酸洗浄と純水洗浄とによって行った。これにより、清浄な基材露出部34を得た（図３（ａ）参照）。

[0044] 金属アルミニウムの電気めっきは、前述した非水系電気めっき方法（図１参照）により行った。金属ハロゲン化物として無水塩化アルミニウム（和光純薬工業株式会社製、$AlCl_3$）を用い、有機化合物として1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド（関東化学株式会社製、[EMIM]Cl）を用い、「[EMIM]Cl：$AlCl_3$＝1：2」のモル比となるように混合して非水系めっき液11を得た。また、疎水性液体12として流動パラフィン（関東化学株式会社製）を用意した。

[0045] ポリプロピレン製のめっき槽13に、調合した非水系めっき液11を入れ、その上から疎水性液体12を注ぎ、非水系めっき液11を疎水性液体12で液体封止した。非水系めっき液の調合および液体封止は、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内（温度２５℃、相対湿度5%）で実施した。

[0046] その後、グローブボックスの上蓋を開けて大気開放し、図１のように組み立てた。耐熱合金層32とセラミックス熱遮蔽層33とを形成した超合金基材31をカソード電極とし、アルミニウム板（純度99.9%）をアノード電極として、互いに30 mmの間隔を置いてめっき槽13内で対向させるようにして非水系めっき液11に浸漬した。超合金基材31と電源17との接続はダブテイル25で行い、基材露出部34を非水系めっき液11に浸漬した。

[0047] 定電流電源を用いて、「電流密度＝-10 A/dm^2、めっき時間＝100分間、めっき電圧≦３　Ｖ、めっき液温度＝２５℃」のめっき条件で電気めっきを実施した。なお、電流密度を設定するにあたり、基材露出部34の表面積をあらかじめ測定した。

[0048] 得られた試料に対して、走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型Ｘ線分析装置（SEM-EDX）を用いて組織観察と組成分析とを行った。その結果、金属アルミニウム皮膜35は、基材露出部34上と耐熱合金層32の端面上とに形成され、電気絶縁性のセラミックス熱遮蔽層33の上には形成されてないことが確認された（図３（ｂ）参照）。チップポケット26の上面の２箇所、チップポケット26の内側面の２箇所、およびチップポケット26の底面の１箇所で、金属アルミニウム皮膜35の厚さを測定したところ、膜厚20±１μmの均等でかつボイドを含まないめっき皮膜が得られたことが確認された。また、電気めっきによって基材露出部34から同時に成長したことに起因して、析出したアルミニウム皮膜35は均一な結晶組織を有していた。また、金属アルミニウム皮膜35の純度は99.5質量%であることが確認された。

[0049] これらの結果から、本発明の非水系電気めっきは、大気雰囲気下でも良好な金属アルミニウム皮膜の形成が可能であり、かつ該金属アルミニウム皮膜を耐熱超合金基材の選択的領域に形成可能であることが実証された。

[0050] なお、本実施例では、セラミックス熱遮蔽層33がマスクの役割を果たすことから、特別なマスクを必要とせずに選択的領域に金属アルミニウム皮膜の形成ができたが、本発明はマスクの使用を制限するものではなく、必要に応じて適当なマスクを利用することができる。さらに、本発明の非水系電気めっきは、めっき温度が十分低く（20～80℃）、腐食性ガスも発生しないことから、マスクの利用において、従前の安価なマスクを使用できる利点もある。

[0051] また、形成する金属アルミニウム皮膜35の好ましい厚さ（平均厚さ）は、10μｍ以上１００μm以下の範囲である。これは、10μmより薄い膜厚では、アルミニウム量が不足するため、後工程で生成するアルミナイド皮膜の厚さやアルミニウム濃度が不十分となる。一方、100μmより厚い膜厚では、アルミニウム量が過剰となるため、後工程で生成するアルミナイド皮膜が脆くなる。

[0052] 次に、金属アルミニウム皮膜35を形成した超合金基材31に対し、真空中1121℃で4時間保持の熱処理を施し、金属アルミニウム皮膜35と超合金基材31とを拡散反応させることにより、アルミナイド皮膜36を形成した（図３（ｃ）参照）。また、耐熱合金層32の端部には、元々の耐熱合金にアルミニウム成分が追加されたアルミニウム高濃度領域37が形成された。

[0053] アルミナイド皮膜36を形成する熱処理は、めっき皮膜（金属アルミニウム皮膜35）のアルミニウム成分が超合金基材31に拡散浸透するに必要な温度と時間とが確保されれば特段の限定はないが、例えば、900～1200℃の温度範囲で1～10時間保持されることが好ましい。また、熱処理中の雰囲気としては、アルミニウムの酸化防止の観点、および発生したアルミニウム蒸気の滞留防止（望まない箇所へのアルミニウムの蒸着防止）の観点からは真空が好ましい。ただし、真空に限定されるものではなく、熱処理対象物に対して化学的に不活性な雰囲気であればよい。

[0054] なお、本実施例では、上述したように、拡散接合・溶体化熱処理、時効熱処理、およびアルミナイド形成熱処理を別々に行ったが、拡散接合・溶体化

熱処理とアルミナイド形成熱処理とを合体したり、時効熱処理とアルミナイド形成熱処理とを合体したりしてもよい。それにより、全体プロセスの更なる簡略化・短縮化（すなわち、低コスト化）が可能となる。

[0055] アルミナイド形成熱処理を施した試料に対して、SEM-EDXを用いて組織観察と組成分析とを行った。図４は、アルミナイド皮膜の縦断面のSEM観察像の一例である。図４に示したように、アルミナイド皮膜は、約５５μｍの厚さを有しており、３層構造をなしていた。基材側の層ではβ－ＮｉＡｌ相とγ-Ni相とによる柱状組織が形成され、中間層はβ-NiAl相のほぼ単相からなり、表面層ではCrが富む析出相とβ-NiAl相とが混在した組織を有していた。アルミナイド皮膜形成前の金属アルミニウム皮膜がボイドを含まずに均一な結晶組織を有していたことにより、組織的な乱れのない（すなわち安定した）３層構造が形成された。このような３層構造が形成されると、高温使用環境において最表面に耐酸化性の高い酸化アルミニウム（Al_2O_3）層が継続的に生成されるため、超合金基材の主成分（ここでは、Ni）の酸化が抑制され、厳しい使用環境においても超合金基材の酸化減肉を低減することができる。

[0056] 図５は、EDXによるアルミナイド皮膜の深さ方向の組成分析結果の一例である。図５に示したように、アルミニウム成分は表面側から基材側に向かって拡散しており、アルミニウム濃度は表面側で約28質量％、基材側で約12質量％であった。一方、ニッケル成分とクロム成分とは基材側から表面側に向かって拡散しており、ニッケル濃度は基材側で約55質量％、表面側で約48質量％であり、クロム濃度は基材側で約14質量％、表面側で約9質量％であった。

[0057] アルミナイド皮膜におけるアルミニウム濃度は、10質量％以上40質量％以下が好ましい。アルミニウム濃度が10質量％未満であると、アルミニウム量が不足して最表面にAl_2O_3層を継続的に生成できない。一方、アルミニウム濃度が40質量％超であると、アルミニウム量が多過ぎてアルミナイド皮膜が脆くなる。

[0058] なお、耐熱合金層32の端部に形成されたアルミニウム高濃度領域37では、アルミニウム濃度が約35質量％であった。アルミニウム高濃度領域37は、耐

熱合金層32の端部における酸化抑制効果を高め、酸化劣化によるクラックの進展を抑える作用効果がある。

[0059] また、アルミナイド皮膜の最表面に形成されるAl_2O_3層を安定化し、耐酸化性・耐食性を更に向上させるために、アルミナイド皮膜に貴金属元素（例えば、白金）を添加することは好ましい。それを実現するためには、基材露出部34上に形成するアルミニウムめっき膜として、貴金属元素が添加されたアルミニウム合金皮膜を形成することが好ましい。

[0060] 上記のようにして熱遮蔽コーティングを施して作製したタービン翼20をガスタービンに組み込んで運転を行い、耐酸化性を調査した。その結果、アルミナイド皮膜を形成した翼部21の先端部分（チップポケット26を含む）で酸化減肉はほとんど認められず、良好な耐酸化性を示すことが確認された。なお、比較として、翼部21の先端部分にアルミナイド皮膜を形成しなかったタービン翼を用いて、同様の調査を行ったところ、翼部21の先端部分で明確な酸化減肉が観察された。

[0061] 上記の結果から、本発明に係るアルミナイド皮膜の形成方法は、その電気めっき工程において、大気雰囲気下（大気に解放された雰囲気中）でアルミニウムを安全に、高効率にかつ健全に電気めっきすることが可能であることから、従来よりも作業性が良くかつ簡便に（すなわち、低コストで）良好なアルミナイド皮膜を選択的領域に形成できることが実証された。

[0062] （実施例２の作製と評価）

以下、図６を参照しながら、熱遮蔽コーティング層の部分補修を説明する。図６は、超合金基材上に形成された熱遮蔽コーティング層の部分補修の工程例を示す断面模式図である。

[0063] 前述の実施例１で作製したタービン翼20を用いてガスタービンを所定期間運転した後、タービン翼20の翼部21を検査した。その結果、翼部21の表面（熱遮蔽コーティング層）で腐食や酸化浸食による損傷箇所61が確認された（図６（ａ）参照）。

[0064] まず、熱遮蔽コーティング層の損傷箇所61において、腐食生成物／酸化生

成物62、および劣化した熱遮蔽コーティング層（耐熱合金層32、セラミックス熱遮蔽層33）を除去して、超合金基材31の金属素地を露出させる工程を行った。具体的には、損傷箇所を高圧水で洗浄・除去した後、酸洗浄と純水洗浄とを行い、清浄な基材露出部63を得た（図６（ｂ）参照）。

[0065] 図６（ｃ）に示すような局所めっき用のめっき浴（局所めっき浴）70を用意した。局所めっき浴70は、摺動開閉自在な蓋71を備えるめっき槽１３’に非水系めっき液11が充満しており、めっき槽１３’内に固定された対極15を具備する。めっき槽１３’と蓋71との間は、気密性が保たれている。局所めっき浴70の用意は、グローブボックス等を利用して、非水系めっき液11を劣化させない不活性雰囲気中（例えば、窒素中、アルゴン中）で行うことが好ましい。それにより、めっき槽１３’内に気泡が残存した場合でも非水系めっき液11を劣化させることがない。

[0066] 本実施例では、金属ハロゲン化物として無水塩化アルミニウム（和光純薬工業株式会社製、$AlCl_3$）を用い、有機化合物としてブチルピリジニウムクロリド（関東化学株式会社製、[BP]Cl）を用い、「[BP]Cl：$AlCl_3$＝1：1.5」のモル比となるように混合して非水系めっき液11を調合した。

[0067] 次に、蓋71を閉じた状態の局所めっき浴70を、めっきしようとする選択的領域（ここでは、清浄な基材露出部63）に対して蓋71が面するように覆い被せ、蓋71を開いて非水系めっき液11を基材露出部63に接触させた。次に、超合金基材31（熱遮蔽コーティングを施さない部分）と対極15とをリード線16を介して電源17に接続して電気めっきを行い、基材露出部63上に金属アルミニウム皮膜64を形成した（図６（ｄ）参照）。めっき条件は「電流密度＝-20 A/dm^2、めっき時間＝50分間、めっき電圧≦３　Ｖ、めっき液温度＝２５℃」とした。

[0068] めっきした金属アルミニウム皮膜64の厚さを測定したところ、膜厚約20μmの均等なめっき皮膜が得られたことが確認された。また、基材露出部63以外の部分はセラミックス熱遮蔽層33で覆われていることから、所望の領域以外には金属アルミニウム皮膜は形成されなかった。本実施例による金属アルミ

ニウム皮膜の形成方法は、めっき対象物自体が大気解放された空間にあっても、局所めっき用のめっき浴70を利用して電気めっきを行うことから、非水系めっき液11と大気とを遮断することができ、選択的領域に対して安全・高効率・健全に金属アルミニウム皮膜64を形成可能であることが確認された。

[0069] 次に、金属アルミニウム皮膜64を形成した超合金基材31に対し、実施例１と同様の拡散熱処理を施し、アルミナイド皮膜65を形成した（図６（ｅ）参照）。また、耐熱合金層32の端部には、元々の耐熱合金にアルミニウム成分が追加されたアルミニウム高濃度領域66が形成された。

[0070] 上記のようにして熱遮蔽コーティング層を部分補修したタービン翼20をガスタービンに組み込んで運転を行い、耐酸化性を調査した。その結果、アルミナイド皮膜65の形成により部分補修した箇所において酸化減肉はほとんど認められず、良好な耐酸化性を示すことが確認された。

[0071] （実施例３の作製と評価）

実施例３においては、実施例２と同様の非水系めっき液を用い、図７に示すような方法により複数箇所の熱遮蔽コーティング層の同時部分補修を行った。図７は、超合金基材上に形成された熱遮蔽コーティング層の部分補修の他の工程例を示す断面模式図である。まず、複数の損傷箇所61に対して実施例２と同様に金属素地を露出させる工程を行い、清浄な基材露出部63を得た（図７（ａ）～（ｂ）参照）。

[0072] 局所めっき浴70’（摺動開閉自在な蓋71’を備えるめっき槽13”に非水系めっき液11が充満されており、かつめっき槽13”内に固定された対極15を具備する）を用意した。その後、実施例２と同様にして、複数箇所の基材露出部が非水系めっき液11に浸漬されるように局所めっき浴70’を設置し、対極15と超合金基材31との間に電界を印加することで複数箇所の基材露出部に対して同時に電気めっきを施し、金属アルミニウム皮膜64を形成した（図７（ｃ）参照）。なお、図７（ｃ）においては、単一の対極15を図示したが、対極15は電流経路が並列に配置された複数の対極であっても良い。

[0073] このように電気めっきすることで、マスキングなどの工程を経なくてもセ

ラミックス熱遮蔽層33の上面には金属アルミニウムが析出せず、望んだ基材露出部のみへの選択的な金属アルミニウム皮膜64の形成を一括で実現できた。また、析出した金属アルミニウム皮膜64は、複数箇所の基材露出部34から同時に成長したために、膜厚が均等で結晶組織も均一なものとなった。このことから、本発明の非水系電気めっき方法は、複数箇所の選択的領域に対しても同時にかつ簡便に金属アルミニウム皮膜を形成可能であることが確認された。このことは、複数の補修箇所において均質な補修アルミナイド皮膜の形成（次工程の拡散熱処理により形成）を可能とする上で重要である。

[0074] （実施例４，５の作製と評価）

実施例２と同様の翼部21の表面に複数箇所の損傷が見られるタービン翼20に対して、損傷箇所61で超合金基材31の金属素地を露出させる工程を行った後、実施例１～３と異なる非水系めっき液を用いて熱遮蔽コーティング層の部分補修を行った。実施例４においては、金属ハロゲン化物として無水塩化アルミニウム（和光純薬工業株式会社製、$AlCl_3$）を用い、有機化合物としてテトラブチルアンモニウムクロリド（関東化学株式会社製、[TBA]Cl）を用い、「[TBA]Cl：$AlCl_3$＝1：1.5」のモル比となるように混合して非水系めっき液を調合した。疎水性液体としてはシリコーンオイル（信越化学工業株式会社製、KF-96L-1cs）を用いた。

[0075] 実施例５においては、金属ハロゲン化物として無水塩化アルミニウム（和光純薬工業株式会社製、$AlCl_3$）を用い、有機化合物としてメチルトリブチルホスホニウムクロリド（日本化学工業株式会社製、[MTBP]Cl）を用い、「[MTBP]Cl：$AlCl_3$＝1：1.5」のモル比となるように混合して非水系めっき液を調合した。疎水性液体としては、実施例４と同じシリコーンオイルを用いた。実施例４，５とも、その他は実施例１と同様に行った。得られた金属アルミニウム皮膜64の厚さを測定したところ、実施例４，５ともに膜厚10±０．５μmの均等なめっき皮膜が得られた。このことから、本発明の非水系電気めっき方法は、複数箇所の選択的領域に対しても同時にかつ簡便に金属アルミニウム皮膜を形成可能であることが確認された。

[0076] 次に、実施例１と同様の拡散熱処理を施し、その後、部分補修したタービン翼20をガスタービンに組み込んで運転を行い、耐酸化性を調査した。その結果、アルミナイド皮膜65の形成により部分補修した箇所において酸化減肉はほとんど認められず、良好な耐酸化性を示すことが確認された。

[0077] （実施例６，７，８の作製と評価）

本実施例では、実施例１と異なる超合金基材を用いた場合について検討した。実施例６としてCo基超合金（INCONEL 783：28.5 mass% Ni-34 mass% Co-26 mass% Fe-3 mass% Cr-5.4 mass% Al-3 mass% Nb-0.1 mass% Ti）を用い、実施例７としてFe基超合金（INCOLOY A-286：54 mass% Fe-25.5 mass% Ni-15 mass% Cr-1.3 mass% Mo-2.15 mass% Ti-0.3 mass% V）を用い、実施例８としてNb基超合金（74 at.% Nb-24 at.% Al-4 at.% Mo）を用いた。それ以外は、実施例１と同様にしてタービン翼20を作製した。

[0078] 作製したタービン翼20をガスタービンに組み込んで運転を行い、耐酸化性を調査した。その結果、実施例１と同様に、アルミナイド皮膜を形成した翼部21の先端部分（チップポケット26を含む）で酸化減肉はほとんど認められず、良好な耐酸化性を示すことが確認された。この結果から、本発明に係るアルミナイド皮膜の形成方法は、多様な種類の超合金基材に対して適用可能であり、従来よりも作業性が良くかつ簡便に（すなわち、低コストで）良好なアルミナイド皮膜を選択的領域に形成できることが実証された。

[0079] 以上の説明では、ガスタービンのタービン翼を例として説明したが、本発明に係る耐熱部材は、それに限定されるものではなく、例えば、蒸気タービン、ジェットエンジン、ターボチャージャーなどの耐熱部材に適用可能である。

[0080] さらに、近年では、タービン効率向上を目的として、耐熱部材の形状最適化が検討されており、従来よりも複雑な形状への熱遮蔽コーティングが求められている。本発明に係るアルミナイド皮膜の形成方法は、大気雰囲気下（大気に解放された雰囲気中）においても、金属アルミニウムまたはアルミニウム基合金を安全に、高効率にかつ健全に電気めっきすることが可能である

ことから、従来よりも複雑な形状の超合金基材に対しても、簡便かつ確実にアルミナイド皮膜を形成することができる。

[0081] なお、上述した実施例は、本発明の理解を助けるために具体的に説明したものであり、本発明は、説明した全ての構成を備えることに限定されるものではない。例えば、ある実施例の構成の一部を他の実施例の構成に置き換えることが可能であり、また、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。さらに、各実施例の構成の一部について、削除・他の構成に置換・他の構成の追加をすることが可能である。

符号の説明

[0082] １１…非水系めっき液、１２…疎水性液体、１３，１３’，１３”…めっき槽、１４…被めっき体、１５…対極、１６…リード線、１７…電源、２０…タービン翼、２１…翼部、２２…プラットフォーム部、２３…シャンク部、２４…シールフィン、２５…ダブテイル、２６…チップポケット、３１…超合金基材、３２…耐熱合金層、３３…セラミックス熱遮蔽層、３４…基材露出部、３５…金属アルミニウム皮膜、３６…アルミナイド皮膜、３７…アルミニウム高濃度領域、６１…損傷箇所、６２…腐食生成物／酸化生成物、６３…基材露出部、６４…金属アルミニウム皮膜、６５…アルミナイド皮膜、６６…アルミニウム高濃度領域、７０，７０’…局所めっき浴、７１，７１’…蓋。

請求の範囲

[請求項1] 耐熱超合金基材の表面にアルミナイド皮膜を形成する方法であって、

アルミナイド皮膜を形成しようとする選択的領域において前記耐熱合金基材の金属素地を露出させる工程と、

前記露出した金属素地の上に非水系電気めっきによって金属アルミニウム皮膜またはアルミニウム基合金皮膜を形成する工程と、

前記皮膜が形成された前記耐熱合金基材に熱処理を施すことにより前記皮膜中のアルミニウム成分と前記金属素地とが拡散反応してアルミナイド皮膜を形成する工程とを有し、

前記非水系電気めっきは、めっき液として、めっきする金属のハロゲン化物（金属ハロゲン化物）と、前記金属ハロゲン化物に対してイオン対をなす有機化合物とを含む非水系めっき液を用い、前記非水系めっき液と大気とを遮断する所定の手段を利用して局所的に前記選択的領域を前記非水系めっき液に浸す電気めっきであることを特徴とする基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法。

[請求項2] 請求項１に記載の基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法において、

前記所定の手段は、前記非水系めっき液と相分離しかつ前記非水系めっき液よりも比重が小さい疎水性液体を用い、前記疎水性液体により前記非水系めっき液の上面が液体封止された状態でなされる電気めっきであることを特徴とする基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法。

[請求項3] 請求項１または請求項２に記載の基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法において、

前記金属素地の露出した前記選択的領域は、前記非水系めっき液を液体封止する前記疎水性液体の層を通過して前記非水系めっき液に浸漬されて電気めっきが施され、その後、前記疎水性液体の層を通過して取り出されることを特徴とする基材上へのアルミナイド皮膜の形成方

法。

[請求項4] 請求項１乃至請求項３のいずれかに記載の基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法において、

前記疎水性液体は、流動パラフィン、およびシリコーンオイルのうち少なくとも一つからなることを特徴とする基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法。

[請求項5] 請求項１乃至請求項４のいずれかに記載の基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法において、

前記有機化合物は、ジアルキルイミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、脂肪族ホスホニウム塩、および４級アンモニウム塩のうち少なくとも一つからなることを特徴とする基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法。

[請求項6] 請求項１乃至請求項５のいずれかに記載の基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法において、

前記非水系めっき液は、前記金属ハロゲン化物のモル濃度が前記有機化合物のモル濃度の１倍以上３倍以下であることを特徴とする基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法。

[請求項7] 請求項１乃至請求項６のいずれかに記載の基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法において、

前記耐熱超合金基材の前記選択的領域以外の領域には、セラミックス遮熱コーティング層が形成されていることを特徴とする基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法。

[請求項8] 請求項１乃至請求項７のいずれかに記載の基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法において、

前記耐熱超合金基材が、ニッケル基超合金、コバルト基超合金、鉄基超合金またはニオブ基超合金からなる基材であることを特徴とする基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法。

[請求項9] 請求項１乃至請求項８のいずれかに記載の基材上へのアルミナイド

皮膜の形成方法において、

前記耐熱超合金基材は、ガスタービンの高温部材用の基材であることを特徴とする基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法。

[請求項10] 請求項１乃至請求項９のいずれかに記載の基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法において、

前記金属素地を露出させる工程は、前記選択的領域を清浄化する工程であることを特徴とする基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法。

[請求項11] 請求項１乃至請求項９のいずれかに記載の基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法において、

前記金属素地を露出させる工程は、前記耐熱超合金基材の表面に形成されたコーティング層を除去する工程であることを特徴とする基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法。

[請求項12] 耐熱超合金基材の表面にアルミナイド皮膜が形成された耐熱部材であって、

前記アルミナイド皮膜の形成は、請求項１乃至請求項１１のいずれかに記載の基材上へのアルミナイド皮膜の形成方法によってなされたものであり、

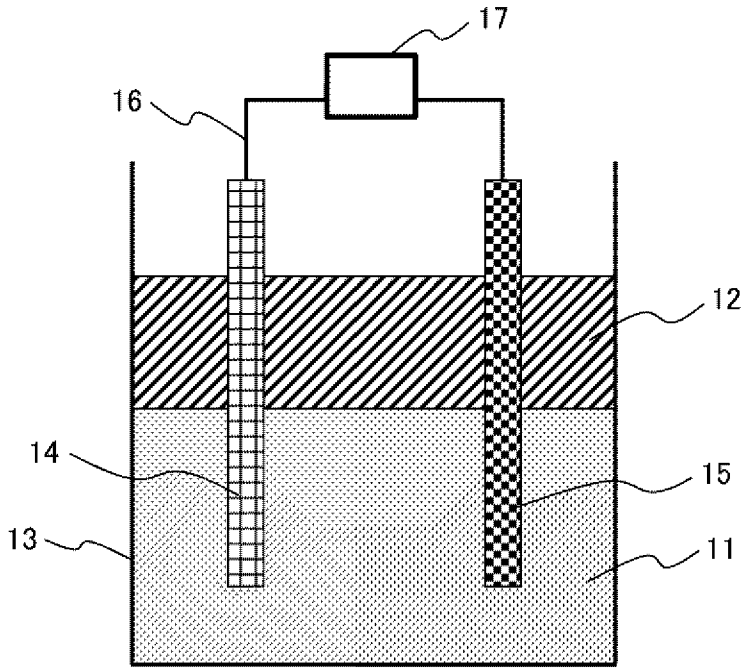
前記アルミナイド皮膜は、アルミニウム成分を10質量％以上40質量％以下で含有し、その厚さ方向でアルミニウム成分の濃度勾配を有していることを特徴とする耐熱部材。

[請求項13] 請求項１２に記載の耐熱部材において、

前記耐熱部材が、ガスタービン用の高温部材であることを特徴とする耐熱部材。

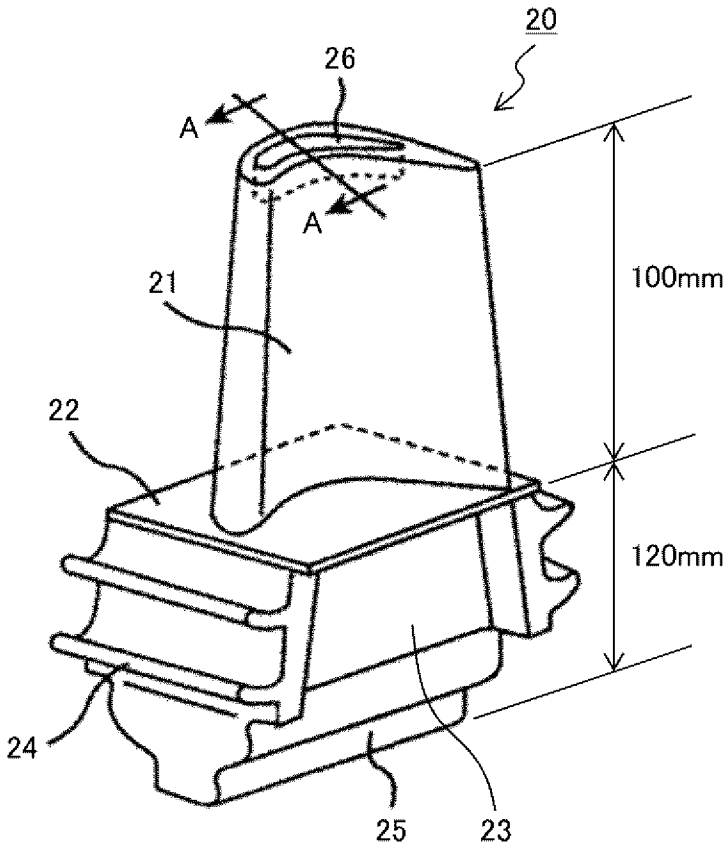
[図1]

図 1



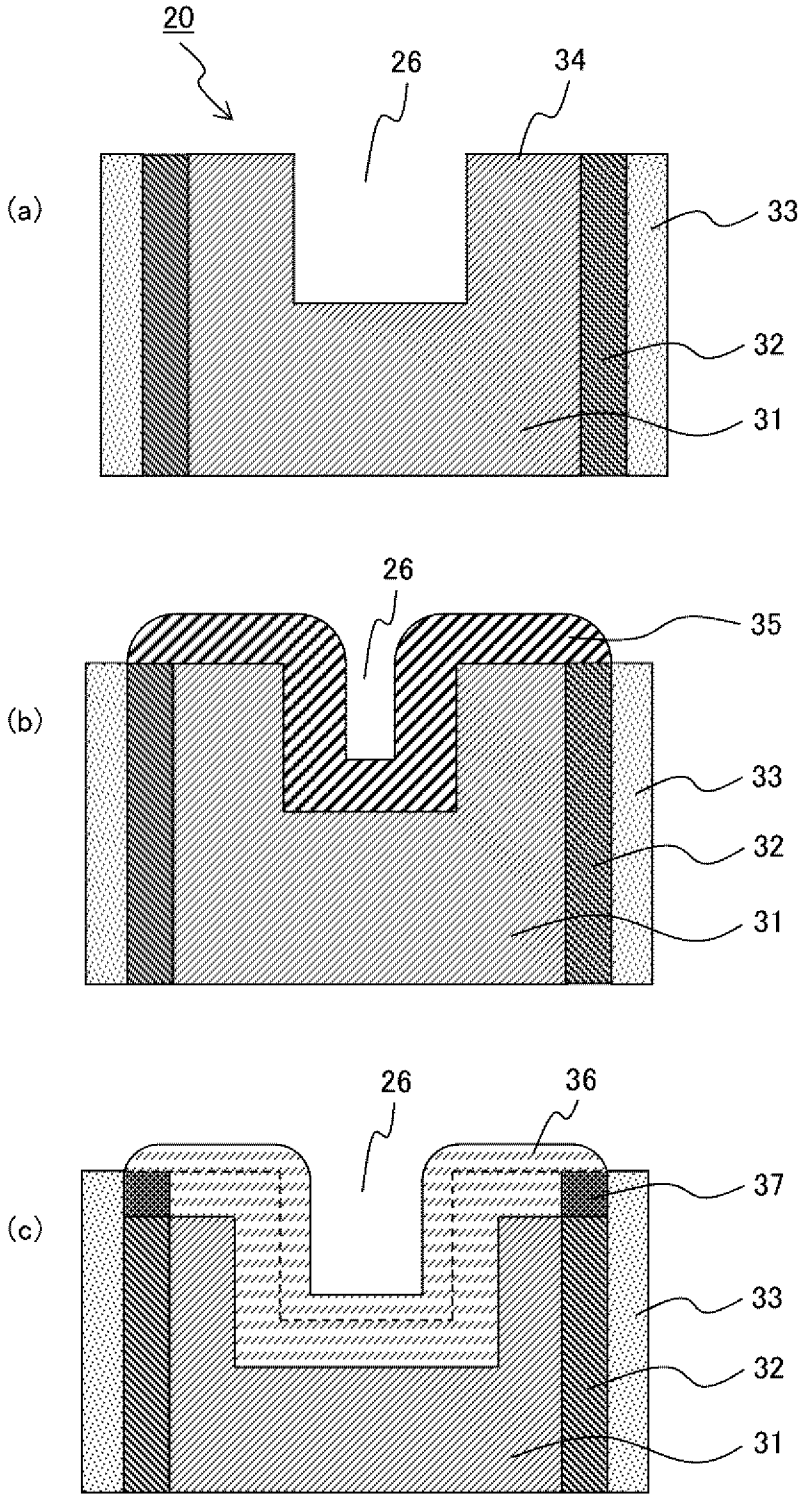
[図2]

図 2



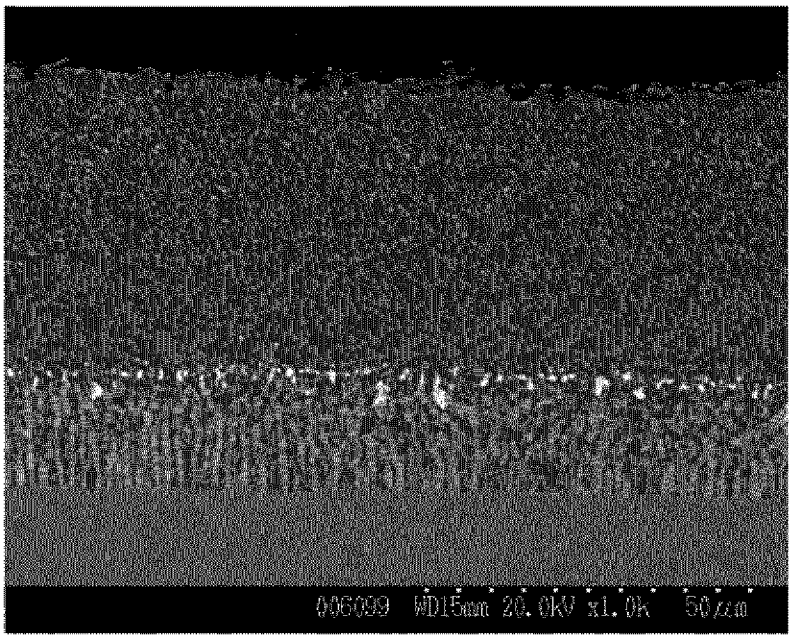
[図3]

図 3



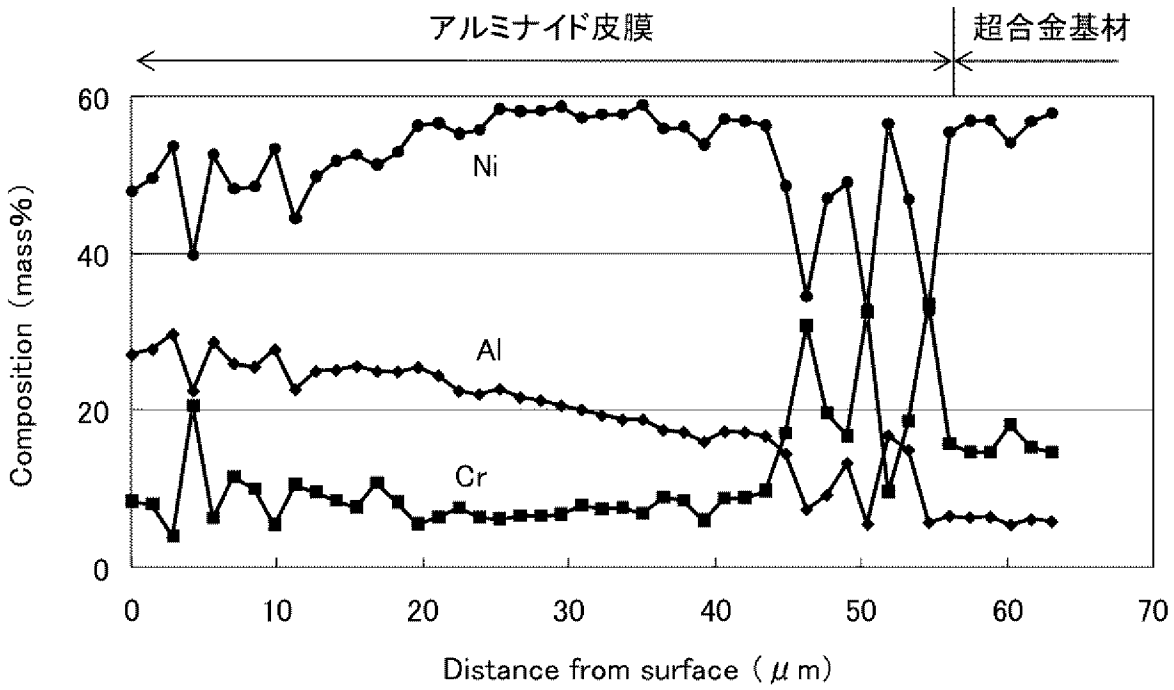
[図4]

図 4


アルミナイド皮膜
約55μm
超合金基材

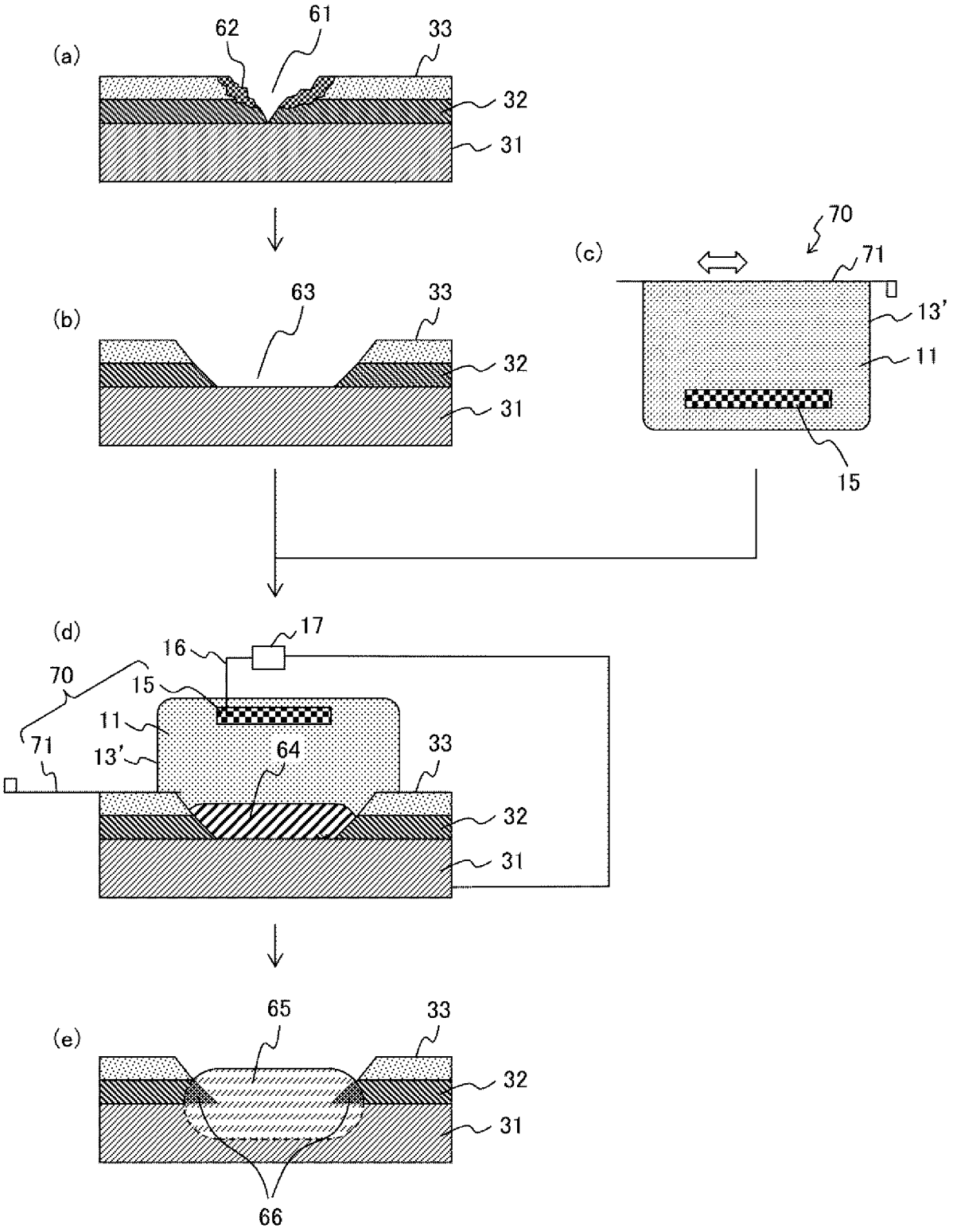
[図5]

図 5


アルミナイド皮膜
超合金基材
Ni
Al
Cr
Composition (mass%)
Distance from surface (μm)
0
20
40
60
0
10
20
30
40
50
60
70

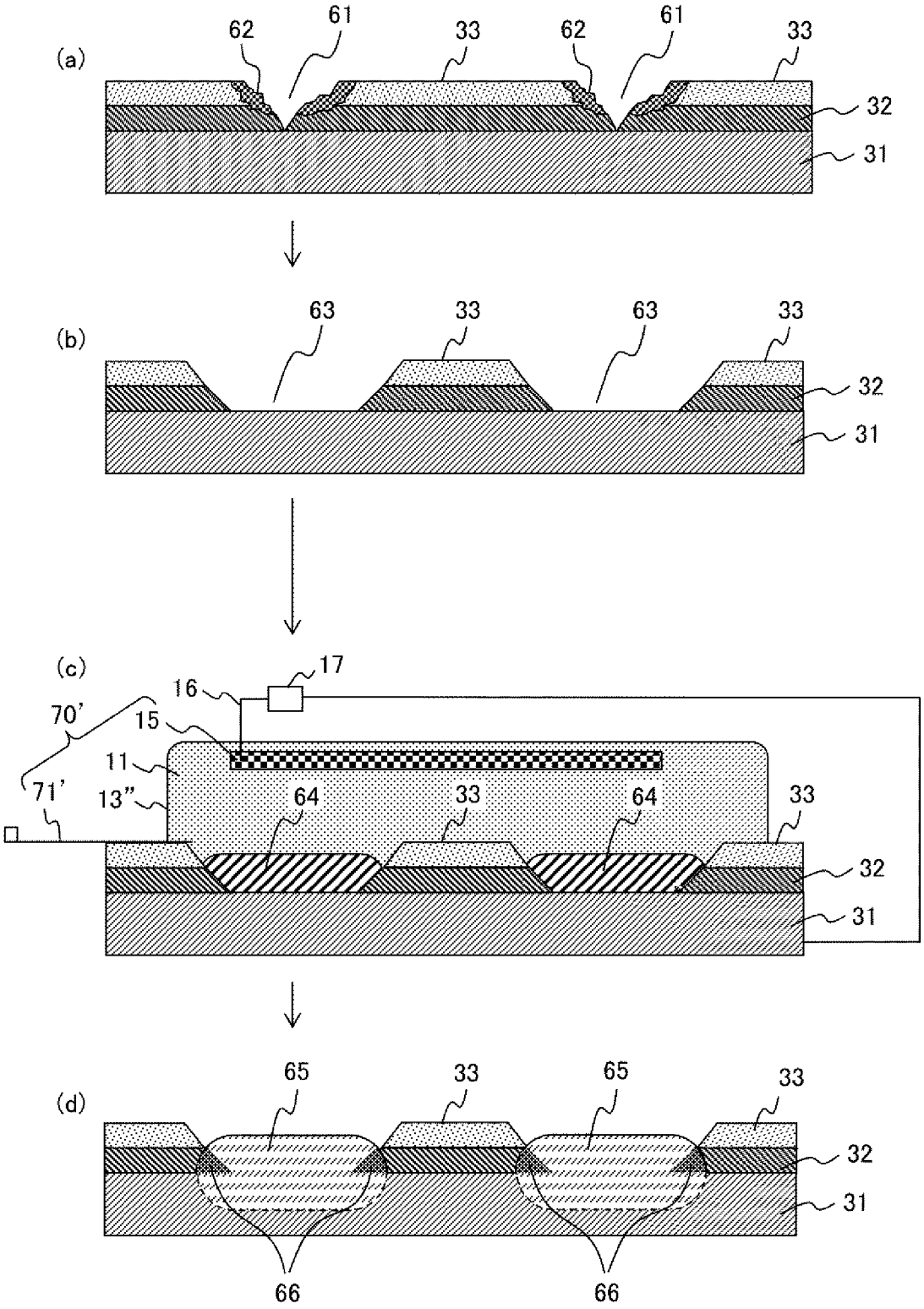
[図6]

図 6


(a)
62
61
33
32
31
(b)
63
33
32
31
(c)
70
71
13'
11
15
(d)
16
17
70
15
11
71
13'
64
33
32
31
(e)
65
33
32
31
66

[図7]

図 7


(a)
62
61
33
62
61
33
32
31
(b)
63
33
63
33
32
31
(c)
17
16
70'
15
11
71'
13"
64
33
64
33
32
31
(d)
65
33
65
33
32
31
66
66

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/056276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C10/28(2006.01)i, *C23C10/04*(2006.01)i, *C25D3/66*(2006.01)i, *C25D21/11*(2006.01)i, *F01D5/28*(2006.01)i, *F01D25/00*(2006.01)i, *F02C7/00*(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)
C23C10/28, C23C10/04, C25D3/66, C25D21/11, F01D5/28, F01D25/00, F02C7/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y	JP 2008-138224 A (Hitachi, Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), entire text & EP 1927672 A2 & US 2009/0117282 A1	1-13
Y	JP 3-28391 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 06 February 1991 (06.02.1991), entire text & EP 404188 A1 & US 5074973 A & DE 69007345 D & DE 69007345 C & DE 69007345 T	1-13

☒ 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
06 June, 2013 (06.06.13)	18 June, 2013 (18.06.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/056276

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-28392 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 06 February 1991 (06.02.1991), entire text & EP 404188 A1 & US 5074973 A & DE 69007345 D & DE 69007345 C & DE 69007345 T	1-13
Y	JP 3-134193 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 07 June 1991 (07.06.1991), entire text & EP 398358 A2 & EP 398358 A3 & US 5041194 A & DE 69007163 D & DE 69007163 T	1-13
E,Y	JP 2013-60609 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 04 April 2013 (04.04.2013), entire text (Family: none)	2-13
A	JP 62-77500 A (Mita Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 April 1987 (09.04.1987), (Family: none)	2-13
Y	JP 55-115994 A (Montblanc-Simplo GmbH), 06 September 1980 (06.09.1980), entire text & DE 2901586 A & EP 13874 A2 & US 4265726 A & AT 6677 E & AT 6677 T	3-13
Y	WO 2006/077670 A1 (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 27 July 2006 (27.07.2006), entire text & JP 3757418 B & JP 2006-199988 A & US 2007/0009660 A1 & EP 1839800 A1 & CN 101102867 A	11-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５６２７６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C10/28(2006.01)i, C23C10/04(2006.01)i, C25D3/66(2006.01)i, C25D21/11(2006.01)i, F01D5/28(2006.01)i, F01D25/00(2006.01)i, F02C7/00(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.　C23C10/28, C23C10/04, C25D3/66, C25D21/11, F01D5/28, F01D25/00, F02C7/00

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
Y	JP 2008-138224 A (株式会社日立製作所) 2008.06.19, 全文 & EP 1927672 A2 & US 2009/0117282 A1	1-13
Y	JP 3-28391 A (日新製鋼株式会社) 1991.02.06, 全文 & EP 404188 A1 & US 5074973 A & DE 69007345 D & DE 69007345 C & DE 69007345 T	1-13
Y	JP 3-28392 A (日新製鋼株式会社) 1991.02.06, 全文 & EP 404188 A1 & US 5074973 A & DE 69007345 D & DE 69007345 C & DE 69007345 T	1-13
Y	JP 3-134193 A (三菱油化株式会社) 1991.06.07, 全文 & EP 398358 A2 & EP 398358 A3 & US 5041194 A & DE 69007163 D & DE 69007163 T	1-13

☑　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 ０６．０６．２０１３	国際調査報告の発送日 １８．０６．２０１３
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　３０３２ 瀧口　博史 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
E,Y	JP 2013-60609 A (住友電気工業株式会社) 2013.04.04, 全文 (ファミリーなし)	2-13
A	JP 62-77500 A (三田工業株式会社) 1987.04.09, (ファミリーなし)	2-13
Y	JP 55-115994 A (モンブラン・ジムプロ・ゲゼルシヤフト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング) 1980.09.06, 全文 & DE 2901586 A & EP 13874 A2 & US 4265726 A & AT 6677 E & AT 6677 T	3-13
Y	WO 2006/077670 A1 (石川島播磨重工業株式会社) 2006.07.27, 全文 & JP 3757418 B & JP 2006-199988 A & US 2007/0009660 A1 & EP 1839800 A1 & CN 101102867 A	11-13