

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6514444号  
(P6514444)

(45) 発行日 令和1年5月15日 (2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月19日 (2019.4.19)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 4/12 (2016.01)

C 2 3 C 4/12

C O 4 B 41/87 (2006.01)

C O 4 B 41/87

A

請求項の数 12 外国語出願 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2014-106609 (P2014-106609)	(73) 特許権者	390041542
(22) 出願日	平成26年5月23日 (2014.5.23)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
(65) 公開番号	特開2014-237891 (P2014-237891A)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州 1 2 3
(43) 公開日	平成26年12月18日 (2014.12.18)		4 5、スケネクタディ、リバーロード、1
審査請求日	平成29年5月16日 (2017.5.16)		番
(31) 優先権主張番号	13/910, 290	(74) 代理人	100137545
(32) 優先日	平成25年6月5日 (2013.6.5)		弁理士 荒川 聡志
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100105588
			弁理士 小倉 博
前置審査		(74) 代理人	100113974
			弁理士 田中 拓人
		(72) 発明者	ジョシュア・リー・マーゴリーズ
			アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
			クタディ、リバー・ロード、1 番
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜法及び被覆物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成膜法であって、  
タービン部品である物品をインダクタに対してインダクタの外部に位置決めする段階と、  
インダクタの外部におかれた物品をインダクタで加熱する段階と、次いで  
物品上に皮膜材料を施工して結晶質皮膜を形成する段階と  
を含み、  
物品上に皮膜材料を施工することは、前記部品から離れた材料供給源 ( 1 0 3 ) から該皮  
膜材料を該部品に提供することを含み、  
前記皮膜材料は、遮熱コーティング材料、ボンドコート材料、耐環境コーティング材料、  
又はこれらの組合せから選ばれ、  
前記皮膜材料に対応して、前記結晶質皮膜が、遮熱コーティング、ボンドコート、耐環境  
コーティング又はこれらの組合せから選ばれ、  
物品の加熱が物品の表面の第 1 の温度を前記皮膜材料の非晶質形成よりも結晶形成に資す  
る第 2 の温度に上昇させ、皮膜材料を施工しながらインダクタによる加熱によって第 2 の  
温度を維持し、  
結晶質皮膜が、成膜後熱処理なしで形成されることを特徴とする、成膜法。

【請求項 2】

結晶質皮膜が、前記タービン部品のブレード/バケットの前縁、ブレード/バケットの  
後縁、ブレード/バケットの負圧面、ブレード/バケットの正圧面、ブレード/バケット

先端、ダブルテール、及び、ダブルテールのエンジェルウィングのいずれか 1 以上の上に設けられる、請求項 1 記載の成膜法。

【請求項 3】

物品をインダクタに対して相対的に動かす段階をさらに含む、請求項 1 又は請求項 2 記載の成膜法。

【請求項 4】

インダクタを物品に対して相対的に動かす段階をさらに含む、請求項 1 又は請求項 2 記載の成膜法。

【請求項 5】

物品がセラミックマトリックス複合材又はニッケル合金を含む、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の成膜法。

10

【請求項 6】

皮膜材料が耐環境コーティングである、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項記載の成膜法。

【請求項 7】

皮膜材料の施工による結晶質皮膜の形成が相変化なしで起こる、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の成膜法。

【請求項 8】

皮膜材料の施工による結晶質皮膜の形成が体積変化なしで起こる、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項記載の成膜法。

20

【請求項 9】

溶射、大気プラズマ溶射、高圧酸素式高速フレイム溶射、圧縮空気式高速フレイム溶射、高速大気プラズマ溶射及び高周波誘導プラズマからなる群から選択される方法によって皮膜材料を堆積させる段階をさらに含む、請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項記載の成膜法。

【請求項 10】

結晶質皮膜が  $12.7 \sim 762 \mu\text{m}$  (0.5 ミル ~ 30 ミル) の間の皮膜深さを有する、請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項記載の成膜法。

【請求項 11】

物品を装置から取り外す段階をさらに含む、請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか 1 項記載の成膜法。

30

【請求項 12】

皮膜材料の堆積中ずっと物品が装置に取り付けられたままである、請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか 1 項記載の成膜法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成膜法及び被覆物品に関する。より具体的には本発明は結晶質皮膜に関する。

【背景技術】

40

【0002】

様々なシステムで一般的な過酷な作動条件によって物品の表面に劣化及び / 又は損傷が生じるおそれがある。劣化及び / 又は損傷を低減又は解消するため物品の表面に耐環境コーティング (EBC) を堆積させることが多い。例えば損傷の一形態として、ガス流中の水蒸気によるセラミックマトリックス複合材 (CMC) の劣化が挙げられる。水蒸気は、炭化ケイ素と反応してケイ素水酸化物を形成する。EBC の一般的堆積法は、大気プラズマ溶射のような溶射によるものである。

【0003】

従来の大気プラズマ溶射では、EBC は非晶質状態で堆積される。非晶質 (無定形) 状態では、EBC の原子は規則格子の形には配置されない。コーティングの性能を向上させ

50

るため、被覆物品の成膜後熱処理によって非晶質構造を結晶させるか、或いは結晶質構造にすることができる。コーティングの結晶化は、コーティングに体積変化を生じて、欠陥及び／又は剥離を招くおそれのある応力を発生させることが多い。物品の成膜後熱処理は、結晶質構造の形成に伴ってEBC材料を膨張させる。EBC材料の膨張は、ミクロ割れ、物品からのEBCの剥離又はこれらの組合せのような様々なミクロ組織欠陥を起こす可能性がある。EBCの剥離は、EBC及び／又は物品に損傷及び／又は故障箇所を導入する。

#### 【0004】

EBC材料の膨張時に形成される欠陥を低減又は解消する方法として、成膜後熱処理を50時間超に延ばすことが挙げられるが、これは時間がかかるだけでなく製造コストが増大する。EBC材料の膨張を防ぐ別の方法として、開放型ボックス炉を用いてEBC堆積前又はそれと同時に物品を加熱すること、並びに電気抵抗加熱を用いてEBC堆積前又はそれと同時に物品を加熱することが挙げられる。開放型ボックス炉は複雑な幾何学形状の部品のコーティングには適しておらず、ロバストな製造プロセスでもない。抵抗加熱は比均一な加熱を生じて、物品の局所的過熱及び部分的熔融を生じる。

#### 【0005】

当技術分野では、上述の短所の1以上が解消された成膜法及び被覆物品が望まれている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

【特許文献1】米国特許第7001679号

#### 【発明の概要】

#### 【0007】

一実施形態では、成膜法は、物品をインダクタに対して位置決めする段階と、物品をインダクタで加熱する段階と、次いで物品上に皮膜材料を施工して結晶質皮膜を形成する段階とを含む。物品の加熱は物品の表面の第1の温度を結晶形成に資する第2の温度に上昇させる。

#### 【0008】

別の実施形態では、成膜法は、物品を位置決めする段階と、物品の表面を結晶形成に資する第2の温度に均一に加熱する段階と、次いで物品の表面に耐環境皮膜材料を施工して結晶質耐環境コーティングを形成する段階とを含む。耐環境コーティングの施工は大気プラズマ溶射堆積法によって実施される。

#### 【0009】

別の実施形態では、被覆物品は、複雑な幾何学形状を有する物品と、物品の表面に施工された結晶質皮膜とを含む。結晶質皮膜は増大した剥離耐性を有する。

#### 【0010】

本発明のその他の特徴及び利点については、本発明の原理を例示する図面と併せて好ましい実施形態に関する以下の詳細な説明を参照することによって明らかとなろう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0011】

【図1】本開示の一実施形態に係る成膜プロセスを示す。

【図2】図1の成膜プロセスに対応する断面図。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0012】

図面を通して、同じ部材にはできるだけ同じ符号を用いた。

#### 【0013】

本願では例示的な成膜プロセス及び被覆物品を提供する。本明細書で開示する実施形態は、本明細書で開示した特徴の1以上を用いないプロセス及び物品に比べて、耐環境コーティング(EBC)の剥離の低減又は解消、EBCを有する物品の製造時間の短縮、EBC

10

20

30

40

50

Cを有する物品の製造コストの削減、EBCの施工時のEBCの結晶性の増大、コーティング欠陥の低減、コーティング寿命の増大、コーティング機能の増大又はこれらの組合せが得られる。

#### 【0014】

図1を参照すると、一実施形態では、プロセス150は、物品101をインダクタ102に対して位置決めし(段階115)と、物品101をインダクタ102で加熱し(段階100)と、次いで物品101に皮膜材料104を施工して(段階120)、非晶質材料よりも結晶質材料の量が増大した結晶質皮膜107を形成する(段階130)ことを含む。物品101の加熱(段階100)は、物品101の表面105の第1の温度を、結晶形成に適した第2の温度に上昇させる。物品101は、例えば、タービンバケット、タービン動翼、高温ガス経路部品、シュラウド、燃焼器ライナー、結晶質皮膜を有する部品、その他任意の好適な部品又はこれらの組合せである。物品101は、プロセス150全体又はその一部の前にシステム及び/又は装置から取り外してもよいし、或いはプロセス150全体又はその一部を通してシステム及び/又は装置に取り付けられたままであってもよい。

10

#### 【0015】

一実施形態では、プロセス150は、表面105の第1の温度を結晶形成に適した第2の温度に上昇させることができる適当な任意のエネルギー源に対して物品を位置決めすること(段階115)を含む。適当なエネルギー源としては、限定されるものではないが、赤外線(IR)源、トーチ、インダクタ102又はこれらの組合せが挙げられる。インダクタ102は、他のエネルギー源に比べて、増大した加熱速度(段階100)、向上した加熱制御性(段階100)、プラズマ溶射による損傷に対する抵抗性の増大、及びコストの削減を提供することができる。

20

#### 【0016】

加熱(段階100)は、表面105の第1の温度を結晶形成に適した第2の温度に上昇させることができる適当な時間にわたって、皮膜材料104の施工(段階120)の前及び/又はそれと同時に実施される。皮膜材料104の施工(段階120)前の加熱(段階100)に適した時間としては、約0.0001時間~約1時間、約0.005時間~約0.95時間、約0.1時間~約0.9時間、約0.1時間~約0.5時間、約0.05時間~約0.2時間、約0.05時間~約0.15時間、或いはこれらの任意の組合せ又は二次的組合せ又は範囲又は部分範囲が挙げられる。

30

#### 【0017】

物品101の加熱(段階100)は、物品101の第1の温度を非晶質-結晶質形成温度から結晶形成に適した第2の温度に上昇させる。表面105の第1の温度の上昇によって、物品101の表面105の上に施工(段階120)される皮膜材料104の冷却速度が低下する。冷却速度の低下がガラス転移温度(Tg)を低下させこれによりそのコーティング104を、すべての空間方向に延びる秩序だったパターンで配列されると共に低エネルギー状態を有する固体/結晶質格子となるように再整列させることが可能である。固体/結晶質格子形成は結晶質皮膜107の中に形成される結晶質構造の百分率を増大させる。

40

#### 【0018】

結晶形成に適した第1の温度は、皮膜材料104の施工(段階120)により結晶質皮膜107が形成(段階130)される適当な任意の温度又はこれを超える温度である。結晶形成に適した第1の温度は、非晶質-結晶質形成温度の変動に対応するような異なる組成を有する皮膜材料104向けに調整される。結晶形成に適した適当な温度としては、限定されるものではないが、約500~約1500、約800~約1200、約800~約1000、約900~約1200、約1000~約1500、少なくとも800、少なくとも1000、或いはこれらの任意の組合せ又は二次的組合せ又は範囲又は部分範囲が挙げられる。

#### 【0019】

50

時間 / 温度の関係は、複数の熱化学的及び / 又は熱物理学的現象の発生を推進する。各熱化学的及び / 又は熱物理学的現象は、結晶質皮膜 107 の形成 (段階 130) がどのように何時起こるかに影響を与える。皮膜材料 104 の施工 (段階 120) 前又は施工時の表面 105 の第 1 の温度を高めると、非晶質材料に比べて結晶質皮膜 107 中の結晶質材料の量が増加する。一実施形態では、結晶質皮膜 107 は、非晶質材料をほとんど又は全く含まない。例えば、物品を 1000 に加熱 (段階 100) すると結晶質皮膜 107 中に 80 % の結晶質材料が形成されるが、物品を 300 に加熱 (段階 100) すると結晶質材料は 7 % しか形成されない。

#### 【0020】

結晶形成に適した第 2 の温度では、皮膜材料 104 の施工 (段階 120) によって結晶質皮膜 107 内の欠陥の量が減少し、結晶質皮膜 107 のミクロ組織安定性が増大する。ミクロ組織安定性の増大は、例えば非晶質相を生じる非晶質形成温度で施工された皮膜材料 104 でみられる相変化の低減又は解消などによって、結晶質皮膜 107 の寿命増大及び機能向上をもたらす。

#### 【0021】

皮膜材料 104 の施工 (段階 120) は、表面 105 を被覆することのできる適当な任意の技術による。表面 105 は、例えば複雑な幾何学形状及び / 又は非平面輪郭などの、適当な幾何学形状を有する。本明細書で用いる「複雑な幾何学形状」という用語は、容易又は一貫して特定又は再現することのできない形状をいい、例えば、正方形でも、円形でも、矩形でもないものをいう。複雑な幾何学形状の例は、ブレード / バケットの前縁、ブレード / バケットの後縁、ブレード / バケットの負圧面、ブレード / バケットの正圧面、ブレード / バケット先端、ダブテール、ダブテールのエンジェルウィングに存在するものである。適当な技術としては、限定されるものではないが、溶射 (例えば、溶射ノズル 103 によるもの)、大気プラズマ溶射 (APS)、高圧酸素式高速フレイム (HVOF) 溶射、圧縮空気式高速フレイム (HVAF) 溶射、高速大気プラズマ溶射 (HV-APS)、高周波 (RF) 誘導プラズマ、直接気相堆積法又はこれらの組合せが挙げられる。

#### 【0022】

一実施形態では、プロセス 150 は、少なくとも物品 101 の表面 105 への皮膜材料 104 の施工 (段階 120) の間ずっと、結晶形成に適した第 2 の温度を維持すること (段階 110) を含む。第 2 の温度に維持すると (段階 110)、成膜後熱処理を低減又はなすことができる。成膜後熱処理の低減又は除外は、製造の簡単さの増大、製造コストの低下、剥離の低減又は解消、ギャップ形成の低減又は解消又はこれらの組合せをもたらす。

#### 【0023】

一実施形態では、結晶質皮膜 107 の形成 (段階 130) は成膜後熱処理を伴わない。これによって、成膜後熱処理時にみられる皮膜材料 104 の体積膨張が低減又は解消される。皮膜材料 104 の体積膨張の低減又は解消によって、表面積 105 からの結晶質皮膜 107 の剥離が低減又は解消される。例えば低下した体積膨張レベルとしては、限定されるものではないが、約 0.30 % 以下、約 0.15 % 以下、約 0.06 % 以下、約 0.001 % ~ 約 0.30 %、約 0.005 % ~ 約 0.15 %、約 0.01 % ~ 約 0.06 %、或いはこれらの任意の組合せ又は二次的組合せ又は範囲又は部分範囲が挙げられる。一実施形態では、10 ミルを超える結晶質皮膜 107 の剥離は結晶質皮膜 107 の破壊である。

#### 【0024】

一実施形態では、結晶質皮膜の形成 (段階 130) の少なくとも一部分は成膜後熱処理 (図示せず) を含む。成膜後熱処理は適当な時間である。適当な時間としては、限定されるものではないが、約 0.5 時間 ~ 約 50 時間、約 1 時間 ~ 約 50 時間、約 5 時間 ~ 約 50 時間、約 0.5 時間 ~ 約 25 時間、約 1 時間 ~ 約 25 時間、約 0.5 時間 ~ 約 15 時間、約 0.5 時間 ~ 約 10 時間、約 1 時間 ~ 約 10 時間、約 5 時間 ~ 約 50 時間、或いはこれらの任意の組合せ又は二次的組合せ又は範囲又は部分範囲が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 5 】

一実施形態では、プロセス 1 5 0 は、結晶形成に適した第 2 の温度を維持する（段階 1 1 0）際にインダクタ 1 0 2 及び / 又は物品 1 0 1 の相対的操作（図示せず）を含む。別の実施形態では、相対的操作は、成膜後熱処理に使用できる炉（図示せず）の外部におくことによって達成される。相対的操作は、皮膜材料 1 0 4 の施工（段階 1 2 0）を均一又は実質的均一にすることができる。相対的操作としては、限定されるものではないが、回転、パニング（panning）、ファニング（fanning）、振動、旋回（revolving）、フリップping（flipping）、スピニング又はこれらの組合せのような方法が挙げられる。一実施形態では、相対的操作は、結晶形成に適した第 2 の温度に耐えることができる適当な組成の物品によって実施される。適当な組成としては、限定されるものではないが、セラミック、セラミックマトリックス複合材、金属、金属合金又はこれらの組合せが挙げられる。

10

## 【 0 0 2 6 】

皮膜材料 1 0 4 の施工（段階 1 2 0）が均一である実施形態では、結晶質皮膜 1 0 7 の形成（段階 1 3 0）の結果、物品 1 0 1 の表面 1 0 5 で均一な深さが得られる。結晶質皮膜 1 0 7 の均一な深さは、個々の皮膜に適した任意の深さである。結晶質皮膜 1 0 7 の適当な深さとしては、限定されるものではないが、約 1 ミル～約 2 0 0 0 ミル、約 1 ミル～約 1 0 0 ミル、約 1 0 ミル～約 2 0 ミル、約 2 0 ミル～約 3 0 ミル、約 3 0 ミル～約 4 0 ミル、約 4 0 ミル～約 5 0 ミル、約 2 0 ミル～約 4 0 ミル、約 0 . 5 ～約 3 0 ミル、或いはこれらの適当な任意の組合せ、部分組、範囲又は部分範囲が挙げられる。

20

## 【 0 0 2 7 】

皮膜材料 1 0 4 は、物品 1 0 1 に施工できる適当な任意の材料である。適当な材料としては、限定されるものではないが、遮熱コーティング（T B C）材料、ボンドコート材料、耐環境コーティング（E B C）材料、結晶化皮膜材料又はこれらの組合せが挙げられる。一実施形態では、T B C 材料として、限定されるものではないが、イットリア安定化ジルコニア及びイットリア安定化ハフネートが挙げられる。一実施形態では、E B C 材料として、限定されるものではないが、バリウムストロンチウムアルミノケイ酸塩（B S A S）、ムライト、イットリア安定化ジルコニア、イッテルビウムドーブトシリカ、希土類ケイ酸塩及びこれらの組合せが挙げられる。物品 1 0 1 は、皮膜材料 1 0 4 と適合性の適当な任意の組成の組成 2 0 1 を含む。適当な組成としては、限定されるものではないが、ケイ素系セラミックマトリックス複合材、合金、ニッケル基合金又はこれらの組合せが挙げられる。

30

## 【 0 0 2 8 】

一実施形態では、プロセス 1 5 0 は、結晶質皮膜 1 0 7 の形成（段階 1 3 0）後に物品 1 0 1 を冷却する段階（段階 1 4 0）を含む。物品の冷却（段階 1 4 0）の間ずっと、結晶質皮膜 1 0 7 は結晶状態に維持される。一実施形態では、結晶形成に適した第 2 の温度を維持（段階 1 1 0）する際に物品 1 0 1 の操作と皮膜材料 1 0 4 の施工（段階 1 2 0）とを繰り返して多層結晶質皮膜 1 0 7 を形成する（段階 1 3 0）。

## 【 0 0 2 9 】

本発明を好ましい実施形態に関して説明してきたが、本発明の範囲を逸脱することなく、その要素を種々変更させることができ、均等物で置換することができることは当業者には明らかであろう。さらに、特定の状況又は材料に適応させるために、その本質的範囲から逸脱することなく、本発明の教示に多くの修正を行うことができる。したがって、本発明は、本発明を実施するための最良の形態として開示された特定の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に属するあらゆる実施形態を包含する。

40

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 3 0 】

- 1 0 1 物品
- 1 0 2 インダクタ
- 1 0 3 ノズル
- 1 0 4 皮膜材料

50

- 1 0 5 表面
- 1 0 7 結晶質皮膜
- 1 1 0 温度の維持
- 1 1 5 物品の位置決め
- 1 2 0 皮膜材料の施工
- 1 3 0 結晶質皮膜の形成
- 1 4 0 物品の冷却

【図 1】

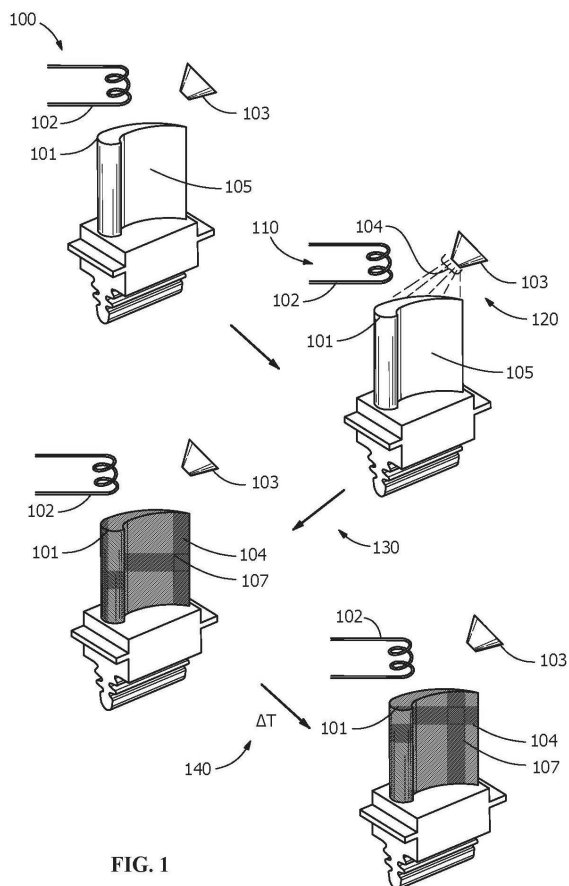


FIG. 1

【図 2】

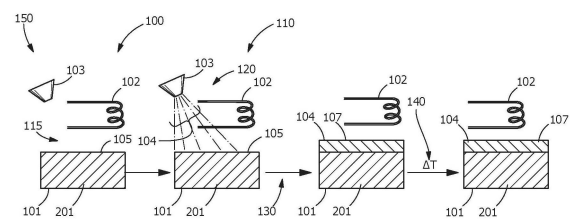


FIG. 2

---

フロントページの続き

(72)発明者 シオドア・ロバート・グロスマン  
アメリカ合衆国、オハイオ州、シンシナッティ、ワン・ニューマン・ウェイ

審査官 神田 和輝

(56)参考文献 特開2012-012622(JP, A)  
特開2004-027261(JP, A)  
特表2008-514816(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 4/00 - 4/18