

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-525599

(P2013-525599A)

(43) 公表日 平成25年6月20日(2013.6.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 3 C 16/40 (2006.01)</b>	C 2 3 C 16/40	4 K O 2 9
<b>C 2 3 C 14/18 (2006.01)</b>	C 2 3 C 14/18	4 K O 3 0
<b>C 2 3 C 26/00 (2006.01)</b>	C 2 3 C 26/00 K	4 K O 4 4
	C 2 3 C 26/00 C	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2013-504118 (P2013-504118)	(71) 出願人	390035448
(86) (22) 出願日	平成23年4月5日 (2011.4.5)		フォルシュングスツェントルム・ユーリッヒ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
(85) 翻訳文提出日	平成24年12月12日 (2012.12.12)		ドイツ連邦共和国、ユーリッヒ、ウイヘルヘルム-ヨーネン-ストラッセ (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/DE2011/000370	(74) 代理人	100069556
(87) 国際公開番号	W02011/127896		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開日	平成23年10月20日 (2011.10.20)	(74) 代理人	100111486
(31) 優先権主張番号	102010015470.9		弁理士 鍛冶澤 實
(32) 優先日	平成22年4月16日 (2010.4.16)	(74) 代理人	100139527
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 上西 克礼
		(74) 代理人	100164781
			弁理士 虎山 一郎
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 改質材料による機能層の内部コーティング方法

## (57) 【要約】

本発明の枠内では、ベース材料の拡散および／またはベース材料の、その周囲との反応性を低下させる改質材料による、ベース材料からなる多孔質機能層の細孔の内部コーティング方法が開発された。本発明により、改質材料は気相から、細孔の内表面に析出される。改質材料は、気相から析出させることにより、これまでの従来技術に基づいて可能であったより明らかに深く、機能層の細孔系内に導入できることが分かった。これは特に、改質材料自体ではなく、改質材料の１種類または２種類の前駆体が細孔系内に導入され、この前駆体から、細孔の内表面で初めて本来の改質材料が生じる場合に当てはまる。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ベース材料の拡散および / またはベース材料とその周囲との反応性を低下させる改質材料による、ベース材料からなる多孔質機能層の細孔の内部コーティング方法において、改質材料が気相から、細孔の内表面上に析出されることを特徴とする方法。

**【請求項 2】**

不活性ガス流中の改質材料が細孔内に導入されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

細孔の内表面でベース材料と反応して改質材料になり、かつ / または改質材料へと分解される前駆体が、細孔内に導入されることを特徴とする、請求項 1 または 2 のいずれか一つに記載の方法。

10

**【請求項 4】**

- 第 1 の前駆体 P A が細孔内に導入され、第 1 の前駆体 P A が細孔の内表面でベース材料に堆積し、かつ / またはベース材料と反応し、これにより層 A が形成され、その際、前駆体 P A が層 A 上には堆積せず、層 A と反応もせず、続いて

- 第 2 の前駆体 P B が細孔内に導入され、第 2 の前駆体 P B が層 A に堆積し、かつ / または層 A と反応し、これにより層 A B が形成され、その際、前駆体 P B が層 A B 上には堆積せず、層 A B と反応もしないこと、

を特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

20

**【請求項 5】**

続いて前駆体 P A が細孔内に導入され、層 A B に堆積し、かつ / または層 A B と反応し、これにより層 A B A が形成され、その際、前駆体 P A が層 A B A 上には堆積せず、層 A B A と反応もしないことを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 6】**

続いて前駆体 P B が細孔内に導入され、層 A B A に堆積し、かつ / または層 A B A と反応し、これにより層 A B A B が形成され、その際、前駆体 P B が層 A B A B 上には堆積せず、層 A B A B と反応もしないことを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 7】**

細孔内への前駆体 P A および前駆体 P B の交互の導入がサイクル的に繰り返されることを特徴とする請求項 5 または 6 のいずれか一つに記載の方法。

30

**【請求項 8】**

細孔の内表面にヒドロキシ官能基を形成するベース材料が選択されることを特徴とする請求項 4 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

**【請求項 9】**

層 A または層 A B A がそれぞれその表面にメチル官能基を形成するような前駆体 P A および前駆体 P B が選択されることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

**【請求項 10】**

層 A B または層 A B A B がそれぞれその表面にヒドロキシ官能基を形成するような前駆体 P A および前駆体 P B が選択されることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の方法。

40

**【請求項 11】**

前駆体 P B の層 A または層 A B A での堆積または反応が、前駆体 P B の、前駆体 P A との反応に優先して進行することを特徴とする請求項 4 ~ 10 のいずれか一つに記載の方法。

**【請求項 12】**

融点が 1000 超のベース材料が用いられることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載の方法。

**【請求項 13】**

気孔率が少なくとも 5 vol. % のベース材料が用いられることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載の方法。

50

## 【請求項 14】

機能層として断熱層、保護層または摩耗性層が選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 15】

改質材料として結晶化促進材料が選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 16】

ベース材料として、セラミックス材料のための、特に繊維複合材料のための保護層系が選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 17】

改質材料として、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、希土類酸化物、またはパイロクロアが使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 16 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 18】

ベース材料の拡散および / またはベース材料とその周囲との反応性を低下させる改質材料からなる内部コーティングを備えたベース材料からなる多孔質機能層において、内部コーティングが、改質材料の少なくとも 1 つの単層からなることを特徴とする多孔質機能層。

## 【請求項 19】

少なくとも 5 vol. % の気孔率と、細孔直径が 1 マイクロメートル未満の細孔が典型的には 40 % 超、特に 60 % 超で気孔率に寄与しているような細孔分布とを有するベース材料を備えた、請求項 18 に記載の多孔質機能層。

## 【請求項 20】

酸化物セラミックスのベース材料を含む、機能層としての断熱層を備えた請求項 18 または 19 に記載の多孔質機能層。

## 【請求項 21】

ベース材料としての完全安定化または部分安定化された二酸化ジルコニウムを含む請求項 18 または 19 に記載の多孔質機能層。

## 【請求項 22】

$Al_2O_3$  からなる内部コーティングを備えたベース材料としての完全安定化または部分安定化された二酸化ジルコニウムを含む請求項 18 または 19 に記載の多孔質機能層。

## 【請求項 23】

内部コーティングの気孔率が 2 vol. % 未満である、請求項 18 または 19 に記載の多孔質機能層。

## 【請求項 24】

複雑な部品、特にガスタービンのタービン翼、燃焼室要素またはトランジションピース上のコーティングとしての、請求項 18 ~ 23 のいずれか一つに記載の多孔質機能層の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、改質材料 ( *Vergruetungsmaterial* ) による機能層の内部コーティング方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

例えばガスタービン用のタービン翼のような、高温で使用するための部品は、部品に求められるべき機械的要件に対応して選択された基材からなる。これは例えば耐熱鋼であり得る。例えばガスタービンの効率は、熱力学の基本法則に基づき、稼働温度が高くなるにつれて明らかに上昇するので、基材の安定が保たれる最高温度より高く稼働温度を上昇させることが要求されている。このため部品には多孔質の断熱層が施される。

## 【0003】

10

20

30

40

50

このような断熱層は、絶え間ない高温使用においては、一般的に不可逆的な老朽化プロセスをたどり、最後には断熱層が部品から剥がれるという欠点を有している。この部品は、局所的に失われた断熱層により、すぐに決定的に機能しなくなるというわけではない場合には、手間を掛けて取り外し、新たにコーティングを施さなければならない。

【 0 0 0 4 】

D E 1 0 2 0 0 8 0 3 A 1 ( 特許文献 1 ) からは、断熱層のベース材料に、改質材料からなる異物相を加えることが知られている。このような改質材料を断熱層の製造時に既に加えることができる方法が開示されている。しかし既に存在する、ベース材料の細孔系内に、後になって初めて改質材料を導入できることに対する要求もある。ベース材料および改質材料の塗布はそれぞれ独立して最適化可能であるべきであり、また高温使用において消耗した改質材料を修復できることが望ましい。これに関し D E 1 0 2 0 0 8 0 3 A 1 ( 特許文献 1 ) は、改質材料を液相中の非常に細かい粉末として、毛管力を活用してベース材料の細孔系内に浸入させる方法を開示している。

10

【 0 0 0 5 】

これにより達成可能な、ベース材料の細孔系内への改質材料の侵入の深さ、および断熱層の耐久性の、改質材料により達成可能な改善は顕著なものであるが、潜在的な改善可能性もまた疑いなく認められる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

20

【 特許文献 1 】 D E 1 0 2 0 0 8 0 3 A 1

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

したがって本発明の課題は、改質材料をベース材料の細孔系内により深く導入させることができ、改質材料が層の耐久性により大きな作用を及ぼすように改質材料を導入させ得る方法を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

この課題は、本発明に従い請求項 1 に基づく方法によって解決される。さらなる有利な形態は請求項 1 に関連する従属請求項から明らかである。

30

【 0 0 0 9 】

本発明では、ベース材料の拡散および / またはベース材料とその周囲との反応性を低下させる改質材料による、ベース材料からなる多孔質機能層の細孔の内部コーティング方法が開発された。本発明により、改質材料は気相から、細孔の内表面上に析出される。

【 0 0 1 0 】

改質材料は、気相から析出させることにより、これまでの技術水準に基づいて可能であったより明らかに深く、機能層の細孔系内に導入できることが分かった。

【 0 0 1 1 】

高温で使用するための断熱層、保護層、摩耗性層 ( E i n l a u f s c h i c h t e n ) およびその他の機能層は多孔質に形成され、それにより一方ではコーティングされる部品に良好に付着することができ、他方では温度変化に対して耐伸性に反応することができる。稼働温度が 1 0 0 0 以上、頻繁にはしかも 1 3 0 0 以上の場合、機能層内の応力が緩和される。したがって溶融温度が 1 0 0 0 超、好ましくは 2 0 0 0 超のベース材料を選択することが有利である。部品は一般的に機能層より大きな熱膨張係数を示すので、部品が稼働温度から冷却される際、部品は機能層より速く縮む。機能層における多孔性および微細な亀裂は、冷却時に機能層内ならびに機能層と部品との間に生じる機械的応力を少なくとも部分的に相殺し得る間隙を提供することが分かった。

40

【 0 0 1 2 】

したがって本発明によるコーティングには、気孔率が 5 v o l . % 以上、好ましくは 1

50

5 ~ 20 vol. % のベース材料を選択することが有利である。特に細孔直径が1マイクロメートル未満で高アスペクト比（細孔の深さ）の細孔分布を有するベース材料を、有利には、本方法によりコーティングすることができる。このような細孔分布は、たいていは熱溶射された層に存在している。

#### 【0013】

本発明による方法は、細孔直径が1マイクロメートル未満の細孔が典型的には40%超、特に60%超で気孔率に寄与しているような細孔分布を有する多孔質ベース材料に特に適している。つまり気孔率の大部分が1マイクロメートル未満の範囲内にある。類似の細孔サイズ分布は、EB-PVD層、つまり電子ビーム物理気相成長法によって施されたベース層でも見られる。一般的には、ベース層としてすべての断熱層を考慮することができる。

10

#### 【0014】

稼働期間が増すにつれ、機能層のベース材料は一般的に焼結する傾向にある。ベース材料の粒子は、曲率の強い、つまり曲率半径の小さい領域を有する接触面を介して接触し合っている。したがって稼働温度では、ベース材料の原子または分子が拡散しやすい。ベース材料は曲率を均すために、したがって湾曲ゾーンの潜在エネルギーを最小化するために、接触面から湾曲ゾーン内に拡散する傾向がある。これにより接触面が拡大される。この効果は、曲率が最大で、かつ移動した材料により潜在エネルギーが最も減少し得る場所への、湾曲ゾーンの表面に沿った材料輸送により強化される。これは、粒子間の接触面を絶えず拡大させ、かつ一部では材料の細孔を塞ぐ。これにより、この層内の材料の弾性率、したがって応力が上昇し、同時に微細な亀裂による応力緩和の可能性が喪失する。機能層の材料は、次第にこの負荷に抵抗できなくなり、蓄積された弾性エネルギーがこの系のエネルギー放出率を超えると最終的には剥げ落ちる。ベース材料は、塞がった細孔が次第に増えることで緻密化されるので、老朽化プロセスはベース材料の漸進的な収縮（焼結収縮）として巨視的に観察することができる。

20

#### 【0015】

ここで本発明の作用が適用される。機能層の細孔系内に非常に深く導入された改質材料は、粒子間の湾曲ゾーン内でベース材料の原子または分子の拡散に対するバリアを形成し、同時にベース材料を腐食性の稼働雰囲気から保護する。そのためには、ベース材料の原子または分子に対する拡散定数が遅いことが有利である。拡散定数は、有利には  $10^{-15} \text{ m}^2 / \text{s}$  未満であることが望ましい。

30

#### 【0016】

熱溶射されたベース層では、例えば深さ50マイクロメートルまでのコーティングが簡単に可能である。これに関しては、ALD法（原子層堆積法）によるコーティングが特に有利であることが分かった。

#### 【0017】

改質材料は自己拡散係数も低いことが有利である。自己拡散係数はたいてい融点と相関関係にあるので、ここでは融点が高い、好ましくは2000超の材料を選択すべきである。

#### 【0018】

さらに、改質材料がベース材料に対してほぼ不活性であり（ここでは可溶性が低いことが有利である）、かつ周囲に対してほぼ不活性であり、特に、稼働中に機能層が曝される雰囲気に対して不活性である場合が有利である。したがって例えば稼働中に空気雰囲気が計画されている場合は、改質材料として酸化物材料が有利である。

40

#### 【0019】

この改質材料は、一般的に、従来技術に基づいて粉末の形で液相から導入された改質材料より深く細孔系内に侵入するだけでなく、そこでより優れた作用も発揮する。

#### 【0020】

本発明による方法を介して製造された機能層は、概して、高密度（気孔率20vol. %未満）、高い層厚均質性、およびコーティング温度に応じて球状から円柱状の構造を有し

50

ている。従来技術に基づく液相浸入（例えばゾル・ゲル法）を用いた場合、表面の曲率半径が様々で、それに伴って毛管力が様々であることにより、特に最初の２つの層特徴は常に達成不可能である。本発明の枠内では、均質な層厚とは、細孔入口の層厚と、細孔直径の数倍の深さでの層厚との差が非常に小さく、特に１０％未満であり、それも細孔直径が１μm未満（サブマイクロメートル範囲）の細孔に関してもそうであるような効果を意味している。高い密度もまた、亀裂なく達成するのは困難であり、代替的な塗布方法の場合、典型的には高い焼結温度を必要とするであろう。

#### 【００２１】

本発明によれば、酸化物セラミックス材料（様々な安定剤を含む二酸化ジルコニウム（例えばＹＳＺ）、パイロクロア、ペロブスカイト、アルミネート、スピネル、ケイ酸塩など）を含む多孔質断熱層系の、安定材料（酸化物、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、パイロクロア、ペロブスカイト、アルミネート、スピネルなど）による内部コーティングを製造することができる。

10

#### 【００２２】

さらに、セラミックス（繊維複合）材料の多孔質保護層系（耐環境コーティング（ＥＢＣ））を内部コーティングすることも可能である。保護層の酸化物セラミックス材料は、様々な安定剤を含む二酸化ジルコニウム（例えばＹＳＺ）、パイロクロア、ペロブスカイト、アルミネート、スピネル、ケイ酸塩などであり得る。浸入材料は、酸化物、特に酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、パイロクロア、ペロブスカイト、アルミネート、スピネルなどの群から選択されていると有利である。

20

#### 【００２３】

それだけでなく本発明による方法は、複雑な部品（ガスタービンのタービン翼、燃焼室要素、またはトランジションピース）上に施されたコーティング、例えば断熱層を、有利には一般的に最も熱い領域が生じる部位で内部コーティングが最大層厚になるように内部コーティングすることを可能にする。

#### 【００２４】

製造された機能層の拡散バリアとしての作用は、まさに、ベース材料の粒子が接触し合う接触面の強く湾曲した領域が、改質材料によりどれほど良好に浸潤されるかに決定的に依存する。気相から供給可能な改質材料の最小単位は、例えばクラスター、分子、または個々の原子でさえある。この最小単位により、非常に細かく粉碎した粉末粒子によるより明らかに密に、接触面の湾曲領域を拡散および腐食に対して遮蔽することができる。

30

#### 【００２５】

簡単な一実施形態では、改質材料はＰＶＤ（物理気相成長法）により細孔内に導入することができる。この場合、改質材料によりコーティングされ得るのは、実質的に、細孔の内表面のうち改質材料の供給源から直接見通せる視線上の領域である（ライン・オブ・サイトコーティング）。

#### 【００２６】

本発明の有利な一形態では、不活性ガス流中の改質材料を細孔内に導入する。こうすることで、細孔系のうちＰＶＤによりコーティング可能な領域を、直接見通せる線を越えて拡大できることが有利である（大流量ＰＶＤ）。

40

#### 【００２７】

本発明の特に有利な一形態では、前駆体が細孔内に導入され、この前駆体が、細孔の内表面でベース材料と反応して改質材料になる、かつ／または改質材料へと分解される。これに関して適切な前駆体は、十分に揮発性であり、気相内で安定しており、かつ基材または成長する表面とだけ反応して不活性な中間生成物になる。この場合、改質材料は、或る部位でベース材料に衝突してそこに堆積するまでは、その供給源に対する直接見通せる線を越えて、細孔系内の長い距離を進むことができる。反応または分解は、例えばベース材料の温度を上昇させ、こうして、衝突する改質材料に反応または分解のための活性化エネルギーを供給することで引き起こすことができる。この形態はＣＶＤ法（化学気相成長法）の一変形形態である。これはサブミリメートル範囲の細孔の内部コーティングを達成す

50

ることができる。ここでサブミリメートル範囲とは、細孔直径が1 mm未満、ただし1 マイクロメートル超 ( $> 1 \mu\text{m}$ ) ということである。

【0028】

本発明のさらなる特に有利な一形態では、最初に第1の前駆体PAが細孔内に導入され、この前駆体PAが細孔の内表面でベース材料に堆積し、かつ/またはベース材料と反応し、これにより層Aが形成される。その際、前駆体PAは層A上には堆積せず、層Aと反応もしない。続いて第2の前駆体PBが細孔内に導入され、この前駆体PBが層Aに堆積し、かつ/または層Aと反応し、これにより層ABが形成される。その際、前駆体PBは層AB上には堆積せず、層ABと反応もしない。この形態はALD法(原子層堆積法)の一変形形態である。

10

【0029】

ALD法により、細孔直径が1  $\mu\text{m}$ 未満の範囲(サブマイクロメートル範囲)のベース材料も、奥底までコーティングできることが有利である。

【0030】

1種類だけの前駆体を用いる従来技術に基づくコーティングの場合、細孔系のうち前駆体の供給源に一番近い部分が特に厚く内部コーティングされる傾向があることが分かった。このやり方では、直径がサブマイクロメートル範囲の細孔はすぐに塞がってしまい、したがって前駆体が細孔系のより深い領域に到達できなくなる。このサイズの直径を有する細孔は、典型的には、例えば、イットリウム安定化ジルコニア(YSZ)のような、プラズマ溶射されたセラミックス層内に生じる。

20

【0031】

前述のような、2つの前駆体を用いる形態は、サブマイクロメートル範囲の細孔も内部コーティングすることができる。ベース材料に供与される前駆体PAの濃度に関係なく、層Aが1層だけ成長する。同様に、層Aに供与される第2の前駆体PBの濃度に関係なく、層ABが1層だけ生成される。したがって両方の前駆体を十分に高い濃度で供与することができ、これにより前駆体は、細孔系のこれまで到達されなかった深さに入り込み、そこで細孔の内部コーティングをもたらす。

【0032】

前駆体PAは、例えば細孔の内表面に化学吸着することができるか、または細孔の内表面で、表面基、例えばヒドロキシ基と反応することができる。表面が完全に前駆体PAの層または前駆体PAの反応生成物により被覆され、したがって飽和されると、たとえ前駆体PAをさらに供与しても表面はもう変化しない。これに類似して、層Aが前駆体PBの供与により完全に層ABに変換されると、表面はもう変化しなくなる。前駆体PAおよび前駆体PBを供与した後、これらの前駆体が細孔系のすべての内表面に入り込むのに十分な時間待ちさえすればそれで、理想的には、析出される材料の量は前駆体PAおよび前駆体PBを供与する正確な時間および濃度に左右されない。この場合、内表面での層成長は自己制御されている。

30

【0033】

前駆体PAおよび前駆体PBとして、原理的には、気体ならびに揮発性の液体および固体が考慮される。気相を介して前駆体を細孔系内に効果的に輸送することを保証するためには、蒸気圧は十分に高いことが望ましい。

40

【0034】

金属性の前駆体としては、例えばハロゲン、アルキル化合物、またはアルコキシドが適している。前駆体としての有機金属化合物は、有利には比較的低い温度で反応し、したがって反応を熱により活性化するためにベース材料をそれほど強く加熱しなくてもよい。前述の材料は、好ましくは前駆体PAとして供与されることが可能である。

【0035】

概して前駆体PBとして用いられる非金属性の前駆体の例は、水、分子状酸素、オゾン、およびアンモニアである。

【0036】

50

改質材料を１層より多く施す場合、本発明のさらなる有利な一形態では、層ＡＢの形成後に改めて前駆体ＰＡが細孔内に導入され、これにより前駆体ＰＡが層ＡＢに堆積し、かつ／または層ＡＢと反応する。この場合、層ＡＢＡが形成される。前駆体ＰＡはこの層ＡＢＡ上には堆積せず、層ＡＢＡと反応もしない。

【００３７】

続いて前駆体ＰＢを改めて細孔内に導入することができ、これにより前駆体ＰＢが層ＡＢＡに堆積し、かつ／または層ＡＢＡと反応する。この場合、層ＡＢＡＢが形成される。前駆体ＰＢは層ＡＢＡＢ上には堆積せず、層ＡＢＡＢと反応もしない。

【００３８】

細孔内への前駆体ＰＡおよび前駆体ＰＢの交互の導入をサイクル的に繰り返すことができ、したがって層をオーダーメイドの厚さで製造することができ、この厚さはサイクル数にのみ依存する。１サイクルは一般的に０．５秒～数秒かかる可能性があり、その際、１サイクルにつき約０．１～３の改質材料が析出される。

【００３９】

前駆体が細孔系内の或る地点に拡散するのに必要な時間は深さの２乗で増えていくので、実施可能な時間内で実現可能な層厚は、細孔系内での深さが増すにつれて減る傾向にある。その一方で多くの用途では、部品は熱の影響を片側からしか受けないので、深さが増すにつれて温度負荷も減っていく。したがって機能層は一般的に温度勾配に曝されている。

【００４０】

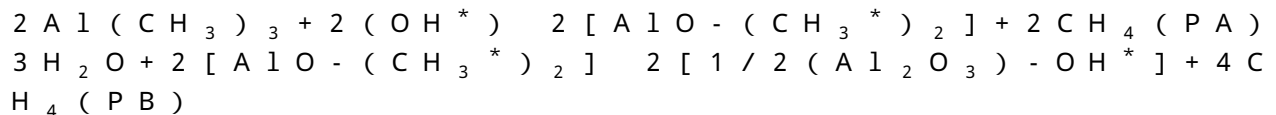
この場合には、機能層のうち、高温使用の際に最も熱くなる部分で特に厚い内部コーティングを実現することができる。同時に、層厚を層ごとに配量することで、細孔が完全には塞がらないことが保証される。これは他方ではまた、高アスペクト比の深い細孔も、非常に均一に内部コーティングできるという結果をもたらす。

【００４１】

$Al_2O_3$  は、２種類の前駆体ＰＡおよびＰＢから析出され得る改質材料の一例である。これに関し、第１の前駆体ＰＡとしては有機金属化合物のトリメチルアルミニウム  $Al(CH_3)_3$  (ＴＭＡ) が用いられ、その分子は、酸化物のベース材料内の細孔の内表面にあるヒドロキシ基と、この表面が飽和するまで反応する。不活性ガスのアルゴンで反応チャンバを掃気した後、第２の前駆体ＰＢとして水蒸気を流入させる。水分子は、先立って生じたメチル表面基と反応して改質材料  $Al_2O_3$  となり、同時にこの改質材料の表面に新たなヒドロキシ基を形成し、このヒドロキシ基と再び前駆体ＰＡが反応して次のサイクルを開始することができる。

【００４２】

反応は下記の等式に基づいて進行する。



式中、星印(\*)はそれぞれ表面にあるヒドロキシ官能基(OH)またはメチル官能基( $CH_3$ )を示している。メタンはそれぞれ不活性ガスによる掃気およびポンプ排出によって取り除かれる。

【００４３】

したがって本発明の特に有利な一形態では一般的に、細孔の内表面にヒドロキシ官能基を形成するベース材料が選択される。次いで、層Ａまたは層ＡＢＡがそれぞれその表面にメチル官能基を形成し、かつ／または層ＡＢまたは層ＡＢＡＢがそれぞれその表面にヒドロキシ官能基を形成するような前駆体ＰＡおよび前駆体ＰＢを選択することができる。

【００４４】

$Al_2O_3$  の例では、ベース材料は３５０の温度に維持された。ベース材料は、２００～５００の間の温度で維持することが有利である。前駆体ＴＭＡ(ＰＡ)および前駆

10

20

30

40

50



体  $H_2O$  (PB) を導入するために、それぞれ 19 の温度で 2 つの液体タンクを使用した。両方ともの前駆体の蒸気圧はの場合に十分であると分かった。その他の前駆体に関しては、前駆体が 19 ~ 80 のより高い温度で供与されると有利であり得る。さらには、タンクに、適切な、例えば不活性の掃気ガスを貫流させることにより、前駆体を液体タンクから追い出して気相に転移させることが必要であり得る。

#### 【0045】

前駆体 PA または前駆体 PB の流入にはそれぞれ約 3 秒かかった。この材料系に関する典型的な値は 1 ~ 20 秒である。アルゴンによる掃気を含めると、各サイクルは 30 秒であった。全部で 150 サイクルの後、細孔系の入口領域では 50 nm 厚の  $Al_2O_3$  層が施されていた。一般的に改質材料は 1 ~ 200 nm の層厚で析出されることが有利である。

10

#### 【0046】

本発明のさらなる有利な一形態では、前駆体 PB の層 A または層 ABA での堆積または反応が、前駆体 PB の、前駆体 PA との反応に優先して進行する。理想的には、前駆体 PB は前駆体 PA とまったく反応しない。この場合、同じ 1 つの真空チャンバ内で、機能層の改質すべき領域が、前駆体 PA の供給源と前駆体 PB の供給源の間を行ったり来たりすることにより、両方の前駆体 PA および前駆体 PB を例えば交互に細孔系内に導入することができる。通常は、前駆体 PA と前駆体 PB との間の気相反応を回避するために、前駆体 PA の導入と前駆体 PB の導入との間に、真空チャンバおよび / または細孔系を不活性ガスで掃気する。これは、前駆体 PA と前駆体 PB が、互いにまったく反応しないか、またはその際に細孔系の内部コーティングを妨害しない反応生成物しか生じない場合には省略することができる。

20

#### 【0047】

機能層のベース材料は、例えば熱溶射法 (例えば大気圧プラズマ溶射法、APS)、PVD (物理気相成長法、特に電子ビーム PVD)、CVD (化学気相成長法)、または焼結法により、コーティングすべき部品上に施すことができる。

#### 【0048】

異なる方法で製造されたベース材料の多孔質構造は一般的に異なっているので、内部コーティングも適合させなければならない。したがって PVD 層の柱状構造の場合は、例えば比較的短いコーティング時間を選択することができる。

30

#### 【0049】

本発明のさらなる有利な一形態では、改質材料として結晶化促進材料が選択される。ガスタービン内のコーティング系では、沈積物 (典型的にはアルカリおよびアルカリ土類に富むアルミノケイ酸塩ならびに一部では酸化鉄、英語では  $CaMgAlSi$  に基づき  $CMA$ ) が、機能層の外表面で融液となり、そして機能層の細孔内に侵入することにより、たびたび損傷が生じる。この融液状物質を早期に結晶化することに成功すれば、融液状物質によって引き起こされる機能層の損傷の程度を下げるができる。結晶化促進材料としては、特に  $Ti$  酸化物、 $Al$  酸化物、希土類酸化物、およびパイロクロアが適している。ここでも、改質材料からなる層が、機能層のうち沈積物に面する表面で最も厚いと有利である。なぜならそこでは、沈積物により引き起こされる侵食も一番強いからである。例えば、タービン翼上の  $YSZ$  断熱層が、50 nm 厚の  $TiO_2$  内部コーティングを有することができる。  $Al_2O_3$  も結晶化促進材料として適している。

40

#### 【0050】

本発明のさらなる有利な一形態では、ベース材料として、セラミックス材料のための、特に繊維複合材料のための保護層系 (耐環境コーティング、EBC) が選択される。酸化物の繊維複合材料 (例えば酸化アルミニウム繊維で強化された系) も、非酸化物の繊維複合材料 (例えば  $Si/SiC$ ) も、モノリシックセラミックス材料 (例えば  $Si_3N_4$ ) も、ガスタービン雰囲気中で永続的に稼働するには保護層系が必要である。この保護層系は、断熱層系と類似の熱溶射法により施され、したがって類似の多孔質構造を有している。すなわち保護層系は高温で使用すると断熱層系のように緻密化し、つまりその耐伸性、

50

したがってその優れた機械的特性を喪失する。本発明に基づく改質材料での内部コーティングにより、保護層系の耐用期間を延長できることが有利である。

【0051】

新たな材料を改質材料として使用する場合、一般的には、どのような最終生成物、つまりどのような改質材料が、その有利な特性の故に最終的に細孔の内表面に析出されるべきかは予め規定されているであろう。本発明による方法を適用する際は、改質材料を形成および析出させ得る1種類または2種類の適切な前駆体を見つけることが主要課題である。

【0052】

本発明による内部コーティングの特に有利な形態は、なかでも、YSZコーティングされたタービン翼のALDによる $Al_2O_3$ コーティング、ならびにボンドコート表面でのYSZ層およびその上のパイロクロア相からなる2重層の断熱層系の、ALDによる(部分)安定化された)二酸化ジルコニウムでの内部コーティングである。

【0053】

以下に本発明の対象を、図および様々な内部コーティングに関する詳細な製造条件に基づいて詳しく説明するが、これにより本発明の対象が制限されることはない。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】プラズマ溶射されたイットリア安定化ジルコニア(YSZ)からなる断熱層の破断面を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】膨張計を用いて測定した各断熱層の長さの変化および温度/時間プロファイルを示すグラフである。

【図3】1400に10時間曝された層の破断面を示す写真である。

【図4】図2で調べた層のように製造された層のサイクル的な勾配テスト後を示す写真である。

【図5】サイクルスタンドでテストした場合の典型的な温度推移(上図)および応力推移(下図)を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0055】

図1は、電子顕微鏡による、プラズマ溶射されたイットリア安定化ジルコニア(YSZ)からなる断熱層の破断面を示している。部分写真aは従来の層を示している。部分写真b~dは、2種類の前駆体を用いた形態での本発明に基づく方法により、改質材料としての $Al_2O_3$ で内部コーティングされた層を示している。温度負荷試験では、ベース材料に比べてほんのわずかな量の改質材料によって既に、温度安定性の著しい改善が達成できることが証明された。

【0056】

温度安定性に関する尺度は焼結収縮である。付与された温度プロファイルでの機能層の寸法が一定に維持されていなければいらないほど、つまり細孔が塞がることで生じる収縮が小さければ小さいほど、それだけ機能層は安定している。

【0057】

図2は、膨張計を用いて測定した、従来のむきだしのイットリア安定化ジルコニア(YSZ)からなる断熱層の長さの変化(曲線a)と、同じ構造の、ただし事後に本発明に基づく方法により $Al_2O_3$ で内部コーティングされた断熱層の長さの変化(曲線b)とを示している。両方の断熱層とも同じ温度/時間プロファイル(曲線c)に曝した。1400に加熱した際、両方ともの層の長さは最初は熱膨張により増加した。その後10時間の温度維持期間中には両方ともの層が焼結収縮に移行した。この収縮が、本発明により改質された断熱層では従来の層に比べて少ないことが有利である。

【0058】

図3は、1400に10時間曝された層の破断面を示している。部分写真aは従来の層を示しており、部分写真bは本発明に基づく方法によって改質された層を示している。改質された層内には、改質材料 $Al_2O_3$ からなる封入物が見えている。この封入物は、

$\text{Al}_2\text{O}_3$  を従来技術に基づいて可能であったより多くの量で、同時にまた明らかにより深く、ベース材料  $\text{YSZ}$  の細孔系内に導入できたからこそ発生し得たものである。一方では、封入物がベース材料の緻密化およびベース材料の粒子の相互移動を阻止するように作用し、これは温度安定性をさらに上昇させる。

#### 【0059】

他方では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりさらにベース材料を通して拡散しにくい改質材料を用いると、もっと高い温度安定性を達成できることが期待され得る。例えばパイロクロア、スピネル、ガーネット、またはペロブスカイトとしての酸化ジルコニウムをベースとする改質材料を析出させることができる。その他の機能層、例えばボンドコート表面での  $\text{YSZ}$  およびその上のパイロクロア相 ( $\text{G}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  など) からなる 2 重層のためには、( (部分) 安定化された ) 二酸化ジルコニウムも改質材料として使用することができる。

10

#### 【0060】

図 4 は、図 2 で調べた層のように製造された層のサイクル的な勾配テスト後を示しており、勾配テストでは、断熱層をガスバーナーで加熱し、その一方で同時に、断熱層が上に施されている基材を冷却した。このテストはガスタービン内の条件をシミュレーションしている。部分写真 a は従来の断熱層を示しており、部分写真 b は本発明による方法に基づいて改質された断熱層を示している。両方の部分写真の比較は、本発明により改質された断熱層が従来の断熱層より著しく大きな部分で損傷がないことを示している。

#### 【0061】

20

基材は、直径 30 mm および厚さ 3 mm の IN738 であり、最初に真空プラズマ溶射により  $150\text{ }\mu\text{m}$  の  $\text{NiCoCrAlY}$  ボンドコートを施した。その後、 $300\text{ }\mu\text{m}$  の  $\text{YSZ}$  を大気圧プラズマ溶射した。部分写真 a に示した層は未処理のままであった。部分写真 b に示した層は、本発明に従って改質された。その際、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を改質材料として用い、コーティングは 150 サイクル実施された。

#### 【0062】

層をそれぞれ 1370 の平均表面温度に曝した。部分写真 a に示した層の下にある基材は平均温度が 1044 であり、部分写真 b に示した層の下にある基材は平均温度が 1049 であった。

#### 【0063】

30

耐久性を検査するために、層を熱サイクル試験において、1 サイクルにつきそれぞれ 5 分間加熱し、それから 2 分間冷却した。層が機能しなくなる前に、部分写真 a に示した層は 264 サイクルを経ており、部分写真 b に示した層は 271 サイクルを経た。

#### 【0064】

CVD 法による幾種類かの層の製造条件に関する幾つかの細目を以下に示す。その他のコーティング材料も、適切な前駆体を選択することで利用可能である。

#### 【0065】

A. ALD による  $\text{YSZ}$

これに関し、たいいていの場合、 $\text{SOFC}$  用の完全に安定化された  $\text{YSZ}$  が、電子工学における様々な用途 (例えばバリア層、蓄積要素) のために使用される。 $\text{Zr}$  前駆体だけを用いて製造すれば、純粋な  $\text{ZrO}_2$  も製造することができる。

40

#### 【0066】

適切な前駆体:

PA:  $\text{ZrCl}_4$

およびイットリウムトリス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナート)  $\text{Y}(\text{OCC}(\text{CH}_3)_3\text{CHCOC}(\text{CH}_3)_3)_3$

PB:  $\text{H}_2\text{O}$

PA: ジルコニウムテトラキス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナート)  $\text{Zr}(\text{OCC}(\text{CH}_3)_3\text{CHCOC}(\text{CH}_3)_3)_4$

50

またはジルコニウムアセチルアセトナート  $Zr(C_6H_7O_2)_4$

またはジルコニウムビス(シクロペンタジエニル)ジメチル  $(C_5H_5)_2Zr(C_5H_3)_2$

およびイットリウムトリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)  $Y(OC(C_5H_3)_3CHCO(C_5H_3)_3)_3$

PB:  $O_3$

PA: ジルコニウムテトラキス(ジメチルアミノ)  $Zr[N(C_5H_3)_2]_4$

およびイットリウムトリス(ブチルシクロペンタジエニル)  $Y(C_5H_4CH_2(C_5H_2)_2C_5H_3)_3$

PB:  $H_2O$

PA:  $ZrCl_4$

およびイットリウムトリス(ブチルシクロペンタジエニル)  $Y(C_5H_4CH_2(C_5H_2)_2C_5H_3)_3$

PB:  $H_2O$

【0067】

B: MOCVD (英語: metal organic chemical vapour deposition) によるペロブスカイト  $ABO_3$

例えばマンガンナイト(例えば  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ )、フェラート(例えば  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}(Co, Ni)_yO_3$ )、ガラート(例えば  $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}(Co, Ni, Fe)_yO_3$ )、コバルタイト(例えば  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ )、またはチタネート(例えば  $PbTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ )

適切な前駆体:

金属 - ジケトナート、例えば  $Zr(TMHD)_4$ 、 $Y(TMHD)_3$ 、 $TMHD = C_{11}H_{19}O_2$  (テトラメチルヘプタンジオナート)、およびチタン(IV)イソプロポキシド  $Ti(C_3H_7O)_4$

【0068】

C: MOCVD (英語: metal organic chemical vapour deposition) によるパイロクロア  $A_2B_2O_7$

例えば  $La_2Zr_2O_7$

適切な前駆体:

プロパン酸( $CN_3-CH_2-COOH$ )中の金属 - ジケトナート: ランタンアセチルアセトナートヒドレート  $La(C_5H_7O_2)_3$  およびジルコニウム(IV)アセチルアセトナート  $Zr(C_6H_7O_2)_4$

$Bi_2Ti_2O_7$  (例えば高周波コンデンサ用)

適切な前駆体:

トリメチルビスマス  $Bi(C_5H_3)_3$  およびチタン(IV)イソプロポキシド  $Ti(OC_3H_7)_4$  ならびに  $O_2$

【0069】

ペロブスカイトおよびパイロクロアのためのこれら前駆体を、ALDプロセスのためにも利用可能にするには、層形成反応を一連の2つの部分段階に分割できる必要があり、つまりそのつど、それぞれ1種類の前駆体による完全な表面飽和と、もう1種類の前駆体の化学吸着のための適切な表面基の生成とが達成される必要がある。

【0070】

図5は、サイクルスタンドでテストした場合の典型的な温度推移を示している(上図)。さらに応力推移が明らかである(下図)。特に冷却の際に層内で高い引張応力が生じている。

10

20

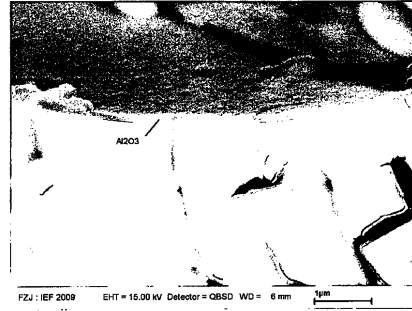
30

40

【図 1 a】



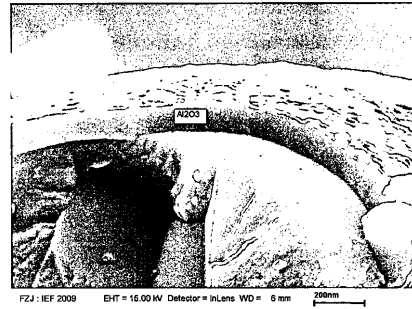
【図 1 c】



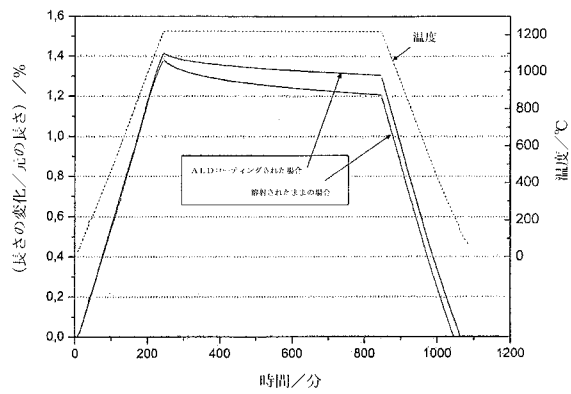
【図 1 b】



【図 1 d】



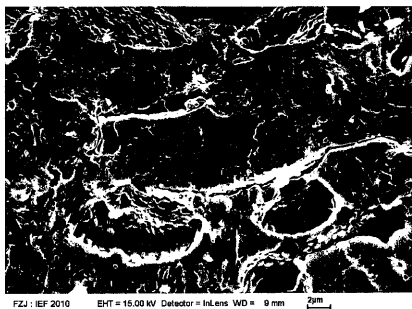
【図 2】



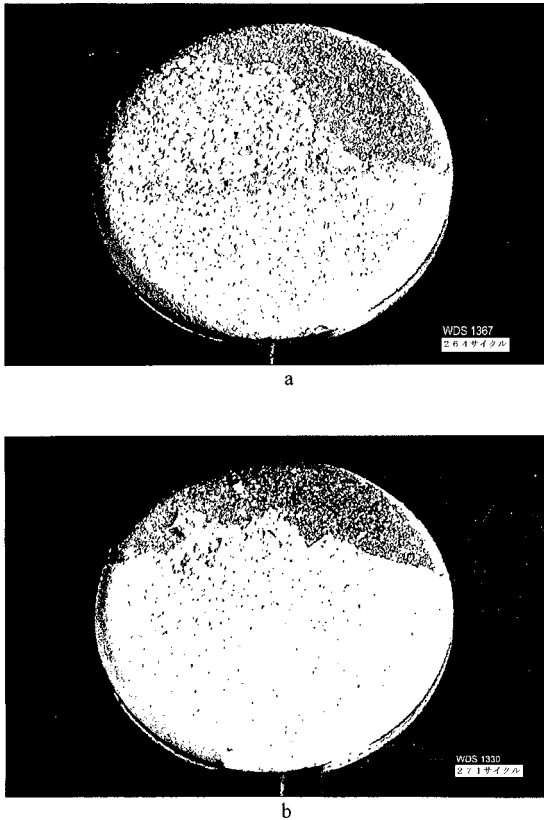
【図 3 b】



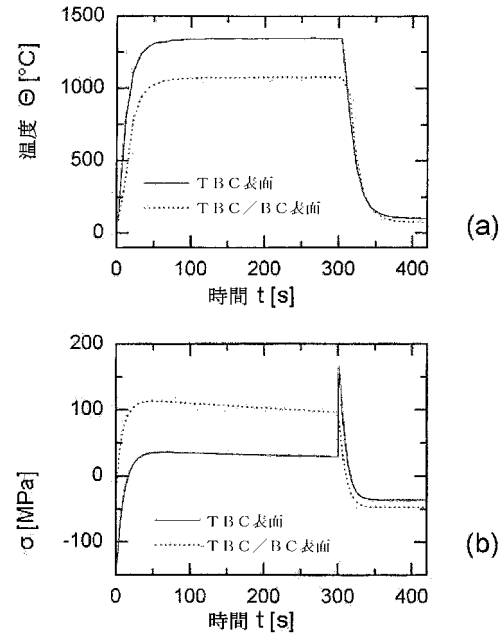
【図 3 a】



【図 4】



【図 5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成24年2月2日(2012.2.2)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ベース材料の拡散および/またはベース材料とその周囲との反応性を低下させる改質材料による、ベース材料からなる多孔質機能層の細孔の内部コーティング方法において、

改質材料が気相から、細孔の内表面上に析出され、以下：

- ベース材料が、少なくとも5 vol. %の気孔率と、細孔直径が1マイクロメートル未満の細孔が典型的には40%超で気孔率に寄与しているような細孔分布とを有すること、
  - 少なくとも1種類の前駆体が細孔内に導入され、前記前駆体が、細孔の内表面でベース材料と反応して改質材料になり、かつ/または改質材料へと分解されること、
- を特徴とする方法。

【請求項 2】

- 第1の前駆体PAが細孔内に導入され、第1の前駆体PAが細孔の内表面でベース材料に堆積し、かつ/またはベース材料と反応し、これにより層Aが形成され、その際、前駆体PAが層A上には堆積せず、層Aと反応もせず、続いて
- 第2の前駆体PBが細孔内に導入され、第2の前駆体PBが層Aに堆積し、かつ/または層Aと反応し、これにより層ABが形成され、その際、前駆体PBが層AB上には堆積せず、層ABと反応もしないこと、

を特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

続いて前駆体 P A が細孔内に導入され、層 A B に堆積し、かつ / または層 A B と反応し、これにより層 A B A が形成され、その際、前駆体 P A が層 A B A 上には堆積せず、層 A B A と反応もしないことを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

続いて前駆体 P B が細孔内に導入され、層 A B A に堆積し、かつ / または層 A B A と反応し、これにより層 A B A B が形成され、その際、前駆体 P B が層 A B A B 上には堆積せず、層 A B A B と反応もしないことを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

細孔内への前駆体 P A および前駆体 P B の交互の導入がサイクル的に繰り返されることを特徴とする請求項 3 または 4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

前駆体 P B の層 A または層 A B A での堆積または反応が、前駆体 P B の、前駆体 P A との反応に優先して進行することを特徴とする、請求項 3 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

前駆体 P A として、ハロゲン、アルキル化合物、またはアルコキシドの群からの金属性の前駆体が使用されることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

前駆体 P B として、水、分子状酸素、オゾンまたはアンモニアの群からの非金属性前駆体が使用されることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

不活性ガス流中の改質材料が細孔内に導入されることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

細孔の内表面にヒドロキシ官能基を形成するベース材料が選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

層 A または層 A B A がそれぞれその表面にメチル官能基を形成するような前駆体 P A および前駆体 P B が選択されることを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

層 A B または層 A B A B がそれぞれその表面にヒドロキシ官能基を形成するような前駆体 P A および前駆体 P B が選択されることを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の方法。

【請求項 13】

改質材料が P V D または A L D によって細孔に導入されることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 14】

機能層として断熱層、保護層または摩耗性層が選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 15】

少なくとも 5 v o l . % の気孔率と、細孔直径が 1 マイクロメートル未満の細孔が典型的には 40 % 超で気孔率に寄与しているような細孔分布とを有し、そしてベース材料の拡散および / またはベース材料とその周囲との反応性を低下させる改質材料からなる内部コーティングを備えたベース材料からなる多孔質機能層において、

内部コーティングが、改質材料の少なくとも 1 つの単層からなることを特徴とする多孔質機能層。

【請求項 16】

酸化物セラミックスのベース材料を含む、機能層としての断熱層、保護層または摩耗性

層を備えた請求項 15 に記載の多孔質機能層。

【請求項 17】

$\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる内部コーティングを備えたベース材料としての完全安定化または部分安定化された二酸化ジルコニウムを含む請求項 15 または 16 に記載の多孔質機能層。

【手続補正書】

【提出日】平成24年4月17日(2012.4.17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ベース材料の拡散および/またはベース材料とその周囲との反応性を低下させる改質材料による、多孔質でセラミックスのベース材料の細孔の内部コーティング方法において、

- ベース材料が、安定化された二酸化ジルコニウム、パイロクロア、ペロブスカイト、アルミネート、スピネル、またはケイ酸塩を含むこと、
  - ベース材料が、少なくとも 5 vol. % の気孔率と、細孔直径が 1 マイクロメートル未満の細孔が典型的には 40 % 超で気孔率に寄与しているような細孔分布とを有すること、
  - 不活性ガス流中の改質材料が細孔内に導入されること、
  - PVD により、気相からの改質材料が細孔内に、細孔直径の数倍の深さにまで導入されること、および
  - 多孔質でセラミックスのベース材料の細孔が内部コーティングによって塞がらないこと、
- を特徴とする方法。

【請求項 2】

ベース材料の拡散および/またはベース材料とその周囲との反応性を低下させる改質材料による、多孔質でセラミックスのベース材料の細孔の内部コーティング方法において、

- ベース材料が、安定化された二酸化ジルコニウム、パイロクロア、ペロブスカイト、アルミネート、スピネル、またはケイ酸塩を含むこと、
  - ベース材料が、少なくとも 5 vol. % の気孔率と、細孔直径が 1 マイクロメートル未満の細孔が典型的には 40 % 超で気孔率に寄与しているような細孔分布とを有すること、
  - 不活性ガス流中の改質材料が細孔内に導入されること、
  - 少なくとも 1 種類の、気相からの前駆体が細孔内に、細孔直径の数倍の深さにまで導入され、前記前駆体が、細孔の内表面でベース材料と反応して改質材料になり、かつ/または改質材料へと分解され、その際、改質材料は ALD によって導入され、かつ第 1 の前駆体 PA としては、ハロゲン、アルキル化合物またはアルコキシドの群からの金属性前駆体が用いられ、第 2 の前駆体 PB としては、水、分子状酸素、オゾンまたはアンモニアの群からの非金属性前駆体が用いられること、
  - 多孔質でセラミックスのベース材料の細孔が内部コーティングによって塞がらないこと、
- を特徴とする方法。

【請求項 3】

機能層として断熱層、保護層または摩耗性層が選択されることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 4】

少なくとも 5 vol. % の気孔率と、細孔直径が 1 マイクロメートル未満の細孔が典型的には 40 % 超で気孔率に寄与しているような細孔分布とを有するベース材料からなり、



ベース材料の拡散および／またはベース材料とその周囲との反応性を低下させる改質材料からなる内部コーティングを備えた多孔質機能層において、

- ベース材料が、安定化された二酸化ジルコニウム、パイロクロア、ペロブスカイト、アルミネート、スピネルまたはケイ酸塩を含むこと、
  - 内部コーティングが、細孔直径の数倍の深さにまで達する、改質材料の少なくとも 1 つの単層からなること、および
  - 内部コーティングが、多孔質でセラミックスのベース材料の細孔を塞がないこと、
- を特徴とする多孔質機能層。

【請求項 5】

酸化物セラミックスのベース材料を含む、機能層としての断熱層、保護層または摩耗性層を備えた請求項 4 に記載の多孔質機能層。

【請求項 6】

$\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる内部コーティングを備えたベース材料としての完全安定化または部分安定化された二酸化ジルコニウムを含む請求項 7 または 8 に記載の多孔質機能層。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/DE2011/000370

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C16/04 C23C16/40 C23C16/455 F01D5/28 H01L21/768  
ADD.

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)

C23C F01D H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/158590 A1 (LI CHIEN-WEI [US]) 21 July 2005 (2005-07-21) paragraph [0035] - paragraph [0040] -----	1,3-18, 20-24
X	US 2006/216952 A1 (BHANAP ANIL S. [US] ET AL) 28 September 2006 (2006-09-28) paragraph [0011] - paragraph [0017] paragraph [0089] - paragraph [0091] examples 1-12 -----	1,2, 18-20
X	US 2005/287826 A1 (ABELL THOMAS J. [BE] ET AL) 29 December 2005 (2005-12-29) paragraph [0033] ----- -/--	1,2, 18-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document 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.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2011

Date of mailing of the international search report

22/07/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schuhmacher, Jörg

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2011/000370

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>H Kaßner, A. Stuke, M. Rödig, R. Vassen, D. Stove: "INFLUENCE OF POROSITY ON THERMAL CONDUCTIVITY AND SINTERING IN SUSPENSION PLASMA SPRAY ED THERMAL BARRIER COATINGS"</p> <p>In: "Advanced Ceramic Coatings and Interfaces III, Ceramic Engineering and Science Proceedings", 1 January 2009 (2009-01-01), John Wiley &amp; Sons, Inc, XP55002657, pages 147-158, figure 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	19

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2011/000370

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005158590 A1	21-07-2005	US 2009098346 A1 US 2008038578 A1	16-04-2009 14-02-2008
US 2006216952 A1	28-09-2006	CN 101203944 A EP 1861869 A1 JP 2008537326 A KR 20080002856 A WO 2006101578 A1	18-06-2008 05-12-2007 11-09-2008 04-01-2008 28-09-2006
US 2005287826 A1	29-12-2005	US 2006022348 A1	02-02-2006

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2011/000370

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C23C16/04 C23C16/40 C23C16/455 F01D5/28 H01L21/768  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C23C F01D H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2005/158590 A1 (LI CHIEN-WEI [US]) 21. Juli 2005 (2005-07-21) Absatz [0035] - Absatz [0040] -----	1,3-18, 20-24
X	US 2006/216952 A1 (BHANAP ANIL S [US] ET AL) 28. September 2006 (2006-09-28) Absatz [0011] - Absatz [0017] Absatz [0089] - Absatz [0091] Beispiele 1-12 -----	1,2, 18-20
X	US 2005/287826 A1 (ABELL THOMAS J [BE] ET AL) 29. Dezember 2005 (2005-12-29) Absatz [0033] ----- -/--	1,2, 18-20

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Juli 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/07/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schuhmacher, Jörg

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2011/000370

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>H Kaßner, A. Stuke, M. Rödig, R. Vassen, D. Stove: "INFLUENCE OF POROSITY ON THERMAL CONDUCTIVITY AND SINTERING IN SUSPENSION PLASMA SPRAY ED THERMAL BARRIER COATINGS" In: "Advanced Ceramic Coatings and Interfaces III, Ceramic Engineering and Science Proceedings", 1. Januar 2009 (2009-01-01), John Wiley &amp; Sons, Inc, XP55002657, Seiten 147-158, Abbildung 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	19

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2011/000370

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2005158590	A1	21-07-2005	US	2009098346 A1	16-04-2009
			US	2008038578 A1	14-02-2008
US 2006216952	A1	28-09-2006	CN	101203944 A	18-06-2008
			EP	1861869 A1	05-12-2007
			JP	2008537326 A	11-09-2008
			KR	20080002856 A	04-01-2008
			WO	2006101578 A1	28-09-2006
US 2005287826	A1	29-12-2005	US	2006022348 A1	02-02-2006

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

(72)発明者 ヴァッセン・ローベルト

ドイツ連邦共和国、5 2 1 3 4 ヘルツォーゲンラート、エングラートストラッセ、1 0

(72)発明者 フォンダーレン・フランク

ドイツ連邦共和国、4 1 8 4 9 ヴァッセンベルク、ローゼンターラー・ストラッセ、6 3

(72)発明者 ゼーボルド・ドーリス

ドイツ連邦共和国、5 2 4 5 7 アルデンホーフェン、ポストガッセ、2

(72)発明者 マック・ダニエル・エーミール

ドイツ連邦共和国、5 0 9 3 1 ケルン、アーヘナー・ストラッセ、2 9 3

(72)発明者 マウアー・ゲオルク

ドイツ連邦共和国、4 7 9 1 8 テーニヒフォルスト、ハーネンヴァイデ、1 9 ツェー

(72)発明者 シュテーター・デートレフ

ドイツ連邦共和国、5 2 3 8 2 ニーダーツィール、タウベンフォルスト、9

Fターム(参考) 4K029 AA04 AA21

4K030 AA03 AA11 AA13 AA14 BA22 BA42 BA43 CA05 CA11 EA01

FA10 HA04

4K044 AA13 AB08 BA13 BA18 BA20 BA21 BB01 BB02 BC11 CA12

CA13 CA14 CA59