

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6608580号
(P6608580)

(45) 発行日 令和1年11月20日 (2019. 11. 20)

(24) 登録日 令和1年11月1日 (2019. 11. 1)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 4 / 10 (2016. 01)

C 2 3 C 4 / 10

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 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2014-79054 (P2014-79054)	(73) 特許権者	390041542
(22) 出願日	平成26年4月8日 (2014. 4. 8)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
(65) 公開番号	特開2014-205913 (P2014-205913A)		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10月30日 (2014. 10. 30)		4 5、スケネクタデイ、リバーロード、1
審査請求日	平成29年4月3日 (2017. 4. 3)		番
(31) 優先権主張番号	13/860, 044	(74) 代理人	100105588
(32) 優先日	平成25年4月10日 (2013. 4. 10)		弁理士 小倉 博
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100129779
			弁理士 黒川 俊久
		(74) 代理人	100113974
			弁理士 田中 拓人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超低熱伝導性及び摩耗性の高温 T B C の構造及び製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タービン部品を含む遮熱コーティング系であって、
前記タービン部品は、
タービン部品基材と、
前記タービン部品基材の上に施工される少なくとも 1 つの遮熱コーティング層と、
を備え、
前記少なくとも 1 つの遮熱コーティング層は、イットリウム、ランタンおよびイッテルビウムのうちの 1 つまたは複数を含む少なくとも 1 つの希土類元素または希土類酸化物を含む材料を含み、
前記少なくとも 1 つの遮熱コーティング層は、
3 . 9 重量 % L a、 4 . 1 重量 % Y および残部ジルコニアを有する層；
5 . 9 重量 % L a、 2 . 7 重量 % Y および残部ジルコニアを有する層；
7 . 8 重量 % L a、 1 . 4 重量 % Y および残部ジルコニアを有する層；ならびに
3 0 . 5 重量 % イッテルピア、 2 4 . 8 重量 % ランタナ、 1 . 4 重量 % ハフニア、 1 . 5 重量 % タンタラを、残部ジルコニアおよび不可避免的不純物を有する層
のうちの 1 つまたは組合せから選択され、
前記遮熱コーティング層は、稠密縦割れを有し、粒径が 0 . 5 ~ 5 μ m の範囲にあって所定の粒径分布を有し、熱伝導性が 2 . 2 W / m K よりも 2 5 ~ 5 0 % 低く、破壊靱性が 1 . 2 M P a m^{1 / 2} である、遮熱コーティング系。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 つの遮熱コーティング層が上に施工される前記タービン部品基材に施工されるボンドコート層をさらに含む、請求項 1 記載の遮熱コーティング系。

【請求項 3】

前記ボンドコート層に隣接する内側層をさらに含み、前記内側層は、イットリア安定化ジルコニアを含む、請求項 2 記載の遮熱コーティング系。

【請求項 4】

前記遮熱コーティング層は、イットリア安定化ジルコニアを含む内側層およびボンドコート層のうちの 1 つまたは複数の上に施工される複数の遮熱コーティング層を含み、前記複数の層の少なくとも 1 つは、前記内側層よりも 25 ~ 50 % 低い熱伝導性を有する、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の遮熱コーティング系。

10

【請求項 5】

3 . 9 重量 % L a および 4 . 1 重量 % Y、5 . 9 重量 % L a および 2 . 7 重量 % Y、ならびに 7 . 8 重量 % L a および 1 . 4 重量 % Y、のうちの 1 つから選択された L a および Y とジルコニア残部とを含む外側層を含む、請求項 4 記載の遮熱コーティング系。

【請求項 6】

前記複数の遮熱コーティング層および前記外側層のうちの 1 つまたは複数は、30 ~ 40 重量 % ランタナおよび 30 ~ 40 重量 % イッテルピアを含む L a - Y b - Z r 酸化物を含む、請求項 5 記載の遮熱コーティング系。

【請求項 7】

20

前記遮熱コーティング層は、イットリア安定化ジルコニアを含む内側層およびボンドコート層のうちの 1 つまたは複数を含み、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の遮熱コーティング系。

【請求項 8】

タービン部品を含む遮熱コーティング系であって、
前記タービン部品は、
タービン部品基材と、
前記タービン部品基材の上に施工される遮熱コーティング層と、
を備え、
前記遮熱コーティング層は、ランタンおよびイッテルピウムの中の 1 つまたは複数を含む少なくとも 1 つの希土類元素または希土類酸化物からなり、
前記遮熱コーティング層は、

30

3 . 9 重量 % L a および 4 . 1 重量 % Y を有する層とジルコニア残部層；
5 . 9 重量 % L a および 2 . 7 重量 % Y を有する層とジルコニア残部層；
7 . 8 重量 % L a および 1 . 4 重量 % Y を有する層とジルコニア残部層；ならびに
30 . 5 重量 % イッテルピア、24 . 8 重量 % ランタナ、1 . 4 重量 % ハフニア、1 . 5 重量 % タンタラを有する層とジルコニアおよび不可避免的不純物残部層
のうちの 1 つまたは組合せから選択され、
前記遮熱コーティング層は、熱伝導性が 2.2 W/mK よりも 25 ~ 50 % 低く、破壊靱性が $1.2 \text{ MPa m}^{1/2}$ である、遮熱コーティング系。

40

【請求項 9】

タービン部品を含む遮熱コーティング系であって、
前記タービン部品は、
タービン部品基材と、
前記タービン部品基材の上に施工される少なくとも 1 つの遮熱コーティング層と、
を備え、
前記遮熱コーティング層は、イットリウム、ランタンおよびイッテルピウムのうちの 1 つまたは複数を含む少なくとも 1 つの希土類元素または希土類酸化物を含む材料からなり、
前記少なくとも 1 つの遮熱コーティング層は、

3 . 9 重量 % L a および 4 . 1 重量 % Y を有する層とジルコニア残部層；

50

５．９重量％Ｌａおよび２．７重量％Ｙを有する層とジルコニア残部層；
７．８重量％Ｌａおよび１．４重量％Ｙを有する層とジルコニア残部層；ならびに
３０．５重量％イッテルビア、２４．８重量％ランタナ、１．４重量％ハフニア、１．
５重量％タンタラを有する層とジルコニアおよび不可避免的不純物残部層
のうちの１つまたは組合せから選択され、
前記遮熱コーティング層は、稠密縦割れを有し、粒径が０．５～５μｍの範囲にあって所
定の粒径分布を有し、熱伝導性が２．２Ｗ／ｍＫよりも２５～５０％低く、破壊靱性が１
．２ ＭＰａ ｍ^{１／２} である、遮熱コーティング系。

【請求項１０】

ジルコニアがイットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ）を含む、請求項９に記載の遮熱コー
ティング系。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、超低伝導性の遮熱コーティングに関し、特に、超低熱伝導性で摩耗性に優れ
る遮熱コーティング及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

遮熱コーティング（ＴＢＣ）は、その下の基材を高温環境での高温運転による熱劣化か
ら保護するために使用される。かかる環境としては、ターボ機械の高温セクションがある
。遮熱コーティングについては、長年にわたって、タービン環境での遮熱コーティング系
の耐久性を高めるための追加の特性を付与するための改良がなされてきた。

20

【０００３】

イットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ）は、遮熱用途に最も広く使用されている皮膜系
の１つである。ガスタービンエンジンでは、ＴＢＣ上を移動する高温燃焼ガスがＴＢＣ材
料のエロージョンを引き起こし、エンジンへの粒子の吸い込みは、粒子がＴＢＣに衝突す
る際に異物損傷（ＦＯＤ）を引き起こすおそれがある。ＹＳＺのようなＴＢＣの性能を向
上させるため、稠密縦割れ（ＤＶＣ；dense vertically cracked）ＴＢＣが開発されてお
り、ＴＢＣの熱性能に影響を与えずに、耐エロージョン性及び歪みコンプライアンスが改
善されている。ブレードの摩擦に起因するような摩耗性（abradability）が問題とされる
場合の改善策は、耐エロージョン性及び低熱伝導性を維持しながら、十分な摩耗性を与え
るためのパターン化され制御されたポロシティに依拠するものであった。

30

【０００４】

高温運転では、ＹＳＺが不安定化して遮熱コーティングの耐エロージョン性及び耐摩耗
性が大幅に損なわれるおそれがある。高温運転に伴う問題を解決するには、熱伝導性が一
段と低減し、かつ摩耗性の改良された高温用の低熱伝導性材料が必要とされる。理想的に
は、かかる遮熱コーティング材料は、ＦＯＤに関して問題となりかねない脆性の問題を解
決する。

【０００５】

40

望まれているのは、特に摩耗性皮膜として成膜したときに、歪み耐性並びに亀裂発生及
び亀裂成長／伝播に対する耐性をもつ高温での使用に適した遮熱コーティングである。こ
うした構造については様々な問題のため、その開発が遅れていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】米国特許第７９５５７０８号

【発明の概要】

【０００７】

摩耗性と亀裂伝播耐性と強度との良好な組合せを有する遮熱コーティングの製造方法に

50

ついて開示する。遮熱コーティングの製造方法は、最初に遮熱コーティング用の粒子を形成することを含む。粒子は逆共沈法で調製される。粒子を製造して分級した後、プラズマ溶射法を用いて粒子を基材上に溶射する。

【0008】

逆共沈法による粒子の製造には、まず反応環境のため一定の強塩基性反応溶液が必要とされる。逆共沈は、多カチオン系を形成しながら、反応を良好に制御できる。強塩基性反応環境は、逆共沈を起こさせることができる。加水分解 - 複合体形成プロセスの制御によって、遮熱コーティング用の粒子が沈殿する。かかる反応環境は、沈殿する遮熱コーティング粒子の形態、粒径、結晶相及び化学組成の良好な制御をもたらす。

【0009】

粒子を沈殿させた後、濾過によって溶液から粒子を分離する。濾過した粒子を脱イオン水で少なくとも3回洗浄する。洗浄後、粒子を空气中昇温下で焼成し、揮発成分を除去する。焼成した粒子を次いでボールミルで粉碎して、粉体を生成させる。

【0010】

高温運転に伴う問題を解決するために、本方法で形成される遮熱コーティングは超低熱伝導性材料である。本プロセスで開発された遮熱コーティング材料は、熱伝導性の低減と改善された摩耗性を与え、高温で十分な相安定性を与える。 Yb_2O_3 が45～65%のYb-Zr酸化物、La-Y(7～8%の酸化ジルコニウム)、並びにLa-Yb-Zr酸化物のようなパイロクロア系の組成物は、さらに有望な低熱伝導性レベルを提供する。

【0011】

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る。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の好ましい溶射法を示す図。

【図2】基材に皮膜を施工するための様々なスプレー法を対比した図。

【図3】本発明の一実施形態によって基材に施工された多孔質TBCからなる摩耗性リッジの形態の外側層と内側稠密縦割れ(DVC)層を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、超低熱伝導性の遮熱コーティングの製造方法並びに遮熱コーティング用の組成物について開示する。施工された遮熱コーティングは、対向するケーシングでのブレードの擦れに起因する材料損失を克服する耐摩耗性によってさらに特徴付けられる。遮熱コーティングは、歪みコンプライアンス及び耐エロージョン性によって特徴付けられる。歪みコンプライアンスは、亀裂を生じて亀裂伝播をもたらすおそれのあるFODに起因する皮膜損失を克服する。エロージョンは、部品が大量の高温燃焼ガスの経路内に存在し、高温燃焼ガスを発生させるため燃料の点火時に用いられる空気中に粒子が存在するために起こる。

【0014】

従前、イトリア安定化ジルコニア(YSZ)が遮熱コーティングとして用いられてきた。しかし、最新式タービンシステムの高い作動温度では、YSZを主成分とするTBCは不安定化して、エロージョン及び摩耗特性が損なわれる。YSZはTBC材料として使用されるが、約2200°F以下の温度では約24000時間にわたって安定である。燃焼ガスの温度は2200°Fを超えるおそれがあり、YSZの安定性及び耐用年数が急激に落ちる。また、温度に限界がある遮熱コーティングが劣化してエロージョン及び摩耗のため早期に失われてしまうため、基材の熱保護も損なわれてしまう。

【0015】

本発明では、希土類材料又は希土類酸化物材料を含む遮熱コーティングを利用する。本明細書では、希土類材料はランタンを包含する。希土類材料及び希土類酸化物材料は、微

10

20

30

40

50

粒材料として施工すると、稠密縦割れをもたらし、遮熱コーティング材料としての所期の目的に照らして従来技術の遮熱材料よりも優れた（つまり低い）熱伝導性を有する。この実施形態では、遮熱コーティングは層として施工され、45～65%の Yb_2O_3 と残部のZr、Yb/Y/Hf/Taと残部のZr、及び2.3～7.8%のLaと1.4～5.1%のYと残部のZrからなる群から選択される1種以上の材料を含む。遮熱コーティング材料は、サブミクロン粒径乃至約10 μm の微粉末として形成される。微粉末はキャリア液と混合され、溶液プラズマ溶射法を用いて基材に施工される。溶液プラズマ溶射法の少なくとも1つの利点として、混合物としての溶液中の微粉末はプラズマ溶射ノズルを詰まらせる傾向が低いことが挙げられる。

【0016】

具体的には、本発明では、 Yb_2O_3 又はYb/Y/Hf/Ta/Zrを含む皮膜を使用する。好ましい組成物の組成、平均引張強さ及び耐エロージョン性を表1に示す。表1に示すように、ID1249、1250、1251及び1256と表記され、群1と呼ばれる皮膜は、約3000～4000 psiの平均引張強さによって特徴付けられるが、耐エロージョン性に劣る。しかし、これらの皮膜は、基準YSZの熱伝導率(K)に比べると極めて低い熱伝導率を有する。ID1249、1250及び1251と表記される皮膜は、各々、基準YSZの熱伝導率よりも約30%低い熱伝導率(K)を有する。皮膜1256は、YSZの熱伝導率よりも約50%低い熱伝導率(K)を有する。本明細書では、非常に低い熱伝導率又は超低熱伝導率は、同義として用いられ、基準YSZの熱伝導率よりも少なくとも30～50%低い熱伝導率(K)をいう。表1に記載の残りの8つの皮膜（群2として識別される。）は、表1に記載した群1の4種類の皮膜に比べると、約6500～7100 psiの優れた引張強さを有するが、耐エロージョン性が低い。一般に、群2のこれら8つの皮膜は、群1の皮膜よりも格段に優れた卓越した引張強さを有する。群2の皮膜は、群1の皮膜の熱伝導率(K)には劣るものの、YSZの熱伝導率と同程度の低い熱伝導率(K)を有する。群2の皮膜は、群1の皮膜よりも優れた耐エロージョン性を有する。表1の皮膜材料は、超低熱伝導性、優れた耐エロージョン性及び低い引張強さによって特徴付けられる群1と、低熱伝導性、良好な耐エロージョン性及び高い引張強さを有する群2との2つの群に大別することができる。表1に記載した皮膜はすべて、性能又は耐用年数を損なわずに、2200°F超乃至2400°F超の温度まで耐えることができる。皮膜の耐エロージョン性は、ASTM G76に準拠して、240グリットのアルミナをエロデントとして用いて測定した。600gの仕込量のアルミナを、20°の一定角度の内径2.4mmのノズルを通して90～120秒間供給した。皮膜で測定された傷深さ1ミル当たりの時間(sec/mil)を表1に記載のエロージョン値として示した。

【0017】

100%密度のYSZは、約1316 VHNの平均硬度を示す。対照的に、表1の1256と表記された密度97%の皮膜は、1016 VHNの平均硬度を有する。表1の群1の皮膜は同様の硬度を示す。YSZの破壊靱性は約1.4 MPa $m^{1/2}$ であり、表1の1256と表記された皮膜の破壊靱性は約1.2 MPa $m^{1/2}$ である。表1の群1の皮膜は同様の破壊靱性を示す。このように、表1の群1の皮膜の硬度及び破壊靱性はYSZと同程度である。1252、1252-B、1253、1253-B、1254、1254-B、1255、1255-Bと表記された表1の群2の皮膜は、同様の破壊靱性及び硬度を有しているが、表1に記載された高い平均引張強さから予想できるように、表1の群1の皮膜及びYSZよりも高い破壊靱性及び高い硬度を有する。

【0018】

表1に記載した皮膜は、周知の慣用TBCであるYSZの熱伝導率(k)よりも25～50%低い熱伝導率を有する。YSZは $k = 2.2 W/mK$ であり、これを基準値として、表1で1256と表記された皮膜は、YSZよりも約50%低いk値を有し、1251と表記された皮膜は、YSZよりも約30%低いk値を有する。優れた耐エロージョン性材料は群2の材料であるが、これらは基準YSZと等しい熱伝導率を有する。熱伝導

10

20

30

40

50

度が低く耐エロージョン性の向上したＴＢＣは、ガスタービンエンジンにおける主要高温ガス部品を高い燃焼温度で長期間運転することができ、タービンの全体的効率を格段に高めることができる。

【 0 0 1 9 】

熱伝導率を 3 0 % 低下させたＴＢＣの冷却効果により、バケット、ノズルなどの高温セクションタービン部品を含めて、全サイクル効率を 0 . 1 % 以上高める。熱伝導率 (k) の 3 0 % の低下は複合サイクルの約 0 . 1 % の効率向上となり、熱伝導率の 5 0 % 低下は約 0 . 2 % の効率向上をもたらす。

【 0 0 2 0 】

換言すると、本発明の皮膜を、燃焼温度を変化させずに、バケット及びノズルを始めとするタービン部品（ただし、これらに限定されない）に施工すると、熱伝導性の低下した皮膜はエンジンの最も高温域の部品の基材金属の基材金属温度を少なくとも 2 5 ° F 下げ、高温セクション分の部品の予想耐用年数を約 5 0 % 延ばすことができる。以下で説明する通り、本発明の皮膜を組合せると、2 2 0 0 ° F 超の温度、好ましくは 2 4 0 0 ° F 超の温度で、周知のＹＳＺ皮膜と比べて熱伝導率が 3 0 ~ 5 0 % 低いＴＢＣ皮膜を提供することができる。

【 0 0 2 1 】

本発明は、 Yb_2O_3 、 $Yb/Y/Hf/Ta/Zr$ 、又は La と Y を含む Y S Z からなる皮膜を利用する。これらの組成物はすべて高温運転での使用に適しているが、1 2 4 9、1 2 5 0、1 2 5 1 及び 1 2 5 6 と表記した群 1 のＴＢＣが、望ましい耐用年数をもたらす優れた耐エロージョン性の点で好ましい。ただし、これらの皮膜組成物は、軟質の t ' として特徴付けられ、引張強さに劣るという短所があり、ラビング (rub-in) のような高い引張強さが要求される用途にはあまり望ましくない。群 2 の皮膜組成物は、立方晶構造により特徴付けられ、高温運転での使用に適しており、高い強度及び破壊靱性が要求されるラビングのような用途に好ましい。ただし、これらの皮膜は耐エロージョン性に劣るという短所があり、エロージョンのため高温ガス流路での使用にはあまり適していない。

【 0 0 2 2 】

【表 1】

表 1

ID	粉末組成	平均引張強さ (psi)	エロージョン (sec/mil)	
1249	45% Yb_2O_3	3404	5	
1250	55% Yb_2O_3	3505	3	
1251	65% Yb_2O_3	3407	4	
1256	$Yb/Y/Hf/Ta/Zr$	3876	6	
1252	2.3% La 5.1% Y	6594	42	
1252-B	2.3% La 5.1% Y	7864	52	
1253	3.9% La 4.1% Y	6690	40	
1253-B	3.9% La 4.1% Y	6942	49	
1254	5.9% La 2.7% Y	7419	45	
1254-B	5.9% La 2.7% Y	8284	39	
1255	7.8% La 1.4% Y	7248	52	
1255-B	7.8% La 1.4% Y	7072	40	

表 1 に記載した組成はすべて重量百分率によるものであり、ジルコニア ZrO_2 が各組成物の残部をなす。

【 0 0 2 3 】

ただし、上記の皮膜は、各層が所望の特性をもつ多層として施工することができる。こ

これらの皮膜は、周知のＹＳＺ皮膜と共に用いてＹＳＺ皮膜の用途を広げることにもできる。皮膜は粉体として形成されるので、強度／耐摩耗性、耐エロージョン性及び熱伝導性の種々異なる広範な特性を得るため、これらをブレンドしてもよい。ＹＳＺの用途範囲を広げるためにこれらの材料を用いることは、表１の低熱伝導性材料にはランタン及びイッテルビウムのような高価で貴重な希土類元素が用いられているので、望ましい。希土類元素のコスト及び入手可能性は、現時点において十分に裏付けられている。これらの希土類を含む貴重で高価な低熱伝導性材料を安価なＹＳＺ材料と共に使用することによって、タービンの部品の寿命及び性能並びに運転効率を向上させながら、貴重な材料の使用量を抑えて皮膜の全体的コストを低減することができる。

【００２４】

上記のＴＢＣはすべて、稠密縦割れ（ＤＶＣ）ミクロ組織を生じる方法によって基材に施工された。かかるミクロ組織は、組成は同じであってもミクロ組織が制御されていないＴＢＣに比べて、優れた耐エロージョン性及び歪みコンプライアンスをもたらす。上記のＴＢＣは、高温で低い熱伝導性を有する。

【００２５】

ＤＶＣミクロ組織は、標準的なＹＳＺ皮膜に比べて、結晶粒の細かい微細ミクロ組織によって特徴付けられる。標準的なＹＳＺ皮膜も縦割れミクロ組織を呈するが、粉体粒子の粒径及び粉体粒子の施工方法のため結晶粒径が大きい。ＹＳＺ皮膜は大気プラズマ溶射法で施工され、粒子は典型的には４０～５０μｍの平均粒径を有する。これら粒子は基材との接触時に跳ね散りやすく、パンケーキ状の形態の比較的大きな粒径の結晶粒が残る。皮膜は、内部応力を緩和する割れを生じ、割れは実質的に垂直となるが、図３の右上に示すように、割れ間の平均距離は結晶粒径によって決まる。本発明では、皮膜は平均粒径０．５～５μｍの粉体を用いるサスペンションプラズマ溶射法によって施工されるが、この粒径はＹＳＺ皮膜用の粉体よりも１０倍以上小さい。本発明のサスペンションプラズマ溶射法の概略を図１に示す。図２は、サスペンション溶射の様々な適用例を示し、本発明のＴＢＣに使用される遮熱コーティング粉体は融点が高いので、本発明では高温アキシアルプラズマ溶射法が用いられる。サスペンションプラズマ溶射法は、粒子の部分的熔融を生じ、微粒子は若干変形するが、このような小さな粒子の変形度はさほど顕著ではなく、細かい粉体粒子は、図３の右下に示すような細かい結晶粒ミクロ組織をもたらす。この皮膜も内部応力を緩和する縦割れを生じ、この場合も、割れ間の平均距離は結晶粒径によって決まる。ただし、平均結晶粒径が格段に小さいので、割れ間の平均距離も小さくなり、割れの密度が増大する。結晶粒が小さいので、割れの経路はあまり曲がりくねっておらず、曲がりの少ない垂直経路を生じる。微細結晶粒及び稠密な割れパターンは、歪み耐性、並びにそれ以上の亀裂発生及び亀裂伝播に対する耐性をもたらす。結晶構造は本質的に脆性であるが、結晶粒径の減少によって、単位長当たりの粒界の数が増し、これらの粒界によってある程度のコンプライアンスが与えられる。従って、本発明の方法で形成される皮膜は、固体粒子の衝突、シュラウド／ケーシングへのブレードの切れ込みをもたらす過渡事象による摩擦、及び異物の衝突に対する耐久性が高く、従来技術のＹＳＺ皮膜よりも損傷が小さい。微細な結晶粒径は、逆共沈法で得られる微粉末、並びに微粉末のサスペンションプラズマ溶射に直接起因し、歪み耐性に優れた軟らかい材料を生成する。結晶粒径は、共沈法で生じる粉体の粒径に直接関連する。これらの共通したメカニズムによって割れを導入すると、微細結晶粒は、粒子／粒界に沿った亀裂伝播を妨げる曲がりくねった経路を生じる。

【００２６】

粉体は逆共沈法で調製される。逆共沈法は、生成する複数の沈殿の形態の制御性を高めながら、最適な粒径を与える。逆共沈法は、強塩基性反応溶液中で開始される。逆共沈反応は、得られる沈殿の形態、粒径、結晶相及び化学組成の良好な制御をもたらす。

【００２７】

微細結晶粒をもたらす方法は、最初に、ＴＢＣ用の組成物を粉体として調製することを含む。表１に示す好ましい組成物はすべて同じ逆共沈法で粉体として調製される。逆共沈

10

20

30

40

50

法は、反応速度を良好に制御することができ、多カチオン系を形成する際の前駆体溶液中でのカチオン均質性が高いという利点を有する。逆共沈法で生じるYb-Zr系酸化物組成物、 Yb_2O_3 、Yb-Y-Hf-Ta-Zrは、約30～40重量%のYb及び約30～40重量%のランタナを含む。例示的な組成物は、ハフニア(HfO_2)及び/又はタンタラ(Ta_2O_5)をさらに含んでもよく、その非限定的な具体例は、30.5重量%のYb、24.8重量%のランタナ、1.4重量%のハフニア、1.5重量%のタンタラ、及び残部のジルコニアと不可避免的不純物である。本明細書では、特記しない限り、組成範囲はすべて重量百分率として記載する。本明細書で用いる「残部の実質的にジルコニア」という用語は、ジルコニアに加えて、微量の不純物その他TBC皮膜組成物に固有の不可避元素(その一部については上述)であって、その特性及び/又は量が皮膜組成物の有益な特徴に影響を与えないものを包含する。

10

【0028】

2～3%の La_2O_3 及び4～5%の Y_2O_3 の粉体を、逆共沈法で、pH10～13の強塩基性反応環境で沈殿反応が起こるようにして調製した。この塩基性反応環境は、加水分解-複合体形成プロセスを良好に制御でき、最終的な沈殿の形態、粒径、結晶相及び化学組成の良好な制御をもたらす。まず、所望のモル比の酸化物粉体を、昇温下、好ましくは176～203°F(80～95℃)、最も好ましくは194°F(90℃)で硝酸と蒸留水の混液中に溶解した。溶液は、粉体が完全に溶解するように所定時間攪拌した。溶液の濃度は0.1Mに調整した。次いで濃度1Mの水酸化アンモニウム溶液を調製した。水酸化アンモニウム溶液に、粉体と硝酸の溶液を1～3ml/分速度で滴下して、水酸化アンモニウムを粉体溶液と反応させた。反応の開始時に過剰量の OH^- が存在するので、表1から選択される粉体組成又はそれらの混合物に応じて、 Zr_4^+ 、 Y_3^+ 、 Yb_3^+ 及び/又は La_3^+ のカチオンが共沈して、均質な化学量論的組成物を生じる。この共沈によって、分子レベルで均一に混合した前駆体材料から低温で複合粉体が生ずる。逆共沈反応を回分法として説明したが、反応は、水酸化アンモニウムを適宜補充しながら粉体溶液を添加する際のpHを所要範囲内に維持することによって連続法として維持できる。

20

【0029】

反応が完了したら(沈殿がそれ以上生成しないとき)、沈殿を溶液から濾別して、脱イオン水で3回洗浄する。水洗した沈殿を、昇温下、好ましくは194°F(90℃)で約12時間乾燥し、粒径範囲が約20～30nmのナノサイズ粒子を得る。

30

【0030】

これらの粒子を、次いで1300～1850°F(700～1000℃)、好ましくは約1470°F(800℃)の昇温下で、空气中1～4時間焼成した。焼成後、粉体の粒径は、1～5μmまで増大した。比較的低温で時間が短いと、水酸化物は対応する酸化物の沈殿を生じるが、これらは本質的に非晶質である。しかし、温度及び時間を増すと、沈殿の結晶性が高まる。

【0031】

焼成後、焼成した沈殿粒子をボールミル粉砕して粉体にする。ポリウレタン容器内でYSZ球を粉砕媒体として用いて湿式ボールミル粉砕を実施した。好ましくは、液体キャリア(好ましくはエタノール)中で1:15の粉体:媒体比を用いた。粉体/エタノール比は、好ましくは1.0:5(重量比)であった。ミル粉砕は約5時間実施した。生成物を所定時間、所定の温度で乾燥して、キャリアを蒸発させた。エタノールの場合、好ましい温度は約195°F(90℃)で約5時間である。乾燥した粉体を、次いで、柔らかい凝集物を取り除くのに十分な時間(好ましくは約3分間)手作業ですりつぶした。

40

【0032】

ボールミル粉砕後、15mmダイを用いて10000psiの圧縮圧で乾燥粉体を圧縮してペレットを形成した。必要に応じて、様々な圧力を要する様々なサイズのダイを用いて、粉体試料から様々なサイズのペレットを形成してもよい。ペレットを次いで25barの圧力下で静水圧プレスし、空气中で焼結してダイとほぼ同じ大きさのペレットを形成した。焼結後、ペレットを顕微鏡で検査して相組織について分析する。焼結ペレットが適

50

切な相組織を有していると判断されると、ペレットの熱伝導率を測定する。材料ロットの熱伝導率の確認後、実施される場合には、粉体を粒径に応じて分類することができる。

【 0 0 3 3 】

実質的に均一な結晶粒径を有する最終遮熱コーティングを得るため、粒子が所望の粒径分布内に入るように粒子を選別する必要がある。粒子が所定の粒径分布内にないと、結晶粒径及び最終組織の歪みコンプライアンスに悪影響を与える不都合な粒径の粒子が存在しかねず、望ましくない亀裂発生又は亀裂伝播を招くおそれがある。

【 0 0 3 4 】

焼結粒子が上述の特性及び粒径要件のすべてを満たしているとみなされると、粒子は遮熱コーティングの施工準備が整った状態となる。稠密縦割れ (D V C) T B C を生ずる任意の方法を利用することができるが、このような構造を得るための好ましい方法は、プラズマガンを用いたサスペンションプラズマ溶射法である。所定の粒径の粉体をキャリア液体中に懸濁させる。例えば、アルコール、トリクロロエタン (T C A)、トリクロロエチレン (T C E)、アセトンを始めとする有機溶媒、さらには水のような任意の液体キャリアを使用し得る。粒子はミクロン粒径の粒子である。所定の粒径分布範囲の粉体の懸濁液は、既知の粒径の粒子をプラズマ溶射ユニットに供給する。好ましくは、約 0 . 5 ~ 5 μ m の粒径分布を有する粒子をエタノール中に懸濁する。この組合せを用いる場合、プラズマトーチの好ましい出力は約 1 0 0 ワットであり、室素がアトマイジングガスであり、懸濁液供給速度は約 2 5 g / 分であり、トーチの基材横断速度は約 6 0 0 m m / 秒であり、トーチノズルと基材の間の溶射距離は約 5 0 ~ 1 0 0 m m である。なお、異なる粒径の粒子、別種のアトマイジングガス及び別種のキャリア液体については、別の設定を用いることができる。粒子及びキャリア液体はアトマイズされ、粒子は少なくとも部分的に溶融するが、キャリア液は蒸発する。粒子は基材に向けられる。

【 0 0 3 5 】

好ましい実施形態では、基材には、M C r A l Y ボンドコート (式中、M は、ニッケル (N i)、コバルト (C o)、クロム (C r) 及びそれらの組合せから選択される元素である。) を設けてもよい。各種の皮膜施工装置 (並びに関連する方法) の概略を示す図 2 にみられる通り、プラズマ溶射装置及びその方法は、皮膜用粒子を、低速ではあるが高い温度で製品基材に供給する。図 1 に戻ると、所定の粒径分布を与えるように特徴付けられた懸濁ペレットは、基材表面に達する前に、プラズマによって少なくとも部分的に溶融する。プラズマ溶射法は、本発明の高融点セラミックスを少なくとも部分的に溶融させるのに十分なエネルギーを与えるという点で唯一適しており、薄く稠密な組織をもたらすが、溶融粒子が衝突時には実質的に凝固して結晶粒成長を生じないので微細結晶粒組織を保持している。

【 0 0 3 6 】

図 3 は、基材 1 0 に施工された本発明の一実施形態を示し、多孔質 T B C を含む摩耗性リッジ 1 8 の形態の外側層 1 6 と、本発明の内側層 1 4 をなす内側稠密縦割れ (D V C) T B C とを示している。内側層 1 4 は、上述の M C r A l Y のようなボンドコート 1 2 の上に施工される。この実施形態では、リッジ 1 8 を有する摩耗性の犠牲外側層 1 6 を基材 1 0 の上に施工することができる。この犠牲外側層 1 6 が初期過渡事象によるブレード摩擦により失われたとしても、内側層 1 4 は保持されて、基材 1 0 を保護するのに必要な超低熱伝導性を提供する。

【 0 0 3 7 】

本発明の皮膜は、様々な方法で、タービンエンジンの部品の性能向上、ひいてはタービンエンジンの性能向上に利用できる。第一に、本発明の皮膜のいずれかを標準的 Y S Z 皮膜の代わりに用いると、タービンエンジン部品の性能を向上させることができる。性能を向上させるため、皮膜を互いに組合せて用いてもよい。例えば、強度に優れる群 2 の皮膜の 1 種を、耐エロージョン性に優れる群 1 の皮膜の上に成膜してもよい。摩損 (wear - in) が起こるタービンの初期運転段階では、耐摩耗性に関して群 2 の皮膜に依存することができる。ただし、時間経過に伴って、群 2 の皮膜は高温ガス流との接触によって浸蝕され

、耐エロージョン性に優れる群 1 の皮膜が最終的に露出されるが、その間終始優れた低熱伝導性が提供される。Y S Z の耐用年数を延ばすとともにコストを低減するため、群 1 及び群 2 の皮膜の一方又は両方を Y S Z 上に施工してもよい。この場合、適当な厚さの皮膜を施工することによって、Y S Z を 2 2 0 0 ° F 未満に維持してその寿命を延ばすことができる。さらに別の実施形態では、群 1 の粉体と群 2 の粉体を混合して、所定の熱伝導性、耐エロージョン性、硬度、破壊靱性及び引張特性を有する 1 以上の皮膜を形成することができる。これらの「ブレンド」組成物は、部品基材上又は Y S Z 皮膜上に施工することができる。さらに別の実施形態では、所定の熱伝導性、エロージョン、硬度、破壊靱性及び引張特性を与えるように、Y S Z 粉体を 1 種以上の「ブレンド」組成物とブレンドしてもよい。

10

【 0 0 3 8 】

一例では、NiCrAlY ボンドコート上に 7 - Y S Z のフラッシュコートを溶射することによって遮熱コーティングを形成した。次いで、群 1 の皮膜を 7 - Y S Z 層の上に施工し、さらに群 2 の皮膜を群 1 の層の上に施工した。群 1 及び群 2 の層は共に溶液プラズマ溶射法で施工した。第 1 の実施例では、群 1 の層と群 2 の層は 1 0 ミル (0 . 0 1 0 インチ) の合計厚で施工した。第 2 の実施例では、群 1 及び群 2 の皮膜は、3 5 ミル (0 . 0 3 5 インチ) の合計厚で施工した。プラズマ出力は、群 1 及び群 2 の粉体の施工の際に 5 3 k W に維持したが、これは粉体を部分的に溶融させるのに十分であった。基材の温度はモニターしなかったが、ワット数が低いので、その温度は、D V C 法で施工される粉体施工に比べると格段に低かった。

20

【 0 0 3 9 】

本発明は、従来技術の Y S Z 皮膜の耐エロージョン性及び耐摩耗性が劣化して不安定化してしまう高温用途で使用するための、低熱伝導性及び超低伝導性を有する皮膜を提供する。Y b₂O₃ 皮膜及び Y b / Y / H f / T a / Z r 皮膜は、本発明の方法に従って施工すると優れた耐エロージョン性及び耐摩耗性を保持する。これらの D V C 型 T B C は、基材材料の性能を 2 5 ° F 以上向上させる優れた低伝導性を有し、基材材料の寿命を 5 0 % 向上させることができる。或いは、本発明の T B C は、基材材料の寿命に影響を与えずに作動温度を高めた用途に基材材料を使用できるようにし、ターボ機械の運転効率を向上させることができる。微細な結晶粒径が、靱性及び歪みコンプライアンスをもたらし、亀裂発生及び伝播を低減する。

30

【 0 0 4 0 】

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、その要素を様々に変化させることができ、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、本発明は特許請求の範囲に属するあらゆる実施形態を包含する。

【図 1】

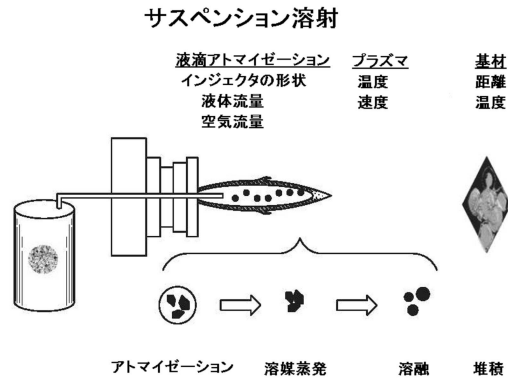
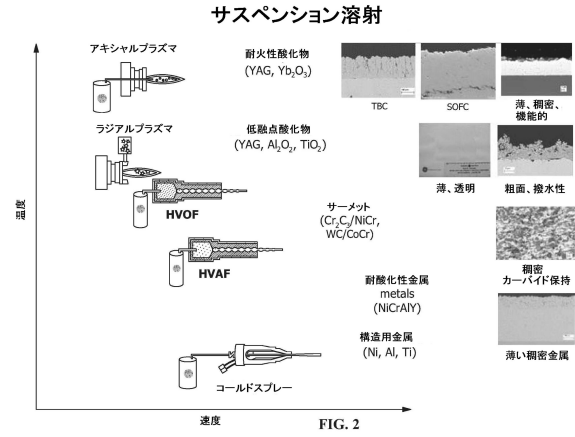
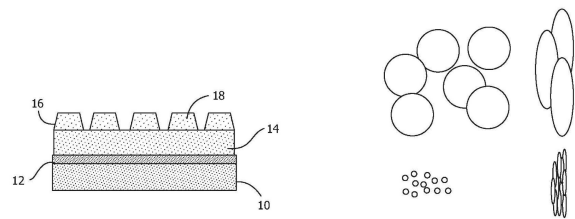


FIG. 1

【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 パドマジャ・パラカラ
インド、カルナタカ・５６００６６、バンガロール、ホワイトフィールド、ジーイーアイティーシー・フーディ・ヴィレッジ、イーピーアイピー・セカンド・フェイズ、１２２番
- (72)発明者 スリンダー・シン・パブラ
アメリカ合衆国、サウスカロライナ州・２９６１５、グリーンヴィル、ガーリングトン・ロード、３００番
- (72)発明者 ジョシュア・リー・マルゴリーズ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・１２３４５、スケネクタディ、ワン・リバー・ロード
- (72)発明者 ジェームズ・アンソニー・ルード
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・１２３４５、スケネクタディ、ワン・リバー・ロード
- (72)発明者 クリシュナムーシー・アナンド
インド、カルナタカ・５６００６６、バンガロール、ホワイトフィールド、ジーイーアイティーシー・フーディ・ヴィレッジ、イーピーアイピー・セカンド・フェイズ、１２２番
- (72)発明者 ジョン・コンラッド・シェイファー
アメリカ合衆国、サウスカロライナ州・２９６１５、グリーンヴィル、ガーリングトン・ロード、３００番

審査官 祢屋 健太郎

- (56)参考文献 米国特許出願公開第２０１０／００４８３７９（ＵＳ，Ａ１）
特開２００２－２２０６５２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２８８９５７（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１６１７８９（ＪＰ，Ａ）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２３Ｃ ４／００－６／００