

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6941634号
(P6941634)

(45) 発行日 令和3年9月29日 (2021.9.29)

(24) 登録日 令和3年9月8日 (2021.9.8)

(51) Int. Cl. F 1
C 2 3 C 4/11 (2016.01) C 2 3 C 4/11
C 2 3 C 4/073 (2016.01) C 2 3 C 4/073

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2019-37751 (P2019-37751)	(73) 特許権者	000173522
(22) 出願日	平成31年3月1日 (2019.3.1)		一般財団法人ファインセラミックスセンタ
(65) 公開番号	特開2019-151929 (P2019-151929A)		ー
(43) 公開日	令和1年9月12日 (2019.9.12)		愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号
審査請求日	令和2年5月25日 (2020.5.25)	(73) 特許権者	000109875
(31) 優先権主張番号	特願2018-38011 (P2018-38011)		トーカロ株式会社
(32) 優先日	平成30年3月2日 (2018.3.2)		兵庫県神戸市中央区港島南町六丁目4番4号
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	110000280
			特許業務法人サンクレスト国際特許事務所
(出願人による申告) 平成29年度、防衛装備庁 安全保障技術研究推進制度、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願		(72) 発明者	松平 恒昭
			愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号
			一般財団法人ファインセラミックスセンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遮熱コーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A 1 を含む合金からなる金属結合層と、
 遮熱層と、

前記金属結合層と前記遮熱層との間に設けられた中間層とを備え、

前記遮熱層は、下記一般式 (1) で表される化合物を含み、

$$L n x T a y H f z O (3 x + 5 y + 4 z) / 2 \quad (1)$$

(式中、L n は、希土類元素から選ばれた1種の原子である。x は0～1.0である。y は0.8～3.0である。z は0～7.0である。)

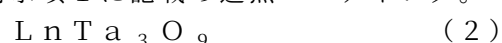
前記中間層は、下記 (B) 及び下記 (C) から選択される少なくとも1つの層を含む、
 遮熱コーティング。

(B) タンタル (T a)、ハフニウム (H f) 及び酸素 (O) からなる化合物を主成分とする層、

(C) 希土類元素、タンタル (T a)、ハフニウム (H f) 及び酸素 (O) からなる化合物を主成分とする層。

【請求項2】

前記一般式 (1) で表される化合物は、下記一般式 (2) で表される複合酸化物である
 請求項1に記載の遮熱コーティング。



(式中、L n は、希土類元素から選ばれた1種の原子である。)

10

20

【請求項 3】

前記金属結合層と前記中間層との間に設けられた酸化アルミニウム (Al_2O_3) を含む層を更に備える、請求項 1 又は 2 に記載の遮熱コーティング。

【請求項 4】

前記遮熱層は、複数の柱状組織からなるセグメント構造を有する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の遮熱コーティング。

【請求項 5】

前記中間層は、気孔率が 5 体積% 以下である層を含む、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の遮熱コーティング。

【請求項 6】

前記中間層は、(A) 酸化ハフニウム (HfO_2) を主成分とする層と前記 (B) の層とを含み、

前記金属結合層側に前記 (A) の層が設けられた、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の遮熱コーティング。

【請求項 7】

前記中間層は、前記 (B) の層を含み、

前記 (B) の層は、下記一般式 (3) で表される化合物を主成分とする層である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の遮熱コーティング。

$$\text{Ta}_y\text{Hf}_z\text{O}_{(5y+4z)/2} \quad (y=2.0, 5.0 \leq z \leq 7.0) \quad (3)$$

【請求項 8】

前記中間層は、(A) 酸化ハフニウム (HfO_2) を主成分とする層と前記 (C) の層とを含み、

前記金属結合層側に前記 (A) の層が設けられており、

前記 (C) の層は、前記一般式 (1) 中の Ln と同一の希土類元素、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf) 及び酸素 (O) からなる化合物を主成分とする層である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の遮熱コーティング。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遮熱コーティングに関する。

【背景技術】

【0002】

発電用ガスタービン、航空機用ジェットエンジン等において、その燃焼ガスの温度は、例えば、1600℃ といった高温になる。そのため、動翼、静翼、燃焼器等の高温部品は、Ni、Co 又は Fe を主成分とする超合金等からなる耐熱基材の表面に、遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating: TBC) として、耐食性及び耐酸化性に優れた MCrAlY 合金 (但し、M は Ni、Co 及び Fe の少なくとも 1 種) 又は白金アルミナイドからなる金属結合層と、金属結合層上に設けられたイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 等のセラミックスを主成分とする遮熱層とを備えたものが知られている。

【0003】

また、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) よりも耐熱性に優れた遮熱コーティング用材料の開発・検討も進められている。

例えば、特許文献 1 には、 $\text{YT a}_3\text{O}_9$ などの下記一般式 (6) で表される化合物を含む遮熱コーティング用材料が提案されている。

$$\text{M}^1\text{M}^2_3\text{O}_9 \quad (6)$$

(式中、 M^1 は、希土類元素から選ばれた 1 種の原子であり、 M^2 は、タンタル原子又はニオブ原子である。)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2014-125656号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載された一般式(6)で表される化合物は、YSZに比べて熱伝導率が低いこと遮熱コーティングの材料として好適である。

一方、一般式(6)で表される化合物(例えば、 YTa_3O_9)からなる遮熱層を、例えば、MCrAlY合金(Mは上記と同じ)又は白金アルミナイドからなる上記金属結合層上に積層した場合、下記の不具合を生じることがある。

即ち、高温環境下で使用されたときに、MCrAlY合金(Mは上記と同じ)又は白金アルミナイドからなる金属結合層と YTa_3O_9 からなる遮熱層との界面には、酸化アルミニウム(Al_2O_3)を主成分とする層(以下、アルミナ層ともいう)が形成されることが知られている。そして、アルミナ層と YTa_3O_9 からなる層とが接していると、高温環境下では Al_2O_3 と YTa_3O_9 との間で化学反応が進行し、 Al_2O_3 及び YTa_3O_9 のそれぞれが変質することで、耐酸化性及び遮熱性が低下する。すなわち、金属結合層が Al_2O_3 の生成能力を失い、遮熱層も遮熱性能の低下を生じるため遮熱コーティングとしての機能を失い、剥離や基材の損傷を引き起こすことがあった。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らはこのような課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、上記金属結合層と上記遮熱層との間に所定の間層を設けることにより上記の課題を解決することができることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

(1)本発明の遮熱コーティングは、

Alを含む合金からなる金属結合層と、

遮熱層と、

上記金属結合層と上記遮熱層との間に設けられた中間層とを備え、

上記遮熱層は、下記一般式(1)で表される化合物を含み、

$$Ln_x Ta_y Hf_z O_{(3x+5y+4z)/2} \quad (1)$$

(式中、Lnは、希土類元素から選ばれた1種の原子である。xは0~1.0である。yは0.8~3.0である。zは0~7.0である。)

上記中間層は、下記(A)~(C)から選択される少なくとも1つの層を含む。

(A)酸化ハフニウム(HfO_2)を主成分とする層、

(B)タンタル(Ta)、ハフニウム(Hf)及び酸素(O)からなる化合物を主成分とする層、

(C)希土類元素、タンタル(Ta)、ハフニウム(Hf)及び酸素(O)からなる化合物を主成分とする層。

【0008】

上記遮熱コーティングは、複数層からなる積層体であり、上記一般式(1)で表される化合物を含む遮熱層を備える。上記遮熱層は、YSZからなる遮熱層に比べて低熱伝導性であり、上記遮熱コーティングは、遮熱性能に優れる。

また、上記遮熱コーティングは、Alを含む合金からなる金属結合層と上記一般式(1)で表される化合物を含む遮熱層との間に中間層が設けられている。上記中間層は、上記(A)~(C)の層から選択される少なくとも1つの層を含んでいる。そのため、高温環境下での使用により金属結合層上にアルミナ層が形成されたとしても、アルミナ層中の Al_2O_3 と上記一般式(1)で表される化合物とが反応することを防止することができる。また、アルミナ層中の Al_2O_3 が上記中間層とは固溶しないので、アルミナ層の消失

10

20

30

40

50

を防ぐとともに、金属結合層に含まれるAl成分が上記遮熱層側に移行し、拡散することを防止することもできる。

その結果、金属結合層のAlが減少して金属結合層が劣化することを防ぐことができる。従って、上記遮熱コーティングは長期信頼性にも優れている。

なお、本明細書において「主成分」とは、全成分の中で最も含有比が高く、かつ全成分に対して40モル%以上含まれる成分をいう。上記主成分は、全成分の中で80モル%以上であることが好ましく、98モル%以上であることがより好ましい。

【0009】

(2) 上記遮熱コーティングにおいて、上記一般式(1)で表される化合物は、下記一般式(2)で表される複合酸化物であることが好ましい。



(式中、Lnは、希土類元素から選ばれた1種の原子である。)

上記一般式(2)で表される複合酸化物を含む遮熱層は特に遮熱性能に優れる。

【0010】

(3) 上記遮熱コーティングは、上記金属結合層と上記中間層との間に設けられた酸化アルミニウム(Al_2O_3)を含む層を更に備えることが好ましい。

上記遮熱コーティングは、上記中間層を設けることによって上記中間層への Al_2O_3 の固溶を防止することを技術的特徴の1つとしている。そのため、上記酸化アルミニウムを含む層を備える遮熱コーティングは、本発明の効果を享受する遮熱コーティングとして適している。

また、上記酸化アルミニウムを含む層を設けることによって、上記遮熱コーティングの高温環境下での安定性や酸素透過防止性を確保することができる。

【0011】

(4) 上記遮熱コーティングにおいて、上記遮熱層は、複数の柱状組織からなるセグメント構造を有することが好ましい。

この場合、上記遮熱コーティングをヒートサイクル条件下で使用した際に、各層の膨張・収縮によって上記遮熱層に応力集中を生じることを回避するのに適している。そのため、上記セグメント構造を有する遮熱層は、特に剥離による破損等が発生しにくくなっている。

【0012】

(5) 上記遮熱コーティングにおいて、上記中間層は、気孔率が5体積%以下である層を含むことが好ましい。

この場合、上記中間層を貫通した気孔がほとんどなくなり、気孔を通じての急速な Al_2O_3 の固溶や遮熱層側からの腐食物質の侵入透過を防ぐことができる。そのため、高温環境下での中間層やアルミナ層の安定性を確保するのに適している。

【0013】

(6) 上記遮熱コーティングにおいて、上記中間層は、上記(A)の層と上記(B)の層とを含み、

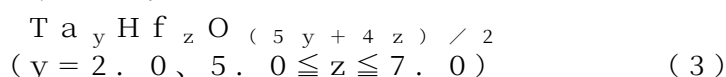
上記金属結合層側に上記(A)の層が設けられていることが好ましい。

この場合、上記中間層が上記(A)の層のみで構成されている場合に比べて、上記中間層と上記遮熱層との密着性が格段に向上し、熱応力が緩和される。そのため、上記遮熱コーティングの使用時に、上記中間層と上記遮熱層との間での剥離がより発生しにくくなる。

【0014】

(7) 上記遮熱コーティングにおいて、上記中間層は、上記(B)の層を含み、

上記(B)の層は、下記一般式(3)で表される化合物を主成分とする層である、ことが好ましい。



上記一般式(3)で表される化合物を主成分とする層は、上記遮熱層や上記(A)の層

との密着性に優れ、上記一般式(3)で表される化合物を主成分とする層を設けることにより、上記遮熱層の剥離がより発生しにくくなる。

【0015】

(8) 上記遮熱コーティングにおいて、上記中間層は、上記(A)の層と上記(C)の層とを含み、

上記金属結合層側に上記(A)の層が設けられており、

上記(C)の層は、上記一般式(1)中のLnと同一の希土類元素、タンタル(Ta)、ハフニウム(Hf)及び酸素(O)からなる化合物を主成分とする層である、ことが好ましい。

この場合、上記中間層が上記(A)の層のみで構成されている場合に比べて、上記中間層と上記遮熱層との密着性が格段に向上し、熱応力が緩和される。そのため、上記遮熱コーティングの使用時に、上記中間層と上記遮熱層との間での剥離がより発生しにくくなる。

【発明の効果】

【0016】

本発明の遮熱コーティングは、遮熱層が上記一般式(1)で表される化合物を含むため低熱伝導性に優れ、かつ中間層を備えることにより熱劣化しにくいため、高温(例えば、1100~1800℃)条件下で長期間に亘って使用することができる。

従って、本発明の遮熱コーティングは、発電用ガスタービン、航空機用ジェットエンジン等の高温部品用に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】第1実施形態に係る遮熱コーティングの一例を示す概略断面図である。

【図2】一般式(2)で表される複合酸化物の構造を示す概略図である。

【図3】図1に示した遮熱コーティングを構成する遮熱層を模式的に示す拡大断面図である。

【図4】図1に示した遮熱コーティングを構成する第2中間層の一例を示す拡大断面図である。

【図5】第2実施形態に係る遮熱コーティングの一例を示す概略断面図である。

【図6】評価試験1の結果を示すグラフである。

【図7】評価試験2の結果を示すグラフである。

【図8】評価試験3で得られたX線回析図形である。

【図9】評価試験4で得られたX線回析図形である。

【図10】評価試験5で得られたX線回析図形である。

【図11】評価試験6で得られたX線回析図形である。

【図12】実施例1で製造した遮熱コーティングの断面の走査型電子顕微鏡による観察写真である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。

(第1実施形態)

図1は、本実施形態に係る遮熱コーティングの一例を示す概略断面図である。図2は、一般式(2)で表される複合酸化物の構造を示す概略図である。図3は、図1に示した遮熱コーティングを構成する遮熱層を模式的に示す拡大断面図である。図4は、図1に示した遮熱コーティングを構成する第2中間層の一例を示す拡大断面図である。

本実施形態の遮熱コーティング1は、金属結合層11と、金属結合層11の表面に形成された酸化アルミニウム(Al_2O_3)を主成分とするアルミナ層12と、アルミナ層12上に積層された第1中間層13と、第1中間層13上に積層された第2中間層14と、第2中間層14上に積層された遮熱層15とを備える積層体である。遮熱コーティング1を構成する各層は互いに密着している。遮熱コーティング1は、中間層16として第1中

間層 13 及び第 2 中間層 14 を有する。

【0019】

[金属結合層]

金属結合層 11 は、Al を含む合金からなる層であり、融点が 1300℃ 以上であることが好ましい。

金属結合層 11 としては、例えば、Fe 基合金、Ni 基合金、Co 基合金、アルミナイド型金属間化合物等を用いることができる。具体的には、例えば、MCrAlY 合金（但し、M は Ni、Co 及び Fe の少なくとも 1 種）、白金アルミナイド、ニッケル-白金-アルミナイド等が挙げられる。

金属結合層 11 は、他の耐熱基材（図示せず）上に積層されたものであっても良い。

上記他の耐熱基材としては、例えば、Ni、Co、Fe、Nb、Ta、Mo、W、Pt、Ir、Cr 及び Al 等から選ばれた、少なくとも 1 種の金属又は少なくとも 2 種からなる合金が挙げられる。上記他の耐熱基材としては、Ni、Co 又は Fe を主成分とする超合金等からなるバルク材が好ましい。

【0020】

[アルミナ層]

アルミナ層に含まれる酸化アルミニウムは、その結晶相が α-アルミナ、β-アルミナ、γ-アルミナ、σ-アルミナ、χ-アルミナ、η-アルミナ、θ-アルミナ及び κ-アルミナのいずれでも良く、これらのうちの 2 種以上の組み合わせであっても良い。

アルミナ層 12 は、高温における安定性、酸素透過防止性等の観点から、α-アルミナからなる層が好ましい。

【0021】

アルミナ層 12 は、酸化アルミニウム (Al_2O_3) のみからなることが好ましいが、本発明の効果が得られる範囲において、 $NiAl_2O_4$ 、 $(Co, Ni)(Al, Cr)_2O_4$ 等からなる他の化合物を含んでも良い。

【0022】

MCrAlY 合金（M は上記と同じ）や白金アルミナイド等からなる Al を含有する金属結合層 11 を有する遮熱コーティング 1 は、上述したように高温環境での使用時に金属結合層 11 の表面にアルミナ層が形成されることが知られている。

そのため、遮熱コーティング 1 が備えるアルミナ層 12 は、使用時に Al を含有する金属結合層 11 の表面に不回避的に生じる層であっても良い。この場合、後述する第 2 実施形態でも説明するが、製造時にはアルミナ層 12 を有さない遮熱コーティング 1 を製造すれば良い。このような遮熱コーティング 1 では、高温環境での使用過程でアルミナ層が形成されることになる。

【0023】

一方、遮熱コーティング 1 が備えるアルミナ層 12 は、遮熱コーティング 1 の製造工程において、金属結合層 11 に中間層 16 を積層する前に予め金属結合層 11 の表面に積極的に設けられた層であっても良い。

この場合、遮熱コーティング 1 は、製造後・使用前の時点においてアルミナ層 12 を備えていることになる。

なお、アルミナ層 12 を金属結合層 11 の表面に積極的に形成する方法としては、例えば、金属結合層 11 の表面を酸素含有雰囲気中で高温加熱することにより強制酸化する方法があり、金属結合層 11 の表面に Al 拡散処理などを施して Al 含有率を増やした後に、酸素含有雰囲気中で高温加熱することにより強制酸化する方法が好ましい。一方、物理蒸着法（PVD）、化学蒸着法（CVD）により、金属結合層 11 の表面に直接にアルミナ層を成膜することでも同様の効果が得られる。

【0024】

アルミナ層 12 の厚さは特に限定されないが、遮熱コーティング 1 を製造する際に、アルミナ層 12 を金属結合層 11 の表面に形成する場合は、ヒートサイクル条件下における耐久性等の観点から、好ましくは 0.5~10 μm、より好ましくは 0.5~5 μm、更

10

20

30

40

50

に好ましくは0.5～2 μmである。

一方、遮熱コーティング1の使用過程で、金属結合層11の表面に不回避的に形成されるアルミナ層12の厚さは、使用条件等にも依存するため一概には言えないが、好ましくは0.5～10 μm、より好ましくは0.5～5 μm、更に好ましくは0.5～2 μmである。

【0025】

[中間層]

本実施形態に係る遮熱コーティング1を構成する中間層16は、第1中間層13と、第1中間層13上に積層された第2中間層14とを備えている。

<第1中間層>

第1中間層13は、酸化ハフニウム(HfO₂)を主成分とする層(以下、ハフニア層ともいう)である。

ハフニア層とアルミナ層とは、両者が接触した状態で1600℃の雰囲気中に晒されたとしても、Al₂O₃がHfO₂に固溶しないため、アルミナ層が消失しない。また、金属結合層11中のAl成分が遮熱層15に向かって拡散することもない。そのため、上述したような金属結合層11中のAlが他の層に移行し、枯渇することによって生じる不具合(金属結合層の劣化、各層間の剥離、基材の損傷等)を回避することができる。

第1中間層13は、酸化ハフニウム(HfO₂)のみからなることが好ましいが、本発明の効果が得られる範囲において、他の化合物を含んでも良い。

【0026】

第1中間層13は、気孔率が5体積%以下であることが好ましい。第1中間層13の気孔率を5体積%以下とすることで、貫通した気孔がなくなり、この気孔を通じての急速なAl₂O₃の固溶や遮熱層側からの腐食物質の侵入透過を防ぐことができる。この場合、高温環境下におけるアルミナ層及び第1中間層の安定性を確保するのに適している。上記気孔率は、3体積%以下であることがより好ましく、この場合、より耐環境性に優れたものとなる。

第1中間層13の気孔率は、皮膜断面を走査型電子顕微鏡(SEM)観察し、気孔が皮膜全体に占める面積を算出した値である。

【0027】

第1中間層13の厚さは特に限定されないが、10～50 μmが好ましい。

第1中間層13の厚さが10 μm未満では、Alの移行・拡散を十分に抑制することができないことがある。一方、第1中間層13の厚さが50 μmを超えても、Alの移行・拡散を抑制する効果が大きく向上するわけではない。

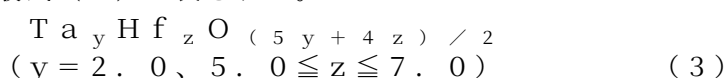
第1中間層13のより好ましい厚さは、10～20 μmである。

【0028】

<第2中間層>

第2中間層14は、タンタル(Ta)、ハフニウム(Hf)及び酸素(O)からなる化合物、又は、これらの成分に加えて上記一般式(1)中のLnと同一の希土類元素を含む化合物を主成分とする層である。

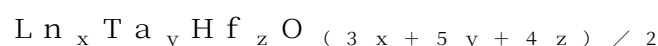
上記タンタル(Ta)、ハフニウム(Hf)及び酸素(O)からなる化合物は、下記一般式(3)で表される。



上記一般式(3)で表される化合物の具体例としては、例えば、Hf₆Ta₂O₁₇が挙げられる。

【0029】

上記一般式(1)中のLnと同一の希土類元素、タンタル(Ta)、ハフニウム(Hf)及び酸素(O)からなる化合物は、下記一般式(4)又は下記一般式(5)で表される。



10

20

30

40

50

$$(0 < x \leq 0.25, 0 < y \leq 0.25, 0.5 \leq z \leq 1.0) \quad (4)$$

$$\text{Ln}_x \text{Ta}_y \text{Hf}_z \text{O}_{(3x+5y+4z)/2} \quad (0.5 \leq x \leq 1.0, 0.5 \leq y \leq 1.0, 0 < z \leq 1.0) \quad (5)$$

第2中間層14は、第1中間層（ハフニア層）13及び遮熱層15の一方又は両方と良好な密着性を有する層である。遮熱コーティング1は、第2中間層14を設けることによって遮熱層15の剥離がより発生しにくくなる。

【0030】

上記一般式(4)で表される化合物は、 HfO_2 にLn、Taが固溶した化合物であり、この化合物を主成分とする層は、特にハフニア層13との密着性に優れる。また、上記一般式(4)で表される化合物は、それ自体が優れた遮熱特性を有している。

上記一般式(5)で表される化合物は、 LnTaO_4 にHfが固溶した化合物であり、この化合物を主成分とする層は、特に遮熱層15との密着性に優れる。また、上記一般式(5)で表される化合物は、それ自体が優れた遮熱特性を有している。

【0031】

第2中間層14は、図4に示すように、内側第2中間層14b及び外側第2中間層14aの2層で構成されていても良く、その場合には、内側第2中間層14bが上記一般式(4)で表される化合物を主成分とする層であり、外側第2中間層14aが上記一般式(5)で表される化合物を主成分とする層であることが好ましい。

【0032】

また、内側第2中間層14bが上記一般式(4)で表される化合物を主成分とする層であり、外側第2中間層14aが上記一般式(5)で表される化合物を主成分とする層である場合、第2中間層14は、内側第2中間層14bがハフニア層13と良好な密着性を有し、外側第2中間層14aが遮熱層15に含まれる上記一般式(1)で表される複合酸化物と良好な密着性を有し、上記一般式(4)で表される化合物と上記一般式(5)で表される化合物との密着性も良好であるため、第1中間層（ハフニア層）13及び遮熱層15のそれぞれと極めて良好な密着性を有する。

【0033】

第2中間層14の厚さは特に限定されないが、 $0.2 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。

第2中間層14の厚さが $0.2 \mu\text{m}$ 未満では第1中間層（ハフニア層）13全域を均一に被覆することが困難であり、十分な密着性が得られないことがあり、一方、上記厚さが $30 \mu\text{m}$ を超えると新たな熱応力発生の原因となる可能性がある。

また、第2中間層14が外側第2中間層14a及び内側第2中間層14bの2層からなる場合、それぞれ好ましい厚さは $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ である。

なお、第2中間層14を構成する化合物は、上記一般式(4)において $x=0$ 及び／又は $y=0$ の化合物であっても良いし、上記一般式(5)において $z=0$ の化合物であっても良い。

【0034】

[遮熱層]

遮熱層15は、下記一般式(1)で表される化合物を主成分として含む層である。

$$\text{Ln}_x \text{Ta}_y \text{Hf}_z \text{O}_{(3x+5y+4z)/2} \quad (1)$$

(式中、Lnは、希土類元素から選ばれた1種の原子である。xは $0 \sim 1.0$ である。yは $0.8 \sim 3.0$ である。zは $0 \sim 7.0$ である。)

上記一般式(1)における原子Lnを表す希土類元素としては、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)及びルテチウム(Lu)が挙げられる。

これらのなかでは、Ybが好ましい。LnがYbである上記一般式(1)で表される化合物は、これらの中でも特に熱伝導率が低い上に、昇降温に伴う相変態がなく、また、そ

10

20

30

40

50

の熱伝導率は温度の上昇に伴って徐々に低下する負の温度依存性を有しているからである。

遮熱層15は、上記一般式(1)で表される化合物のみからなることが好ましいが、本発明の効果が得られる範囲において、他の化合物を含んでもいても良い。

【0035】

上記一般式(1)で表される化合物は、下記一般式(2)で表される化合物である場合、カチオン欠損型の欠陥ペロブスカイト型複合酸化物(以下、「複合酸化物」ともいう。)となり、図2に示すような構造を有する。



(式中、 L_n は、希土類元素から選ばれた1種の原子である)

この構造は、 $A_3B_3O_9$ で表されるペロブスカイト構造から、a1面で1/3のAイオンが、a2面で全てのAイオンが欠損した構造であり、結晶格子全体として2/3のAイオンが欠損している。

遮熱層15は、上記一般式(2)で表される複合酸化物を含むことで、より低熱伝導性に優れたものとなり、遮熱コーティング1に優れた遮熱性能を付与することができる。

また、上記複合酸化物を含む遮熱層15を備えることによって、遮熱コーティング1に優れた耐食性、耐酸化性及び耐熱性を付与することもできる。

【0036】

上記一般式(2)で表される複合酸化物の融点は、通常、1700℃以上であり、JIS R 1611に準じて、レーザーフラッシュ法により測定される熱伝導度(測定温度:20℃~1400℃)は、材料(焼結体)の段階で、通常、3.0W/(m・K)未満である。

【0037】

遮熱層15に含有される上記一般式(1)で表される化合物は、1種のみであって良いし、2種以上であっても良い。ここで、遮熱層15が上記一般式(1)で表される化合物を2種以上含む場合は、少なくとも1つの化合物として上記一般式(2)で表される複合酸化物を含有することが好ましく、上記一般式(2)で表される複合酸化物が主成分であることがより好ましい。また、遮熱層15が上記一般式(2)で表される複合酸化物を2種以上含有する場合、少なくとも1つの上記複合酸化物は $YbTa_3O_9$ であることが好ましく、その場合は、遮熱層15の主成分は、 $YbTa_3O_9$ であることが好ましい。

また、遮熱層15は、上記一般式(2)で表される複合酸化物のみからなることが好ましい。

【0038】

遮熱層15は、図3に示す模式的な観察像のように、第2中間層14側から最外層側(図中、上側)に延びるように立設された、複数の柱状組織(15a~15h)からなるセグメント構造を有していることが好ましい。

遮熱層15が、上記セグメント構造を有している場合、隣接する柱状組織同士の間には微小な隙間が存在している。そのため、遮熱コーティング1をヒートサイクル条件下で使用した際に、各層に温度変化に応じた膨張・収縮が発生しても、遮熱層15には各層の膨張・収縮に起因した応力集中が生じにくい。そのため、上記セグメント構造を有する遮熱層15は、ヒートサイクル条件下で特に破損しにくくなる。

【0039】

遮熱層15がセグメント構造を有する場合、遮熱層15の気孔率は、3~25体積%が好ましい。遮熱層15の気孔率が3体積%未満では気孔の存在による低熱伝導率化が充分に発揮できずに必要とされる遮熱特性を得られないことがある。一方、上記気孔率が25体積%を超えると、気孔の存在による低熱伝導率化が充分に発揮されて遮熱特性には優れるものの、燃焼ガスなどに含まれる粒子状物質などによるエロージョン性への耐性が得られないことがある。上記気孔率は、5~20体積%がより好ましい。

遮熱層15の気孔率は、皮膜断面を走査型電子顕微鏡(SEM)観察し、気孔が皮膜全体に占める面積を算出した値である。

【0040】

遮熱層15がセグメント構造を有している場合、当該セグメント構造を構成する柱状組織の個数（セグメント数）は、単位長さ当たりのセグメント数で5～30個/mmであることが好ましい。

上記単位長さ当たりのセグメント数が5個/mm未満では、ヒートサイクル条件下での破損等を回避する効果を十分に享受できないことがある。一方、上記セグメント数が30個/mmを超えると、燃焼ガスの侵入による下地層の劣化が起こることがある。

【0041】

上記単位長さ当たりのセグメント数（個/mm）は、下記の方法にて算出した値である。

まず、遮熱層15の厚さ方向に沿った断面の画像（図3参照）を取得し、得られた画像の遮熱層15の厚さの1/2の位置に、遮熱層15の直下の層（図3では、第2中間層14）の表面に平行な仮想基準線（図3中、一点鎖線）BLを描く。その後、この仮想基準線BLによって横切られる柱状組織の個数をカウントし、1mmの仮想基準線BLによって横切られる柱状組織の個数を、単位長さ当たりのセグメント数（個/mm）として算出する。

このとき、単位長さ当たりのセグメント数（個/mm）は、少なくとも合計10mmの仮想基準線を用いて算出する。

なお、図3の例では合計8個（図中、◆印参照）の柱状組織15a～15hが存在している。

【0042】

遮熱層15の厚さは特に限定されないが、低熱伝導性及び耐久性、更には耐食性、耐酸化性、耐熱性、金属結合層の保護効果等の性質の観点から、100～2000μmが好ましい。

遮熱層15のより好ましい厚さは、200～500μmである。

【0043】

本実施形態の遮熱コーティング1は、各層を金属結合層11側から順に積層していくことにより製造することができる。

例えば、Ni基超合金、Co基超合金、Fe基超合金等からなる耐熱基材の表面に、各層の皮膜を順に積層すれば良い。

上記皮膜の形成において、金属結合層11、第1中間層13及び第2中間層14は、例えば、電子ビーム物理蒸着（EB-PVD）、大気圧プラズマ溶射、減圧プラズマ溶射、サスペンション溶射（サスペンションプラズマ溶射、サスペンション高速フラーム溶射等）、高速フラーム溶射、焼結等の方法で製造すれば良い。

より具体的には、以下の通りである。

金属結合層11は、大気圧プラズマ溶射、減圧プラズマ溶射、高速フラーム溶射、又はEB-PVDによって形成することが好ましい。

第1中間層13は、サスペンション溶射、大気圧プラズマ溶射、減圧プラズマ溶射、又はEB-PVDによって形成することが好ましい。

第2中間層14は、サスペンション溶射、大気圧プラズマ溶射、減圧プラズマ溶射、又はEB-PVDによって形成することが好ましい。

また、アルミナ層12は、上述した通り、金属結合層11の表面に積極的に形成しても良いし、使用過程で回避的に形成しても良い。

【0044】

遮熱層15は、上記一般式（1）で表される化合物を、電子ビーム物理蒸着（EB-PVD）、大気圧プラズマ溶射、減圧プラズマ溶射、サスペンション溶射、焼結等の方法で形成すれば良い。

【0045】

上記一般式（2）で表される複合酸化物の製造方法は、上記一般式（2）における原子Lnを構成する希土類元素を含む化合物（以下、「化合物（m1）」という。）と、Ta

10

20

30

40

50

を含む化合物（以下、「化合物（m2）」という。）とを、原子Ln及びTaのモル比が所定の割合となるように配合し、これを熱処理する方法が一般的である。

更に、より均質な複合酸化物を得るために、例えば、尿素を含む混合物とした後、これを熱処理する方法を採用しても良い。

【0046】

上記化合物（m1）及び化合物（m2）としては、酸化物、水酸化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物等を用いることができる。これらのうち、組成がより均一な複合酸化物を得る場合には、水溶性化合物が好ましいが、水不溶性化合物を用いることもできる。

【0047】

上記複合酸化物の好ましい製造方法は、以下の通りである。

初めに、原子Ln及びTaのモル比が1：3となるように配合した、化合物（m1）及び化合物（m2）と、尿素とを含む水溶液又は水分散液（懸濁液）を調製する。化合物（m1）の濃度は、好ましくは0.02～0.1mol/l、より好ましくは0.02～0.05mol/lである。化合物（m2）の濃度は、好ましくは0.02～0.1mol/l、より好ましくは0.02～0.05mol/lである。尿素の濃度は、好ましくは2～10mol/l、より好ましくは2～5mol/lである。

次に、混合液を、還流冷却下、80℃～95℃の温度で加熱して尿素加水分解反応を行う。反応時間は、通常、10～20時間である。

その後、反応系に含まれる反応生成物の形態によって、必要に応じて、遠心分離等を行い、反応生成物を回収する。そして、水、アルコール等を用いて洗浄し、乾燥させ、必要に応じて、粉碎することにより、第1前駆化合物からなる粉体を得る。

次に、第1前駆化合物からなる粉体を整粒し、必要に応じて、プレス成形等にして、板状、塊状等の成形物を作製する。そして、この成形物を、酸素ガスを含む雰囲気下、1200℃～1500℃の温度で、1～3時間程度の熱処理（仮焼）を行い、仮焼物を得る。その後、得られた仮焼物を、必要に応じて、粉碎、整粒する。そして、必要に応じて、プレス成形等にして、板状、塊状等の成形物を作製し、この成形物を、酸素ガスを含む雰囲気下、1400℃～1700℃の温度で、1～3時間程度の熱処理を行い、上記一般式（2）で表される複合酸化物を得る。

【0048】

遮熱層15を形成する方法としては、平均粒子径0.05～5μmの上記一般式（1）で表される化合物や上記一般式（2）で表される化合物を含む材料を用いて、サスペンション溶射する方法が好ましい。この方法は、セグメント構造を有する遮熱層15を形成する方法として適している。

上記サスペンション溶射によって、セグメント構造を有する遮熱層15を形成する場合、上記セグメント構造における気孔率や、単位長さ当たりのセグメントの個数は、溶射条件である入熱量、溶射距離、トラバース速度、及びピッチを変更することで制御することができる。

【0049】

（第2実施形態）

図5は、本実施形態に係る遮熱コーティングの一例を示す概略断面図である。

本実施形態に係る遮熱コーティングは、アルミナ層を設けることなく製造した遮熱コーティングであり、図5に示すように、金属結合層21と、金属結合層21の表面に積層された中間層26（第1中間層23及び第2中間層24）と、第2中間層24上に積層された遮熱層25とを備える遮熱コーティング2である。

遮熱コーティング2における金属結合層21、第1中間層23、第2中間層24及び遮熱層25の構成は、第1実施形態の遮熱コーティング1と同様である。

【0050】

このような層構成の遮熱コーティング2は、未使用の遮熱コーティング2であり、遮熱コーティング2を使用した際には使用時間の経過とともに、金属結合層21の第1中間層

10

20

30

40

50

2 3 側に徐々にアルミナ層が形成され、第 1 実施形態の遮熱コーティング 1 と同様の層構成となる。

このような、未使用時にはアルミナ層が無く、使用時間の経過とともにアルミナ層が形成される遮熱コーティングも本発明の実施形態の 1 つである。

【0051】

(第 3 実施形態)

本発明の実施形態に係る遮熱コーティングは、中間層として、酸化ハフニウム (HfO_2) を主成分とする層のみが設けられていても良い。

この場合、金属結合層 (又は、アルミナ層) 上に、直接、酸化ハフニウム (HfO_2) を主成分とする層が形成され、更に、このハフニア層上に直接、遮熱層が形成されていることになる。

10

【0052】

(第 4 実施形態)

本発明の実施形態に係る遮熱コーティングは、中間層として、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf) 及び酸素 (O) からなる化合物を主成分とする層のみが設けられていても良い。

この場合、金属結合層 (又は、アルミナ層) 上に、直接、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf) 及び酸素 (O) からなる化合物を主成分とする層が形成され、更に、この中間層上に直接、遮熱層が形成されていることになる。

ここで、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf) 及び酸素 (O) からなる化合物の具体例としては、上記一般式 (3) で表される化合物が挙げられる。

20

【0053】

(第 5 実施形態)

本発明の実施形態に係る遮熱コーティングは、中間層として、希土類元素、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf) 及び酸素 (O) からなる化合物を主成分とする層のみが設けられていても良い。

この場合、金属結合層 (又は、アルミナ層) 上に、直接、希土類元素、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf) 及び酸素 (O) からなる化合物を主成分とする層が形成され、更に、この中間層上に直接、遮熱層が形成されていることになる。

ここで、上記希土類元素は、上記一般式 (1) 中の Ln と同一の希土類元素であることが好ましい。また、希土類元素、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf) 及び酸素 (O) からなる化合物の具体例としては、上記一般式 (4) で表される化合物、及び上記一般式 (5) で表される化合物が挙げられる。

30

【0054】

(その他の実施形態)

上記第 1 実施形態及び第 2 実施形態において、遮熱コーティングを構成する中間層は、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf) 及び酸素 (O) からなる化合物を主成分とする第 1 中間層と、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf) 及び酸素 (O) に加えて上記一般式 (1) 中の Ln と同一の希土類元素を含む化合物を主成分とする第 2 中間層と、で構成されていても良い。

40

【0055】

上記第 1 実施形態及び第 2 実施形態において、第 2 中間層に含まれるタンタル (Ta)、ハフニウム (Hf) 及び酸素 (O) からなる化合物、並びに、これらの成分に加えて一般式 (1) 中の Ln と同一の希土類元素を含む化合物は、それぞれ第 1 中間層側から遮熱層側に向かって徐々に組成比が変化するものであって良い。

【0056】

上記一般式 (4) 及び上記一般式 (5) で表される化合物は、それ自体が優れた遮熱特性を有しているため、遮熱層として用いることもできる。この場合、上記遮熱層は、上記一般式 (4) で表される化合物、又は上記一般式 (5) で表される化合物を主成分として含んでいても良く、上記一般式 (4) で表される化合物、又は上記一般式 (5) で表され

50

る化合物のみからなるものであっても良い。

【0057】

本発明の実施形態に係る遮熱コーティングは、例えば、航空機用ジェットエンジンや発電用ガスタービンにおける動翼等の高温部品、その他、自動車などの各種エンジンや各種プラントにおける高温部品などとして好適に使用することができる。

上記遮熱コーティングが航空機用ジェットエンジンにおける燃焼器等の高温部品である場合には、作動温度をより高温化して燃費の向上を図ることができる。

また、上記遮熱コーティングが発電用ガスタービンにおける動翼等の高温部品である場合には、作動温度をより高温化して発電効率の向上を図ることができる。

【0058】

(評価試験)

本発明の実施形態に係る遮熱コーティングの性能を確認するために、下記の評価試験を行った。

[評価試験1]

本発明の実施形態に係る遮熱コーティングにおいて中間層を構成する化合物の1つである $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ について、熱伝導性能を評価した。

【0059】

(1) 評価サンプル ($\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$) の作製

フッ素樹脂製の反応器に収容した蒸留水 773 グラムに、純度 99.9% 以上の HfCl_4 粉末 (和光純薬) 25 グラム (0.078 モル) を入れて、室温 (25℃) で 1 時間攪拌し、無色透明の水溶液を得た。次いで、この水溶液に、尿素 586 グラム (9.8 モル) を投入し、室温 (25℃) で 1 時間攪拌した。その後、得られた無色透明の水溶液に、純度 99.9% 以上の Ta_2O_5 粉末 (レアメタリック社製) 6 グラム (0.014 モル) を投入し、室温 (25℃) で 7 時間攪拌し、懸濁液を得た。

次に、懸濁液を加熱して 95℃ とし、還流冷却しながら、攪拌下、反応 (尿素加水分解反応) をさせた (反応時間: 14 時間)。その後、得られた反応液を、25℃、4800 rpm で 30 分間遠心分離し、下層のゲルを回収した。このゲルを、大量の蒸留水に投入し、十分に攪拌したところで、上記と同じ条件で遠心分離し、下層のゲルを回収した。

その後、沈殿物を、大気雰囲気中、1700℃ で 1 時間加熱し、アルミナ乳鉢で粉碎し、ふるい (100 メッシュ) にかけて、微粉末を回収した。

この微粉末を、プレス成形 (圧力 25 MPa) に供した。その後、この成形体をホットプレス (40 MPa、Ar 雰囲気) により、1600℃ で 2 時間熱処理した。得られた焼成体を、室温 (25℃) で、乳鉢により乾式粉碎し、その X 線回折測定を行い、 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ からなる直方晶系であることを確認した。密度 ρ は 10.4 g/cm³ であった。

【0060】

(2) 比較サンプル (7 wt% Y_2O_3 - ZrO_2) の作製

7 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 粉末 (東ソー、TZ-4YS) を、プレス成形 (圧力 25 MPa) に供した。その後、この成形体を大気雰囲気中、1500℃ で 5 時間熱処理した。密度 ρ は 9.91 g/cm³ であった。

【0061】

(3) 熱伝導率の測定

評価サンプル ($\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$) 及び比較サンプル (7 wt% Y_2O_3 - ZrO_2) のそれぞれを、レーザーフラッシュ法 (JIS R 1611 に準拠) に供して、25℃、100℃、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃、900℃ 及び 1000℃ における熱伝導率を測定した。

なお、固体の熱伝導率は気孔の影響を受け、気孔を含むと低めの値となるため、下記式 (7) に示す補正式 (参考文献: C. Wan, et al., Acta Mater., 58, 6166-6172 (2010)) を用いて補正した。

$$k' / k = 1 - 4 / 3 \phi \quad (7)$$

10

20

30

40

50

(式中、 k' は供試体の熱伝導率、 k は緻密質としての熱伝導率、 ϕ は気孔率である。)

ここでは、熱伝導率の測定値を上記式(7)を用いて補正し、補正された熱伝導率を評価値とした。

図6は、本評価試験1の結果を示すグラフであり、熱伝導率の温度依存性を示す。

図6に示したように、 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ の熱伝導率は、室温から1300℃の高温まで、終始YSZに比べて低い値を示すことが明らかとなった。

【0062】

[評価試験2]

本発明の実施形態に係る遮熱コーティングにおいて中間層を構成しえる化合物である $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 及び HfO_2 (ハフニア) の屈折率を測定した。また、比較サンプルとして、 Al_2O_3 (アルミナ) の屈折率を測定した。

10

(1) 評価サンプルの作製

(1-1) $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ の焼結体：

評価試験1と同様にして評価サンプルを作製した。

(1-2) HfO_2 の焼結体：

HfO_2 粉末(99.99%以上、EMジャパン)を、プレス成形(圧力25MPa)に供した。その後、この成形体を大気雰囲気中、1600℃で5時間熱処理し、焼結体を作製した。密度 ρ は9.91g/cm³であった。

(2) 比較サンプルの作製

Al_2O_3 の焼結体：

20

Al_2O_3 粉末(99.9999%以上、大明化学工業)を、プレス成形(圧力25MPa)に供した。その後、この成形体を大気雰囲気中、1500℃で5時間熱処理し、焼結体を作製した。密度 ρ は3.97g/cm³であった。

【0063】

(3) 屈折率の測定

分光エリプソメーター(堀場製作所製、商品名：UVISEL)を用い、波長範囲を500~2000nmとして、各サンプルにおける屈折率を測定した。

図7は、本評価試験の結果を示すグラフであり、屈折率の波長依存性を示す。

図7に示したように、 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ および HfO_2 の屈折率は、500~2000nmの波長範囲において、終始 Al_2O_3 に比べて高い値を示すことが明らかとなった。

30

このことから、 Al_2O_3 層上に、 HfO_2 層又は $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 層を設けることにより、 Al_2O_3 層と HfO_2 層又は $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 層との層間に大きな屈折率差が形成され、外部から入射する熱エネルギーを効果的に反射することができると考えられた。

【0064】

[評価試験3]

HfO_2 層と、 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 層との界面安定性を予想するために、本評価試験3を行った。

HfO_2 粉末及び $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 粉末を、体積分率が等しくなるように、それぞれ49.2wt%及び50.8wt%の組成にて配合し、乳鉢を用いて混合した。

40

本評価試験3に用いた HfO_2 粉末及び $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 粉末は、上記評価試験2で用いた焼結用粉末と同一とした。

この混合粉末をプレス成形(圧力25MPa)後、大気雰囲気中、1400℃で20時間熱処理した。

【0065】

熱処理前の混合粉末及び熱処理後の焼結体についてX線回折を行った。結果を図8に示した。

図8は、本評価試験で得られたX線回折図形である。

図8に示すように、熱処理前の混合粉末及び熱処理後の焼結体共に、 HfO_2 及び Hf

50

$\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ の回折線のみが検出され、 HfO_2 及び $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ との間において、なんら反応が進行していないことが確認された。

【0066】

[評価試験4]

Al_2O_3 層と $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 層との界面安定性を予想するために、本評価試験4を行った。

Al_2O_3 粉末及び $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 粉末を、体積分率が等しくなるように、それぞれ 27.7 wt % 及び 72.3 wt % の組成にて配合し、乳鉢を用いて混合した。

本評価試験4に用いた Al_2O_3 粉末及び $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 粉末は、上記評価試験2で用いた焼結用粉末と同一とした。

この混合粉末をプレス成形（圧力 25 MPa）後、大気雰囲気中、1400℃で20時間熱処理した。

【0067】

熱処理前の混合粉末及び熱処理後の焼結体についてX線回折を行った。結果を図9に示した。

図9は、本評価試験で得られたX線回折図形である。

図9に示すように、熱処理前の混合粉末及び熱処理後の焼結体共に、 Al_2O_3 及び $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ の回折線のみが検出され、 Al_2O_3 及び $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ との間において、なんら反応が進行していないことが確認された。

【0068】

[評価試験5]

$\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 層と $\text{YT a}_3\text{O}_9$ 層との界面安定性を予想するために、本評価試験5を行った。

$\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 粉末及び $\text{YT a}_3\text{O}_9$ 粉末を、体積分率が等しくなるように、それぞれ 58.0 wt % 及び 42.0 wt % の組成にて配合し、乳鉢を用いて混合した。

この混合粉末をプレス成形（圧力 25 MPa）後、大気雰囲気中、1400℃で20時間熱処理した。

【0069】

本評価試験5に用いた $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 粉末は、上記評価試験1で用いた焼結用粉末と同一とした。

一方、 $\text{YT a}_3\text{O}_9$ 粉末は以下の手順で作製した。

フッ素樹脂製の反応器に収容した蒸留水 713 グラムに、純度 99.99 % 以上の $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末（関東化学社製）28 グラム（0.072 モル）を入れて、室温（25℃）で1時間攪拌し、無色透明の水溶液を得た。

次いで、この水溶液に、尿素 540 グラム（9 モル）を投入し、室温（25℃）で1時間攪拌した。その後、得られた無色透明の水溶液に、純度 99.9 % 以上の Ta_2O_5 粉末（レアメタリック社製）50 グラム（0.113 モル）を投入し、室温（25℃）で7時間攪拌し、懸濁液を得た。

次に、懸濁液を加熱して 95℃ とし、還流冷却しながら、攪拌下、反応（尿素加水分解反応）させた（反応時間：14 時間）。その後、得られた反応液を、25℃、4800 rpm で 30 分間遠心分離し、下層のゲルを回収した。このゲルを、大量の蒸留水に投入し、十分に攪拌したところで、上記と同じ条件で遠心分離し、下層のゲルを回収した。

その後、沈殿物を、大気雰囲気中、120℃で14時間加熱し、乾燥粉末とした。次いで、この乾燥粉末をふるい（100 メッシュ）にかけて、微粉末を回収した。この微粉末を、プレス成形（圧力 25 MPa）後、大気雰囲気中、1700℃で1時間熱処理した。得られたサンプルを、室温で乳鉢により乾式粉碎し、微粉末を得た。そのX線回折測定を行い、 $\text{YT a}_3\text{O}_9$ からなる直方晶系であることを確認した。

【0070】

熱処理前の混合粉末及び熱処理後の焼結体についてX線回折を行った。結果を図10に示した。

図10は、本評価試験で得られたX線回折図形である。

図10に示した通り、熱処理に伴う異相の生成はごくわずかであり、 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ と $\text{YT a}_3\text{O}_9$ との間における反応は軽微であることが確認された。

【0071】

[評価試験6]

Al_2O_3 層と $\text{YT a}_3\text{O}_9$ 層との界面安定性を予想するために、本評価試験6を行った。

Al_2O_3 粉末及び $\text{YT a}_3\text{O}_9$ 粉末を、体積分率が等しくなるように、それぞれ34.5wt%及び65.5wt%の組成にて配合し、乳鉢を用いて混合した。

本評価試験6に用いた Al_2O_3 粉末は上記評価試験2で用いた焼結用粉末と同一とし、 $\text{YT a}_3\text{O}_9$ 粉末は上記評価試験5で用いた焼結用粉末と同一とした。

この混合粉末をプレス成形（圧力25MPa）後、大気雰囲気中、1400℃で20時間熱処理した。

【0072】

熱処理前の混合粉末及び熱処理後の焼結体についてX線回折を行った。結果を図11に示した。

図11は、本評価試験で得られたX線回折図形である。

図11に示した通り、熱処理に伴い、強い AlTaO_4 等の回折線が検出され、 Al_2O_3 及び $\text{YT a}_3\text{O}_9$ 間においては反応が進行することが確認された。

【0073】

[実施例1]

下記の方法で、遮熱コーティングを製造した。

遮熱コーティングを形成するための基材として、縦50mm、横75mm、厚さ2mmのSUS430ステンレス鋼の板材を用意し、 CoNiCrAlY 粉末（粒度：16～45 μm ）を溶射材料として用いた高速フレイム溶射により、上記基材上に厚さ120 μm の溶射皮膜を形成した。

続いて、 HfO_2 スラリー（固形割合：20wt%、溶媒：水、粒度：0.8～13.2 μm ）を溶射材料として用いたサスペンションプラズマ溶射により、直前に形成した溶射皮膜上に厚さ20 μm の溶射皮膜を形成した。

続いて、 YbTa_3O_9 スラリー（固形割合：25wt%、溶媒：エタノール、粒度：0.2～1.3 μm ）を溶射材料として用いたサスペンションプラズマ溶射により、直前に形成した溶射皮膜上に厚さ250 μm の溶射皮膜を形成した。

このような工程を経ることにより、SUS430ステンレス鋼の板材上に、 CoNiCrAlY 層、 HfO_2 層、及び、 YbTa_3O_9 層がこの順で積層された遮熱コーティングを製造した。

【0074】

図12は、このようにして作製したサンプル（遮熱コーティング）を切断し、その断面を走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）によって観察したときの写真である。

上記基材上に形成された遮熱コーティングは、図12に示すように、基材（SUS430）側から、金属結合層（ CoNiCrAlY ）、中間層（ HfO_2 ）、遮熱層（ YbTa_3O_9 ）がこの順に積層された構造を有している。

最表層である遮熱層は、基材側から最外層側に延びるように立設された、複数の柱状組織からなるセグメント構造を有している。セグメント構造を構成する柱状組織の個数（セグメント数）は、単位長さ当たり9（個/mm）であった。隣接する柱状組織同士の間には微小な隙間が存在しており、残留応力が生じにくい構造となっているので、基材およびその上に形成された各層がヒートサイクル条件下で熱膨張ないし熱収縮したとしても、破損が起こりにくくなっている。

【符号の説明】

【0075】

10

20

30

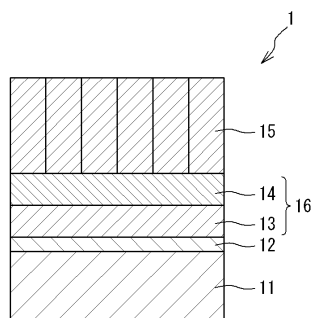
40

50

- 1、2 遮熱コーティング
- 1 1、2 1 金属結合層
- 1 2 アルミナ層
- 1 3、2 3 第1中間層
- 1 4、2 4 第2中間層
- 1 4 a 外側第2中間層
- 1 4 b 内側第2中間層
- 1 5、2 5 遮熱層
- 1 5 a～1 5 h 柱状組織
- 1 6、2 6 中間層

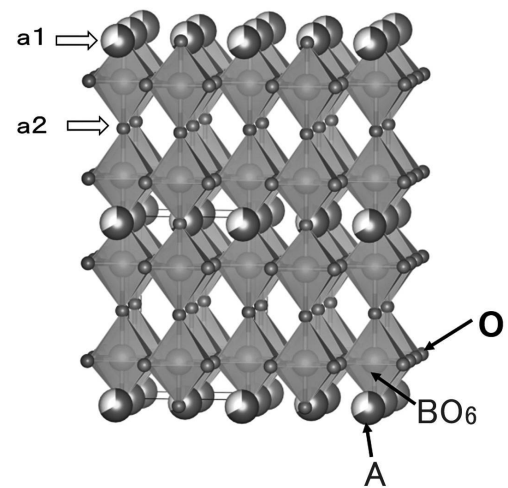
【図 1】

図 1



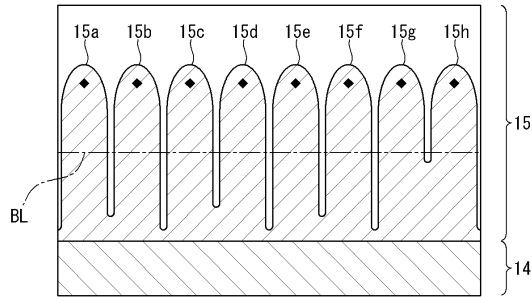
【図 2】

図 2



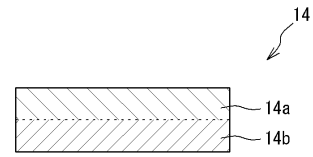
【図 3】

図 3



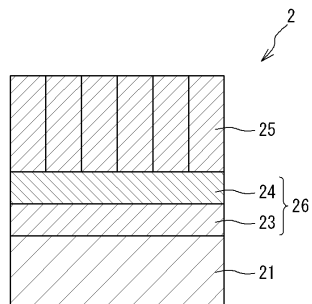
【図 4】

図 4



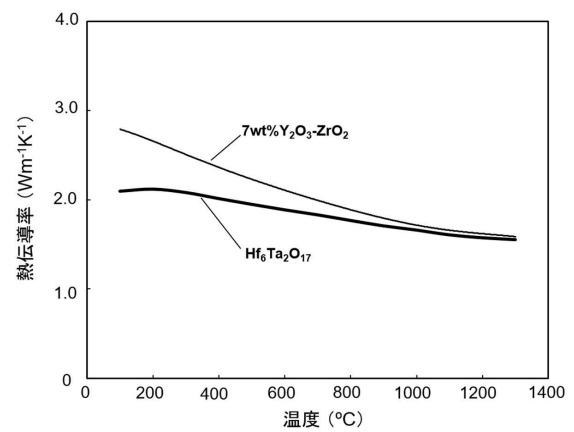
【図 5】

図 5



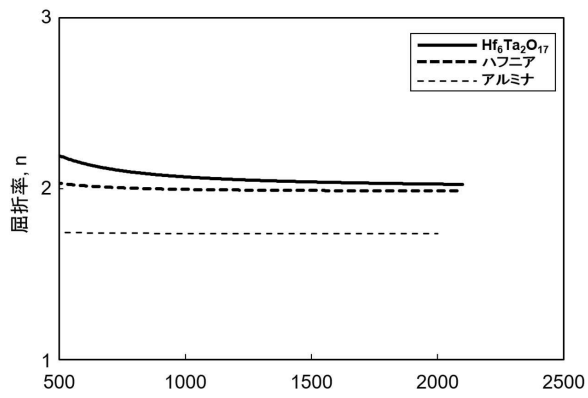
【図 6】

図 6



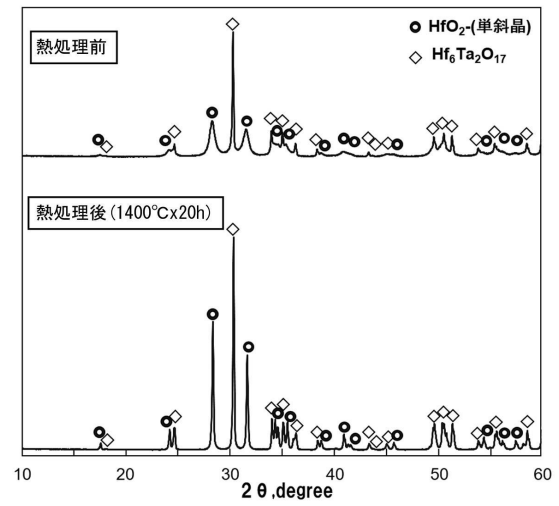
【図 7】

図 7



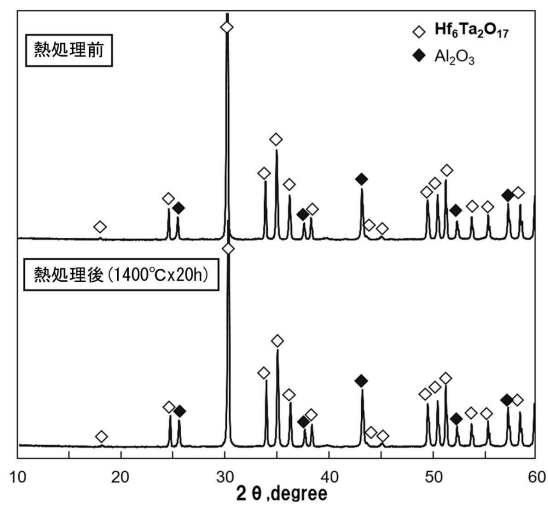
【図 8】

図 8



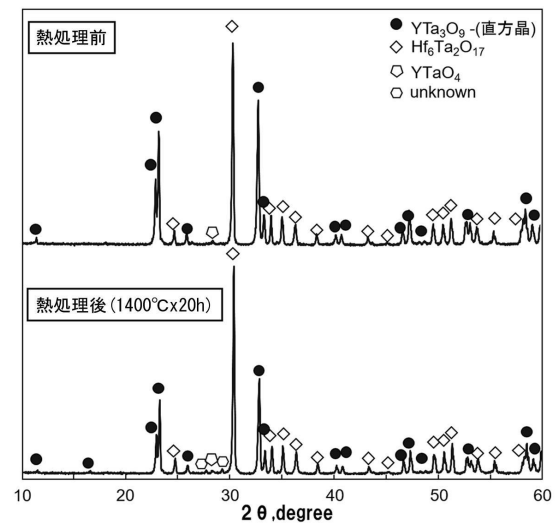
【図 9】

図 9



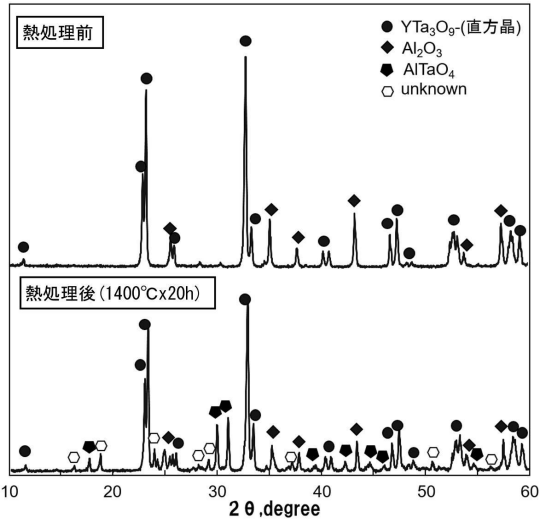
【図 10】

図 10



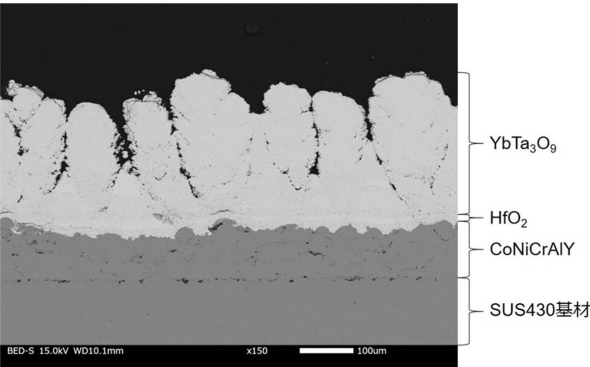
【図 1 1】

図 1 1



【図 1 2】

図 1 2



フロントページの続き

- (72)発明者 北岡 諭
愛知県名古屋市中熱田区六野二丁目4番1号 一般財団法人ファインセラミックスセンター内
- (72)発明者 川島 直樹
愛知県名古屋市中熱田区六野二丁目4番1号 一般財団法人ファインセラミックスセンター内
- (72)発明者 横江 大作
愛知県名古屋市中熱田区六野二丁目4番1号 一般財団法人ファインセラミックスセンター内
- (72)発明者 田中 誠
愛知県名古屋市中熱田区六野二丁目4番1号 一般財団法人ファインセラミックスセンター内
- (72)発明者 土生 陽一郎
兵庫県明石市二見町南二見14番地の3 トーカロ株式会社内
- (72)発明者 永尾 美佳子
宮城県黒川郡大郷町川内字北中別所21番11 トーカロ株式会社内
- (72)発明者 野田 和男
宮城県黒川郡大郷町川内字北中別所21番11 トーカロ株式会社内
- (72)発明者 伊藤 義康
兵庫県神戸市中央区港島南町六丁目4番4号 トーカロ株式会社内
- (72)発明者 大井手 雄平
兵庫県明石市二見町南二見14番地の3 トーカロ株式会社内
- (72)発明者 高木 海人
兵庫県明石市二見町南二見14番地の3 トーカロ株式会社内

審査官 瀧口 博史

- (56)参考文献 特開2006-117975 (JP, A)
特開2014-125656 (JP, A)
特開2009-256759 (JP, A)
特表2015-504480 (JP, A)
特開2018-184662 (JP, A)
特開2008-303438 (JP, A)
米国特許出願公開第2008/57326 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 4/00 - 6/00
F01D 1/00 - 11/24
F02C 1/00 - 9/58
F23R 3/00 - 7/00