

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-115914
(P2004-115914A)

(43) 公開日 平成16年4月15日(2004.4.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 28/00	C 2 3 C 28/00	4 K O 2 4
C 2 2 C 19/00	C 2 2 C 19/00	4 K O 2 6
C 2 3 C 22/36	C 2 3 C 22/36	4 K O 4 4
C 2 3 C 30/00	C 2 3 C 30/00	A
C 2 5 D 5/12	C 2 5 D 5/12	
審査請求 有 請求項の数 23 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-332239 (P2003-332239)	(71) 出願人	590005449
(22) 出願日	平成15年9月24日 (2003. 9. 24)		ユニテッド テクノロジーズ コーポレーション
(31) 優先権主張番号	10/252, 867		UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION
(32) 優先日	平成14年9月23日 (2002. 9. 23)		アメリカ合衆国, コネチカット 06101, ハートフォード, ユナイテッド テクノロジーズ ビルディング
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100099324
			弁理士 鈴木 正剛
		(72) 発明者	ヘンリー エム. ホジェンズ
			アメリカ合衆国 フロリダ 33460, レイク ワース, ノース レイクサイド ドライブ 526
最終頁に続く			

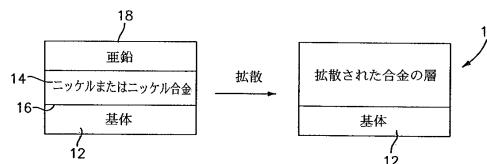
(54) 【発明の名称】 耐食および耐熱コーティングを形成するための方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱と大気防食を提供するコーティングを提供する。

【解決手段】 亜鉛が拡散されたニッケル合金コーティングの方法は、基材 1 2 上にニッケルまたはニッケル合金の層 1 4 を形成するステップ、ニッケルまたはニッケル合金の層 1 4 の上に亜鉛層 1 8 を施すステップ、および層 1 4 内に亜鉛を熱拡散させるステップから構成される。この方法はさらに、拡散ステップの前または後にコーティングが施された基板をリン酸三価クロム化成溶液中に浸漬させるステップを有する。基材は、例えば、ガスタービンで使用される部品であり、スチール材料で形成される。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に耐食および耐熱コーティングを形成するための方法であって、
前記基材上にニッケルベースのコーティング層を形成するステップ、
前記ニッケルベースのコーティング層上に亜鉛層を施すステップ、および
前記ニッケルベースのコーティング層内に亜鉛を拡散させるステップを有してなる、こ
とを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記ニッケルベースのコーティング層を形成するステップが、前記基材の表面上にニッ
ケルまたはニッケル合金からなる層を電着させることを有してなる、ことを特徴とする請
求項 1 記載の方法。

10

【請求項 3】

前記ニッケルベースのコーティング層を形成するステップが、2.0 から 20 μm ま
での範囲の厚みを有するニッケルまたはニッケル合金からなる層を形成することを有してな
る、ことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記ニッケルベースのコーティング層を形成するステップが 2.0 から 14.0 μm ま
での範囲の厚みを有するニッケルまたはニッケル合金からなる層を形成することを有して
なる、ことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記ニッケルベースのコーティング層を形成するステップが 8.0 から 11 μm までの
範囲の厚みを有するニッケルまたはニッケル合金からなる層を形成することを有してなる
、ことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 6】

前記ニッケルベースのコーティング層を形成するステップが、ガスタービンエンジンに
使用される部品上にニッケル合金の層を形成するステップを有してなる、ことを特徴とす
る請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記ニッケルベースのコーティング層を形成するステップが、ニッケルコバルト合金、
ニッケル鉄合金、ニッケルマンガン合金、ニッケルモリブデン合金、およびニッケルスズ
合金よりなる群より選択されたニッケル合金の層をスチール基材上に形成することを有し
てなる、ことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 8】

前記亜鉛層を施すステップが、8.0 から 45.0 g/l の間の亜鉛金属濃度を含む電
気メッキ溶液を形成すること、および前記ニッケルベースのコーティング層上に前記亜鉛
層を電気メッキすることを有してなる、ことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

前記亜鉛層を施すステップが、0.8 から 14 μm までの範囲の厚みを有する亜鉛層を
形成することを有してなる、ことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

前記亜鉛層を施すステップが、2.0 から 14 μm までの範囲の厚みを有する亜鉛層を
形成することを有してなる、ことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

40

【請求項 11】

前記亜鉛層を施すステップが、4.0 から 7.0 μm までの範囲の厚みを有する亜鉛な
る層を形成することを有してなる、ことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

前記拡散ステップが、大気雰囲気および不活性ガス炉の少なくとも一方において 315
(600 °F) から 427 (800 °F) までの範囲の温度で少なくとも 100 分間の
熱拡散サイクルを行うことを有してなる、ことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】

50

前記熱拡散サイクルが、前記ニッケルベースのコーティングがされた基材を前記亜鉛層と共に、前記範囲内の第1の温度で80から100分の範囲の時間だけ加熱し、次いで第1の温度より高い第2の温度で20から60分の範囲の時間だけ加熱することを有してなる、ことを特徴とする請求項12記載の方法。

【請求項14】

前記基材をリン酸三価クロム化成溶液内に浸漬することを更に有してなる、ことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項15】

前記浸漬ステップが、前記亜鉛層を施すステップの後で前記拡散ステップの前に行われる、ことを特徴とする請求項14記載の方法。

10

【請求項16】

前記浸漬ステップが前記拡散ステップの後に行われる、ことを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項17】

前記浸漬ステップが、水溶性の三価クロム化合物、水溶性のフッ化合物、および耐食性を向上させる添加物よりなる溶液中に前記基材を浸漬させることを有してなる、ことを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項18】

少なくとも1つの面と、前記少なくとも1つの面上の亜鉛が拡散されたニッケル合金コーティングとを有してなる基材。

20

【請求項19】

前記基材がスチールより形成されるものである、ことを特徴とする請求項18記載の基材。

【請求項20】

前記基材がガスタービンエンジンで使用される部品を有してなる、ことを特徴とする請求項18記載の基材。

【請求項21】

前記亜鉛が拡散されたニッケル合金コーティングが耐食性と900°F(482.2)を超える温度での耐熱性とを提供するものであり、前記コーティングが亜鉛原子が拡散したニッケルまたはニッケル合金の層を有すると共にニッケル原子が拡散した亜鉛層を有してなるものである、ことを特徴とする請求項18記載の基材。

30

【請求項22】

前記ニッケル合金層が、ニッケルコバルト合金、ニッケル鉄合金、ニッケルマンガン合金、ニッケルモリブデン合金、およびニッケルスズ合金よりなる群より選択された合金により形成される、ことを特徴とする請求項21記載の基材。

【請求項23】

前記ニッケル合金が、7.0から40重量%までの範囲のコバルト含有量を有するニッケルコバルト合金から形成される、ことを特徴とする請求項21記載の基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、亜鉛が拡散されたニッケル合金コーティングをその上に有する基材（特にスチール基材）およびその形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

スチール製品は大気腐食からの損傷を受け易いので保護する必要がある。これは多くの場合、有機フィルムつまり有機物薄膜（塗装）あるいは金属コーティング（電気メッキ）などの保護コーティングを施すことで達成される。スチールはまた、高温で熱酸化の影響を受け易く、この環境に曝される場合には、適切なコーティングで保護する必要がある。電気メッキコーティングや溶射金属コーティングあるいは金属塗装（metallized paint）

50

が多くの場合、ガスタービンエンジンにおいて見られるような高熱の環境への耐性をもたらすために使用される。耐熱および耐大気腐食（大気防食）の両方が必要な場合にはいろいろな問題がある。通常、高熱に対する耐性のためのコーティングは大気防食を効果的に行うことができない。一方、大気腐食を防ぐことが可能な典型的なコーティングは420（約790°F）を超えると断熱（熱保護）を行うことができない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従って本発明の目的は、耐熱および大気防食の両方を提供できるコーティングを提供することにある。

【0004】

本発明の他の目的は上記コーティングを形成するための方法を提供することにある。

上述の目的は本発明のコーティングおよび方法によって達成される。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の第1の特徴によれば、基材（基体）上に防食および断熱コーティングを形成する方法が提供される。この方法は、概略的には、基材上にニッケルベースのコーティングを形成するステップ、ニッケル合金コーティング層上に亜鉛層を施すステップ、およびニッケル合金コーティング層内に亜鉛を拡散させるステップ、を有してなる。必要ならば、拡散ステップの前あるいは後において、コーティングされた基材をリン酸化三価クロム（phosphated trivalent chromium）の化成用溶液に浸漬されても良い。

【0006】

本発明の第2の特徴によれば、少なくとも1つの面を有し、またこの少なくとも1つの面上に亜鉛が拡散されたニッケル合金コーティングを有するスチール基材（基体）が提供される。

【0007】

本発明のコーティングの他の詳細、および他の目的、並びにこれに伴う特長は、以下の詳細な説明および添付図面に説明されている。添付図面において、類似の参照符号は類似の要素を表す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、基材上に予め堆積ないし蒸着された既存のニッケルベースのコーティング中に亜鉛を拡散させることを含んでなるものである。本発明の亜鉛が拡散されたニッケル合金コーティングは、様々な材料より形成された基材に適用ないし施され、具体的には、C1010と称される脱酸素（還元）された低炭素スチール合金などのスチール材料から形成された基材に特に有用である。

【0009】

図1には、本発明に係わる、亜鉛が拡散されたニッケル合金コーティング10を形成するための方法ないしプロセスが例示されている。このプロセスは、好ましくはスチール材料で形成された、清浄な基材を準備することから始まる。基材12は、例えばガスタービンエンジンで使用される部品である。基材12の少なくとも1つの面16上には平らなニッケルまたはニッケル合金の層14が堆積ないし蒸着される。従来公知のいずれかの技術がニッケルまたはニッケル合金の層14を堆積ないし蒸着するために使用される。好ましくは、ニッケルまたはニッケル合金の層14は、室温（約68°F（約20℃））から130°F（約55℃）までの範囲の温度で動作される電気メッキ浴により、1時間当たり約12.0μmの割合で堆積ないし蒸着される。電気メッキ浴の構成（組成）はメッキされるニッケル材料によって決まる。ニッケル-コバルト合金を堆積ないし蒸着するための典型的な浴の組成は、48~76g/lのニッケル、1.7~2.9g/lのコバルト、15~40g/lのホウ酸、総量4.0~10.0g/lの塩化物（NiCl₂・6H₂Oから）を有してなり、3.0から6.0、好ましくは4.5から5.5の範囲のpH値

10

20

30

40

50

を有する。堆積ないし蒸着される他のニッケル合金は、NiFe（ニッケル鉄）、NiMn（ニッケルマンガン）、NiMo（ニッケルモリブデン）およびNiSn（ニッケルスズ）などの合金が含まれる。ニッケルコバルト合金が堆積ないし蒸着される場合、堆積ないし蒸着層内のコバルトの含有量は7.0から40.0重量%の範囲の量である。メッキプロセスは0.5amps/dm²から4.304amps/dm²の範囲の電流密度で実施され、浴は2.0から6.0の範囲のpH値に維持される。ニッケルを含有した層14は2.0から20.0μm、好ましくは1.0から14μm、最も好ましくは8.0から11μmの範囲の厚みを有している。

【0010】

ニッケルを含有した層14を基材12上に堆積ないし蒸着した後、亜鉛層18がニッケルまたはニッケル合金の層14の上に堆積ないし蒸着される。亜鉛層は従来公知のいずれかの適切な技術を用いて堆積ないし蒸着される。好ましくは、亜鉛層は室温で1分当たり約1μmの割合で亜鉛を堆積ないし蒸着する電気メッキ技術を用いて堆積ないし蒸着される。亜鉛を電気メッキの化学的組成は主に硫酸亜鉛と添加された酢酸ナトリウムおよび塩化物である。8.8g/lから45g/lの間の亜鉛の金属濃度が用いられる。適切な浴の伝導性を提供するために塩化ナトリウムが用いられる。亜鉛層は適度に穏やかに攪拌された室温の溶液により堆積ないし蒸着される。使用される適切な亜鉛浴の化学的組成は、442.5g/lの硫酸亜鉛（ZnSO₄・7H₂O）、26.5g/lの硫酸ナトリウム（Na₂SO₄）、13.8g/lの酢酸ナトリウム三水和物（CH₃COONa・3H₂O）、および1.0g/lの塩化ナトリウム（NaCl）を有してなる。浴は4.8から6.2の範囲のpH値を有し、水酸化ナトリウム（NaOH）あるいは硫酸（H₂SO₄）のどちらか一方で調整される。3.228amps/dm²から8.608amps/dm²の範囲の電流密度が亜鉛層を電気メッキするために用いられてよい。亜鉛層18は0.8から14μm、好ましくは2.0から14.0μm、最も好ましくは4.0から7.0μmの範囲の厚みを有する。

【0011】

層18内の亜鉛は従来公知のいずれかの技術を用いてニッケル合金層14中に拡散される。好ましくは熱拡散技術が利用される。熱拡散技術は、大気雰囲気または不活性ガス炉（オープン）のいずれか内において、少なくとも100分間、600°Fから800°F（315 から 427 ）の範囲の温度で実施される。あるいは大気ガス炉内において行うこともできる。必要に応じて、熱拡散技術は2つのステップで実施される。すなわち、ニッケル合金層14および亜鉛層18を有した基材12は、80から100分の範囲の時間だけ上記の範囲の第1の温度に曝され、次いで20から60分の範囲の時間だけ好ましくは第1の温度よりも高い上記の範囲の第2の温度に曝される。

【0012】

本発明のコーティングの有効性ないし効果を示すため、以下の試験が実施された。

【0013】

清浄で脱酸素処理された低炭素スチールの切取片より形成された試験用の各パネルには、適度に攪拌され室温で動作される500ml試験浴からニッケル-コバルト層でコーティングが施された。各合金層は0.5から4.0amp/dm²の範囲の電流密度で堆積ないし蒸着された。ニッケル-コバルト浴は、62g/lのニッケル、2.3g/lのコバルト、27.5g/lのホウ酸、7g/lの総塩基物の組成を有し、また水酸化ナトリウムまたは硫酸で調整されたpH値5を有する。亜鉛電気メッキ浴は8.0から45g/lの間の亜鉛金属濃度を有するように調製された。塩化カリウム塩化物または塩化アンモニウム塩化物が所望の浴の伝導性を提供するために用いられた。各試験用切取片上の亜鉛層は適度に攪拌された、室温の溶液により堆積ないし蒸着された。拡散は2段階で行われ、最も典型的には、サンプルを最初は90分間の間だけ630°F（332 ）に保持し、次いで1時間の間だけ730°F（388 ）に保持した。

【0014】

サンプルのX線図によれば、亜鉛原子がニッケルコバルト層の全体に亘りニッケルコバ

10

20

30

40

50

ルト - 鉄の界面まで拡散したこと、およびこれより少ない程度ではあるがニッケル原子とコバルト原子の両方が亜鉛層中に拡散されることが示されている。図2の濃度プロファイルのプロットには5.4 μmコーティング用の拡散プロセスによって設定された一種の元素濃度勾配を示されており、最初は約2.0 μmの厚さの亜鉛の下側に約3.0 μmの厚さのNiCoを有していたものである。コーティング表面において金属原子の80%が亜鉛であり、またNeCo-Fe界面においては亜鉛含量が実質的にゼロに低下していることが示されている。

【0015】

図3(a)および(b)には腐食環境に曝された際において、添加された亜鉛が本発明のコーティングの性能を高めるのが例示されている。図3(a)には熱拡散サイクルの前(右)および熱拡散サイクルの後(左)において成長したコーティングが示されている。図3(b)は20時間の間だけASTM B117塩霧に曝露した後の状態が示されている。各サンプルの縁の部分はメッキ工用のテープでマスキングされた。露出したスチール部分上の著しい赤錆は曝露されたストリップつまり細片の幅を示している。63%Ni 37%Coの量のニッケルコバルトは単独で耐腐食性をもたらしたが、損傷を受けた領域は非常に腐食しやすいことが分かった(穴あけ器がサンプルのコーティングに用いられた)。薄い亜鉛の層が堆積ないし蒸着されると共にその後に熱拡散された先端部分のみが、腐食性の攻撃に対する耐性が向上したことが示された。

10

【0016】

図4を参照して、必要に応じて、コーティングが施された基材をリン酸三価クロム化成溶液中に浸漬してもよい。この浸漬ステップは最終の拡散ステップの前あるいは拡散ステップの後に実施される。

20

【0017】

リン酸三価クロム化成溶液は水溶性の三価クロム化合物、水溶性のフッ化化合物(フッ化物化合物)、および三価クロムの沈殿も低減させる腐食改善用添加剤、を有してなる。添加剤はキレート剤または二座配位子あるいは多座配位子を有してなる。通常、この添加剤はコーティング溶液の全量に対して総量が5 ppmから100 ppmの間、好ましくはコーティング溶液の全量に対して総量が15 ppmから30 ppmの間で存在する。腐食防止のための好ましい添加剤はアミノ-リン酸の誘導体、例えばニトリロトリス(メチレン)三リン酸(NTMP: nitrilotris(methylene) triphosphoric)、ヒドロキシ-アミノ-アルキルリン酸(hydroxy-amino-alkyl phosphoric acids)、エチルイミド(メチレン)リン酸(ethyl imido(methylene) phosphoric acids)、ジエチルアミノメチルリン酸(diethyl aminomethyl phosphoric acid)のような塩やエステルを含んでおり、誘導体を提供する一方または他方または化合物は実質的に水に可溶である。腐食防止剤として使用するのに特に適した添加剤および溶液安定用添加剤はニトリロトリスメチレン三リン酸(NTMP)である。

30

【0018】

希釈された酸性の水溶性溶液は水溶性の三価クロム化合物、水溶性のフッ化化合物、およびアミノ-リン酸化合物を有してなる。三価クロム化合物は溶液中に総量で0.2 g/lから10.0 g/lの間(好ましくは0.5 g/lから8.0 g/lの間)だけ存在し、フッ化化合物は総量で0.2 g/lから20 g/l(好ましくは0.5 g/lから18.0 g/lの間)までの間だけ存在する。希釈された三価クロムコーティング溶液は2.5から4.0の間のpH値を有する。

40

【0019】

100 ppmから300 ppmの量の三価クロム、200 ppmから400 ppmの量のフッ化物、および10 ppmから30 ppmの量の腐食防止用のアミノ-リン酸化合物を含有したコーティング溶液を使用することで、優れた防食が達成されると共に三価クロムの沈殿が長期に亘って低減される。

【0020】

コーティングされた基材は、リン酸三価クロム化成溶液中に5秒から15分の範囲の時

50

間、好ましくは少なくとも30秒間浸漬される。

【0021】

図5(a)および(b)には、塩霧への曝露前に左半分上のみ本発明による化成コーティング(化成被覆)を施した切取試験片であって、印が刻み付けられたニッケル-亜鉛コーティングされた切取試験片が示されている。図5(b)は同じ切取試験片で、199時間ASTM B117の塩霧に曝したものである。図5(a)および図5(b)を比較すると、化成コーティングが施された領域がより一層耐腐食性であること、特に刻み付けられた印の内側において耐腐食性であることが明らかである。化成コーティング半分の試料はまたベースの電気メッキされた面と比較して、全体的な外観がより優れていた。右端の領域はコーティングが施されていないベースのスチールであり、かなりの赤錆腐食がみられた。

10

【0022】

本発明の亜鉛が拡散されたニッケル合金コーティングは基材、特にガスタービンエンジンで使用される基材に優れた耐腐食性をもたらすと共に900°F(482°C)を超える温度に対し耐え得る能力を提供する。

【0023】

本発明によれば、上述した各目的、手段、および特長を完全に満足する防食および熱保護のための亜鉛拡散されたニッケル合金コーティング提供されることは明らかである。本発明をその特定の実施例に関して説明したが、以上の説明を読むことで当業者にはその他の代替、変更、および変形が明らかとなる。従って、添付の特許請求の範囲の広い範囲はこれらの代替、変更および変形を包含するように意図されている。

20

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】亜鉛が拡散されたニッケル合金コーティングの方法の図式的な説明図である。

【図2】スチール基材上の拡散ニッケルコバルト-亜鉛コーティングの濃度プロフィールを示したグラフである。

【図3】(a)および(b)は20時間ASTM B117塩霧曝露後のNiCo-Znコーティングが施されたスチールパネルを例示した説明図である。

【図4】その他の亜鉛が拡散されたニッケル合金コーティングのプロセスの説明図である。

30

【図5】(a)および(b)は199時間だけASTMの塩霧の曝露前および曝露後の部分的に化成コーティングが施された試料を例示した説明図である。

【符号の説明】

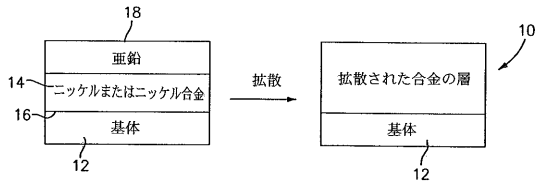
【0025】

12 基材

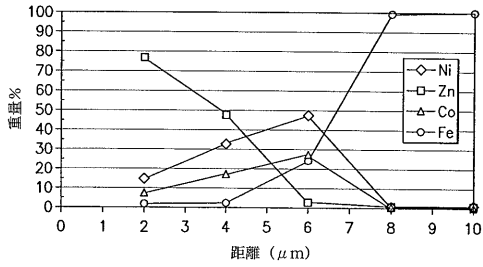
14 ニッケルまたはニッケル合金の層

18 亜鉛層

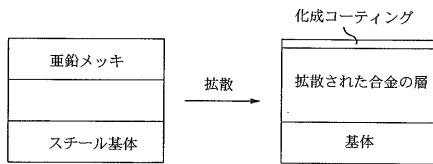
【 図 1 】



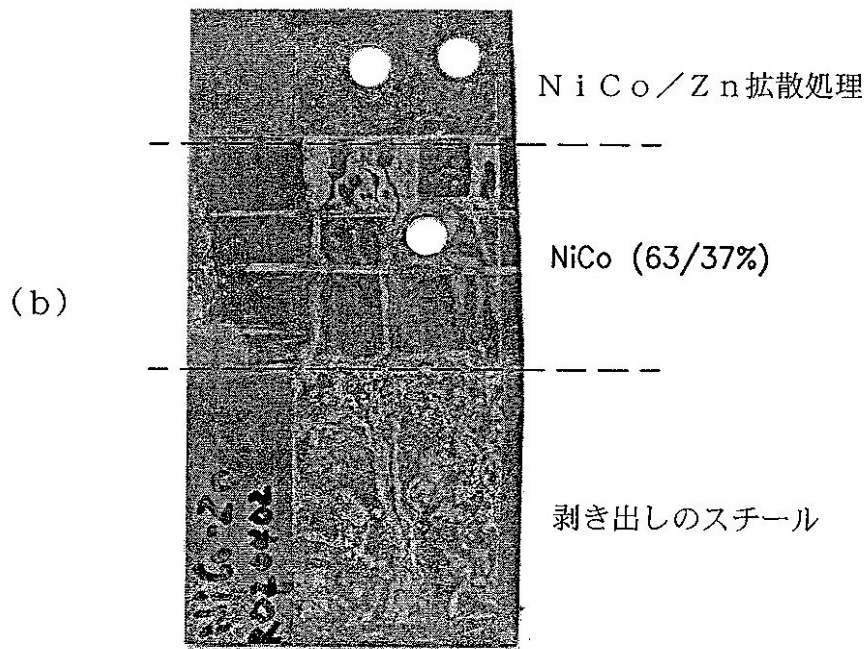
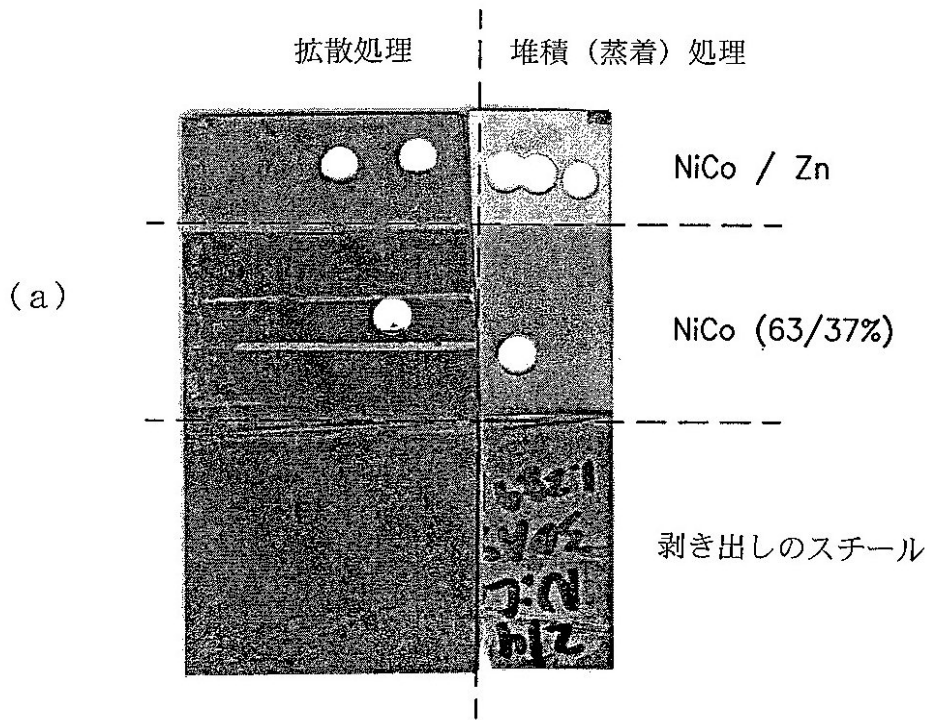
【 図 2 】



【 図 4 】

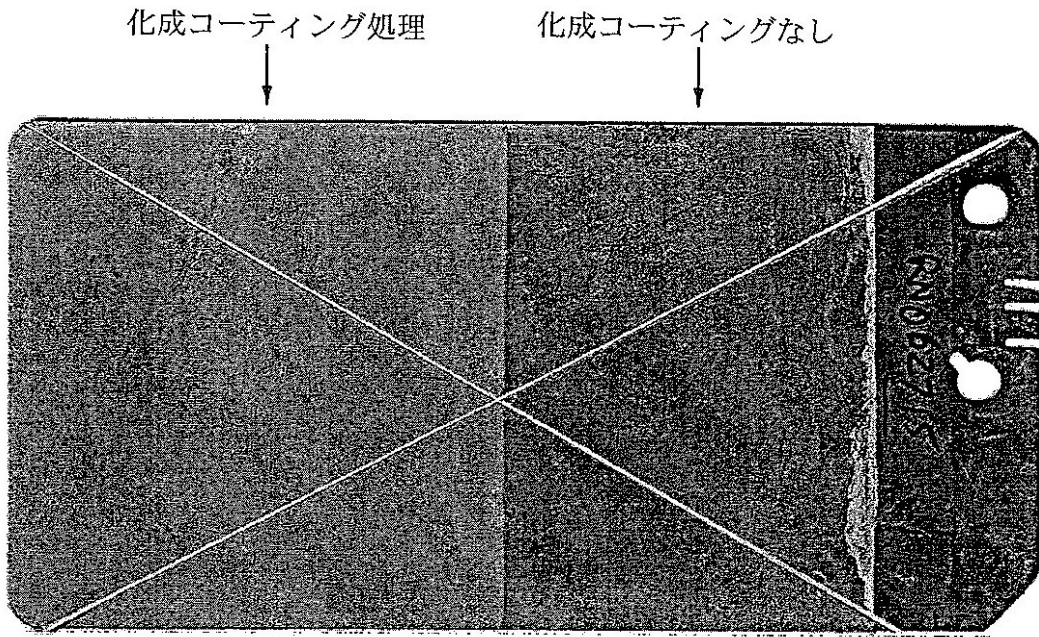


【 図 3 】

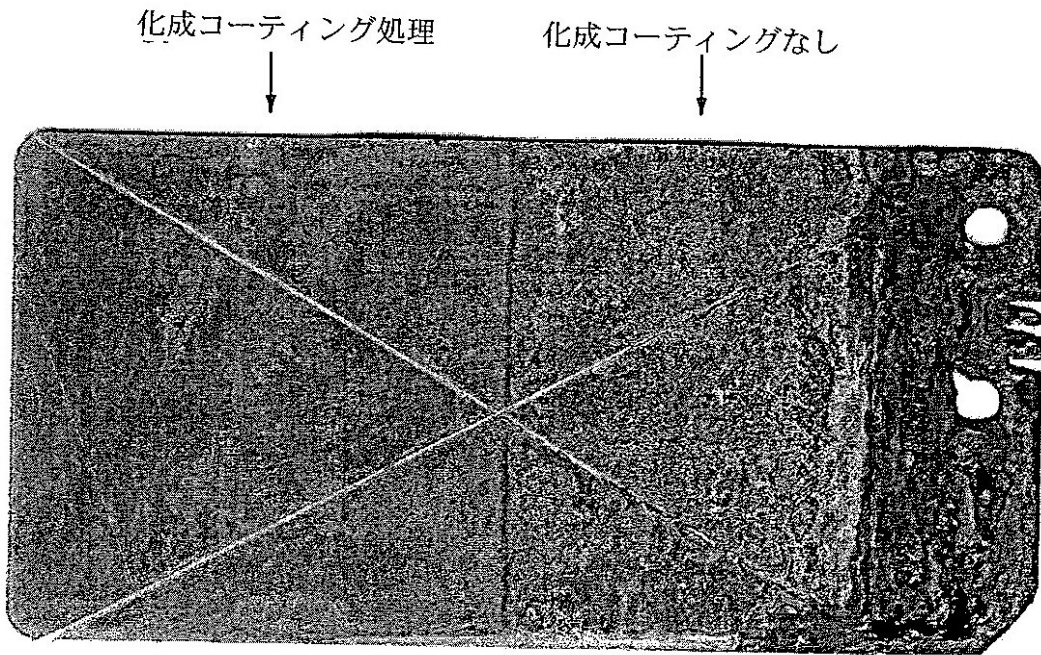


【 図 5 】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
C 2 5 D 5/50 C 2 5 D 5/50

(72)発明者 トーマス アール . ハンロン

アメリカ合衆国 コネチカット 0 6 4 1 5 , コルチェスター , ハリー レーン 1 6

(72)発明者 プロミラ バティア

アメリカ合衆国 コネチカット 0 6 0 3 2 , ファミントン , フローレンス ウエイ 5 2

F ターム(参考) 4K024 AA03 AA05 AB02 BA02 BB28 DB01 DB05 GA04

4K026 AA02 AA07 AA12 AA21 BA03 BB08 CA13 CA19 CA23 CA28
DA03

4K044 AA02 AB10 BA06 BA10 BA17 BB01 BB03 BC02 BC11 CA13
CA16 CA18 CA53