

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4558865号
(P4558865)

(45) 発行日 平成22年10月6日(2010.10.6)

(24) 登録日 平成22年7月30日(2010.7.30)

(51) Int.Cl.

F 1

C23C 28/00 (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01)C23C 28/00
C23C 30/00A
A

請求項の数 6 外国語出願 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-291827
 (22) 出願日 平成11年10月14日(1999.10.14)
 (65) 公開番号 特開2000-178762(P2000-178762A)
 (43) 公開日 平成12年6月27日(2000.6.27)
 審査請求日 平成18年10月11日(2006.10.11)
 (31) 優先権主張番号 09/210855
 (32) 優先日 平成10年12月15日(1998.12.15)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
 GENERAL ELECTRIC COMPANY
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番
 (74) 代理人 100137545
 弁理士 荒川 聰志
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100129779
 弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ハフニウム-ケイ素-変性白金-アルミニウムの接合皮膜または環境皮膜を持つ物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材(32)と、基材(32)上に付着された皮膜系(30)とを含み、前記皮膜系(30)が基材(32)上に重なる保護層(34)と該保護層(34)上に重なるセラミック断熱皮膜層(40)とを含み、前記保護層(34)が白金とアルミニウムに加え、原子百分率で、平均して、ハフニウム0.14~2.8%およびケイ素2.7~7.0%を含む組成を持つ最上層(72)を含んでおり、ケイ素対ハフニウムの原子比が1.7:1から5.6:1である、物品(20)。

【請求項2】

基材(32)がガスタービン部品の形に成形されている請求項1記載の物品(20)。

10

【請求項3】

基材(32)がニッケル基超合金である請求項1又は2に記載の物品(20)。

【請求項4】

保護層(34)が原子百分率で白金4~15%およびアルミニウム30~60%の組成を持つ請求項1乃至3のいずれか1項に記載の物品(20)。

【請求項5】

基材(32)を準備する工程と、白金を含む第1の層(70)を基材(32)の上に付着させる工程と、アルミニウム、ハフニウム、およびケイ素を含む第2の層(72)を前記白金の層の上に付着させる工程と、および白金を含む第1の層(70)およびアルミニウム、ハフニウムおよびケイ素を含む第2の層(72)を加熱して第1の層(70)の中

20

にこれらアルミニウム、ハフニウムおよびケイ素を拡散する工程と、第2の層(72)の上に重なるセラミック断熱皮膜層(40)を付着させる工程を含み、前記第2の層(72)が原子百分率で、ハフニウム0.14～2.8%およびケイ素2.7～7.0%の平均組成を持ち、ケイ素対ハフニウムの原子比が1.7:1から5.6:1である、物品(20)の製造方法。

【請求項6】

第2の層(72)が原子百分率で白金4～15%およびアルミニウム30～60%の組成を持つ請求項5記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の背景】

この発明は高温において使用可能な皮膜系を有する金属物品に関し、これをさらに詳細に述べると、環境皮膜あるいは断熱皮膜系で接合皮膜として役に立つことのできる変性白金-アルミニウム皮膜に関する。

【0002】

航空機のガスタービン(ジェット)エンジンにおいては、空気がエンジン前部に吸入され、軸に取り付けられた圧縮器によって圧縮され、そして燃料と混合される。この混合気は燃焼され、生成した高温の排気ガスは同じ軸上に取り付けてあるタービンを通る。そのガスの流れがタービンを回転させ、それによりタービンが軸を回転させて圧縮機に動力を与える。高温の排気ガスはエンジンの後部から流れ、エンジンを駆動して航空機を前進させる。

20

【0003】

排気ガスが高温であればあるほどジェットエンジンの作動は効率的である。したがって、排気ガス温度を上げる誘因がある。しかしながら、排気ガスの最大温度はタービンのタービン静翼とタービン動翼の製造のために使用される材料によって通常限定される。現在のエンジンでは、タービン静翼とタービン動翼はニッケル基超合金から作られていて、1900-2100°Fの温度まで作動することができる。

【0004】

タービン動翼とタービン静翼の運転温度限界を増大させるために多くの解決手法が用いられてきた。材料自体の組成および加工について改善がなされてきた。物理的な冷却技術が使用されている。広く用いられる解決手法のひとつにおいては、内部冷却チャネルがその部品の中に設けられ、エンジン作動中に冷たい空気がチャネルに強制して流される。

30

【0005】

他の解決方法においては、保護環境皮膜またはセラミック/金属断熱皮膜(TBC)系が、基材の役割を果たすタービン動翼またはタービン静翼部品に被覆される。保護環境皮膜は中間の温度で使用するのに役立つ。金属性保護皮膜として知られているタイプの1つは白金-アルミニウム皮膜であり、これは基材の表面に白金とアルミニウムを付着させ、これらの成分を相互拡散させて形成される。

【0006】

断熱皮膜系を形成するためにセラミック断熱皮膜を白金-アルミニウム皮膜に重ねて被覆することができる。断熱皮膜系はより高い温度で使用するのに役立つ。部品の特定の材料および製造方法に対し皮膜がないときより排気ガスを高温にできるように、部品はセラミック断熱皮膜によって排気ガスと断熱される。しかしながら、セラミック層は通常基材に使用しているニッケル基超合金に直接には良く接着しない。セラミック皮膜の接着性を改善し、セラミックが剥落した場合基材に対し耐酸化性を与えるために接合皮膜が基材に被覆される。(接合皮膜は時にはまた拡散アルミ化物またはオーバーレイと呼ばれる。)この発明の焦点である、白金アルミ化物は拡散アルミ化物の1つの例である。基材に対するセラミック層の接着性をもたらすために基材とセラミック断熱皮膜の間に白金-アルミニウム接合皮膜が配置される。さらに、接合皮膜の上面は基材のそれ以上の酸化を抑制するために酸化して保護のためのアルミニウム酸化物スケールとする。

40

50

【0007】

このような環境皮膜およびセラミック／金属断熱皮膜系で被覆されている超合金は被覆されていない材料より性能を著しく改善するが、高温性能と環境耐性においては改善の余地が残されている。高温で使用するニッケル基超合金の保護のために環境皮膜および接合皮膜を改善する必要が今でも続いている。最新世代のニッケル基超合金が開発されているが、以前の保護皮膜はこれらの材料およびさらに高い高温性能要求に対してしばしば満足すべきものではないため、改善の必要性はいっそう深刻になっている。

この発明はこの必要性を満たし、さらに関連した利点を与える。

【0008】

【発明の要約】

10

この発明は環境皮膜または断熱皮膜（TBC）系を備えた物品およびそれらの製造方法を提供する。この物品は皮膜の剥離およびその結果生ずる皮膜の損失による劣化を低減した結果、高温における耐用年数を改善した。基材を断熱し、保護する断熱皮膜系のこの機能は、長期間高温およびより多くの熱サイクルに晒されても維持される。

【0009】

この発明による物品は基材と、基材の上に付着された皮膜系を含む。断熱皮膜系は基材上に重ねてある保護層を含み、随意には保護層の上に重ねてあるセラミック断熱皮膜層を含む。保護層は白金と、アルミニウムと、これに加えて、原子百分率で約 0.14～2.8% のハフニウムと、原子百分率で約 2.7～7.0% のケイ素とを含んだ組成を有する。ケイ素対ハフニウムの原子比は約 1.7 : 1 から約 5.6 : 1 が望ましい。ハフニウムとケイ素の組成は後で説明するように添加剤層を通して測られる平均の値である。保護層のアルミニウム含有量は実施可能であればどのような量でもよく、原子百分率で好ましくは約 30～60%、最も好ましくは約 30～50% である。白金の含有量は実施可能であればどのような量でもよく、原子百分率で、好ましくは約 4～15%、最も好ましくは約 4～13% である。保護層の残りは、ニッケル、コバルト、クロム、タングステンなどのような、基材からその層の中に拡散された元素である。

20

【0010】

この物品を製造する好ましい方法は基材を準備する工程、白金、アルミニウム、ハフニウムおよびケイ素を含んでいる層を付着させる工程、およびアルミニウム、ハフニウムおよびケイ素が白金の層の中に拡散して保護層を形成するようにこけらの層を加熱する工程を含む。保護層の添加剤層部は上に示したような平均的組成を有する。もし断熱皮膜系が望ましいなら、セラミック断熱皮膜層が拡散が完了した後かまたは相互拡散の工程と併行して保護層上に重ねて付着される。

30

【0011】

この発明の皮膜系では、剥離による劣化に対する抵抗力が改善される結果耐用年数が増大することが示される。白金アルミ化物の層が高温にさらされると、その表面が酸化してアルミニウム酸化物層を形成する。損傷形態の主なものは、アルミニウム酸化物に割れが形成されるか、またはアルミニウム酸化物と白金アルミ化物の界面に割れが形成される結果起こるアルミニウム酸化物層の剥離である。前記ケイ素とハフニウムの添加の存在が、アルミニウム酸化物の割れおよびアルミニウム酸化物と白金アルミ化物の界面における割れの発生頻度を低減して、この損傷形態を抑制する。前記の量でケイ素とハフニウムを添加して変性された皮膜系は変性されていない保護層より長い期間の使用条件でその機能を維持する。

40

【0012】

この発明の他の特徴と利益とは、添付図を参照し、例をあげて発明の原則を説明している次の好ましい実施態様に関するより詳細な説明で明白になるであろう。しかしながら、この発明の範囲はこの好ましい実施態様に限定されるものではない。

【0013】

【発明の詳細な記述】

図 1 はタービン動翼またはタービン静翼のようなガスタービンエンジンの部品、そしてこ

50

の説明では、タービン動翼20を示す。タービン動翼20は高温の排気ガスの流れが導かれる翼形22を具備する。翼形22から下方に伸張しタービン円板の溝に係合するあり継ぎ24によってタービン動翼20はタービン円板(図示していない)に取り付られる。プラットホーム26は翼形22があり継ぎ24に連結している区域から長手方向外側に向かって伸張している。物品によっては、多くの冷却チャネルが翼形22の内部を通って伸張して翼形22の表面で開口部28で終端している。冷却空気の流れが、翼形22の温度を低減するように冷却チャネルを通して導かれる。

【0014】

図2と図3はタービン動翼20の上に付着させた皮膜系30を例示しており、従ってタービン動翼が基材32の役割を果たす。図2においては、環境皮膜システム30aは保護層を含み、図3においては、断熱皮膜系30bは保護層を含み、また保護層上に重なっているセラミック断熱皮膜層をも含む。

10

【0015】

それぞれの場合において、基材32は使用可能であればどの様な材料で形成してもよいが、その物品の基材を形成する母材として好ましいのはニッケル基超合金である。好ましい超合金はルネN5 (Rene' N5)であり、その公称組成は重量%でコバルト 7.5%、クロム 7%、アルミニウム 6.2%、タンタル 6.5%、タングステン 5%、モリブデン 1.5%、レニウム 3%、残りはニッケルである。使用可能な他の超合金として、例えば、ルネN6 (Rene' N6)とルネ142 (Rene' 142)などがある。

20

【0016】

皮膜系30は基材32の表面36上に重なり接觸している組成変性白金 - アルミニウム保護層34を含む。皮膜系30aにおいては、保護層34は「環境皮膜」と呼ばれ、そして皮膜系30bにおいては、保護層34は「接合皮膜」と呼ばれる。ここで使用されている「保護層」という語句は(上に重なったセラミック断熱皮膜を有しない)環境皮膜と(上に重なったセラミック断熱皮膜を有している)接合皮膜の両方を包含する。保護層34の厚みは約0.0005~0.004インチが好ましいが、これより厚みが小さくてもあるいは大きくても使用可能であるがさほど望ましくはない。皮膜系30aと皮膜系30bのそれぞれにおいて、保護層34の一番上の表面38は製造中および/または使用中に酸化して薄いアルミニウム酸化物層39を形成する。

30

【0017】

白金-アルミニウム層34は任意の範囲の白金およびアルミニウム含有量を持つことができる。好ましい実施態様において、白金は平均して原子百分率で保護層34の約4~15%、好ましくは約4~13%存在し、アルミニウムは平均して原子百分率で保護層34の約30~60%、好ましくは約30~50%存在する。組成変性白金-アルミニウム保護層34は一般に化学的に均一ではない。この不均一な組成の特性は、後で述べるように、変性白金-アルミニウム保護層34の製造方法に起因している。したがって、この明細書で述べる元素組成に対しては全て、この後に述べる方法で計算した平均組成値を使用する。

【0018】

白金アルミニウム保護層34の組成はハフニウムとケイ素の添加によって変性される。ハフニウムは平均して原子百分率で約0.14~2.8%存在し、ケイ素は平均して原子百分率で約2.7~7.0%存在している。ケイ素対ハフニウムの平均原子比は約1.7:1から約5.6:1が好ましい。

40

【0019】

ハフニウムとケイ素の存在はアルミニウム酸化物層39の剥離損傷の発生頻度を低減し、その結果皮膜系全体の損傷の発生頻度を低減するのに寄与する。別の言い方をすれば、皮膜が剥離するまでの寿命はハフニウムとケイ素を前記の制限内で添加することによってのびる。剥離は、ガスタービンエンジンの使用サイクル期間に起こるように、皮膜が温度的に低温と高温をサイクルされるときに起こる。割れは一般にアルミニウム酸化物層39内で発生するか、またはアルミニウム酸化物層39と保護層34の界面38において発生する。割れは、基材表面に平行に伝播するためアルミニウム酸化物層39と断熱皮膜層の片が存在すると

50

、薄片となってはがれ落ちる。上に重なった層が損失する結果、保護層34がエンジンの高温排気ガスにさらされ、それゆえその下の基材がエンジンの高温排気ガスにさらされて基材は急速に点食され損傷する。もしハフニウムとケイ素の量と比率が前述の範囲内であれば、剥離損傷は抑制され皮膜の寿命がのびる。もしハフニウムとケイ素の量と比率が前述の範囲外であれば、剥離損傷の抑制は十分に行われない。

【0020】

皮膜系30は、図3に例示されているように、組成変性白金アルミニウム保護層34の上に付着させたセラミック断熱皮膜層40を含むこともできる。しかしながら、この発明は、図2に例示されているように、このような皮膜層40がなくても実施可能である。セラミック断熱皮膜層40は、存在する場合、厚みは約0.004~0.03インチが好ましく、最も好ましいのは約0.005~0.015インチである。(図2と図3は一律の縮尺に従わずに描かれている。)セラミック断熱皮膜層40はこの範囲外の厚みでも使用可能であるが、あまり望ましくはない。セラミック断熱皮膜層40の厚みがこれより小さいと基材32の断熱が十分でなくなる傾向がある。セラミック断熱皮膜層40の厚みがこれより大きいと物品に不必要的重量が掛かる傾向がある。セラミック断熱皮膜層40はイットリア-(部分的)安定化ジルコニアが好ましく、これは重量%で約4~8%のイットリウム酸化物を含有するジルコニウム酸化物系セラミック材料である。他の使用可能な安定化酸化物とセラミック系材料も同様に使用することができる。

【0021】

この一般的なタイプの断熱保護系は、保護層34に対する前記ハフニウムとケイ素による変性の価値が認識されていなかったことを除いては、当業界に知られている。米国特許第5,514,482号は量を特定しないで白金、ケイ素およびハフニウムおよび/または接合皮膜へのその他の元素を拡散アルミニ化物に添加することを示唆している。このような付加は、それらがこの明細書に述べる制限内に入っていない場合は、断熱皮膜系の特性を改善することができず、実際は有害であるかもしれない。

【0022】

図4はこの発明を実施するための好ましいアプローチをブロック図の形式で示す。基材32が準備されるのは数字50である。基材32は一般的な形でありそしてタービン動翼20のような目的とする最終物品とほとんど同一の大きさであるが、皮膜系30の存在を考慮して寸法をわずかに小さくすることができる。基材32は使用可能であればどのような組成でもよいが、ニッケル基超合金が好ましく、最も好ましいのはその公称組成が上に述べられたルネN5(Rene'N5)の超合金である。

【0023】

白金、アルミニウム、ハフニウムおよびケイ素は、基材32の表面上に層として個々に付着されるかまたは一緒に付着されるかして付着され、そして相互拡散される。それらの元素を付着し相互拡散させるためにいくつかの方法を用いることができる。このような方法には、例えば、(1)基材の表面に白金をひとつの層として付着させ、基材中に白金を相互拡散させ、アルミニウム、ハフニウムおよびケイ素を別の層として付着させ、そしてその後それ以前に拡散した白金層にその層を相互拡散させる方法。(2)基材の表面に白金をひとつの層として付着させ、アルミニウム、ハフニウムおよびケイ素を別の層として付着させ、そしてその後2つの層を相互拡散させる方法。(3)白金、ハフニウムおよびケイ素をひとつの層として付着させ、その上に重なった2番目の層としてアルミニウムを被覆し、相互拡散を遂行するためこれら全てを高温で行う方法。この三番目の方法には白金、ハフニウムおよびケイ素を付着した後、アルミニウムを付着する前の工程で相互拡散させる工程も含むことができ、またアルミニウム、ハフニウムおよびケイ素を被覆工程で付着させることができる。4)PtAlHfSi合金の電子ビーム気化またはスパッタリングによる物理蒸着法。および(5)Hf/Si-含有PtAl物質を含む粉末のプラズマ溶射による付着方法。これらの元素を付着させるこれらの方法および他の方法は、本発明の目的に対し望ましい組成の層34を作り出すという点で、同等なものである。

【0024】

10

20

30

40

50

これら の方法のうち、現在最も好ましい、前節 2 番に述べた方法について詳細に説明する。白金、好ましくは純粋な白金を含む第 1 番目の層 70 が、数字 52 で示したように、基材 32 の表面 36 上に付着される。この第 1 の白金の層 70 は好ましくは電気めっき法によって Pt(NH₃)₄HPO₄ 溶液などから析出される。化学蒸着および物理蒸着のような他の手法を使用することもできる。白金を含む第 1 の層 70 の厚みは約 5 ミクロンが好ましい。

【 0 0 2 5 】

アルミニウム、ハフニウムおよびケイ素を含み、「添加剤層」と呼ばれることがある、2 番目の層 72 は、数字 54 において、その後第 1 の層 70 に重なり接触して付着される。第 2 の層 72 は、化学蒸着(CVD)法が好ましいが、実施可能であればどのような方法でも付着される。その方法においては、塩化水素のようなハロゲン化水素ガスを、対応するハロゲン化アルミニウムガスを形成するためにアルミニウム金属またはアルミニウム合金と接触させる。ハロゲン化ハフニウムおよびハロゲン化ケイ素ガスを加えることによってハフニウムおよびケイ素がハロゲン化アルミニウムガスに添加される。アルミニウム/ハフニウム/ケイ素を含有する原料ガスはその前に付着させた基材 32 上に重なる第 1 層 70 に接触し、第 1 層 70 の上にアルミニウム、ハフニウムおよびケイ素を含有する第 2 層 72 を付着させる。この反応は付着されたアルミニウム、ハフニウムおよびケイ素の各原子が 4 ~ 20 時間で第 1 の層 70 の中へ相互拡散するように約 1925 ~ 1975 °F のような高温で起きる。

【 0 0 2 6 】

第 2 層 72 は図 2、図 3 および図 4 では第 1 層 70 と別個に示されている。この明細書で述べているハフニウム、ケイ素、アルミニウム、および白金の組成の平均化の操作は第 2 の、添加剤層 72 全体にわたって行われ、特に第 2 層 72 と基材 32 の間の相互拡散帯域 70 は除かれる。この構造物を適当に横に薄片に切断し、エッティングする冶金学上確立された方法を行った後で、相互拡散が起こる前後の第 2 層 72 の境界を目で見ることができる。従って、この明細書に述べるような平均組成を決定するために、層の構造物を薄片に切断し、エッティングを施して図 2 および図 3 のような断面を露出させることにより、第 2 層 72 の範囲が最初に決定される。エッティングは、例えば、適当な化学的エッティング法で遂行できる。電子マイクロプローブのような、適切な微量分析技術を使用して第 2 (「添加剤」) 層 72 の露出面上で深さの範囲にわたってハフニウム、ケイ素、アルミニウム、および/または白金の組成の測定が多数行われる。第 2、または添加剤層 72 は保護層 34 の最上層である。平均値を得るために第 2 層 72 中の求める元素の測定値を平均する。平均の数値はこの明細書で述べた組成限定値と比較される。(上に述べたような他の付着手法に対しては、2 つの層を付着した場合は第 2 層の組成平均がとられ、また、単一の層を付着した場合はその単一の層の平均がとられる。それぞれのケースについて、保護層 34 の最上層の平均がとられる。)

第 1 層 70、第 2 層 72、および基材 32 はさらに第 1 層と第 2 層を相互拡散するために、数字 56 で示すように、高温に加熱される。加熱は好ましくは約 1925 °F から約 1975 °F の間の温度で、約 4 時間から約 20 時間の間、遂行される。図 2 と図 3 に示したように、相互拡散した組成変性白金-アルミニウム層 34 がその結果得られる。加熱および相互拡散工程 56 は付着工程 54 と同時にを行うか、または付着工程 54 の完了後に行うことができ、また、第 2 層 72 の付着完了後に工程 54 の加熱を続けることによってその両方行うこともできる。組成平均の算出はこの工程が完了する前にいつでも行うことができる。

【 0 0 2 7 】

その後の、数字 58 に示すように、図 3 に説明したような断熱皮膜系を形成するためのセラミック層 40 の付着は任意である。セラミック皮膜 40 は使用可能であればどのような手法で形成してもよく、皮膜として好ましいイットリア-安定化ジルコニア皮膜に対しては電子ビーム物理蒸着(EBPVD)が好ましい。EBPVD 处理は接合皮膜中の元素の分散に影響を及ぼす高温処理に先行しておよび/またこれに引き続いて実施することができる。EBPVD 处理それ自体は高温において一般に行われる。添加剤層 72 の組成もこれらの追加の熱処理をした後に試験することができる。

【 0 0 2 8 】

10

20

30

40

50

テスト試料は、図3の断熱皮膜系を製造するために上に述べた好ましい方法を用い、またルネN5(Rene' N5)の基材物質のテストボタンを使用して作成された。試験前の化学的性質と試験の実績を結びつけるために、セラミック層40の被覆処理および試験実施の前に、接合皮膜を施された基材の小薄片部分がテストサンプルから切除された。試料は炉による熱サイクル試験またはバーナーリグ試験によって剥離寿命を評価された。熱サイクル試験では、試料は炉内で試験温度の2075°Fに加熱され、そのサイクルは室温からの加熱および室温への冷却に15分かけ、試験温度で45分間中間保持する1時間サイクルであった。バーナーリグ試験は、ガス速度を0.5マッハとし2150°Fで2時間保持するサイクルで行われ、中間で室温へ冷却し再加熱する。炉内試験ではサンプル面積の20パーセントが剥離した場合またバーナーリグ試験では1平方センチメートルが剥離した場合をそれぞれ損傷と定義しているが、この損傷が起きた後に、試験サンプルの剥離した区域および剥離していない区域が試験前に切除した薄片部分の照合位置と突き合わされた。これらの薄片部分は電子マイクロプローブによって化学的に分析され、そして金属組織学的に調査された。

【0029】

金属組織試験によれば損傷していない箇所には特有のハフニウム/ケイ素相が存在し、基材への断熱皮膜の接着性の助けになっていることが示された。図5および図6に剥離した区域と断熱皮膜が基材に付着したまま残っている剥離していない区域に対する電子マイクロプローブによる化学試験の結果を要約する。これらの結果はこの明細書で述べたハフニウム含有量、ケイ素含有量、およびケイ素対ハフニウム比の値がこれらの値に対する限界であることを立証している。その値を確立するために、分析された区域が損傷していたか否かによって化学データを分けた。損傷した区域のデータはさらに損傷していない区域の元素含有量平均より下の元素含有量とその平均より上の元素含有量に小分割した。ANOVAコンピュータ手続きによって便利に実行できる一変数変動解析を用いて複数組のデータを比較した。統計的解析に基づけば、損傷していない区域の化学的性質は損傷している領域の化学的性質、すなわちそれぞれの元素含有量および成分比があまりにも低過ぎるかまたはあまりにも高過ぎる化学的性質とは統計的に異なっていた。選択された化学的性質は損傷していない領域の平均値の上下にとった2つの標準偏差内にあった。

【0030】

説明のため、この発明の特定の実施態様を詳細に述べたが、この発明の精神と範囲から逸脱することなく数多の変更および拡張を行うことができる。したがって、この発明は、特許請求の範囲によってのみ制限される。

【図面の簡単な説明】

【図1】タービン動翼の斜視図である。

【図2】物品表面上の皮膜系を示し、特に環境皮膜を示す、図1の線2-2に沿った物品の拡大断面図である。

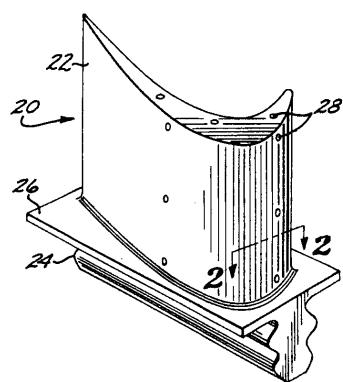
【図3】物品表面上の皮膜系を示し、特に断熱皮膜系を示す、図1の線2-2に沿った物品の拡大断面図である。

【図4】この発明の方法の好ましい実施態様のブロックダイアグラム図である。

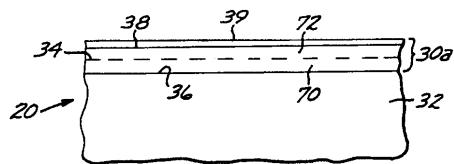
【図5】損傷した試料および損傷しなかった試料に対して、ハフニウムとケイ素の含有量を報告するテスト結果をグラフに要約した図である。

【図6】損傷した試料および損傷しなかった試料に対して、ハフニウムに対するケイ素の比を報告するテスト結果をグラフに要約した図である。

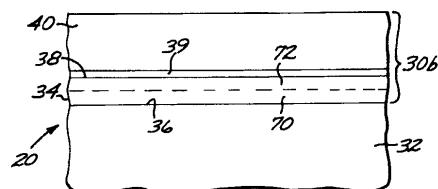
【図1】



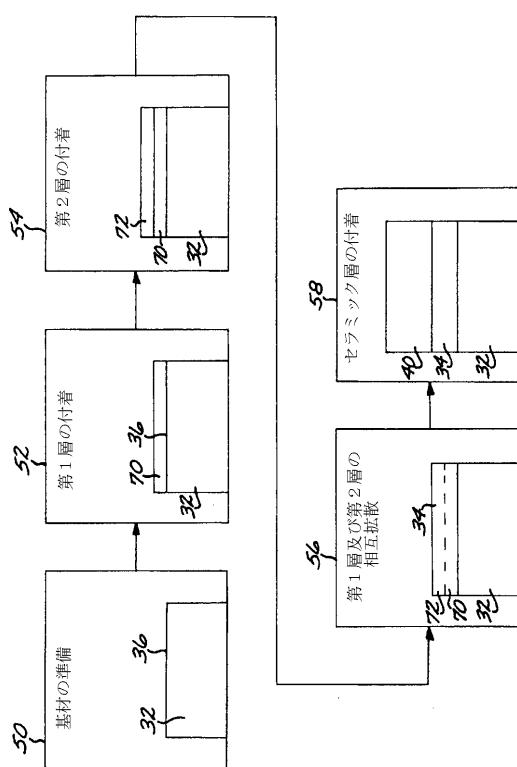
【図2】



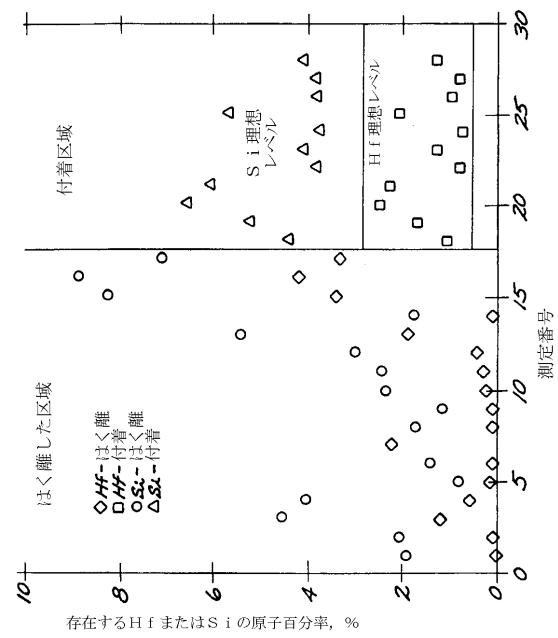
【図3】



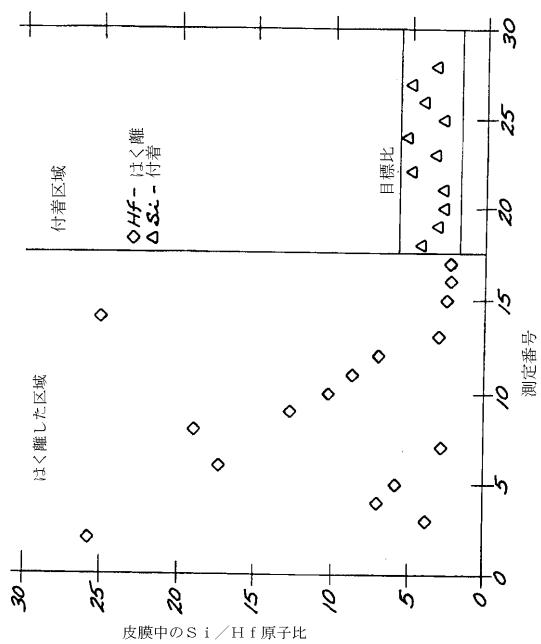
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョセフ・デイヴィッド・リグニー

アメリカ合衆国、オハイオ州、ミルフォード、ディアーヘイブン・コート、1097番

(72)発明者 ランゴパル・ダロリア

アメリカ合衆国、オハイオ州、ウェスト・チェスター、オーヴァーランド・パーク・コート、73
77番

(72)発明者 ウィリアム・スコット・ウォルストン

アメリカ合衆国、オハイオ州、メインヴィル、ハント・コート、2210番

審査官 伊藤 寿美

(56)参考文献 特開平10-068062 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 28/00-30/00