

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4481027号
(P4481027)

(45) 発行日 平成22年6月16日 (2010. 6. 16)

(24) 登録日 平成22年3月26日 (2010. 3. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 28/00 (2006. 01)
 C 2 3 C 14/08 (2006. 01)
 F 0 1 D 5/28 (2006. 01)
 F 0 1 D 25/00 (2006. 01)
 F 0 2 C 7/00 (2006. 01)

C 2 3 C 28/00 B
 C 2 3 C 14/08 F
 F 0 1 D 5/28
 F 0 1 D 25/00 L
 F 0 2 C 7/00 C

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-29407 (P2004-29407)
 (22) 出願日 平成16年2月5日 (2004. 2. 5)
 (65) 公開番号 特開2004-270032 (P2004-270032A)
 (43) 公開日 平成16年9月30日 (2004. 9. 30)
 審査請求日 平成18年10月27日 (2006. 10. 27)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-38867 (P2003-38867)
 (32) 優先日 平成15年2月17日 (2003. 2. 17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(出願人による申告) 平成15年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構、委託研究「ナノテクノロジープログラム (ナノマテリアル・プロセス技術) ナノコーティング技術プロジェクト」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの

(73) 特許権者 000173522
 財団法人ファインセラミックスセンター
 愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号
 (73) 特許権者 000000099
 株式会社 I H I
 東京都江東区豊洲三丁目1番1号
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (72) 発明者 松本 峰明
 愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号
 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】 遮熱コーティング部材およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属基材表面に金属結合層を介して、電子ビーム物理蒸着法 (EB-PVD) によってセラミックス遮熱層を形成した遮熱コーティング部材において、

上記セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有する安定化ジルコニア (ZrO_2) の柱状組織を有するとともに、酸化ランタン (La_2O_3) を0.1~10mol%含有し、

前記セラミックス遮熱層は金属基材の表面に対して、垂直に延びる複数の、(100)もしくは(001)の面方向に配向性を有した柱状晶から構成され、この柱状晶粒の表面には、薄板状あるいは棒状のサブグレインが配列され、またこの柱状晶内にはナノサイズの気孔 (ナノポア) が形成され、上記セラミックス遮熱層の気孔率が10~50体積%であり、これらの結晶配列および気孔形態により上記セラミックス遮熱層の熱伝導率を低減させるように構成したことを特徴とする遮熱コーティング部材。

【請求項2】

金属基材表面に金属結合層を介して、電子ビーム物理蒸着法 (EB-PVD) によってセラミックス遮熱層を形成した遮熱コーティング部材において、

上記セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有する安定化ジルコニア-ハフニア (ZrO_2-HfO_2) 固溶体の柱状組織を有するとともに、酸化ランタン (La_2O_3) を0.1~10mol%含有し、

前記セラミックス遮熱層は金属基材の表面に対して、垂直に延びる複数の、(100)もしくは(001)の面方向に配向性を有した柱状晶から構成され、この柱状晶粒の表面

10

20

には、薄板状あるいは棒状のサブグレインが配列され、またこの柱状晶内にはナノサイズの気孔（ナノポア）が形成され、上記セラミックス遮熱層の気孔率が10～50体積%であり、これらの結晶配列および気孔形態により上記セラミックス遮熱層の熱伝導率を低減させるように構成したことを特徴とする遮熱コーティング部材。

【請求項3】

前記セラミックス遮熱層に含有される安定化剤が、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）、酸化エルビウム（ Er_2O_3 ）、酸化ガドリニウム（ Gd_2O_3 ）、酸化イッテルビウム（ Yb_2O_3 ）、酸化ネオジム（ Nd_2O_3 ）、酸化プラセオジム（ Pr_2O_3 ）、酸化セリウム（ CeO_2 ）および酸化スカンジウム（ Sc_2O_3 ）から成る群より選択される少なくとも1種の酸化物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の遮熱コーティング部材。

10

【請求項4】

前記セラミックス遮熱層の組成を、一般式： $(Zr_\alpha Hf_{1-\alpha})O_2 - \beta \text{mol}\% (M_2O_3) - \gamma \text{mol}\% (La_2O_3)$ で表したとき（但し、Mは安定化剤を構成する元素で、Y、Er、Gd、Yb、Ce、Nd、PrおよびScから選択される少なくとも1種の元素であり、 α 、 β 、 γ は係数である）、係数 α 、 β 、 γ が関係式 $0.05 < \alpha < 1$ 、 $3 \leq \beta \leq 15$ 、 $0.1 \leq \gamma \leq 10$ をそれぞれ満足することを特徴とする請求項2又は3に記載の遮熱コーティング部材。

【請求項5】

前記金属結合層が、MCrAlY合金（但し、MはNi、Co、Feおよびそれらの合金から選択される少なくとも1種の金属）または白金アルミナイドから成ることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の遮熱コーティング部材。

20

【請求項6】

前記金属結合層を介して前記セラミックス遮熱層が形成される金属基材が、ガスタービン部品であることを、特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の遮熱コーティング部材。

【請求項7】

前記ガスタービン部品が、タービン静翼、タービン動翼、又は燃焼器部品であることを特徴とする請求項6に記載の遮熱コーティング部材。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は低熱伝導性遮熱コーティング部材およびその製造方法に係り、特にセラミックス遮熱層が低熱伝導化されており、金属基材の温度を効果的に低下させることが可能であり、ガスタービン部品、燃焼機器部品やジェットエンジン部品などの高温部材として適用された場合において、長期間にわたって優れた耐熱性および耐久性を発揮することが可能な低熱伝導性の遮熱コーティング部材およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

化石燃料の燃焼に伴う炭酸ガスの放出による地球温暖化を防止する観点や省資源による経済性の向上という観点から、ガスタービンやジェットエンジンなどの原動機においては熱効率のさらなる向上が求められており、精力的な研究開発が進められている。例えばガスタービン発電設備においては、運転温度を高めて燃焼機出口ガス温度が高いほど発電効率が向上することが知られており、その高温運転を可能にするため、耐熱性が高い金属材料の研究開発が継続されている。

40

【0003】

上記耐熱性金属材料の耐久性（信頼性）を向上させるために、まず金属材料自体の耐熱性を向上させる研究が実施されてきた。例えば、既に高温部品用構造材料としてNi基合金、Co基合金またはFe基合金等から成る耐熱超合金の研究開発が進んでおり、実用化されているものも多い。

50

【0004】

しかしながら、従来の超合金のみから成る高温部材では、融点が十分に高いものが得られず、高温度域において軟化や再結晶による強度低下が発生し易いことから、1000℃以上の高温度領域では使用できないといった致命的な制約があった。

そこで、上記制約の改善策として、遮熱コーティング（TBC：Thermal Barrier Coating）を用いた技術が開発され、一部で実用化されている。この遮熱コーティングは、熱伝導率が低い酸化物系セラミック層を金属基材表面に形成することにより、熱を遮断し金属基材の温度上昇を防止する機能を有する。

【0005】

図2は上記遮熱コーティング（TBC）を形成した従来の耐熱構造部材の構造例を示す断面図である。図2に示す遮熱コーティング部材は、一般的にNi、CoまたはFeを主成分とする超合金等からなる金属基材1と、この金属基材1表面上に形成される、耐食性および耐酸化性に優れたMCrAlY（但しMはNi、Co、Feの少なくとも1種）合金や白金アルミナイド等から成る金属結合層2と、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 等のセラミックスを主成分とするセラミックス遮熱層（遮熱コーティング層）3とを備えて三層構造に構成される。これらの層は、プラズマ溶射法によって施工されるのが一般的である。

そして上記セラミックス遮熱層3の遮熱効果により金属基材1の温度上昇が抑制されるという作用効果が得られる。また、上記金属結合層2は、金属基材1とセラミックス遮熱層3との間に発生する熱応力を低減し、さらに金属基材1の腐食を防止し酸化を抑制する効果をも発揮する。

【0006】

しかしながら、従来の遮熱コーティング層を形成した高温部材（耐熱構造部材）では、セラミックス遮熱層の割れや剥離が発生し易く高温部材の耐久性や信頼性が低い問題点があった。このセラミックス遮熱層の割れや剥離は、セラミックス遮熱層と金属結合層との熱膨張差や、セラミックス遮熱層の焼結や変態、さらに金属結合層の酸化による体積膨張などによって発生するものと考えられている。

一旦、セラミックス遮熱層に割れや剥離が生じると遮熱特性が急激に低下するために、金属基材の急激な温度上昇を招き、その結果、最悪の場合には金属基材が溶融したり、破壊したりする可能性が高まる危険性があった。このような危険性は、機器運転上、回避すべき問題である。

【0007】

近年、従来のプラズマ溶射法に代わる新しいセラミックス遮熱層の製膜法として、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）が注目されている。EB-PVD法によって合成されたセラミックス遮熱層は縦割れを多く含む柱状組織となり、その縦割れ部の変形によって熱応力を緩和することができるため、耐熱衝撃性が格段に向上する。

しかしながら、EB-PVD法で合成されたセラミックス遮熱層は、プラズマ溶射法で合成された従来のセラミックス遮熱層よりも熱伝導率が高く、遮熱効果に劣るという問題点があった。遮熱効果が低い場合、金属基材の温度が上昇し、酸化が加速されてコーティング膜の剥離が起こる可能性が高くなる。したがって、EB-PVD膜での低熱伝導化がさらなる遮熱コーティングの特性向上につながると考えられる。

【0008】

上記セラミックス遮熱層の低熱伝導化に関する知見としては、柱状組織内に複数の層を設けることが採用されている（例えば、特許文献1参照）。また柱状組織の配向を制御してジグザグ状にすることが報告されている（例えば、特許文献2参照）。さらに、従来の部分安定化 ZrO_2 に代わる $Gd_2Zr_2O_7$ などの低熱伝導物質をセラミックス遮熱層の構成材として用いるという技術報告もある（例えば、特許文献3参照）。

【特許文献1】特開平11-256304号公報（第1頁、図1～図6）

【特許文献2】米国特許第6455173（B1）号明細書（第1頁、図2～図3）

【特許文献3】米国特許第6258467号明細書（第1頁、図2）

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記特許文献1に示すように、柱状組織内に複数の層を設けるべく、セラミックス遮熱層の組織を制御したり、または上記特許文献2に示すように、柱状組織の配向を制御してジグザグ状に形成したりするためには、特殊な蒸着装置や手法が必須であり、設備費、製造コストおよび装置の運転コストが高騰する等の難点があるため、現実的ではなかった。また、そのような手法によって低熱伝導化しても、高温で焼結が起こり、低熱伝導化に有効なナノポアやギャップが消滅し、熱伝導率が上昇してしまうといった問題点があった。

【0010】

10

また、上記特許文献3に示すように、従来の安定化 ZrO_2 に代わる物質として $Gd_2Zr_2O_7$ などの低熱伝導性物質をセラミックス遮熱層の構成材として用いた場合には、それらの低熱伝導性物質が耐エロージョン性などの機械的特性に劣るといった問題点があり、低熱伝導化に関しては現在まで有効な手段は未だに確立されていない。特に上記遮熱コーティング部材をガスタービンやジェットエンジンなどの高温部材として適用した場合にセラミックス遮熱層の剥離が起こると、遮熱特性が急激に低下して金属基材の温度の急激な上昇を招き、部材が溶融したり、破壊したりするため、機器運転上の重要な障害となる問題点があった。

【0011】

なお、実際のガスタービン部品、例えばタービン翼では、翼面に $\Phi 1$ 程度の冷却用ガス孔を設けて翼内部から主流へ冷却ガスを噴出して部材の温度上昇を抑制している。遮熱層を溶射で形成した場合は、この冷却孔が溶射材で塞がれてしまうため、コーティング後に再度冷却孔をあけ直すなどの措置が必要であった。一方、従来の材料にEB-PVDプロセスを適用して遮熱層を形成した場合は、冷却孔は完全には塞がれないものの、開口部周囲にコーティング材が付着するため、冷却ガス量が低減し、十分な冷却特性が得られないという問題があった。

20

【0012】

本発明は上記従来の問題点を解決するためになされたものであり、特にガスタービンやジェットエンジンなどの高温部材に適用された場合においても、EB-PVD法で合成されたセラミックス遮熱層の低熱伝導化により遮熱性能を高めるとともに焼結による劣化を抑制し、長期間にわたって優れた耐熱性および耐久性を発揮する遮熱コーティング部材およびその製造方法を提供することを目的としている。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記目的を達成するために、種々の組成及び構造を有するセラミックス遮熱層を形成して遮熱コーティング部材を調製し、各セラミックス遮熱層の組成および構造が、熱伝導率に及ぼす影響を比較検討した。その結果、特にセラミックス遮熱層が、0.1~20mol%のランタン(La)を含む場合、好ましくは、0.1~10mol%の酸化ランタン(La_2O_3)を含む場合に、セラミックス遮熱層が効果的に低熱伝導化し、耐熱性および耐久性に優れた遮熱コーティング部材が得られるという知見を得た。本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

40

【0014】

すなわち、本発明に係る遮熱コーティング部材は、金属基材表面に金属結合層を介して、電子ビーム物理蒸着法(EB-PVD)によってセラミックス遮熱層を形成した遮熱コーティング部材において、上記セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有する安定化ジルコニア(ZrO_2)の柱状組織を有するとともに、ランタン(La)を0.1~20mol%、好ましくは酸化ランタン(La_2O_3)を0.1~10mol%含有することを特徴とする。

【0015】

酸化ランタン(La_2O_3)は、セラミックス遮熱層の焼結を抑制し、かつ熱伝導率を

50

低下させるために含有される成分であり、 $0.1 \sim 10 \text{ mol} \%$ の割合で含有される。この含有量が $0.1 \text{ mol} \%$ 未満の場合には上記熱伝導率の低減効果が少ない一方、 $10 \text{ mol} \%$ を超えるように過量に添加しても上記熱伝導率の低減効果は飽和してしまうとともに、耐熱衝撃性に乏しいパイロクロア相 ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) が多く生成する可能性が高くなる。

【0016】

また本発明の遮熱コーティング部材としては、金属基材表面に金属結合層を介して、電子ビーム物理蒸着法 (EB-PVD) によってセラミックス遮熱層を形成した遮熱コーティング部材において、上記セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有する安定化ジルコニア-ハフニア ($\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$) 固溶体の柱状組織を有するとともに、酸化ランタン (La_2O_3) を $0.1 \sim 10 \text{ mol} \%$ 含有することを特徴とする構成も適用できる。

10

【0017】

HfO_2 は ZrO_2 と全率固溶体を形成する。 HfO_2 は融点が高いため、含有量が多いほど耐熱性が向上するが、含有量が多いとセラミックス遮熱層の熱膨張係数を低下させて耐熱衝撃性を劣化させる。好ましい Hf/Zr 比は 0.5 以下である。

【0018】

また、前記セラミックス遮熱層に含有される安定化剤としては、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化エルビウム (Er_2O_3)、酸化ガドリニウム (Gd_2O_3)、酸化イッテルビウム (Yb_2O_3)、酸化ネオジム (Nd_2O_3)、酸化プラセオジム (Pr_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2) および酸化スカンジウム (Sc_2O_3) から成る群より選択されるいずれか、もしくはこれらを組み合わせた酸化物であることが好ましい。より好ましい酸化物は Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Er_2O_3 である。

20

【0019】

上記安定化剤 M_2O_3 (MはY、Er、Gd、Yb、Nd、Pr、Ce、Scの少なくとも一種) の添加量は、 $3 \sim 15 \text{ mol} \%$ の範囲が好適であり、この範囲において相安定性に優れた ZrO_2 もしくは $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ 固溶体を得られる。

この安定化剤を含む ZrO_2 もしくは $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ 固溶体と、 La_2O_3 とから成る遮熱コーティング層の組成は、「 $(\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x})\text{O}_2 - 3 \sim 15 \text{ mol} \% \text{M}_2\text{O}_3$ (MはY、Er、Gd、Yb、Ce、Nd、Pr、Scの少なくとも一種) - $0.05 \sim 10 \text{ mol} \% \text{La}_2\text{O}_3$ 」で表され、これを一般式で表すと下記の通りとなる。

30

すなわち、上記セラミックス遮熱層の組成を一般式： $(\text{Zr}_\alpha\text{Hf}_{1-\alpha})\text{O}_2 - \beta \text{mol} \% (\text{M}_2\text{O}_3) - \gamma \text{mol} \% (\text{La}_2\text{O}_3)$ で表したとき (但し、Mは安定化剤を構成する元素で、Y、Er、Gd、Yb、Ce、Nd、PrおよびScから選択される少なくとも1種の元素であり、 α 、 β 、 γ は係数である)、係数 α 、 β 、 γ 、 δ が関係式 $0.05 < \alpha < 1$ 、 $3 \leq \beta \leq 15$ 、 $0.1 \leq \gamma \leq 10$ をそれぞれ満足する。

上記各関係式を満足するように、安定化剤、 ZrO_2 、 HfO_2 および La_2O_3 量を調整してセラミックス遮熱層を形成したときに、熱伝導率が低く、かつ耐焼結性、相安定性に優れた遮熱コーティング部材を得られる。

【0020】

さらに、本発明に係る遮熱コーティング部材は、金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を形成した遮熱コーティング部材において、セラミックス遮熱層が金属基材の表面に対して垂直に延びる複数の柱状晶を有することを特徴とする。また、前記柱状晶は、基材に対して (100) もしくは (001) の面方向に配向性を有することを特徴とする。さらに前記柱状晶には、微細な薄板状もしくは棒状突起、あるいはこれらを組み合わせた構造 (サブグレイン) が表面に形成される (羽毛状構造) とともに、内部には複数の 100 nm 以下の微小な気孔が分散した構造を有するものとする。また、前記セラミックス遮熱層において、柱状晶間の空隙、柱状晶表面の突起 (サブグレイン) 間の微細空隙、柱状晶に内包される気孔などを合計したセラミックス遮熱層に含まれる気孔の体積分率は 10% から 50% であることが好ましい。気孔率が 10% 未満の場合には、セラミックス遮熱層の熱伝導率の低減効果が充分ではない。一方、気孔率が 50% を超えるよ

40

50

うに過大になると、セラミックス遮熱層の構造強度が低下してしまう。したがって、気孔率は10～50%の範囲であることが好ましいが、より好ましくは20～40%の範囲である。上記気孔率は、セラミックス遮熱層の断面組織についての拡大顕微鏡写真の画像解析によって測定できる。

【0021】

さらに上記遮熱コーティング部材において、前記金属結合層が、MCrAlY合金（但し、MはNi、Co、Feおよびそれらの合金から選択される少なくとも1種の金属）または白金アルミナイドから成ることが好ましい。

【0022】

本発明の遮熱コーティング部材は、前記金属結合層を介して前記セラミックス遮熱層が形成される金属基材が、ガスタービン部品であることを、特徴とする。またこの遮熱コーティング部材では、前記ガスタービン部品が、タービン静翼、タービン動翼、又は燃焼器部品であることが好ましい。すなわち本発明によれば、タービン翼や燃焼器部品等のガスタービン部品（ガスタービンエンジン部品）に用いて好適な遮熱コーティング部材が提供される。

10

【0023】

本発明に係る遮熱コーティング部材の製造方法は、金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって安定化ZrO₂蒸着材とLa系複合酸化物蒸着材との2種類の原料を同時に溶融させ、この混合蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする。

20

【0024】

また本発明に係る遮熱コーティング部材の製造方法としては、金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって安定化ZrO₂-HfO₂とLa系複合酸化物蒸着材との2種類の原料を同時に溶融させ、この混合蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする。

上記した各製造方法において、La系複合酸化物としては、Laを含む酸化物であれば問題なく適用できるが、より好ましくはLa₂Zr₂O₇、La₂Hf₂O₇である。

30

【0025】

本発明に係る遮熱コーティング部材の他の製造方法は、金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、安定化ZrO₂に、La₂O₃を添加した複合酸化物蒸着材を電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって溶融させ、この原料蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする。

【0026】

また本発明に係る遮熱コーティング部材の製造方法としては、金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、安定化ZrO₂-HfO₂に、La₂O₃を添加した複合酸化物蒸着材を電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって溶融させ、この原料蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする製造方法も適用できる。

40

【発明の効果】

【0027】

以上説明の通り、本発明に係る低熱伝導性遮熱コーティング部材およびその製造方法によれば、セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有するZrO₂もしくはZrO₂-HfO₂の柱状組織からなり、さらにLa₂O₃を所定量含有しているため、遮熱コーティング

50

層の熱伝導率を効果的に低減することが可能であり、さらに焼結を抑制し、高温における熱伝導率の上昇も抑制することができる。したがって、金属基材の温度を低下させて酸化を抑制することを可能とし、遮熱コーティング部材の遮熱性能および耐久性を飛躍的に高めることができる。よって、本発明の遮熱コーティング部材をガスタービン部品やジェットエンジン部品などの高温用部材に適用した場合には、これらの高温用部材の長寿命化による性能向上が図れるとともに、高温用部材を使用した機器の信頼性および耐久性を飛躍的に改善することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明の実施形態について添付図面を参照してより具体的に説明する。なお本発明は以下に示す実施形態に何ら限定されるものではなく、適宜変更して実施することが可能である。

【0029】

本発明に係る遮熱コーティング部材は、例えば図1に示すような三層構造を有するように構成される。まず、第1層としての金属基材1を被覆するように、第2層としての金属結合層2が形成される。この金属結合層2はMCrAlY合金（但し、MはNi、Co、Feまたはそれらの元素を組み合わせた合金）もしくは白金アルミナイドから成る。この金属結合層2表面上に遮熱コーティング層（セラミックス遮熱層）3が形成され、このセラミックス遮熱層3は安定化ZrO₂もしくは安定化ZrO₂-HfO₂により構成されるとともに、La₂O₃を0.1～10mol%含むものとなっている。

【0030】

上記金属基材1は、特に限定されるものではないが、一般にガスタービン翼や燃焼器の構成材として使用されるインコネル738等のNi基超合金やMarM509等のCo合金、さらにはステンレス鋼などの耐熱合金が広く適用できる。

【0031】

また金属結合層2は金属基材1と遮熱コーティング層3とを強固に接合する一方、金属基材1と遮熱コーティング層3との熱膨張差を吸収して両者間に発生する熱応力を緩和させる作用を発揮する。この金属結合層2を構成する材料としては、特に金属基材1および遮熱コーティング層3に対する耐食性、耐酸化性、および耐熱性が良好な観点から、MCrAlY合金（但しMはNi、Co、Feの少なくとも1種の金属）または白金アルミナイドからなる金属結合層2が好ましい。

【0032】

この金属結合層2を上記MCrAlY合金から形成する場合は、減圧プラズマ溶射法などの溶射技術または物理蒸着法（PVD）等によって上記合金成分を金属基材1表面上に成膜施工して形成される。一方、白金アルミナイドから形成する場合には、Ptめっきを施工後、Alの拡散処理によって金属基材1表面上に白金アルミナイドから成る金属結合層2が形成される。

【0033】

上記金属結合層2の成膜厚さは50～200μmの範囲が好適である。この金属結合層2の厚さが50μm未満の場合には、熱応力の緩和作用が不十分となる。一方、上記成膜厚さが200μmを超えるように過大にしても、上記効果は飽和し成膜時間が延びることになる。そのため、上記金属結合層2の成膜厚さは50～200μmの範囲に設定されるが、50～120μmの範囲がより好ましい。

【0034】

上記金属結合層2の表面上に、遮熱コーティング層3が形成される。遮熱コーティング層は、厚さに比例して遮熱効果が大きくなるが、厚さが過大になると剥離を生じやすくなり、逆に薄いと遮熱効果が低くなるため、その厚さは50～800μmの範囲とすることが好適である。より好ましい厚さの範囲は100～500μmである。

【0035】

上記構成に係る低熱伝導性遮熱コーティング部材およびその製造方法によれば、セラミ

10

20

30

40

50

ックス遮熱層が、安定化剤を含有する ZrO_2 または ZrO_2-HfO_2 固溶体の柱状組織からなり、さらに La_2O_3 を所定量含有しているため、遮熱コーティング層の熱伝導率を効果的に低減することが可能であり、金属基材の温度を低下させて酸化を抑制することを可能とし、遮熱コーティング部材の遮熱性能および耐久性を飛躍的に高めることができる。したがって、本発明の遮熱コーティング部材をガスタービン部品やジェットエンジン部品などの高温用部材に適用した場合には、これらの高温用部材の長寿命化による性能向上が図れるとともに、高温用部材を使用した機器の信頼性および耐久性を飛躍的に改善することが可能になる。

【実施例】

【0036】

10

(実施例1)

実施例1として、超合金(HS-188)から成る平板状の金属基材3表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが $100\mu m$ となるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、 La_2O_3 を5mol%含有する $ZrO_2-4mol\%$ (7mass%) Y_2O_3 蒸着材を原料とし、電子ビーム物理蒸着法(EB-PVD法)によって厚さが約 $300\mu m$ 、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより、図1に示すような構造を有する実施例1に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0037】

(実施例2)

20

実施例2として、実施例1で使用したものと同様の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが $100\mu m$ となるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、 La_2O_3 を5mol%含有する($Zr_{0.75}Hf_{0.25}$) $O_2-4mol\%$ (7mass%) Y_2O_3 蒸着材を原料とし、EB-PVD法によって厚さが約 $300\mu m$ 、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより実施例2に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0038】

(実施例3)

実施例3として、実施例1で使用したものと同様の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが $100\mu m$ となるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、 La_2O_3 を5mol%含有する($Zr_{0.5}Hf_{0.5}$) $O_2-4mol\%$ (7mass%) Y_2O_3 蒸着材を原料とし、EB-PVD法によって厚さが約 $300\mu m$ 、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより実施例3に係る遮熱コーティング部材を製造した。

30

【0039】

(実施例4)

実施例4として、実施例1で使用したものと同様の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を、厚さが $100\mu m$ となるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、 La_2O_3 を5mol%含有する($Zr_{0.25}Hf_{0.75}$) $O_2-4mol\%$ (7mass%) Y_2O_3 蒸着材を原料とし、EB-PVD法によって厚さが約 $300\mu m$ 、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより実施例4に係る遮熱コーティング部材を製造した。

40

【0040】

(実施例5)

実施例5として、超合金(HS-188)から成る平板状の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが $100\mu m$ となるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、 La_2O_3 を2mol%含有す

50

る $ZrO_2-4mol\%$ (7mass%) Y_2O_3 蒸着材を原料とし、電子ビーム物理蒸着法 (EB-PVD法) によって厚さが約 $300\mu m$ 、(001) 方向に配向性を有する気孔率約 25% の遮熱コーティング層 3 を形成することにより、図 1 に示すような構造を有する実施例 1 に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0041】

(実施例 6)

実施例 6 として、超合金 (HS-188) から成る平板状の金属基材 1 表面に減圧プラズマ溶射によって NiCoCrAlY 合金から成る金属結合層 2 を厚さが $100\mu m$ となるように施工した後、さらに、金属結合層 2 の表面上に、 La_2O_3 を 10mol% 含有する $ZrO_2-4mol\%$ (7mass%) Y_2O_3 蒸着材を原料とし、電子ビーム物理蒸着法 (EB-PVD法) によって厚さが約 $300\mu m$ 、(001) 方向に配向性を有する気孔率約 25% の遮熱コーティング層 3 を形成することにより、図 1 に示すような構造を有する実施例 1 に係る遮熱コーティング部材を製造した。

10

【0042】

(実施例 7)

実施例 7 として、実施例 1 で使用したものと同様の金属基材 1 表面に減圧プラズマ溶射によって NiCoCrAlY 合金から成る金属結合層 2 を厚さが $100\mu m$ となるように施工した後、さらに、金属結合層 2 の表面上に、 $ZrO_2-4mol\%$ (7mass%) Y_2O_3 蒸着材と $La_2Zr_2O_7$ 蒸着材との 2 種類の蒸着材を原料とし、EB-PVD 法によって厚さが約 $300\mu m$ 、(001) 方向に配向性を有する気孔率約 25% の遮熱コーティング層 3 を形成することにより実施例 7 に係る遮熱コーティング部材を製造した。

20

【0043】

(実施例 8)

実施例 8 として、実施例 1 で使用したものと同様の金属基材 1 表面に減圧プラズマ溶射によって NiCoCrAlY 合金から成る金属結合層 2 を厚さが $100\mu m$ となるように施工した後、さらに、金属結合層 2 の表面上に、 La_2O_3 を 5mol% 含有する $ZrO_2-4mol\%$ (7mass%) Er_2O_3 蒸着材を原料とし、EB-PVD 法によって厚さが約 $300\mu m$ 、(001) 方向に配向性を有する気孔率約 25% の遮熱コーティング層 1 を形成することにより実施例 8 に係る遮熱コーティング部材を製造した。

30

【0044】

(比較例 1)

一方、比較例 1 として、実施例 1 で使用したものと同様の金属基材 1 表面に減圧プラズマ溶射によって NiCoCrAlY 合金から成る金属結合層 2 を厚さが $100\mu m$ となるように施工した後、さらに、この金属結合層 2 の表面上に、La 成分を含有しない $ZrO_2-4mol\%$ (7mass%) Y_2O_3 蒸着材を原料とし EB-PVD 法によって厚さが約 $300\mu m$ 、(001) 方向に配向性を有する気孔率約 25% の遮熱コーティング層 3 を形成することにより比較例 1 に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0045】

(比較例 2)

また、比較例 2 として、実施例 1 で使用したものと同様の金属基材 1 表面に減圧プラズマ溶射によって NiCoCrAlY 合金から成る金属結合層 2 を厚さが $100\mu m$ となるように施工した後、さらに、この金属結合層 2 の表面上に、La 成分を含有しない $ZrO_2-4mol\%$ (7mass%) Y_2O_3 粉末を原料とし、大気プラズマ溶射法 (APS) によって厚さが約 $300\mu m$ 、気孔率約 20% の遮熱コーティング層 3 を形成することにより比較例 2 に係る遮熱コーティング部材を製造した。

40

【0046】

(比較例 3)

比較例 3 として、超合金 (HS-188) から成る平板状の金属基材 1 表面に減圧プラズマ溶射によって NiCoCrAlY 合金から成る金属結合層 2 を厚さが $100\mu m$ とな

50

るように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、 La_2O_3 を15mol%含有する ZrO_2 —4mol% (7mass%) Y_2O_3 蒸着材を原料とし、電子ビーム物理蒸着法 (EB-PVD法) によって厚さが約300 μm 、(001) 方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより、図1に示すような構造を有する比較例3に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0047】

(比較例4)

比較例4として、超合金 (HS-188) から成る平板状の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが100 μm となるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、 La_2O_3 を5mol%含有する ZrO_2 —1.5mol% (2.7mass%) Y_2O_3 蒸着材を原料とし、電子ビーム物理蒸着法 (EB-PVD法) によって厚さが約300 μm 、(001) 方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより、図1に示すような構造を有する比較例4に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0048】

(評価試験)

このように製造した各実施例および比較例に係る遮熱コーティング部材のサンプルについて、バーナーリグ試験を実施することにより、各遮熱コーティング部材の熱衝撃特性を評価した。上記バーナーリグ試験は、各高温部材としての遮熱コーティング部材の金属基材底面を水で冷却しつつ、遮熱コーティング層側を、その表面温度が1300℃となるように1時間加熱する操作と、10分間冷却する操作とを1サイクルとする加熱—冷却サイクルを繰り返して作用させ、遮熱コーティング層が剥離するまでの繰り返しサイクル数を熱サイクル寿命として測定して各遮熱コーティング部材の耐久性および信頼性を評価した。上記バーナーリグ試験の結果を下記表1に示す。

【0049】

【表1】

	Hf/Zr比	安定化剤	La_2O_3 添加量	形成方法	熱サイクル 寿命
実施例1	—	4mol% Y_2O_3	5mol%	EB-PVD(1蒸着材)	>500
実施例2	0.25	4mol% Y_2O_3	5mol%	EB-PVD(1蒸着材)	>500
実施例3	0.5	4mol% Y_2O_3	5mol%	EB-PVD(1蒸着材)	410
実施例4	0.75	4mol% Y_2O_3	5mol%	EB-PVD(1蒸着材)	350
実施例5	—	4mol% Y_2O_3	2mol%	EB-PVD(1蒸着材)	451
実施例6	—	4mol% Y_2O_3	10mol%	EB-PVD(1蒸着材)	340
実施例7	—	4mol% Y_2O_3	5mol%	EB-PVD(2蒸着材)	>500
実施例8	—	4mol% Er_2O_3	5mol%	EB-PVD(1蒸着材)	>500
比較例1	—	4mol% Y_2O_3	—	EB-PVD(1蒸着材)	210
比較例2	—	4mol% Y_2O_3	—	APS	50
比較例3	—	4mol% Y_2O_3	15mol%	EB-PVD(1蒸着材)	181
比較例4	—	1.5mol% Y_2O_3	5mol%	EB-PVD(1蒸着材)	30

【0050】

上記表1に示す結果から明らかなように、所定量の La_2O_3 を含むセラミックス遮熱層を形成した各実施例に係る遮熱コーティング部材によれば、熱サイクル寿命が大幅に改善されることが判明した。一方、 La_2O_3 を全く含有せず、安定化ジルコニアのみから成る遮熱コーティング層3を形成した各比較例1, 2に係る遮熱コーティング部材によれ

ば、熱サイクル寿命特性が相対的に低下することが判明した。

【0051】

また、実施例2, 3, 4を比較すれば、Zr/Hf量は0.5以下とすることが好ましいことがわかる。さらに、実施例1, 5, 6、比較例3によって、 La_2O_3 添加量は10mol%以下が好ましいことが判明した。さらに比較例4によって、 Y_2O_3 添加量（安定化剤量）が3mol%以下の場合は相の安定性が悪く、多くの単斜晶が生成して熱サイクル特性が劣化することが判明した。さらに図3は、実施例1及び比較例1に係る遮熱コーティング部材について、温度1200℃で0～50時間熱処理した後におけるセラミックス遮熱層の熱伝導率を測定した結果である。図3に示す結果から明らかなように、 La_2O_3 を添加することによって、初期の熱伝導率を著しく低下させることが可能であり、また長時間の熱処理を実施しても熱伝導率の上昇が効果的に抑制できることが判明した。なお高温における熱伝導率の上昇は、セラミックス遮熱層の焼結による緻密化によって起こると考えられるが、 La_2O_3 は焼結を抑制する効果もあるため、高温での熱伝導率の上昇も抑制でき、皮膜の低熱伝導化が維持される。さらに、 ZrO_2 の一部を HfO_2 で置換することによりさらに耐熱焼結性が向上し、熱伝導率の上昇を抑制できる。

10

【0052】

また図4は、実施例1および比較例1に係る遮熱コーティング部材について、セラミックス遮熱層の組織形態を比較した電子顕微鏡写真である。実施例1においては、 La_2O_3 が添加されていることによって、遮熱層の柱状晶内に羽毛状構造が多く導入されていることが明白である。 La_2O_3 添加によって母相中に酸素空孔や格子ひずみが導入され、熱伝導率が低下することも考えられるが、それらの低熱伝導化に対する寄与は30%程度であり、熱伝導率の低下は主に羽毛上構造等の欠陥が導入されたためであると考えられる。羽毛上構造が導入されたのは、 La_2O_3 添加によって蒸着中の拡散や焼結を抑制したためである。一方、比較例1においては、 La_2O_3 が添加されていないため、羽毛状構造の発達が不十分であり、熱伝導率の低減効果も小さいことが組織形態からも判明した。

20

【0053】

さらに、図5は、実施例1および比較例1に係る遮熱コーティング部材について、バーナー試験後におけるCoNiCrAlY合金から成る金属結合層に形成される酸化層の厚さを調査し対照したグラフである。実施例1では酸化層の厚さが小さく、酸化による被害が少ないことが確認できた。これは、実施例1におけるセラミックス遮熱層の熱伝導率が低いために、CoNiCrAlY合金製金属結合層の表面温度を、比較例1よりも低下させることができたためである。本実施例によれば、セラミックス遮熱層の低熱伝導化によって基材表面温度を低下させることが可能であり、皮膜剥離までの寿命を大幅に長期化することが可能になる。

30

【0054】

（実施例10）

実施例10として、ガスタービンエンジン用タービンブレード（金属基材1）の表面にPtAlから成る金属結合層2を施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、 La_2O_3 を5mol%含有する ZrO_2 -4mol%（7mass%） Y_2O_3 蒸着材を原料とし、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD法）によって、（001）方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成した遮熱コーティング設置タービンブレード（遮熱コーティング部材）を製造した。

40

【0055】

（比較例5）

一方、比較例5として、実施例10で使用したものと同様のタービンブレード（金属基材1）表面にPtAlから成る金属結合層2を施工した後、さらに、金属結合層2の表面上に、La成分を含有しない ZrO_2 -4mol%（7mass%） Y_2O_3 蒸着材を原料としEB-PVD法によって、（001）方向に配向性を有する気孔率約25%の遮熱コーティング層3を形成することにより比較例5に係る遮熱コーティング設置タービンブレード（遮熱コーティング部材）を製造した。

50

【0056】

図6は、実施例10及び比較例5にて作製したタービンプレードを1050℃の高温ガス中に保持し、内部に冷却空気を供給して金属結合層2の表面温度を測定した結果を示すグラフである。タービンプレードに遮熱コーティング層を施工すると、ブレードの冷却孔がコーティングの堆積で小さくなり、冷却空気の流量が低下する。図6では横軸の「空気冷却減少量」として、この冷却空気の減少量をとっている。同グラフから、比較例5の場合はコーティングによる孔径の減少により、冷却空気量が低下し、金属温度が目標温度 t_0 を超えるため、コーティング後に孔径の再加工が必要である。これに対して、実施例10のタービンプレードでは、コーティング後においても金属部分の温度は目標温度を十分に下回ることが分かる。このことから本発明に係る遮熱コーティング層を形成した場合は、冷却孔の再加工など煩雑な工程を実施しなくても十分な低温化が実現でき、金属基材の上昇を抑えて金属基材の酸化を抑制できるので、基材からの皮膜剥離までの寿命を大幅に長期化することが可能になることが確認できた。

10

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】EB-PVD法によってセラミックス遮熱層を形成した本発明に係る遮熱コーティング部材の一実施例の構成例を示す断面図。

【図2】溶射法によってセラミックス遮熱層を形成した従来の遮熱コーティング部材の構成例を示す断面図。

【図3】実施例1及び比較例1に係る遮熱コーティング部材について、温度1200℃で0～50時間熱処理した後におけるセラミックス遮熱層の熱伝導率を測定した結果を示すグラフ。

20

【図4】セラミックス遮熱層の組織形態を比較した電子顕微鏡写真。

【図5】実施例1および比較例1に係る遮熱コーティング部材について、バーナーリグ試験後におけるCoNiCrAlY合金から成る金属結合層に形成される酸化層の厚さを調査し対照したグラフ。

【図6】実施例10及び比較例5に係るタービンプレードの遮熱特性を比較したグラフ。

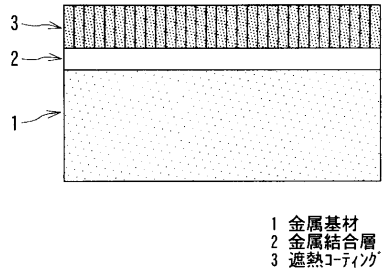
【符号の説明】

【0058】

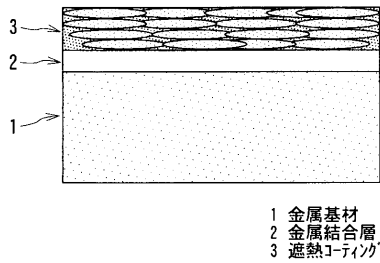
- 1 金属機材
- 2 金属結合層
- 3 遮熱コーティング層（セラミックス遮熱層）

30

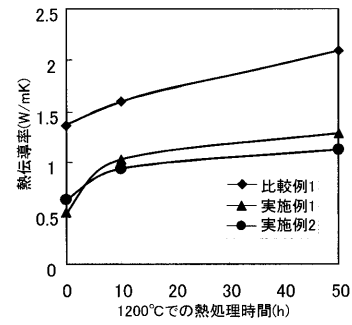
【図 1】



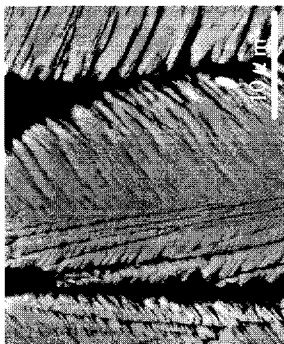
【図 2】



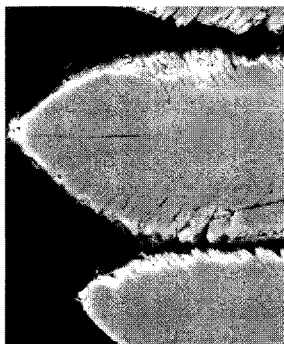
【図 3】



【図 4】

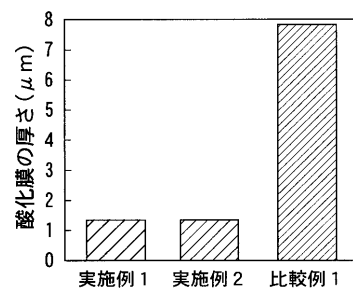


実施例1
熱伝導率=0.5W/mK

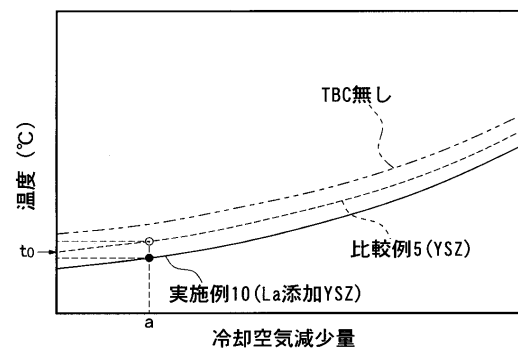


比較例1
熱伝導率=1.4W/mK

【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 山口 哲央
愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号 財団法人ファインセラミックスセンター内
- (72)発明者 木村 和成
愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号 財団法人ファインセラミックスセンター内
- (72)発明者 松原 秀彰
愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号 財団法人ファインセラミックスセンター内
- (72)発明者 松永 康夫
愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号 財団法人ファインセラミックスセンター内
- (72)発明者 松本 晃一
東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石川島播磨重工業株式会社内
- (72)発明者 茂垣 康弘
東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石川島播磨重工業株式会社内
- (72)発明者 荒木 隆人
東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石川島播磨重工業株式会社内

審査官 市枝 信之

- (56)参考文献 特開平10-212108 (JP, A)
特開2000-096216 (JP, A)
特表2001-505620 (JP, A)
国際公開第02/081768 (WO, A1)
特開平07-102363 (JP, A)
特開平02-156078 (JP, A)
特開昭63-244530 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 24/00 ~ 30/00
C23C 4/00 ~ 6/00
C23C 14/00 ~ 14/58
B32B 1/00 ~ 35/00
F01D 1/00 ~ 11/10
F02C 1/00 ~ 9/58