

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4753483号  
(P4753483)

(45) 発行日 平成23年8月24日 (2011. 8. 24)

(24) 登録日 平成23年6月3日 (2011. 6. 3)

(51) Int. Cl.

F I

**C 2 3 F 1/00 (2006. 01)**

C 2 3 F 1/00 1 0 3

**C 2 3 C 10/48 (2006. 01)**

C 2 3 C 10/48

**C 2 3 F 1/20 (2006. 01)**

C 2 3 F 1/20

**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

D

請求項の数 12 外国語出願 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-83941 (P2001-83941)  
 (22) 出願日 平成13年3月23日 (2001. 3. 23)  
 (65) 公開番号 特開2002-38283 (P2002-38283A)  
 (43) 公開日 平成14年2月6日 (2002. 2. 6)  
 審査請求日 平成20年3月24日 (2008. 3. 24)  
 (31) 優先権主張番号 09/534512  
 (32) 優先日 平成12年3月24日 (2000. 3. 24)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500002515  
 ジーイー エイビエーション サービス  
 ズ オペレーション (プライベート)  
 リミテッド  
 シンガポール国 5 0 8 7 2 6 ナンバー  
 2 3 ローヤング ウェイ (番地なし)  
 (74) 代理人 100137545  
 弁理士 荒川 聡志  
 (74) 代理人 100105588  
 弁理士 小倉 博  
 (74) 代理人 100106541  
 弁理士 伊藤 信和  
 (74) 代理人 100129779  
 弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超合金基体上に拡散皮膜を再生する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被覆された超合金基体 ( 1 9 ) から付加皮膜 ( 1 4 ) の厚みの少なくとも一部を制御下に除去する方法であって、

外側の付加層 ( 1 4 ) と、この外側付加層 ( 1 4 ) と超合金基体 ( 1 9 ) との間の拡散ゾーン ( 1 6 ) とを含む被覆された超合金基体 ( 1 9 ) を用意する段階を含み、

前記超合金基体 ( 1 9 ) は、Ni 基超合金及び Ni - Co 基超合金より成る群の中から選択される超合金からなり、

前記超合金基体 ( 1 9 ) は、基体 ( 1 8 ) の表面をアルミニウム含有化学種と反応させて M A l (ここで、M は Pt、Co、Ni 又はこれらの組合せである) 及び A l の付加外側層 ( 1 4 ) を形成することによって設けられた拡散アルミ化合物の皮膜 ( 1 2 ) を含んでおり、拡散ゾーン ( 1 6 ) が基体 ( 1 8 ) との元素拡散によって高温暴露中に付加層 ( 1 4 ) の下に形成されたものであり、

前記方法は、さらに、

被覆された超合金基体 ( 1 9 ) を、拡散ゾーン ( 1 6 ) には実質的に影響を及ぼすことなく基体 ( 1 9 ) から外側付加層 ( 1 4 ) を少なくとも部分的に除去するのに十分な所定時間所定条件下で所定の化学ストリッピング溶液に接触させる段階と、

外側付加層 ( 1 4 ) が少なくとも部分的に除去された超合金基体 ( 1 9 ) を化学ストリッピング溶液との接触から引き出す段階と、

ストリッピング溶液を中和して皮膜がさらに除去されるのを阻止する段階と

10

20

を含んでなり、

上記化学ストリッピング溶液が、硝酸と水との混合水溶液 1 リットル当たり 0 . 1 ~ 1 . 0 g の量で  $\text{NH}_4\text{F}$  を含む  $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ 、硝酸と水との混合水溶液 1 リットル当たり 0 . 1 ~ 1 . 0 g の量で  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を含む  $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ 、又は硝酸と水との混合水溶液 1 リットル当たり 1 0 ~ 2 0 g の二フッ化水素アンモニウムからなる、方法。

【請求項 2】

化学ストリッピング溶液を 1 5 ( 6 0 ° F ) ~ 8 0 ( 1 7 6 ° F ) の温度に維持する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

化学ストリッピング溶液を室温に維持する、請求項 2 記載の方法。

10

【請求項 4】

被覆された超合金基体 ( 1 9 ) を 6 0 分以下の所定時間浸漬する、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記超合金基体 ( 1 9 ) が、2 5 ~ 3 5 分の所定時間浸漬されるルネ (Rene) 8 0 である、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記所定時間が 3 0 分である、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記超合金基体 ( 1 9 ) が、2 5 ~ 3 5 分の所定時間浸漬されるルネ (Rene) 1 2 5 である、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 8】

ストリッピング溶液を中和する段階が、さらに、引き出した基体 ( 1 9 ) を塩基性溶液と接触させることを含む、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

前記塩基性溶液が p H 7 ~ 9 の  $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$  又は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の水溶液である、請求項 8 記載の方法。

【請求項 1 0】

ストリッピング溶液を中和する段階が、さらに、基体 ( 1 9 ) を水と接触させることを含む、請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 1 1】

被覆された超合金基体 ( 1 9 ) を修復する方法であって、  
外側の付加層 ( 1 4 ) と、この外側付加層 ( 1 4 ) と超合金基体との間の拡散ゾーン ( 1 6 ) とを含む被覆された超合金基体 ( 1 9 ) を用意する段階を含み、

前記超合金基体 ( 1 9 ) は、 $\text{Ni}$  基超合金及び  $\text{Ni} - \text{Co}$  基超合金より成る群の中から選択される超合金からなり、

前記超合金基体 ( 1 9 ) は、基体 ( 1 8 ) の表面をアルミニウム含有化学種と反応させて  $\text{MAl}$  (ここで、 $\text{M}$  は  $\text{Pt}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  又はこれらの組合せである) 及び  $\text{Al}$  の付加外側層 ( 1 4 ) を形成することによって設けられた拡散アルミ化物の皮膜 ( 1 2 ) を含んでおり、拡散ゾーン ( 1 6 ) が基体 ( 1 8 ) との元素拡散によって高温暴露中に付加層 ( 1 4 ) の下に形成されたものであり、

40

前記方法は、さらに、

被覆された超合金基体 ( 1 9 ) を、拡散ゾーン ( 1 6 ) には影響を及ぼすことなく基体から外側付加層 ( 1 4 ) を少なくとも部分的に除去するのに十分な所定時間所定の化学ストリッピング溶液に浸漬する段階と、

外側付加層 ( 1 4 ) が少なくとも部分的に除去された超合金基体 ( 1 9 ) を化学ストリッピング溶液から引き出す段階と、

ストリッピング溶液を中和して皮膜がさらに除去されるのを不活性化する段階と

超合金基体 ( 1 9 ) を検査する段階と、

超合金基体 ( 1 9 ) の欠陥を修復する段階と、

50

部分的にストリッピングされた基体の外面上に所定量のアルミニウムを析出させるのに十分な時間高温でアルミニウムの気相に超合金基体(19)を暴露することによって超合金基体(19)の外側付加層(14)を回復する段階と、超合金基体を所定の高温で熱処理することによって保護アルミ化合物皮膜を形成する段階とを含み、上記化学ストリッピング溶液が、硝酸と水との混合水溶液 1リットル当たり0.1~1.0gの量で $\text{NH}_4\text{F}$ を含む $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ 、硝酸と水との混合水溶液 1リットル当たり0.1~1.0gの量で $\text{NH}_4\text{Cl}$ を含む $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ 、又は硝酸と水との混合水溶液 1リットル当たり10~20gの二フッ化水素アンモニウムからなる、方法。

【請求項12】

所定の高温でアルミニウムの気相に超合金基体(19)を暴露することによって超合金基体(19)の外側付加層(14)を回復するプロセスが、以前の皮膜が完全に除去されたニッケル含有超合金基体上に外側付加層を回復するプロセスと実質的に同じである、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超合金基体上に形成された拡散皮膜に係り、特に超合金基体上に形成された拡散皮膜を再生する新規な方法に係る。

【0002】

【従来の技術】

ガスタービンエンジン内で高温の燃焼ガスに暴露される翼のような超合金基体上で環境保護用としてまた断熱皮膜(TBC)系のボンディングコートとして用いられる現状の皮膜としてはニッケルや白金のアルミ化合物がある。これらの皮膜は、酸化や腐蝕による攻撃に対する保護を与えるために超合金基体材料、通常ニッケル基超合金の上に設けられる。これらの皮膜は異なるいくつかの方法で基体上に形成される。例えば、アルミ化ニッケルNiAlは通常、基体を高温でアルミニウムに富む雰囲気に曝すことによってニッケル基超合金上に外皮として成長する。外層のアルミニウムが基体中に拡散し、基体から外方に拡散してくるニッケルと結合してNiAlの外側皮膜を形成する。この皮膜の形成は拡散過程の結果であるので、他の元素と同様にAlとNiの化学的な勾配が生じることが認められている。しかし、Alは物品の外面で相対濃度が高く、その拡散を基体中に熱力学的に推進し、元の基体中に拡がる拡散ゾーンを作り出し、そしてこのAl濃度は基体中に入っていくにつれて次第に低下する。逆に、Niは基体内では高めの濃度であり、アルミニウムの薄い層を通して拡散してアルミ化ニッケルを形成する。拡散ゾーン内のNiの濃度は、外方に拡散してNiAlを形成するにつれて変化する。元の表面より下のレベルでは基体の最初のNi組成が維持されるが、拡散ゾーン内でのNi濃度はそれより低く拡散ゾーン内への距離に応じて変化する。その結果、物品の外面でNiAlが形成されるが、外面と元の基体組成物との間にはNiとAlの変化する組成の勾配が形成される。基体から外へ拡散するNiその他の元素と析出したアルミニウムAlの濃度勾配は物品の外面とその基体の元々の組成を有する部分との間に拡散ゾーンを作り出す。もちろん、この被覆された基体を酸化雰囲気暴露すると一般にアルミ化ニッケル上にアルミナ層が形成される。

【0003】

いくつかの皮膜系では、アルミ化白金(PtAl)皮膜を形成するために、ニッケル基超合金上に白金の薄い層を所定の厚さに電気めっきする。次いで、この白金をアルミニウムに富む雰囲気高温で暴露すると、アルミニウムが白金中に拡散しこれと反応してPtAlの外層が成長する。同時に、Niが基体から外に向かって拡散して基体の組成が変化する一方、アルミニウムが内側に向かって白金を通り基体の拡散ゾーン中に移動する。こうして、Ptの薄い層を電気めっきした基体を高温でアルミニウムに富む雰囲気暴露することによって(Pt, Ni)Alの複合組織が形成される。アルミニウムが基体の内側に向かって拡散し、NiがPtを通して反対方向に拡散して拡散ゾーンを作り出すにつれて

10

20

30

40

50

、 $PtAl_x$ 相が溶液から析出するので得られる $Pt-NiAl$ 金属間化合物も $PtAl_x$ 金属間化合物の析出物を含有する( $x$ は2又は3)。アルミ化ニッケル皮膜と同様に、アルミニウムに富む外面から内側の基体表面に向かってアルミニウムの勾配が生じ、 $Ni$ その他の元素が基体からアルミニウムに富む付加層に向かって外方に拡散するのでこれらの元素の勾配が生じる。ここで、前の例と同様に、アルミ化白金とアルミ化ニッケルの両方を含み得るアルミニウムに富む外側層が外面に形成され、一方その外側層の下に拡散層が作り出される。アルミ化ニッケル皮膜と同様に、この被覆された基体を酸化雰囲気暴露すると一般にアルミナの外側層が形成される。

【0004】

これらのアルミ化物はまた、アルミ化物の上に設けられるイットリア安定化ジルコニア( $YSZ$ )のように追加で設けられる耐熱セラミック皮膜と基体との間の中間層である断熱系のボンディングコートとしても用いられる。しかし、これらの拡散アルミ化物を形成する方法は本質的に同じである。すなわち、通常は高温でパックプロセス(pack process)又は $CV$ プロセスによって基体をアルミニウムに暴露することにより拡散の結果としてアルミ化物を形成する。

【0005】

ガスタービンエンジンの高温酸化雰囲気中で時間が経つと、環境皮膜として設けられたにしても又は断熱系のボンディングコートとして設けられたとしても、これら皮膜は、翼上への高温ガスの衝突による浸食、燃焼生成物中の汚染物と翼の金属表面との反応による浸食、及び酸化を始めとする進行過程のひとつ又は組合せの結果として最終的に劣化する。燃焼の生成物はこれらの外面上に蓄積されることが多い。高温のエンジン環境に暴露される結果としての劣化に加えて、翼は作動中各種の要因によって損傷を受け得、その損傷した領域の除去後、溶接、被覆加工又は $PACH$ 法のような周知の方法で修復する必要がある。使用後の翼を修復するためには、エンジン環境に日常曝される結果としての燃焼生成物、腐蝕生成物及び酸化生成物ばかりでなく、以前に設けられていた皮膜も作動中にすでに除去されてしまっていなければ除去する必要がある。

【0006】

被覆されたブレードの修復のための従来の技術では残っている皮膜をすべてタービンブレードから化学的にストリッピングする。米国特許第4746369号に記載されているように、これらの修復法のひとつでは酸ストリッピングを使用する。皮膜は拡散過程によって基体中に成長しているので、酸ストリッピングは、元の基体材料並びにアルミ化ニッケル及び外側のアルミナ層を含めて拡散ゾーンを攻撃する。もちろん、皮膜は腐蝕過程からの化学的な攻撃に耐え、基体翼を保護することができるその能力のために選択されているのであるから、この酸ストリッピング法はさらに複雑である。また、皮膜をストリッピングする現存の方法は翼に対する化学的攻撃が制御されている。特別な注意をしない限り、皮膜を除去するのに用いる化学溶液は保護皮膜の下領域を激しく攻撃する。したがって、皮膜の除去は外側の皮膜層や拡散層に影響を及ぼし、基体又はその一部を直接攻撃することがあり得る。これら部品は薄いので、拡散ゾーン中に合体させられた最初の基体の少なくとも一部を除去する修復プロセスでは、最小の壁厚が冒されることは許容できないので翼を再使用できる回数が制限される。

【0007】

米国特許第4425185号に開示されているような他の方法は、ハステロイ(Hastelloy)- $X$ 基体からこの基体に悪影響を及ぼすことなくアルミ化ニッケルのような皮膜を除去することをその目的としている。この方法では $Ni$ 基超合金と比べて $Ni$ 含量の低いハステロイ(Hastelloy)- $X$ 基体に対する影響が最小になり得るが、それでもアルミ化ニッケルと基体との間に形成された拡散ゾーンが除去される。また、この方法は約50%のみの $Ni$ を含有するハステロイ(Hastelloy) $X$ のような合金では有効な方法であり得るが、80%を超える $Ni$ を含み得る $Ni$ 基超合金には有効ではない。

【0008】

皮膜を除去する他の方法が本発明の譲受人に譲渡されているシェファ- $(Shaeffer)$ らの米

10

20

30

40

50

国特許第5851409号に記載されている。この方法では、ショットピーニングなどによって、拡散ゾーンの延性 - 脆性遷移温度より低い温度で環境保護皮膜に機械的な衝撃を与える。この機械的作用によって皮膜中に亀裂が形成され、そのためストリッピング溶液が皮膜中を基体と拡散ゾーンとの間の界面近傍中まで浸透しやすくなり、除去プロセスがスピードアップされる。この方法の欠点は、拡散ゾーンへの浸透が全体ではなくてもかなり起こり、最初の基体から合体された拡散ゾーンの少なくとも一部が除去されるので、その作用の結果としてその物品の厚さが望ましくないほど薄くなることである。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

必要とされているのは、ニッケル基超合金基体に設けられたアルミ化ニッケル皮膜の最外層を、実質的にその超合金基体から形成されアルミ化ニッケル皮膜の最外層の下に位置する拡散層に影響を及ぼすことなく、又はその影響を最小にして前記最外層を除去する方法である。この皮膜の最外層の除去と関連して、超合金基体を修復した後アルミ化ニッケル皮膜を回復又は再生する方法が得られる。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、高温で作動する部品であって、苛酷な環境すなわちジェットエンジンの酸化・腐食性の排気のような高温雰囲気から保護するための環境保護用のアルミ化物皮膜を含んでいるニッケル基超合金又はニッケル含有超合金の部品に適用可能である。そのような環境条件に曝される典型的なニッケル基超合金又はコバルト基超合金の部品としては、ベーン、ノズルもしくはブレードの形態の翼、シュラウド、燃焼ライナ及びオーグメンタハードウェアがある。

#### 【0011】

本発明は、拡散アルミ化物皮膜の下にある拡散層をほとんど又は全く除去することなく高価なエンジンハードウェアを修復することが可能のように拡散アルミ化物皮膜の外側層を除去することによってそのハードウェアの寿命を延ばす。この保護性の拡散アルミ化物皮膜は、よく知られているいくつかのプロセスのうちのいずれかを用いて部品の基体をアルミニウム含有化学種に暴露することによって超合金部品上に形成される。この部品基体をアルミニウム含有化学種に暴露する前にその超合金基体上に白金層を電着してもよい。得られる保護皮膜は、アルミニウムが下にあるニッケル超合金基体、コバルト基超合金基体又は白金めっき超合金基体からなる物質中に拡散する結果形成される。この皮膜は、変化していない超合金基体を覆う少なくとも2つの区別される部分をもっている。最初の部分は実質的にアルミ化物である層からなる外側部分である。このアルミ化物層は、基体の主要な成分元素であるNi及び/又はCoが基体から外に向かって拡散しその付加層内でアルミニウムと結合して形成される。白金が存在すると、このアルミ化物は基体の化学組成に応じてPtAl、NiAl、CoAl又はこれらの組合せを形成し得る。これらのアルミ化物は拡散によって形成される規則的な金属間化合物であるので、最初はこの外側部分を横切ってAl及びPt、NiAl及び/又はNiAl及び/又はCoAlの勾配が生じる。第二の部分は、付加したアルミニウム及び基体の元素の高温拡散の結果生じる化学組成をもっているが、それでも基体やアルミニウムとは異なっている拡散層である。この拡散層は影響を受けてない基体と外側の付加層との間の中間層であり、元の基体の一部分と一体である(incorporate)。この層の組成は含まれているさまざまな元素によって変わる。基体が電気めっきしたPt層を含んでいれば、基体と外側付加層との間には任意にPtに富む層が生じる。酸化性の雰囲気に暴露すると通常外側の付加部分内の過剰のAlは酸素と結合してアルミナ層を形成する。

#### 【0012】

本発明では、最初に、超合金部品の外側層に付着している可能性がある燃焼生成物をすべて通常の方法で取り除く。これらの方法には軽い機械的なバフ磨き又は適切な化学溶剤を用いたクリーニングがある。次に超合金物品をあらかじめ選択した所定の化学ストリッピング溶液とあらかじめ選択した所定の時間接触させる。物品は、外側の付加層の少なくとも

10

20

30

40

50

も一部を基体から除去するのに十分な時間だけ溶液中に保つ。次いでこの超合金基体を化学ストリッピング溶液から引き出してその溶液との接触をやめる。このとき外側の付加層の少なくとも一部が除去されている。超合金基体上のストリッピング溶液を中和して残りの皮膜の浸食が続かないようにする。

【 0 0 1 3 】

このストリッピング作業が終わると、必要に応じてニッケル基超合金基体を確立されている手法に従って修復し、その後再度被覆することができる。修復には溶接、クラディング、P A C H、ろう付けその他の確立されている手法がある。その後物品を皮膜の形成用に確立されている方法に従って被覆することができる。

【 0 0 1 4 】

本発明のひとつの利点は、修復する物品からの除去による影響を受けるのがアルミ化物皮膜の外側の付加層のみであるということである。その外側付加層の下にある拡散層は実質的に影響を受けない。

【 0 0 1 5 】

本発明の別の利点は、通常のV P Aプロセスによって、すなわち、アルミニウムの層を付加し、残っている下の物質からのN i、C o及びこれらの組合せの拡散により付加層内にアルミ化物層を回復させることによって、ストリッピングプロセスによる部品の弱化や薄化が起こらないように保護性の外側層を回復することができることである。また、P tの薄い層を電気めっきすることができ、複合の(N i, P t) A l及び/又は(C o, P t) A lを形成してもよい。

【 0 0 1 6 】

本発明のさらに別の利点は、ニッケル基超合金物品を何回も修復サイクルにかけられるようにすることによってその物品の寿命を延ばすことである。部品の厚さを損なうことなくその物品をストリッピングし、修復し、再被覆することができ、こうして修復された物品は元の皮膜と同程度に有効な回復された保護皮膜をもっている。

【 0 0 1 7 】

本発明のその他の特徴と利点は、本発明の原理を例示として示す添付の図面を参照した以下の好ましい実施形態に関する詳細な説明から明らかとなろう。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

本発明は、環境保護を提供するため、又は後に設けられる断熱皮膜用のボンディングコートとして機能させるために形成された拡散アルミ化物皮膜を有するニッケル基超合金部品に広く適用可能である。これらの部品は、苛酷な環境条件で、通常高温の酸化・腐食性雰囲気中で作動する。このような部品の注目すべきものはガスタービンエンジンの高温セクションで見られ、タービンプレードやベーンを挙げることができる。その他の代表例としてはシュラウド、燃焼ライナ及びオーグメンタハードウェアがある。

【 0 0 1 9 】

ここで、拡散アルミ化物皮膜12で被覆されたタービンプレード10の外面まで延びる中心線を通る平面に対して垂直にとった一部断面図である図1を参照する。このタービンプレードの主材はN i、C o又はN iとC oの組合せの超合金でよい。ニッケル基超合金中のN iもコバルト基超合金中のC oもいずれも基体から外に向かって拡散し、これら超合金はN iとC oをさまざまな割合で含み得る。N i基超合金に関連して超合金基体について議論するが、C o基超合金基体やN i C o基超合金基体もこれらの基体に拡散アルミ化物を形成する方法は実質的に同じであるので代わりに用いることができるものと了解されたい。ブレード10は、高温でアルミニウムの気相化学種に暴露することによって付加アルミニウム層で被覆される。これは、よく知られているいくつかの工業プロセスのいずれかによって実施される。例としては、気相アルミ化例えばC V D及びオーバーザパック(over-the-pack)プロセスがある。アルミニウムに暴露する前に、変化させた(P t, N i)アルミ化物皮膜が望まれる場合には、任意にブレードに白金を電気めっきしてもよい(図1には示してない)。ブレードが高温に保たれている間基体マトリックスからN iがA

10

20

30

40

50

1に富む付加層に向かって外方に拡散するにつれて、外側の付加層ともいわれ図1に14で示すニッケルアルミ化物皮膜又はPtが含まれている場合は改変(Pt, Ni)アルミ化物が外側層に形成される。もちろん、拡散はNiに限られることはなく、系は熱力学的平衡に達しようとするのでアルミニウムが外側の付加層から内側に向かって拡散するにつれて他の元素も基体19から外側に向かって拡散する。これにより、図1に示されているように拡散ゾーン又は層16が生成する。また拡散ゾーンには各種元素の組成勾配も存在する。しかし、外側の付加ゾーン内ではMAl(MはPt、Ni、Co及びこれらの組合せより成る群の中から選択される)及びAlが形成される。ニッケル基超合金の場合、外側の付加ゾーンは主としてニッケルアルミ化物であり、場合によってPtが存在するときには(Pt, Ni)Alである。過剰のアルミニウムが存在することもあり、これはブレードが酸化性の雰囲気暴露されたときにアルミナの非常に薄い外側スケール(図示していない)を自然に形成することができる。このアルミナスケールは生成するとオングストローム又は数ミクロン分の1で測定される。拡散アルミ化物皮膜12の全体の厚さはいろいろであり得るが、通常は約0.004インチ以下であり、約0.003インチの厚さがより一般的である。基体中に成長する拡散層16の厚さは通常約0.0005~0.0015インチであり、約0.001ミルの厚さがより一般的であり、一方外側の付加層14はその残りであり、通常は約0.0015~0.002インチである。ここで再び図1を参照すると、基体と拡散層中への合体部(incorporation)が、時間 $t_1$ における基体の元の組成を示す18と、その後のさらなる成長がほとんどない時間 $t_2$ においてその元の組成をまだ実質的にもっている基体の部分を示す界面20との間の距離として示されている。

#### 【0020】

本発明の方法を適用すると影響を受けるのは実質的に外側の付加層14のみである。少なくとも0.003~0.004インチの拡散アルミ化物皮膜12の全体と場合によってその拡散アルミ化物より下の(すなわち界面20より下の)一部を除去する従来技術の方法とは異なり、本発明では外側の付加層14のみを除去する。付加層14全体と、拡散層16の小部分を、ただし10分の数ミルの深さまででのみ除去することは本発明の範囲内である。好ましい実施形態においては外側の付加層のみを除去する。

#### 【0021】

一般にニッケル基超合金又はコバルト基超合金であるタービン翼のような被覆された超合金基体を作動場所から取り出す。表面上に蓄積されている燃焼生成物を、適切な溶剤を用いるか又は機械的な作業により除く。ある種の部品設計では、ボンディングコートとして使用されているアルミ化物皮膜を露出させるために除去する必要があるセラミックの断熱皮膜を含むことがある。この物品に運転中に形成されているかもしれない欠陥(亀裂、穴(gouge)、浸食など)がないかどうかを検査する。次に、この物品を外側の付加層14を除去するのに十分な時間 $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ 又はASC2-Nのような化学ストリッピング溶液に浸ける。もちろん、外側の層を除去するのに必要とされる時間は、例えば限定されることはないが層の厚さ、溶液の濃度、溶液の温度、活性化剤の存否及び基体の化学組成などを含めた多くの変数に依存する。ルネ(Rene)80のタービン翼から0.0015~0.002インチの外側付加層を除去するには、その部品を周囲温度のストリッピング溶液中に約60分以下、望ましくは約25~35分浸ける必要がある。本明細書で使用する場合周囲温度とは室温と同義であり、夏から冬までの生産設備又は修復設備内の温度範囲、すなわち約60~90°F(15~32°C)を表す。異なる基体から作成されたタービン翼は付加層を除去するのに必要とされる時間が異なる。また、翼をストリッピング溶液中に浸けて周囲より高いあらかじめ選定された所定の温度に加熱してもよい。しかし、溶液中の時間は、高温での化学的活性が増大するので短縮方向に調節する。こうして除去した後、化学ストリッピング溶液を、水、又は好ましくは約7~約9のpHを有するNaOH、KOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の水溶液のような温和な塩基性溶液に暴露することによって中和してそれ以上物質が除去されるのを阻止する。

#### 【0022】

本発明のひとつの実施形態では、化学ストリッピング溶液が $\text{NH}_4\text{F}$ を含んでいる。 $\text{NH}_4$

10

20

30

40

50

Fは硝酸と水の溶液に溶解している。この溶液は約10～約75%の濃硝酸と水を含んでいる。硝酸/水の溶液の1リットル当たり約0.1～1.0グラムの $\text{NH}_4\text{F}$ が溶けている。

#### 【0023】

本発明の別の実施形態では、化学ストリッピング溶液が $\text{NH}_4\text{Cl}$ を含んでいる。 $\text{NH}_4\text{Cl}$ は硝酸と水の溶液に溶解している。この溶液は約10～約75%の濃硝酸と水を含んでいる。硝酸/水の溶液の1リットル当たり約0.1～1.0グラムの $\text{NH}_4\text{Cl}$ が溶けている。

#### 【0024】

本発明を実施するのに用いる他の化学ストリッピング溶液としては二フッ化水素アンモニウムがある。二フッ化水素アンモニウムは硝酸と水の溶液に溶解している。この溶液は約5～約15%の濃硝酸と水を含んでいる。硝酸/水の溶液1リットル当たり約10～20グラムの二フッ化水素アンモニウムが溶解している。

#### 【0025】

溶液の温度は周囲温度に保つが、約80 (176°F)に上げててもよい。しかし、当業者には認識されるように、溶液の温度を上げると化学的活性が増大するので、浸漬に必要な時間はそれに対応して短くする。

#### 【0026】

##### 【実施例】

##### 実施例 1

ニッケル基超合金ルネ(Rene)80から作成されたタービンプレードを、希硝酸(水中濃硝酸の濃度が約25容量%)1リットル当たり約0.3gの $\text{NH}_4\text{F}$ から成る溶液に周囲温度で約30分間浸けた。次に、このブレードをストリッピング溶液から引き出し、水中に浸けて溶液のストリッピング作用を中和した。場合により、水中希薄な $\text{KOH}$ や $\text{NaOH}$ のような温和な塩基性溶液を用いてブレードを中和してもよい。また場合によっては、中和剤を所望によりスプレー又は擦って用いてもよい。ストリッピング溶液により、外側付加層14の0.0019インチ(平均厚さ)のほとんどが除去され、変化してない拡散層の上に約0.0001インチの外側付加層14が残った。ブレードを修復する前に、皮膜の除去が適正かどうか、そして他の傷などの欠陥がないかどうか検査した。

#### 【0027】

##### 実施例 2

ルネ(Rene)80ブレードを、ASC2-Nの溶液に約25～35分、しかし通常は、そして好ましくは約30分浸けた。ASC2-N溶液は、米国デラウェア州ウィルミントン(Wilmington)のアロイ・サーフェイス社(Alloy Surfaces Company, Incorporated)が「ASC2-Nストリッパー(Stripper)」という商品名で販売している物質を希硝酸溶液に混合することによって作成されたものである。ASC2-N溶液は主として二フッ化水素アンモニウム、硝酸及び水から成っている。このASC2-N溶液は、水中8容量%の濃硝酸の混合物中の溶液1リットル当たり約15グラムの「ASC2-Nストリッパー(Stripper)」を含んでいる。次に、ブレードをストリッピング溶液から引き出し、水又は場合によりpH7～9の薄い塩基性溶液に浸けて溶液のストリッピング作用を中和した。約0.001インチ(平均)の外側付加層14が除去され、変化してない拡散ゾーン16の上に約0.0005インチの外側付加層(平均)が残った。

#### 【0028】

##### 実施例 3

ルネ(Rene)125ブレードを、希硝酸(水中濃硝酸の濃度が約25容量%)1リットル当たり約0.3gの $\text{NH}_4\text{F}$ を含む周囲温度に保った溶液に約5～10分、好ましくは約7.5分間浸けた。次に、このブレードをストリッピング溶液から引き出し、水中に浸けて溶液のストリッピング作用を中和した。このストリッピング操作により、外側付加層14の0.002インチ(平均厚さ)のほとんどが除去され、変化してない拡散層の上に約0.0001インチの外側付加層14が残った。



## 【 0 0 2 9 】

## 実施例 4

ルネ(Rene) 1 2 5 ブレードを、周囲温度に保った実施例 2 に記載したような A S C 2 - N 溶液に約 2 5 ~ 3 5 分、好ましくは約 3 0 分浸けた。次に、ブレードをストリッピング溶液から引き出し、水中に浸けて溶液のストリッピング作用を中和した。このストリッピング操作により、約 0 . 0 0 1 インチ(平均厚さ)の外側付加層 1 4 が除去され、変化していない拡散層の上に約 0 . 0 0 0 5 インチの外側付加層(平均)が残った。その後このブレードを、皮膜の除去が満足のいくものかどうか、そして他の欠陥がないかどうか検査した。

## 【 0 0 3 0 】

実施例 1 ~ 3 ではストリッピングに  $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$  を使用したが、 $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  を代わりに用いて外側付加層を除去してもよい。

## 【 0 0 3 1 】

各実施例で、ブレードの欠陥を検査し、必要に応じて修復した。修復は、レーザークラディング、高温超合金溶接(SWET)、放電機械加工及び機械的作業を始めとする一連の適切な工業的修復技術によって達成できる。これらブレードに拡散アルミ化物皮膜 1 2 を回復させるために、気相アルミ化、CVD 及びオーバーザパックプロセス(over-the-pack processing)のようなアルミ化プロセスを用いてこれらブレードをアルミニウムで再度被覆した。これらの方法は、皮膜がすべて除去された修復済の部品の回復プロセスでも、また新しい部品に皮膜を形成するのにも用いられる。しかし、アルミニウムを部品に付けるいかなる方法でも使用できる。部分的にストリッピングされた部品に皮膜を形成するのに用いる被覆温度と時間は、拡散アルミ化物皮膜 1 2 がすべて除去されたストリッピング済タービン部品を被覆するのに通常用いられるものと同じであった。本発明に従って A S C 2 - N 溶液を用いてストリッピングしアルミ化により回復したルネ(Rene) 8 0 ブレードの最終の拡散皮膜 1 2 の厚さは約 0 . 0 0 2 インチ(平均)であったが、これはストリッピングする前の約 0 . 0 0 2 5 インチ(平均)という厚さに匹敵して有利である。本発明に従って  $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$  溶液を用いてストリッピングしアルミ化により回復したルネ(Rene) 8 0 ブレードの最終の拡散皮膜 1 2 の厚さは、ストリッピングする前の皮膜の厚さが約 0 . 0 0 2 9 インチであったのに対して、約 0 . 0 0 2 7 インチ(平均)であった。被覆後のブレードの金属組織学的検査によって、皮膜の厚さと組織はストリッピングの前とほぼ同じであることが示された。したがって、皮膜が実質的に元の状態に回復するばかりでなく、この回復は部品の壁の厚さに有害な影響を与えることなく達成される。

## 【 0 0 3 2 】

これらの実施例において、完全にストリッピングされたブレードに皮膜を設けるのに用いられる方法及びプロセス条件と同じ方法及びプロセス条件を用いて、部分的にストリッピングされたブレードに皮膜を回復させることは便利である。これは、部分的にストリッピングされたブレードと完全にストリッピングされたブレードを被覆するのに共通の方法を用いることができるので有利である。しかし、当業者には分かるように、完全にストリッピングされたブレードに再被覆するのに用いられるものとは異なるプロセス条件又は異なる被覆方法を用いて、部分的にストリッピングされたブレードを再被覆することが可能である。プロセス条件と被覆方法の選択は、回復された皮膜が修復後の部品に許容可能な酸化・腐蝕耐性を与えることができる限り、修復する者の便宜の問題である。

## 【 0 0 3 3 】

特定の実施例及び実施形態に関連して本発明を説明して来たが、本発明にはその範囲内で他の変更及び修正が可能であることは当業者には分かるであろう。これらの実施例及び実施形態は特許請求の範囲に記載された本発明の範囲を限定するものではなく典型例である。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】被覆したニッケル基超合金物品の部分断面図であり、付加層、拡散層及び基体が表示されている。

10

20

30

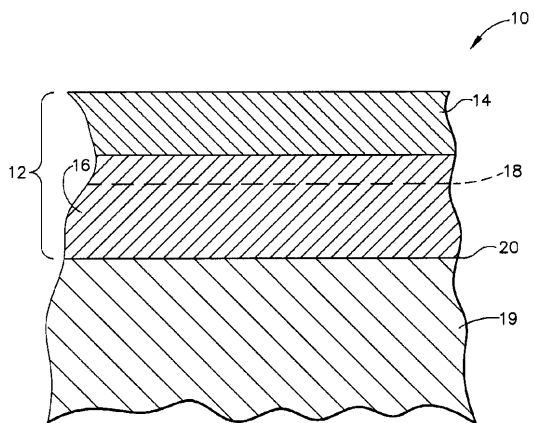
40

50

## 【符号の説明】

- 10 タービンブレード
- 12 拡散アルミ化物皮膜
- 14 外側のアルミ化物付加層
- 16 拡散層
- 19 超合金基体

## 【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ケン・ナム・チェン  
シンガポール、5 2 1 1 5 1、ナンバー 1 0 - 0 4、タンパインズ・ストリート・1 2、ブロック  
・ 1 5 1 番

(72)発明者 シー・トゥン・ンギアム  
シンガポール、3 5 9 2 3 1、ジャラン・ギラン、6 2 番

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 7 2 6 8 5 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 0 4 2 4 2 5 ( J P , A )  
特開昭 5 1 - 0 4 1 6 4 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C23F 1/00 ~ 4/04

C23F 1/20

C02C 7/00

B23P 6/00 ~ 6/04

H01L 21/306 ~ 21/308

H01L 21/465 ~ 21/467

H05K 3/02 ~ 3/08

F01D 5/28

F02C 7/00