

(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2013-139634

(P2013-139634A)

(43) 公開日 平成25年7月18日(2013.7.18)

(51) Int.Cl.
C23C 24/04 (2006.01)

F I
C23C 24/04

テーマコード (参考)
4K044

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L 外国語出願 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2012-278790 (P2012-278790)
(22) 出願日 平成24年12月21日 (2012.12.21)
(31) 優先権主張番号 13/344, 290
(32) 優先日 平成24年1月5日 (2012.1.5)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
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 聡志
(74) 代理人 100105588
弁理士 小倉 博
(74) 代理人 100129779
弁理士 黒川 俊久
(74) 代理人 100113974
弁理士 田中 拓人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コールドスプレープロセスによるボンドコート層の施工並びに物品

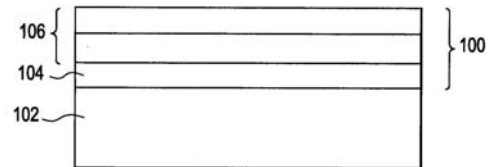
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 延性であって、硬質皮膜に伴う亀裂の伝播及び皮膜の・離のような問題を防ぐか又は実質的に低減することができる硬質耐摩耗性皮膜、特にボンドコート層を設ける。

【解決手段】 基材にボンドコート層を施工する方法は、第1の粒度分布を有する第1の粉末化材料を第1の速度で基材の表面上にコールドスプレーし、第2の粒度分布を有する第2の粉末化材料を第2の速度で表面にコールドスプレーしてボンドコート層を形成することを含み、ボンドコート層が少なくとも第1及び第2の粒度を含むマイクロ組織を含む。

【選択図】 図1

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の粒度分布を有する第 1 の粉末化材料を第 1 の速度で基材の表面上にコールドスプレーし、

第 2 の粒度分布を有する第 2 の粉末化材料を第 2 の速度で前記表面上にコールドスプレーして、少なくとも第 1 及び第 2 の粒度を含むマイクロ組織を含むボンドコート層を形成する

ことを含む、ボンドコート層を基材に施工する方法。

【請求項 2】

第 1 の粒度分布が約 $5 \mu\text{m}$ ~ 約 $15 \mu\text{m}$ の直径を有する複数の粒子を含む、請求項 1 記載の方法。 10

【請求項 3】

第 2 の粒度分布が約 $26 \mu\text{m}$ ~ 約 $45 \mu\text{m}$ の直径を有する複数の粒子を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

さらに、第 3 の粒度分布を有する第 3 の粉末化材料を第 3 の速度で前記表面上にコールドスプレーすることを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

第 3 の粒度分布が約 $16 \mu\text{m}$ ~ 約 $25 \mu\text{m}$ の直径を有する複数の粒子を含む、請求項 4 記載の方法。 20

【請求項 6】

第 1 の速度が第 2 の速度より大きい、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

第 3 の速度が第 2 の速度より大きく第 1 の速度より小さい、請求項 5 記載の方法。

【請求項 8】

ボンドコート層が、約 40 重量%のニッケル、並びにコバルト、クロム、アルミニウム、タングステン、モリブデン、チタン、タンタル、ニオブ、ハフニウム、ホウ素、炭素及び鉄からなる群から選択される 1 種以上の成分を含むニッケル基超合金を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】 30

ボンドコート層がステンレス鋼を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

ボンドコート層が、約 30 重量%以上のコバルトと、ニッケル、クロム、アルミニウム、タングステン、モリブデン、チタン及び鉄からなる群から選択される 1 種以上の成分を含むコバルト基超合金を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

さらに、第 1 の粉末化材料及び第 2 の粉末化材料をスプレーガンから同時に排出することを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

多成分粉末化材料の総重量を基準にして約 60 ~ 約 70 重量%の第 1 の粒度分布、約 20 ~ 約 35 重量%の第 2 の粒度分布及び約 5 ~ 約 10 重量%の第 3 の粒度分布からなる多成分粉末化材料を基材の表面上にコールドスプレーすることにより前記表面にボンドコート層を施工し、 40

ボンドコート層上に少なくとも 1 つの上層を施工して硬質耐摩耗性皮膜を形成することを含んでなる、硬質耐摩耗性皮膜を基材に施工する方法。

【請求項 13】

第 1 の粒度分布が約 $15 \mu\text{m}$ ~ 約 $22 \mu\text{m}$ の直径を有する複数の粒子を含む、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 14】

第 2 の粒度分布が約 $15 \mu\text{m}$ ~ 約 $25 \mu\text{m}$ の直径を有する複数の粒子を含む、請求項 1 50

2 記載の方法。

【請求項 15】

第3の粒度分布が約45 μm以上の直径を有する複数の粒子を含む、請求項12記載の方法。

【請求項 16】

多成分粉末化材料をコールドスプレーすることが、さらに、多成分粉末化材料をスプレーガンから臨界速度で排出することを含む、請求項12記載の方法。

【請求項 17】

第1の粒度分布が第1の速度で排出され、第2の粒度分布が第2の速度で排出され、第3の粒度分布が第3の速度で排出される、請求項16記載の方法。

10

【請求項 18】

少なくとも1つの上層が、プラズマスプレー、高速プラズマスプレー、低圧プラズマスプレー、溶液プラズマスプレー、懸濁プラズマスプレー、化学蒸着、電子ビーム物理蒸着、ゾル-ゲル、スパッタリング及びスラリープロセスからなる群から選択される皮膜方法によって施工される、請求項12記載の方法。

【請求項 19】

少なくとも1つの基材表面、並びに

少なくとも1つの基材表面上に配置されたボンドコート層及び少なくとも1つの上層を含む硬質耐摩耗性皮膜

を含んでなり、ボンドコート層が少なくとも1つの基材表面上にコールドスプレーされており、ボンドコートが第1の粒度分布、第2の粒度分布及び第3の粒度分布をもつ複数の粒子を有するミクロ組織を含む、タービンエンジン構成部分基材。

20

【請求項 20】

第1の粒度分布内の粒子の直径が約5 μm～約15 μmであり、第2の粒度分布内の粒子の直径が約26 μm～約45 μmであり、第3の粒度分布内の粒子の直径が約16 μm～約25 μmである、請求項19記載の基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書に開示されている主題は、耐摩耗性皮膜のボンドコート層を施工する方法、より詳細には、ボンドコート層を施工するためのコールドスプレープロセスに関する。

30

【背景技術】

【0002】

多くの工業用途において、過酷な環境における重要な構成部分の摩耗、劣化及び損傷を防ぐために硬質耐摩耗性皮膜、耐環境皮膜などが使用されている。硬質皮膜内に亀裂が発生すると、構成部分と皮膜との界面まで伝播され得る。一般にその結果として皮膜の・離が生じ得る。従来、これらの皮膜は溶射、低圧プラズマ溶射などで設けられている。しかし、溶射された皮膜は破壊靱性が低いため、亀裂はより容易に伝播されることになる。

【0003】

硬質耐摩耗性皮膜のボンドコート層は皮膜-基材界面を強化するのに役立つが、皮膜の破損を実質的に低減するためにボンドコートは皮膜内の亀裂の伝播を停止させるか又は遅くするのに十分な延性をもたなければならない。残念ながら、これらの皮膜を設けるのに使用されている従来の溶射及び成膜法では、これらの問題を防止又は実質的に低減するのに十分な延性を有するボンドコート層を生成させることができない。また、溶射のような慣用のプロセスでは、溶射に使用する温度のために硬質皮膜中に酸化物層が導入され得る。これらの従来のプロセスの結果として皮膜内に生じる酸化物層及び内部応力は、亀裂の伝播及び皮膜の・離を起し易い脆性の皮膜をもたらし得る。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

50

【特許文献1】米国特許第7378132号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、延性であって、硬質皮膜に伴う亀裂の伝播及び皮膜の・離のような問題を防ぐか又は実質的に低減することができる硬質耐摩耗性皮膜、特にボンドコート層を設けることが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の1つの態様によると、基材にボンドコート層を施工するための方法は、第1の粒度分布を有する第1の粉末化材料を基材の表面上に第1の速度でコールドスプレーし、第2の粒度分布を有する第2の粉末化材料を第2の速度でコールドスプレーしてボンドコート層を形成することを含んでおり、ここでボンドコート層は少なくとも第1及び第2の粒度を含むミクロ組織を含んでいる。

10

【0007】

本発明の別の態様によると、硬質耐摩耗性皮膜を基材に施工する方法は、当該多成分粉末化材料の総重量を基準にして約60～約70重量%の第1の粒度分布、約20～約35重量%の第2の粒度分布及び約5～約10重量%の第3の粒度分布を含む多成分粉末化材料を基材の表面上にコールドスプレーすることによりボンドコート層を前記表面に施工し、ボンドコート層上に少なくとも1つの上層を施工して硬質耐摩耗性皮膜を形成すること

20

【0008】

本発明のさらに別の態様によると、タービンエンジン構成部分基材は、少なくとも1つの基材表面、並びに少なくとも1つの基材表面上に配置されたボンドコート層及び少なくとも1つの上層を含む硬質耐摩耗性皮膜を含んでおり、ボンドコート層は少なくとも1つの基材表面上にコールドスプレーされており、ボンドコートは第1の粒度分布、第2の粒度分布及び第3の粒度分布の複数の粒子を有するミクロ組織を含んでいる。

【0009】

以上及びその他の利点及び特徴は、図面を参照した以下の記載からより明らかとなる。

30

【0010】

本発明と考えられる主題は、本明細書に続く特許請求の範囲に特に明示され明瞭に記載されている。本発明の上記及びその他の特徴、並びに利点は添付の図面を参照した以下の詳細な説明から明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図は、基材表面上の硬質耐摩耗性皮膜の代表的な実施形態の略図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下の詳細な説明では、図面を参照して、本発明の実施形態を、利点及び特徴と共に、例として説明する。

40

【0013】

本明細書には、硬質耐摩耗性皮膜のボンドコート層を施工するための方法が開示されている。具体的には、ボンドコート層を基材に施工するためのコールドスプレープロセスが開示されている。「コールドガス動的スプレー(cold gas dynamic spraying)」ともいわれるコールドスプレーは、粉末化材料を基材表面上に沈着させるための技術であり、衝突の際に粒子が可塑的に変形し、被覆される構成部分の表面又は既に沈着させた層に結合するように十分速い速度に粒子を加速するのに十分なエネルギーを提供するという点で有利である。コールドスプレープロセスにより、比較的稠密な皮膜又は構造沈着物の形成が可能になる。コールドスプレーは、粒子をその固体状態から冶金学的に変態させることがな

50

い。言い換えると、コールドスプレーによってボンドコート層を基材上に施工すると、基材を高温に曝露するのが回避され、皮膜内に酸化物層が生じるのが回避される。

【0014】

本明細書に開示されているコールドスプレープロセスは、粉末化供給原料の多モード粒度分布を独特に利用して、細かい粒子と粗い粒子の混合物からなるミクロ組織を有するボンドコート層を達成する。硬質耐摩耗性皮膜の独特にコールドスプレーされたボンドコート層の細かい粒子は良好な疲労特性を提供し、これによりタービンエンジン環境内の皮膜にしばしば関連する低サイクル疲労に抵抗する。本発明のコールドスプレーによる方法では稠密な重度に冷間加工された皮膜が生成し、低サイクル疲労耐性にとって有益な細かい粒度のミクロ組織を形成させるナノサイズのサブ粒子が創成される。しかし、それでもボンドコート層の細かい粒子部分で亀裂が生じ得、層内の粗い粒子は亀裂が粗い粒子のミクロ組織に到達したときその伝播を停止させるか又は実質的に遅くするのに有益である。また、幾つかの応用においては、この同じ硬質耐摩耗性皮膜が、粒界に沿って酸化が起こる可能性がある中程度の温度（例えば、約400～700）において保持時間疲労に対する耐性も必要とする。かかる疲労に耐性とするためには、細かい粒子のボンドコート層内に分散したより大きい粒度のポケットが有益であろう。有利なことに、本発明におけるコールドスプレープロセスを使用して、基材上の沈着物及び細かい粒度と粗い粒度との両方の組合せを有するボンドコート層の粒度を制御することができる。得られるコールドスプレーされたボンドコート層は、亀裂伝播及び低サイクル疲労に耐性であって、さらに酸化及び保持時間疲労の問題にも対処する硬質耐摩耗性層を生ずる。その結果、より長い作動寿命の皮膜が得られ、そのため皮膜が配置された構成部分の寿命がより長くなり、またタービンエンジンのような作動系に必要とされるサービス間隔の量が低減する。

10

20

【0015】

また、本明細書に記載した独特なコールドスプレープロセスは従来の皮膜プロセスと比べて幾つかの他の利点も提供する。粉末は高温に加熱されないので、供給原料の酸化、分解、その他の劣化が起こらない。他の可能な利点として、圧縮残留表面応力の生成及び供給原料のミクロ組織の保持がある。また、比較的低い温度を使用するので、基材の熱変形が低減する。供給原料が融解しないので、コールドスプレーは、従来は脆性の金属間化合物の生成又は冷却の際又はその後の熱処理の間に亀裂が発生する傾向のために溶射することができなかつた材料を沈着させる能力を提供する。

30

【0016】

コールドスプレーされたボンドコートの様々な粒度のミクロ組織を得るために、多モードの粒度分布を有する供給原料を使用する。粉末化材料の供給原料は細かい粒子と粗い粒子を含めて多様な粒度を有する単一の粉末材料であることができ、又は供給原料は特定の材料の細かい粒子と異なる材料の粗い粒子を有する多成分粉末ミックスを含むことができる。一実施形態では、供給原料は、約5 μm ～約15 μm の直径を有する粒子からなる第1の細かい粒度、約16 μm ～約25 μm の粒子直径の第2の粒度及び約26 μm ～約45 μm の直径の第3の粒度を有する1以上の粉末化材料を含む。別の実施形態では、供給原料の粉末化材料は、供給原料の粉末化材料の総重量を基準にして、約60～約70重量%重量%の約15 μm ～約22 μm の直径を有する粒子、約20～約35重量%の約15 μm ～約25 μm の直径を有する粒子及び約5～約10重量%の約45 μm 以上の直径を有する粒子を含む。このコールドスプレープロセスにより、様々な供給原料粒子を臨界速度、例えば、衝突の際に粒子が可塑的に変形し、基材の表面に結合するように十分なエネルギーを提供する速度を超えて加速することができるが、粒度分布の多様性によって、異なる直径の粒子が異なる速度で衝突する結果細かい、粗い及びミックスされた粒子のミクロ組織が確実に生成する。

40

【0017】

粒子を含む圧縮されたプロセスガスは音速を超える速度に加速される。このガスは粉末を通例300m/s～2000m/sの範囲の速度で基材表面に当てる。この高速送達により、粉末は基材表面に接着し、その上にボンドコート層を形成する。もちろん、送達速度

50

は所望の接着特性及び粉末の種類に応じて800m/s未満から1500m/sを超えるレベルに変化させることができるものと理解されたい。この方法の目的からして、供給原料内の全ての材料(例えば、粒度)が同じ速度であるが、細かい粒子が粗い粒子より速く移動するにしても全ての材料が臨界速度を超えることは重要ではない。この速度の差によって、基材表面での異なる衝突力が生じ、そのため沈着したボンドコート層全体で所望の粒子改善の差が得られるのである。送達速度を始めとするコールドスプレーパラメータは、特定の粒度分布の供給原料粒子の断面全体で顕著な冷間加工効果が得られるように調整することができる。多モード粒度分布の供給原料粉末ミックスは、コールドスプレーの間異なる程度の粒子改善を受け、そのため、より細かい粒子がより大きいより粗い粒子より大きく改善される。コールドスプレープロセスのパラメータをある程度調整して沈着物の粒度を制御する。例えば、送達速度を増大するとより速い粒子速度及びより細かい粒度になり、一方粒子速度を下げるとより粗い粒度が得られる。

10

【0018】

代表的な実施形態では、ボンドコートは、2以上の異なる粉末及び/又は粒度分布を収容するために複数の別個の施工手段又は適合パラメータを必要とすることなく基材上に送出される多成分粉末ミックスを作り出すように構成された単一のスプレーガンを用いてコールドスプレーされる。本発明においてコールドスプレープロセスと共に使用される代表的なスプレーガンは米国特許出願番号第13/190762号(援用によりその全体が本明細書の一部をなす)に記載されている。

20

【0019】

基材表面上にボンドコート層を形成するために粉末化された皮膜材料を施工する際、スプレーガンノズルは表面からノズル高さといわれる一定の間隔だけ離して保持することができる。一実施形態では、ノズル高さは約10mm~約100mmである。

【0020】

コールドスプレープロセスに使用される粉末化材料は延性のボンドコート層を形成し、本明細書に記載されているようにして形成される延性のボンドコート層をもたない慣用の炭化タングステン-コバルトクロム皮膜(WC-CoCr)及び炭化クロム-ニッケルクロム皮膜(CrC/Ni-Cr)のような従来の硬質耐摩耗性皮膜と比較して改良された破壊靱性を有する硬質耐摩耗性皮膜を提供する。本明細書に記載されているコールドスプレープロセスにより形成されたボンドコート層をもつ硬質耐摩耗性皮膜は、これらの皮膜が経験するタービンエンジン作動環境のような条件により良好に耐えることができる。このボンドコート層を形成するのに使用される代表的な材料としては、例えば、超合金中のニッケル又はコバルトの量が重量で最大の単一の元素であるニッケル基又はコバルト基超合金のような延性の材料を挙げることができる。代表的なニッケル基超合金は、限定されることはないが、約40重量%のニッケル(Ni)、並びにコバルト(Co)、クロム(Cr)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、ハフニウム(Hf)、ホウ素(B)、炭素(C)及び鉄(Fe)からなる群から選択される1種以上の成分を含む。ニッケル基超合金の例は、限定されることはないが、商品名Inconel(商標)、Nimonic(商標)、Rene(商標)(例えば、Rene(商標)80-、Rene(商標)95、Rene(商標)142及びRene(商標)N5合金)、並びにUdimet(商標)、Hastelloy(商標)、Hastelloy(商標)S、Incoloy(商標)などにより指定され得る。Incoloy(商標)、Inconel(商標)及びNimonic(商標)はSpecial Metals Corporationの商標である。Hastelloy(商標)はHaynes Internationalの商標である。或いは、409、410、304L、316、321などのようなステンレス鋼を使用し得る。代表的なコバルト基超合金は、約30重量%以上のコバルトと、ニッケル、クロム、アルミニウム、タングステン、モリブデン、チタン及び鉄からなる群から選択される1種以上の成分とを含む。コバルト基合金の例は、限定されることはないが、商品名Haynes(商標)、Nozzleloy(商標)、Stellite(商標)及びUl

30

40

50

timet (商標) によって指定される。Stellite (商標) は Deloro Stellite の商標である。

【0021】

コールドスプレープロセスにより形成されたボンドコート層は、その後、1以上の追加の層によって被覆して硬質耐摩耗性皮膜を形成することができる。多層の硬質耐摩耗性皮膜はボンドコート層を含む2以上の層を有することができる。かかる皮膜は当業者に周知である。硬質耐摩耗性皮膜内の追加の層としては、例えば、制限されることはないが、耐摩耗性層、中間層、バリアー層、保護層などを挙げることができる。硬質耐摩耗性皮膜の追加の層は当業者に公知の慣用の方法を用いて、コールドスプレーされたボンドコート層を覆って配置することができ、層を形成するのに選択した材料に大きく依存する。ボンドコート層上に1以上の層を形成するための代表的な方法としては、制限されることはないが、プラズマスプレー、高速プラズマスプレー、低圧プラズマスプレー、溶液プラズマスプレー、懸濁プラズマスプレー、化学蒸着(CVD)、電子ビーム物理蒸着(EBPVD)、ゾル-ゲル、スパッタリング、スラリープロセス、例えば浸漬、溶射、テープ成形、圧延、塗装及びこれらの方法の組合せを挙げることができる。被覆された後この層は場合により乾燥し焼結することができる。

10

【0022】

1以上の追加の上層は、周囲の環境過酷な条件及び/又は物理的な接触によって生ずる基材皮膜における表面摩耗を低減するために当技術分野で公知のいかなる皮膜材料からなることもできる。1以上の耐摩耗性の上層として代表的な材料としては、制限されることはないが、L605(Haynes(商標)25)又はHaynes(商標)188又はStellite(商標)6B、Noz alloy(商標)、Ultimet(商標)などのようなコバルト合金、制限されることはないが炭化タングステン-コバルトクロム皮膜(WC-CoCr)、炭化クロム-ニッケルクロム皮膜(CrC/Ni-Cr)などのようなサーメット材料、制限されることはないが、RE₂SiO₅の一般組成を有するY、Dy、Ho、Er、Tm、Th、Yb及び/又はLuのような希土類のケイ酸塩、又はこれらの組合せを挙げることができる。

20

【0023】

図は基材表面102上に配置された硬質耐摩耗性皮膜100の代表的な実施形態を概略的に示しており、多層の硬質皮膜100は本明細書に記載されたコールドスプレープロセスによって施工されたボンドコート層104を覆って配置された1以上の耐摩耗性上層106を含んでいる。

30

【0024】

限られた数の実施形態のみに関連して本発明を詳細に説明して来たが、本発明がかかる開示された実施形態に限定されないことは容易に理解されよう。むしろ、本発明は、上には記載しなかったが本発明の思想及び範囲と一致する任意の数の変形、変更、置換又は等価な配置を含むように修正することができる。さらに、本発明の様々な実施形態について記載して来たが、本発明の幾つかの態様は記載した実施形態の幾つかのみを含み得るものと了解されたい。従って、本発明は以上の記載によって限定されることはなく、特許請求の範囲の記載によってのみ制限される。

40

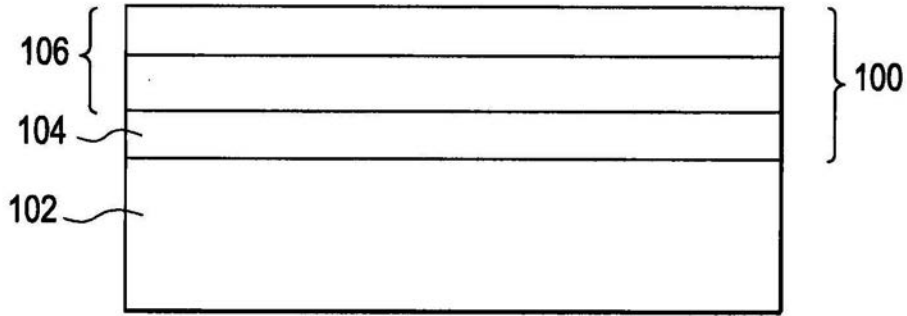
【符号の説明】

【0025】

- 100 硬質耐摩耗性皮膜
- 102 基材表面
- 104 ボンドコート層
- 106 耐摩耗性上層

【 図 1 】

FIG. 1



フロントページの続き

- (72)発明者 エクラヴィヤ・キャラ
インド、カルナタカ、バンガロール、ホワイトフィールド・ロード、フーディ・ヴィレッジ、フェイズ・セカンド、プロット・ 1 2 2、ジョン・エフ・ウェルチ・テクノロジー・センター・プライベート・リミテッド
- (72)発明者 スンダール・アマンチャーラ
インド、カルナタカ、バンガロール、ホワイトフィールド・ロード、フーディ・ヴィレッジ、フェイズ・セカンド、プロット・ 1 2 2、ジョン・エフ・ウェルチ・テクノロジー・センター・プライベート・リミテッド
- (72)発明者 クリシュナマーシー・アナンド
インド、カルナタカ、バンガロール、ホワイトフィールド・ロード、フーディ・ヴィレッジ、フェイズ・セカンド、プロット・ 1 2 2、ジョン・エフ・ウェルチ・テクノロジー・センター・プライベート・リミテッド

Fターム(参考) 4K044 AA01 AB10 BA02 BA06 BA10 BA18 BB03 BB04 BC06 BC07
CA13 CA14 CA23 CA29 CA41 CA53

【外国語明細書】

2013139634000001.pdf