

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年12月28日(28.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/248784 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 4/11 (2016.01) C04B 35/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/020990
- (22) 国際出願日: 2023年6月6日(06.06.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-101154 2022年6月23日(23.06.2022) JP
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1008332 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鳥越 泰治 (TORIGOE Taiji); 〒1008332 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三

菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 岡嶋 芳史 (OKAJIMA Yoshifumi); 〒1008332 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 妻鹿 雅彦 (MEGA Masahiko); 〒1008332 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 小室 裕貴 (KOMURO Hiroki); 〒1008332 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 武野 和馬 (TAKENO Kazuma); 〒1008332 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

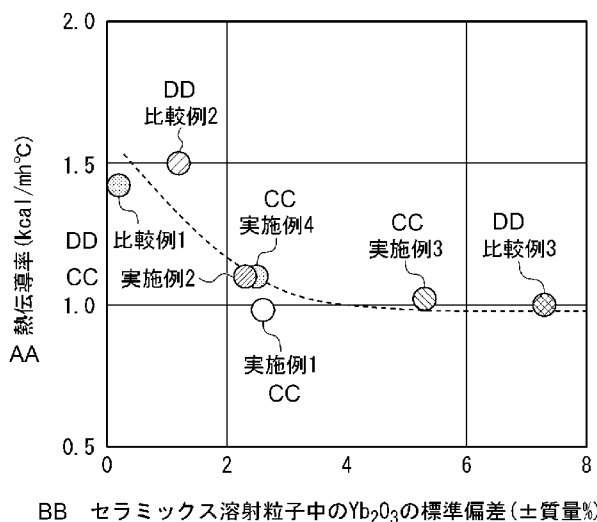
(74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

(54) Title: CERAMIC THERMAL SPRAY PARTICLES AND METHOD FOR FORMING THERMAL BARRIER COATING LAYER

(54) 発明の名称: セラミックス溶射粒子および遮熱コーティング層の形成方法

【図5】



AA Thermal conductivity
BB Standard deviation of Yb_2O_3 in ceramic thermal spray particles ($\pm$ mass%)
CC Example
DD Comparative example

(57) Abstract: Ceramic thermal spray particles according to the present invention contain ZrO_2 and Yb_2O_3 , wherein the standard deviation of the content of the Yb_2O_3 is 2-7.0 mass%.

(57) 要約: このセラミックス溶射粒子は、 ZrO_2 と Yb_2O_3 とを含有するセラミックス溶射粒子であって、前記 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差が、2質量%以上、7.0質量%以下である。

[続葉有]

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

セラミックス溶射粒子および遮熱コーティング層の形成方法

技術分野

[0001] 本開示は、セラミックス溶射粒子および遮熱コーティング層の形成方法に関する。本願は、2022年6月23日に、日本に出願された特願2022-101154号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 産業用ガスタービンの高効率化、高温化は鋭意進められており、高温部材に施される遮熱コーティング（TBC：Thermal barrier coating）は、重要な要素である。遮熱コーティングは、例えば、溶射材料をプラズマ溶射により製膜している。

[0003] 溶射材料であるセラミックス溶射粒子は、例えば、スプレードライヤで製造される。特許文献1には、高純度酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）の主剤に安定化剤及び界面活性剤を調製して原料とし、該原料に水を添加した後、分散処理して均一化し、その後水を添加して該原料と該水との割合が1：1のスラリーを調製し、該調製したスラリーを高速回転するアトマイザーに滴下し弾き飛ばして粒子とすると共に、該粒子を高温の旋回空気によりサイクロン中で乾燥させながら旋回させることにより、該粒子の外周側から水分を蒸発させて内部が中空のセラミックス粉末を得た後、熱処理により該内部が中空のセラミックス粉末を焼結して固化することを特徴とする溶射用中空セラミックス粉末の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許第3825231号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献 1 に記載の製造方法で製造されたセラミックス溶射粒子を用いた遮熱コーティングよりも低い熱伝導率を有する遮熱コーティングが求められている。加えて、遮熱コーティングは、高い熱サイクル耐久性を有することも求められている。

[0006] 本開示は、上記課題を解決するためになされたものであって、熱伝導率が低く、かつ、熱サイクル耐久性に優れた遮熱コーティングを形成することができるセラミックス溶射粒子および遮熱コーティング層の形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示に係るセラミックス溶射粒子は、 ZrO_2 と Yb_2O_3 とを含有するセラミックス溶射粒子であって、 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差が、2質量%以上、7.0質量%以下である。

[0008] 本開示に係る遮熱コーティング層の形成方法は、基材上に金属結合層を形成する、金属結合層形成工程と、前記金属結合層上にセラミックス溶射粒子を溶射して、セラミックス層を形成する、セラミックス層形成工程と、を含み、前記セラミックス溶射粒子は、 ZrO_2 と Yb_2O_3 とを含有し、前記セラミックス溶射粒子中の前記 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差が、2質量%以上、7.0質量%以下である。

発明の効果

[0009] 本開示に係るセラミックス溶射粒子および遮熱コーティング層の形成方法によれば、熱伝導率が低く、かつ熱サイクル耐久性に優れた遮熱コーティングを形成することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本開示の耐熱部材の模式断面図である。

[図2]本開示の遮熱コーティング層の形成方法のフローチャートである。

[図3]本開示のセラミックス溶射粒子の製造方法のフローチャートである。

[図4]レーザ式熱サイクル試験装置の模式断面図である。

[図5]熱伝導率とセラミックス溶射粒子の Yb_2O_3 の標準偏差との関係を示す

図である。

[図6]熱サイクル耐久性とセラミックス溶射粒子の Yb_2O_3 の標準偏差との関係を示す図である。

[図7]熱サイクル耐久性とセラミックス溶射粒子の積算粒径 d_{10} との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] <耐熱部材>

以下、本開示の遮熱コーティング層が形成された耐熱部材について説明する。図1は、本開示に係る耐熱部材10の模式断面図である。耐熱部材10は、基材21と、基材21上に形成された金属結合層22と、金属結合層22上に形成されたセラミックス層23と、を備える。遮熱コーティング層20は、金属結合層22とセラミックス層23とを備える。

[0012] (基材21)

基材21は、例えば、動翼などに用いられる高温用耐熱合金基材である。基材21の化学組成は、例えば、質量%で、Ni:20~40質量%、Cr:10~30質量%、Al:4~15質量%、Y0.1~5質量%、Re:0.5~10質量%を含み、残部がCoである。なお、本明細書中において、「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限值および上限値として含む範囲を意味する。「未満」、「超」と示す数値には、その値が数値範囲に含まれない。

[0013] (金属結合層22)

金属結合層22は、基材21上に直接形成される。金属結合層22は、基材21とセラミックス層23との熱膨張係数差を小さくし、熱応力を緩和する。これによって、セラミックス層23が金属結合層22から剥離することを抑制する。また、金属結合層22は、基材21の高温酸化、高温腐食を抑制する。金属結合層22には、耐食性および耐酸化性に優れた材料を用いることが好ましい。金属結合層22は、MCrAlY合金などである。MCrAlY合金のMは、金属元素を表し、例えば、Ni、Co、Feなどの単独

の金属元素またはこれらの金属元素のうち2種以上であることを示す。

[0014] (セラミックス層)

セラミックス層23は、 Yb_2O_3 で部分安定化させた ZrO_2 （以下、 $YbSZ$ と称する）からなる。セラミックス層23は、 Yb_2O_3 および ZrO_2 以外の不純物を含有していてもよい。不純物は、例えば、原料に混入している成分、製造工程において混入する成分である。 $YbSZ$ からなるセラミックス層23は、優れた結晶安定性を備えているため、相変態に起因する応力の発生も抑制することができる。

[0015] ZrO_2 の含有量は、遮熱コーティング層20の全質量に対し、75質量%以上である。より好ましい ZrO_2 の含有量は、80質量%以上である。 ZrO_2 の含有量は、90質量%以下である。より好ましい ZrO_2 の含有量は、84質量%以下である。

[0016] Yb_2O_3 の含有量は、遮熱コーティング層20の全質量に対し、10質量%以上であることが好ましい。 Yb_2O_3 の含有量が10質量%以上となることで遮熱コーティング層20の熱サイクル耐久性が向上する。より好ましい Yb_2O_3 の含有量は16質量%以上である。 Yb_2O_3 の含有量が25質量%以下であることが好ましい。 Yb_2O_3 の含有量が25質量%を超える場合、遮熱コーティング層20の耐久性が低下する場合がある。より好ましい Yb_2O_3 の含有量は、20質量%以下である。

[0017] セラミックス層23において、 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差は、2質量%以上、7.0質量%以下である。 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差が2質量%未満の場合、セラミックス層23の熱伝導率が高くなるので好ましくない。 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差が7.0質量%超の場合、熱サイクル耐久性が低下するので、好ましくない。

[0018] 金属結合層22およびセラミックス層23の化学組成は、公知の方法を用い、分析することができる。例えば、耐熱部材10を切断して得られた観察用試料の断面をエレクトロンプローブマイクロアナライザでランダムに10か所、点分析する。得られた Yb および Zr の各含有量（原子%）から Yb_2

O_3 の含有量および ZrO_2 の含有量を計算する。得られた Yb_2O_3 の含有量の平均値を Yb_2O_3 の含有量とする。また、 ZrO_2 の含有量の平均値を ZrO_2 の含有量とする。同時に Yb_2O_3 の標準偏差および ZrO_2 の標準偏差も同様に評価することができる。

[0019] セラミックス層23において、気孔率は、4%以上、20%以下であることが好ましい。セラミックス層23の気孔率は、セラミックス層23中の気孔の面積割合を意味する。気孔率は、例えば、セラミックス層23の断面を、光学顕微鏡（倍率100倍）を用いてランダムに5視野（観察長さ約3mm）を観察し、画像処理法を用いて求めることができる。

[0020] セラミックス層23の厚さは、0.1~1.5mmであることが好ましい。セラミックス層23の厚さが0.1mm未満では、セラミックス層23の遮熱特性が十分でなくなる場合がある。セラミックス層23の厚さが5mmを越えるとセラミックス層23が剥離し易くなり、セラミックス層23の耐久性が低下する場合がある。

[0021] 以上、耐熱部材10について、説明した。セラミックス層23を Yb_2O_3 で安定化された ZrO_2 で構成したことにより、セラミックス層23の結晶安定性が向上し、タービン等の高温部材に用いた場合にも熱サイクル中でセラミックス層23の結晶相が変化し難く、相変態による亀裂およびその進展を防止することができる。

[0022] <遮熱コーティング層の形成方法>

本開示の遮熱コーティング層20の形成方法について説明する。図2は、遮熱コーティング層20の形成方法のフローチャートである。遮熱コーティング層20の形成方法は、基材21上に金属結合層22を形成する金属結合層形成工程S1と、金属結合層形成工程S1工程後に、金属結合層22上にセラミックス溶射粒子を溶射することで、セラミックス層23を形成するセラミックス層形成工程S2と、を含む。

[0023] （金属結合層形成工程S1）

金属結合層形成工程S1では、基材21に金属結合層22を形成する。金

属結合層 22 の形成方法は、特に限定されない。金属結合層 22 は、低圧プラズマ溶射法や、電子ビーム物理蒸着法等により形成することができる。なお、予め基材 21 に金属結合層 22 が形成されたものを溶射用の基材として準備してもよい。

[0024] (セラミックス層形成工程 S2)

セラミックス層形成工程 S2 では、金属結合層 22 上にセラミックス層 23 を形成する。セラミックス層 23 は、セラミックス溶射粒子を金属結合層 22 上に溶射することでセラミックス層 23 を形成する。溶射方法は、特に限定されないが、例えば、低圧プラズマ溶射法を用いることができる。

[0025] (セラミックス溶射粒子)

次に、セラミックス層形成工程 S2 で用いるセラミックス溶射粒子について説明する。本開示のセラミックス溶射粒子は、酸化ジルコニウム (ZrO_2) とイットルピア (Yb_2O_3) とを含有する。

[0026] セラミックス溶射粒子において、 ZrO_2 の含有量は、セラミックス溶射粒子の全質量に対し、75 質量%以上である。より好ましい ZrO_2 の含有量は、80 質量%以上である。 ZrO_2 の含有量は、90 質量%以下である。より好ましい ZrO_2 の含有量は、84 質量%以下である。

[0027] Yb_2O_3 の含有量は、セラミックス溶射粒子の全質量に対し、10 質量%以上であることが好ましい。 Yb_2O_3 の含有量が 10 質量%以上となることで遮熱コーティング層 20 の耐久性（熱サイクル耐久性）が向上する。より好ましい Yb_2O_3 の含有量は 16 質量%以上である。 Yb_2O_3 の含有量が 25 質量%以下であることが好ましい。 Yb_2O_3 の含有量が 25 質量%を超える場合、遮熱コーティング層 20 の耐久性が低下する場合がある。より好ましい Yb_2O_3 の含有量は、20 質量%以下である。

[0028] セラミックス溶射粒子において、 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差は、2 質量%以上、7.0 質量%以下である。 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差が 2 質量%未満の場合、セラミックス層 23 の熱伝導率が高くなるので好ましくない。より好ましくは、 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差は、セラミックス溶射粒子の

全質量に対して、2.0質量%以上が好ましい。さらに好ましくは、 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差は、2.3質量%以上である。 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差は、5.3質量%以下であることが好ましい。 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差が7.0質量%超の場合、熱サイクル耐久性が低下するので、好ましくない。

[0029] セラミックス溶射粒子の化学組成の面内分布は、公知の方法を用い、分析することができる。例えば、セラミックス溶射粒子を樹脂に埋め込み切断する。切断した後の断面を研磨し、観察用試料を作製する。得られた資料の断面をエレクトロンプローブマイクロアナライザでランダムに10か所、点分析する。得られたYbおよびZrの各含有量（原子%）から Yb_2O_3 の含有量および ZrO_2 の含有量を計算する。得られた Yb_2O_3 の含有量の平均値を Yb_2O_3 の含有量とする。また、 ZrO_2 の含有量の平均値を ZrO_2 の含有量とする。同時に Yb_2O_3 の標準偏差および ZrO_2 の標準偏差も同様に評価する。

[0030] セラミックス溶射粒子の積算粒径 d_{10} が $40\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。より好ましいセラミックス溶射粒子の積算粒径 d_{10} は、 $45\mu\text{m}$ 以上である。セラミックス溶射粒子の積算粒径 d_{10} が $40\mu\text{m}$ 以上であると、セラミックス層23の気孔率が向上し、かつ、セラミックス層23の熱サイクル耐久性をより向上させることができる。セラミックス溶射粒子の積算粒径 d_{10} は $100\mu\text{m}$ 以下が好ましい。セラミックス溶射粒子の積算粒径 d_{10} は $51\mu\text{m}$ であることがより好ましい。積算粒径 d_{10} は、JIS Z 8825:2013に基づいて測定することができる。積算粒径 d_{10} は、母集団の10%がこの値より下にある粒径をいう。なお、積算粒径 d_{10} は、体積分布曲線において小粒径側から累積10%となる粒径をいう。

[0031] セラミックス溶射粒子の最大粒径は、 $150\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。セラミックス溶射粒子の最大粒径を $150\mu\text{m}$ 以下とすることで、プラズマ溶射において、良好にセラミックス溶射粒子を溶融させやすくすることができる。セラミックス溶射粒子の最大粒径は、セラミックス溶射粒子がす

べて通過する金属製網ふるいの最小の目開きで表した粒径である。

[0032] 本開示のセラミックス溶射粒子は、内部が中空であることが好ましい。セラミックス溶射粒子の内部が中空であると、セラミックス層23の気孔率が向上し、より遮熱特性を向上することができる。

[0033] 以上、本開示のセラミックス溶射粒子および遮熱コーティング層20の形成方法について、説明した。本開示のセラミックス溶射粒子および遮熱コーティング層20の形成方法によれば、熱伝導率が低く、かつ熱サイクル耐久性に優れた遮熱コーティングを形成することができる。

[0034] <セラミックス溶射粒子の製造方法>

次に、本開示のセラミックス溶射粒子の製造方法について説明する。図3は、セラミックス溶射粒子の製造方法のフローチャートである。本開示のセラミックス溶射粒子の製造方法は、 ZrO_2 粉末と所定の添加割合の Yb_2O_3 粉末と、水と、を混合し、スラリーを製造する混合工程S11と、スラリーから粉末を製造する粉末形成工程S12と、粉末を固溶体化する固溶体化工程S13と、固溶体化後の粉末を分級する分級工程S14とを含む。

[0035] (混合工程S11)

混合工程S11では、セラミックス溶射粒子において、 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差が2質量%以上、7.0質量%以下となるように、上述した割合の ZrO_2 粉末および Yb_2O_3 粉末と、水と、を混合してスラリーを製造する。原料(ZrO_2 粉末、 Yb_2O_3 粉末、および水)に界面活性剤を添加することが好ましい。界面活性剤を添加することで、凝集していた ZrO_2 粉末、 Yb_2O_3 粉末の再分離を促進することができる。 ZrO_2 粉末および Yb_2O_3 粉末と、水と、の重量比は、特に限定されないが、例えば1:1である。粉末形成工程S12の前にスラリーに、水およびバインダーを加えることが好ましい。

[0036] 原料の混合は、例えば、ボールミル、ビーズミルなどを用いて行うことができる。ビーズミルを用いる場合、混合時間は、例えば、8時間~10時間である。混合時間が長すぎると、 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差が2質量%未

満となり、セラミックス層 2 3 の熱伝導率が上昇する。混合時間が短いと、標準偏差が 7 質量%超となり、セラミックス層 2 3 の熱サイクル耐久性が低下する。混合の条件は、混合装置によって変わるので、装置に合わせて適宜調整することが好ましい。

[0037] 原料の混合時の回転数はビーズミルを用いる場合、例えば、10～30 rpm である。回転数は混合装置に応じて適宜調整することができる。

[0038] (粉末形成工程 S 1 2)

粉末形成工程 S 1 2 では、混合工程 S 1 1 で得たスラリーから粉末を製造する。具体的には、スラリーをスプレードライ（噴霧乾燥）することで粉末を製造する。スプレードライの方法は特に限定されない。例えば、スピンドディスク方式の場合、ディスクを高速回転（10000 rpm）させているので、スラリーは球形になりながら弾き飛ばされる。球形になったスラリーは高温の旋回空気（約 200℃）により、乾燥しながら旋回する。このとき、スラリーは、乾燥空气中で外側から徐々に乾燥し、固化していく。スラリー中の原料粒子が粗いため、原料粒子の隙間から水分が蒸発する。これによって、内部が中空のセラミックス溶射粒子を得ることができる。

[0039] (固溶体化工程 S 1 3)

固溶体化工程 S 1 3 では、粉末形成工程 S 1 2 で得られた粉末を固溶体化する。具体的には、得られた粉末を熱処理炉で、1450℃で10時間加熱処理を行う。このときの温度は、熱処理炉の設定温度である。この熱処理により ZrO_2 と Yb_2O_3 とが、拡散・固溶体化し、溶射に適した強度を得ることができる。

[0040] (分級工程 S 1 4)

分級工程 S 1 4 では、固溶体化後の粉末を分級し、セラミックス溶射粒子を得る。分級工程 S 1 4 では、粒径 150 μm 以下に分級することが好ましい。即ち、セラミックス溶射粒子の最大粒径を 150 μm 以下とすることが好ましい。セラミックス溶射粒子の粒径が 150 μm 超の場合、プラズマ溶射処理において、良好に溶融しない場合がある。また、分級工程 S 1 4 にお

いて、積算粒径 d_{10} が $40\ \mu\text{m}$ 以上となるように、小粒径のセラミックス溶射粒子を除去することが好ましい。分級の方法は特に限定されず、例えば、ジャイロシフターを用いることができる。

[0041] 以上、本開示のセラミックス溶射粒子の製造方法について、説明した。本開示のセラミックス溶射粒子の製造方法によれば、熱伝導率が低く、かつ熱サイクル耐久性に優れた遮熱コーティングを形成することができるセラミックス溶射粒子を製造することができる。

[0042] なお、本発明の技術的範囲は前記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。その他、本発明の趣旨に逸脱しない範囲で、前記実施形態における構成要素を周知の構成要素に置き換えることは適宜可能である。

実施例

[0043] 次に、本発明の実施例について説明するが、実施例での条件は、本発明の実施可能性および効果を確認するために採用した一条件例であり、本発明は、この一条件例に限定されるものではない。本発明は、本発明の要旨を逸脱せず、本発明の目的を達成する限りにおいて、種々の条件を採用し得るものである。

[0044] (実施例 1)

ZrO_2 と Yb_2O_3 と水と界面活性剤の質量比が $84 : 16 : 100 : 1$ とし、ビーズミルを用い、混合時間を 8 時間、回転数 $18\ \text{rpm}$ で混合を行い、スラリーを作製し、水とバインダーを質量比で $50 : 2$ の割合で添加した。スプレードライでスラリーから粉末を作製し、得られた粉末を熱処理炉で 1450°C で 10 時間加熱した。得られた粉末を分級 ($40\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$) し、実施例 1 のセラミックス溶射粒子を得た。実施例 1 のセラミックス溶射粒子を樹脂に埋め込み、切断した。その断面を観察したところ、実施例 1 のセラミックス溶射粒子は中空の粒子であった。後述の方法で測定したところ、実施例 1 のセラミックス溶射粒子の全質量に対する Yb_2O_3 の濃度の標準偏差は ± 2.6 質量%であり、また、実施例 1 のセラミックス溶射粒子

の10%積算粒径 d_{10} は $43\mu\text{m}$ であった。

[0045] (実施例2)

ZrO_2 と Yb_2O_3 と水と界面活性剤の質量比が84 : 16 : 100 : 1とし、ビーズミルを用い、混合時間を8時間、回転数25rpmで混合を行い、スラリーを作製し、水とバインダーを質量比で50 : 2の割合で添加した。スプレードライでスラリーから粉末を作製し、得られた粉末を熱処理炉で 1450°C 10時間加熱した。得られた粉末を分級し、実施例2のセラミックス溶射粒子を得た。実施例2のセラミックス溶射粒子を樹脂に埋め込み、切断した。その断面を観察したところ、実施例2のセラミックス溶射粒子は中空の粒子であった。後述の方法で測定したところ、実施例2のセラミックス溶射粒子の全質量に対する Yb_2O_3 の濃度の標準偏差は ± 2.3 質量%であり、また、実施例2のセラミックス溶射粒子の10%積算粒径 d_{10} は $49\mu\text{m}$ であった。

[0046] (実施例3)

ZrO_2 と Yb_2O_3 と水と界面活性剤の質量比が84 : 16 : 100 : 1とし、ビーズミルを用い、混合時間を8時間、回転数5rpmで混合を行い、スラリーを作製し、水とバインダーを質量比で50 : 2の割合で添加した。スプレードライでスラリーから粉末を作製し、得られた粉末を熱処理炉で 1450°C 10時間加熱した。得られた粉末を分級($40\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$)し、実施例2のセラミックス溶射粒子を得た。実施例3のセラミックス溶射粒子を樹脂に埋め込み、切断した。その断面を観察したところ、実施例3のセラミックス溶射粒子は中空の粒子であった。後述の方法で測定したところ、実施例3のセラミックス溶射粒子の全質量に対する Yb_2O_3 の濃度の標準偏差は ± 5.3 質量%であり、また、実施例3のセラミックス溶射粒子の10%積算粒径 d_{10} は $43\mu\text{m}$ であった。

[0047] (実施例4)

ZrO_2 と Yb_2O_3 と水と界面活性剤の質量比が84 : 16 : 100 : 1とし、ビーズミルを用い、混合時間を10時間、回転数25rpmで混合を行

い、スラリーを作製し、水とバインダーを質量比で50：2の割合で添加した。スプレードライでスラリーから粉末を作製し、得られた粉末を熱処理炉で1450℃10時間加熱した。得られた粉末を分級（40 μm ～150 μm ）し、実施例4のセラミックス溶射粒子を得た。実施例4のセラミックス溶射粒子を樹脂に埋め込み、切断した。その断面を観察したところ、実施例4のセラミックス溶射粒子は中空の粒子であった。後述の方法で測定したところ、実施例4のセラミックス溶射粒子の全質量に対する Yb_2O_3 の濃度の標準偏差は±2.5質量%であり、また、実施例4のセラミックス溶射粒子の10%積算粒径 d_{10} は51 μm であった。

[0048]（比較例1）

ZrO_2 と Yb_2O_3 と水と界面活性剤の質量比が84：16：100：1とし、ビーズミルを用い、混合時間を15時間、回転数10rpmで混合を行い、スラリーを作製し、水とバインダーを質量比で50：2の割合で添加した。スプレードライでスラリーから粉末を作製し、得られた粉末を熱処理炉で1450℃10時間加熱した。得られた粉末を分級（40 μm ～150 μm ）し、比較例1のセラミックス溶射粒子を得た。比較例1のセラミックス溶射粒子を樹脂に埋め込み、切断した。その断面を観察したところ、比較例1のセラミックス溶射粒子は中空の粒子であった。後述の方法で測定したところ、比較例1のセラミックス溶射粒子の全質量に対する Yb_2O_3 の濃度の標準偏差は±0.2質量%であり、また、比較例1のセラミックス溶射粒子の10%積算粒径 d_{10} は43 μm であった。

[0049]（比較例2）

ZrO_2 と Yb_2O_3 と水と界面活性剤の質量比が84：16：100：1とし、ビーズミルを用い、混合時間を15時間、回転数25rpmで混合を行い、スラリーを作製し、水とバインダーを質量比で50：2の割合で添加した。スプレードライでスラリーから粉末を作製し、得られた粉末を熱処理炉で1450℃10時間加熱した。得られた粉末を分級（40 μm ～150 μm ）し、比較例2のセラミックス溶射粒子を得た。比較例2のセラミックス

溶射粒子を樹脂に埋め込み、切断した。その断面を観察したところ、比較例 2 のセラミックス溶射粒子は中空の粒子であった。後述の方法で測定したところ、比較例 2 のセラミックス溶射粒子の全質量に対する Yb_2O_3 の濃度の標準偏差は ± 1.2 質量%であり、また、比較例 2 のセラミックス溶射粒子の 10% 積算粒径 d_{10} は $46\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0050] (比較例 3)

ZrO_2 と Yb_2O_3 と水と界面活性剤の質量比が $84:16:100:1$ とし、ビーズミルを用い、混合時間を 15 時間、回転数 25 rpm で混合を行い、スラリーを作製し、水とバインダーを質量比で $50:2$ の割合で添加した。スプレードライでスラリーから粉末を作製し、熱処理をせずに、粉末を分級 ($40\text{ }\mu\text{m} \sim 150\text{ }\mu\text{m}$) し、比較例 3 のセラミックス溶射粒子を得た。比較例 3 のセラミックス溶射粒子を樹脂に埋め込み、切断した。その断面を観察したところ、比較例 3 のセラミックス溶射粒子は中空の粒子であった。後述の方法で測定したところ、比較例 3 のセラミックス溶射粒子の全質量に対する Yb_2O_3 の濃度の標準偏差は ± 7.3 質量%であり、また、比較例 3 のセラミックス溶射粒子の 10% 積算粒径 d_{10} は $50\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0051] (遮熱コーティング層の形成)

試験片として、厚さ 5 mm の耐熱合金基材 (商標名: IN-738LC) に、低圧プラズマ溶射法にて膜厚 $100\text{ }\mu\text{m}$ の金属結合層 ($\text{Ni}:32$ 質量%、 $\text{Cr}:21$ 質量%、 $\text{Al}:8$ 質量%、 $\text{Y}:0.5$ 質量%、 Co : 残部) が形成されたものを用いた。上記で製造した実施例 1~4 および比較例 1~3 のセラミックス溶射粒子を用い金属結合層上に大気圧プラズマ溶射法により、セラミックス層 (YbSZ 層) を積層して遮熱コーティング層を形成した。尚、各試料において金属結合層 (CoNiCrAlY) の厚さは 0.1 mm 、セラミックス層 (YbSZ) の厚さは 0.5 mm で共通とした。

[0052] (セラミックス溶射粒子の Yb_2O_3 の含有量の標準偏差)

実施例 1~4 および比較例 1~3 の各セラミックス溶射粒子について、 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差を測定した。具体的には、以下の方法で測定した

。得られたセラミックス溶射粒子を樹脂に埋め込み切断を行った。切断した後の断面を研磨し、研磨後の断面をエレクトロンプローブマイクロアナライザでランダムに10か所、点分析した。点分析で得られたYbおよびZrの各含有量（原子％）からYb₂O₃の含有量およびZrO₂の含有量を計算し、標準偏差を求めた。

[0053] （セラミックス溶射粒子の積算粒径d10）

実施例1～4および比較例1～3の各セラミックス溶射粒子の粒度分布は、レーザ散乱回折式粒度分布測定装置（マイクロトラック社製）を用いて測定した。得られた粒度分布から実施例1～4および比較例1～3の各セラミックス溶射粒子の積算粒径d10を得た。なお、セラミックス溶射粒子の最大粒径はメッシュを用いて計測した。実施例1～4および比較例1～3のセラミックス溶射粒子の最大粒径は150μmであった。

[0054] （熱伝導率）

実施例1～4および比較例1～3の遮熱コーティング層の熱伝導率をJIS R1611：2010で規定されるレーザフラッシュ法により測定した。

[0055] （熱サイクル耐久性）

上記で得られた実施例1～4および比較例1～3のセラミックス溶射粒子を用いた遮熱コーティング層の熱サイクル耐久性の評価を行った。図4は、熱サイクル耐久性の評価に用いたレーザ式熱サイクル試験装置の模式断面図である。この図に示すレーザ式熱サイクル試験装置において、本体部33上に配設された試料ホルダ32に、基材21上に遮熱コーティング層20が形成された試料31を、遮熱コーティング層20が外側となるように配置した。試料31に対してCO₂レーザ装置30からレーザ光Lを照射し、試料31を、遮熱コーティング層20側から加熱した。また、レーザ装置30による加熱と同時に本体部33を貫通して本体部33の内部の試料31裏面側と対向する位置に配設された冷却ガスノズル34の先端から吐出されるガス流Fにより試料31をその裏面側から冷却した。

[0056] 加熱時間 3 分、冷却時間 3 分、最高表面温度を 900℃とし、種々の最高表面加熱温度を設定して、セラミックス層剥離までの熱サイクル数を計測した。得られた 1000 サイクル回り切った表面加熱温度のうち最も高い温度を 1000 サイクル回り切り温度とした。1000 サイクル回り切り温度が高いほど、熱サイクル耐久性が高いことを示す。

[0057] 図 5 は、遮熱コーティング層の熱伝導率とセラミックス溶射粒子の Yb_2O_3 の標準偏差との関係を示す図である。図 5 の横軸は、セラミックス溶射粒子中の Yb_2O_3 の標準偏差（±質量%）を表し、縦軸は熱伝導率（ $kcal/mh^{\circ}C$ ）を表す。セラミックス溶射粒子中の Yb_2O_3 の標準偏差が 2.0% 未満の場合（比較例 1 および比較例 2）、熱伝導率が高くなる傾向を示した。比較例 1 および比較例 2 は、攪拌時間が長くなったことで、材料が均一に混合され、熱伝導率が高くなったと推定される。一方、 Yb_2O_3 の標準偏差が 2.0% 以上の場合、熱伝導率は低い傾向にあった。これは、 Yb_2O_3 の標準偏差（ばらつき）が大きいことで、異相界面での熱散乱が起きやすくなり、熱伝導率が低下したと推定される。

[0058] 図 6 は、遮熱コーティング層の熱サイクル耐久性とセラミックス溶射粒子の Yb_2O_3 の標準偏差との関係を示す図である。図 6 の横軸は、セラミックス溶射粒子中の Yb_2O_3 の標準偏差（±質量%）を表し、図 6 の縦軸は、1000 サイクル回り切り温度（℃）を表す。実施例 1～4 および比較例 1、2 は、十分な熱サイクル耐久性を示したが、比較例 3 の 1000 サイクル回り切り温度は、600℃を下回った。比較例 3 は、セラミックス溶射粒子の Yb_2O_3 のばらつきが大きいため、熱サイクル耐久性が低かったと推定される。

[0059] 図 7 は、遮熱コーティング層の熱サイクル耐久性とセラミックス溶射粒子の積算粒径 d_{10} との関係を示す図である。図 7 の横軸は、セラミックス溶射粒子の積算粒径 d_{10} （ μm ）を表し、図 7 の縦軸は、1000 サイクル回り切り温度（℃）を表す。図 7 に示すように、セラミックス溶射粒子の積算粒径 d_{10} が大きくなるにつれて、1000 サイクル回り切り温度が高く

なった。特に積算粒径 d_{10} が $45\text{ }\mu\text{m}$ 以上の場合、 700°C と高い熱サイクル耐久性を示した。

[0060] 以上の結果から、本開示のセラミックス溶射粒子および遮熱コーティング層の形成方法を用いることで、熱伝導率が低く、かつ、熱サイクル耐久性に優れた遮熱コーティングを形成できることが確認された。

[0061] <付記>

上記の実施形態に記載のセラミックス溶射粒子および遮熱コーティング層の形成方法は以下のように把握され得る。

[0062] (1) 本開示の第1の態様に係るセラミックス溶射粒子は、 ZrO_2 と Yb_2O_3 とを含有するセラミックス溶射粒子であって、前記 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差が、2質量%以上、7.0質量%以下である。

[0063] このようにすることで、熱伝導率が低く、かつ、熱サイクル耐久性に優れた遮熱コーティングを形成することができる。

[0064] (2) 本開示の第2の態様に係るセラミックス溶射粒子は、(1)のセラミックス溶射粒子であって、前記セラミックス溶射粒子の全質量に対する質量%で、 Yb_2O_3 の含有量が16質量%以上である。

[0065] このようにすることで、遮熱コーティング層20の熱サイクル耐久性が向上する。

[0066] (3) 本開示の第3の態様に係るセラミックス溶射粒子は、(1)または(2)のセラミックス溶射粒子であって、積算粒径 d_{10} が $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

[0067] このようにすることで、遮熱コーティング層20の熱サイクル耐久性がより向上する。

[0068] (4) 本開示の第4の態様に係るセラミックス溶射粒子は、(3)のセラミックス溶射粒子であって、前記積算粒径 d_{10} が $45\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

[0069] このようにすることで、遮熱コーティング層20の熱サイクル耐久性がより向上する。

[0070] (5) 本開示の第5の態様に係る遮熱コーティング層の形成方法は、基材上

に金属結合層を形成する、金属結合層形成工程 S 1 と、前記金属結合層上にセラミックス溶射粒子を溶射して、セラミックス層を形成する、セラミックス層形成工程 S 2 と、を含み、前記セラミックス溶射粒子は、 ZrO_2 と Yb_2O_3 とを含有し、前記セラミックス溶射粒子中の前記 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差が、2質量%以上、7.0質量%以下である。

[0071] このようにすることで、熱伝導率が低く、かつ、熱サイクル耐久性に優れた遮熱コーティングを形成することができる。

[0072] (6) 本開示の第6の態様に係る遮熱コーティング層の形成方法は、(5)の遮熱コーティング層の形成方法であって、前記セラミックス溶射粒子の全質量に対する質量%で、前記 Yb_2O_3 の含有量が16質量%以上である。

[0073] このようにすることで、遮熱コーティング層 20 の熱サイクル耐久性がより向上する。

[0074] (7) 本開示の第7の態様に係る遮熱コーティング層の形成方法は、(5)または(6)の遮熱コーティング層の形成方法であって、前記セラミックス溶射粒子の積算粒径 d_{10} が $40\mu m$ 以上である。

[0075] このようにすることで、遮熱コーティング層 20 の熱サイクル耐久性がより向上する。

[0076] (8) 本開示の第8の態様に係る遮熱コーティング層の形成方法は、(7)の遮熱コーティング層の形成方法であって、前記積算粒径 d_{10} が $45\mu m$ 以上である。

[0077] このようにすることで、遮熱コーティング層 20 の熱サイクル耐久性がより向上する。

産業上の利用可能性

[0078] 本開示のセラミックス溶射粒子および遮熱コーティング層の形成方法によれば、熱伝導率が低く、かつ、熱サイクル耐久性に優れた遮熱コーティングを形成することができる。

符号の説明

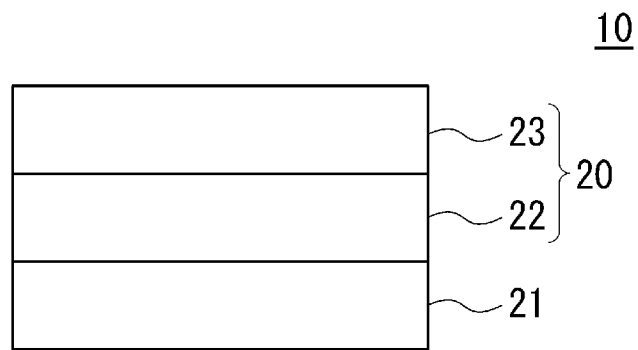
[0079] S 1 金属結合層形成工程、S 2 セラミックス層形成工程、S 1 1 混

合工程、S 1 2 粉末形成工程、S 1 3 固溶体化工程、S 1 4 分級工程

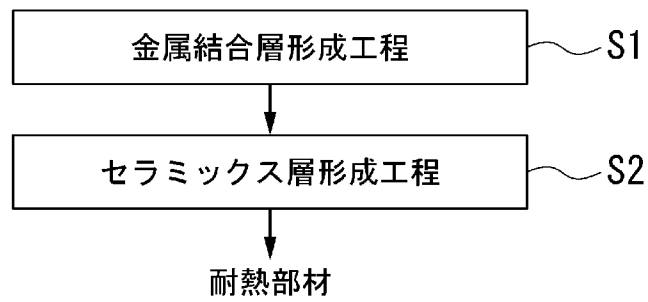
請求の範囲

- [請求項1] ZrO_2 と Yb_2O_3 とを含有するセラミックス溶射粒子であって、前記 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差が、2質量%以上、7.0質量%以下である、セラミックス溶射粒子。
- [請求項2] 前記セラミックス溶射粒子の全質量に対する質量%で、前記 Yb_2O_3 の含有量が16質量%以上である、請求項1に記載のセラミックス溶射粒子。
- [請求項3] 積算粒径 d_{10} が $40\mu m$ 以上である、請求項1または2に記載のセラミックス溶射粒子。
- [請求項4] 前記積算粒径 d_{10} が $45\mu m$ 以上である、請求項3に記載のセラミックス溶射粒子。
- [請求項5] 基材上に金属結合層を形成する、金属結合層形成工程と、前記金属結合層上にセラミックス溶射粒子を溶射して、セラミックス層を形成する、セラミックス層形成工程と、を含み、前記セラミックス溶射粒子は、 ZrO_2 と Yb_2O_3 とを含有し、前記セラミックス溶射粒子中の前記 Yb_2O_3 の含有量の標準偏差が、2質量%以上、7.0質量%以下である、遮熱コーティング層の形成方法。
- [請求項6] 前記セラミックス溶射粒子の全質量に対する質量%で、前記 Yb_2O_3 の含有量が16質量%以上である、請求項5に記載の遮熱コーティング層の形成方法。
- [請求項7] 前記セラミックス溶射粒子の積算粒径 d_{10} が $40\mu m$ 以上である、請求項5または6に記載の遮熱コーティング層の形成方法。
- [請求項8] 前記積算粒径 d_{10} が $45\mu m$ 以上である、請求項7に記載の遮熱コーティング層の形成方法。

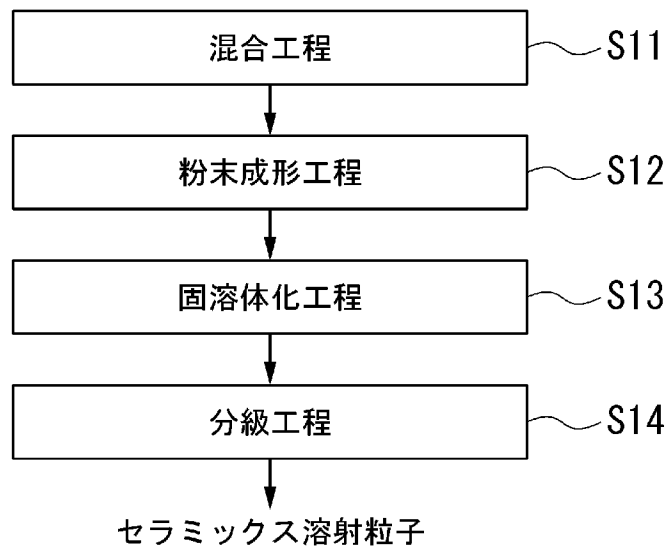
[図1]



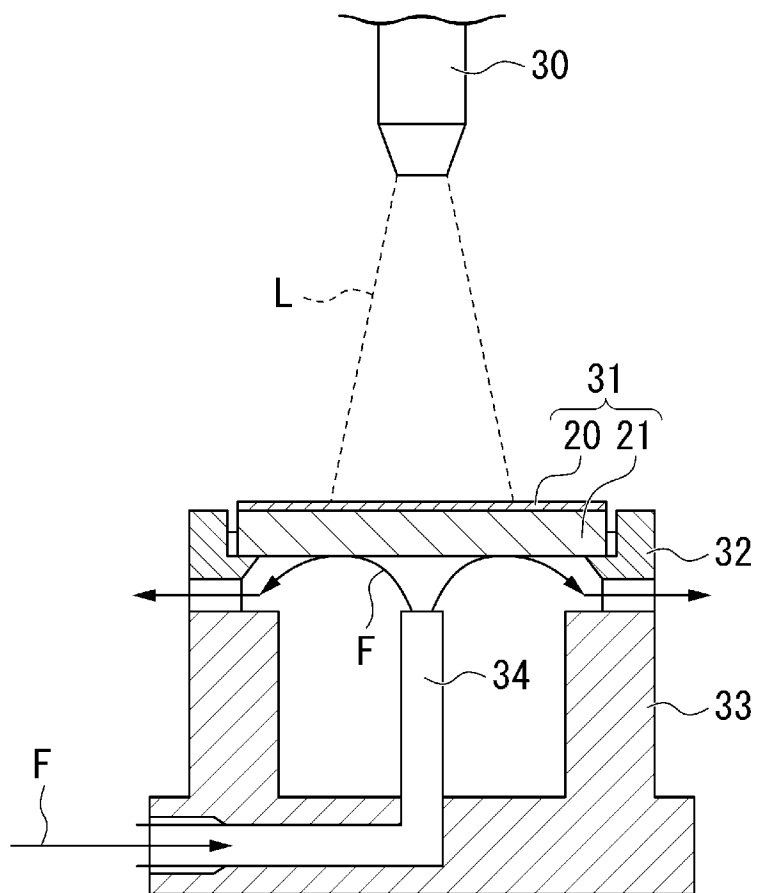
[図2]



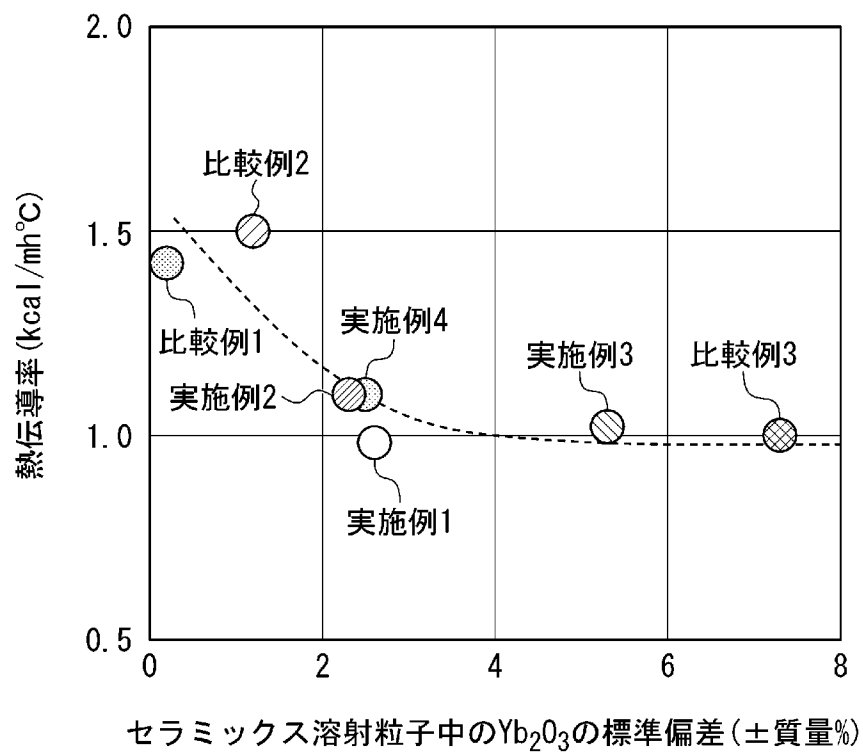
[図3]



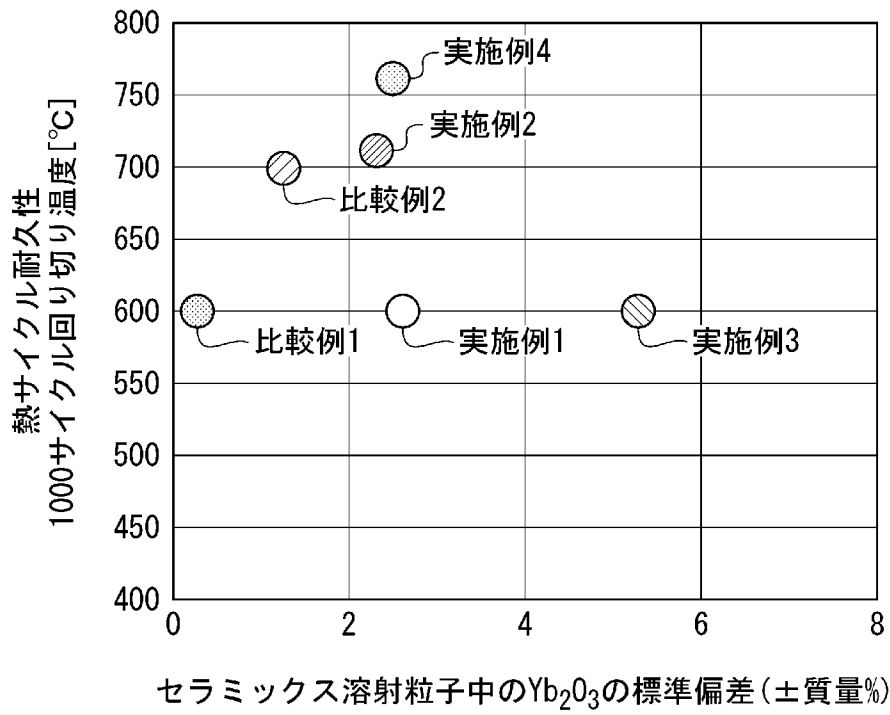
[図4]



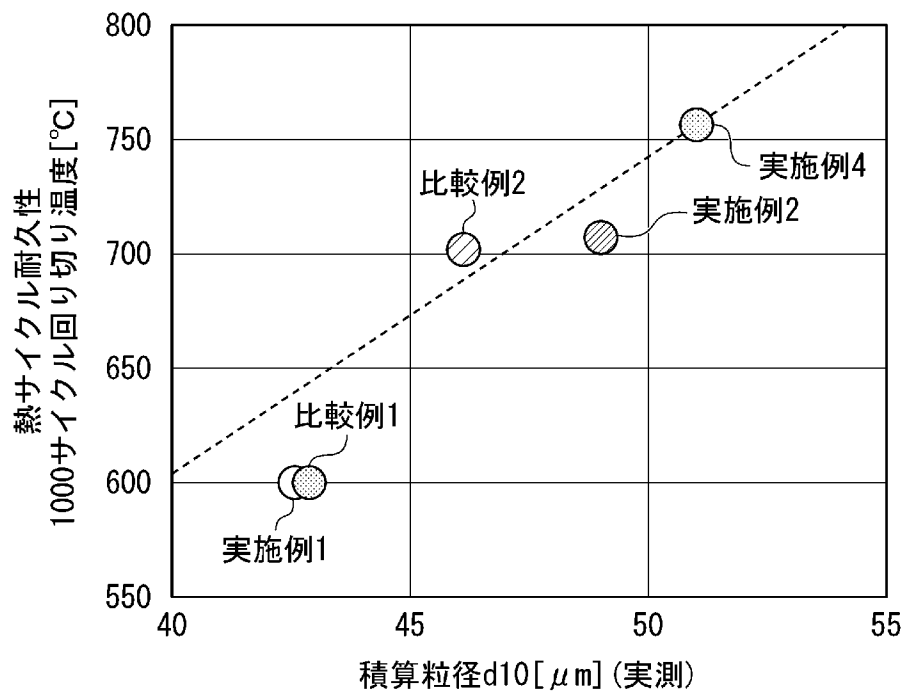
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/020990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C23C 4/11**(2016.01)i; **C04B 35/48**(2006.01)i

FI: C23C4/11; C04B35/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/48, C23C4/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-214054 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 27 October 2011 (2011-10-27)	1-8
A	JP 2010-505717 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 25 February 2010 (2010-02-25)	1-8
A	CN 108441806 A (UNIV TIANJIN) 24 August 2018 (2018-08-24)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 August 2023

Date of mailing of the international search report

15 August 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/020990

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2011-214054	A	27 October 2011	(Family: none)			
JP	2010-505717	A	25 February 2010	US	2008/0026160	A1	
				US	2007/0274837	A1	
				US	2012/0122651	A1	
				US	2008/0160172	A1	
				US	2008/0220209	A1	
				US	2008/0213617	A1	
				WO	2008/054536	A2	
				CA	2653492	A1	
CN	108441806	A	24 August 2018	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 4/11(2016.01)i; C04B 35/48(2006.01)i FI: C23C4/11; C04B35/48		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C04B35/48, C23C4/11 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-214054 A（三菱重工業株式会社）27.10.2011（2011-10-27）	1-8
A	JP 2010-505717 A（プラスクエア・テクノロジー・インコーポレイテッド） 25.02.2010（2010-02-25）	1-8
A	CN 108441806 A（天津大学）24.08.2018（2018-08-24）	1-8
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 04.08.2023	国際調査報告の発送日 15.08.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 神田 和輝 4E 3439 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/020990

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2011-214054	A	27.10.2011	(ファミリーなし)			
JP	2010-505717	A	25.02.2010	US	2008/0026160	A1	
				US	2007/0274837	A1	
				US	2012/0122651	A1	
				US	2008/0160172	A1	
				US	2008/0220209	A1	
				US	2008/0213617	A1	
				WO	2008/054536	A2	
				CA	2653492	A1	
CN	108441806	A	24.08.2018	(ファミリーなし)			