

(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2005-336524  
(P2005-336524A)

(43) 公開日 平成17年12月8日(2005.12.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 28/00	C 2 3 C 28/00	B 3 G O O 2
F O 1 D 5/28	F O 1 D 5/28	4 K O 4 4
F O 2 C 7/00	F O 2 C 7/00	C
	F O 2 C 7/00	D

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-154980 (P2004-154980)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22) 出願日	平成16年5月25日 (2004.5.25)	(74) 代理人	100078765 弁理士 波多野 久
		(74) 代理人	100078802 弁理士 関口 俊三
		(74) 代理人	100077757 弁理士 猿渡 章雄
		(74) 代理人	100122253 弁理士 古川 潤一
		(72) 発明者	和田 国彦 神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝京浜事業所内

最終頁に続く

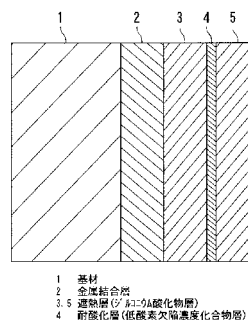
(54) 【発明の名称】 遮熱コーティング材料

(57) 【要約】

【課題】 遮熱コーティング層の最表面に形成されるジルコニウム酸化物層に酸素侵入の遮蔽効果を付与し、遮熱コーティング材料の耐酸化性を著しく向上させる。

【解決手段】 ニッケル、コバルトもしくは鉄を主成分とする合金からなる基材 1 の表面に、ジルコニウム酸化物からなる遮熱層 3、5 を、ニッケル、コバルト、鉄のうち少なくとも一つを含み、これとクロム、アルミニウム、イットリウム of 少なくとも一つの元素とからなる合金の金属結合層 2 を介して形成する。この場合、遮熱層 3、5 内、または遮熱層 3 と金属結合層 2 との界面に、酸素欠陥濃度がジルコニウム酸化物よりも低い化合物からなる酸化抑制層 4 を少なくとも 1 層形成する。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ニッケル、コバルトもしくは鉄を主成分とする合金からなる基材の表面に、ジルコニウム酸化物からなる遮熱層を、ニッケル、コバルト、鉄のうち少なくとも1つを含み、これとクロム、アルミニウム、イットリウム of 少なくとも1つの元素とからなる合金の金属結合層を介して形成した遮熱コーティング材料であって、前記遮熱層内、またはこの遮熱層と前記金属結合層との界面に、酸素欠陥濃度がジルコニウム酸化物よりも低い化合物からなる酸化抑止層を少なくとも1層形成したことを特徴とする遮熱コーティング材料。

## 【請求項 2】

ニッケル、コバルトもしくは鉄を主成分とする合金からなる基材の表面側に、2層以上のジルコニウム酸化物からなる遮熱層を、ニッケル、コバルト、鉄のうち少なくとも1つを含み、これとクロム、アルミニウム、イットリウム of 少なくとも1つの元素とからなる合金の金属結合層および中間金属層をそれぞれ介して形成した遮熱コーティング材料であって、最表面側の前記遮熱層内、またはこの最表面側の遮熱層とその内側の前記中間金属層との界面に、酸素欠陥濃度がジルコニウム酸化物よりも低い化合物からなる酸化抑止層を形成したことを特徴とする遮熱コーティング材料。

10

## 【請求項 3】

前記酸化抑止層は、アルミニウム酸化物、クロム酸化物、チタン酸化物、シリコン炭化物、チタン窒化物、クロム窒化物、アルミニウム窒化物から選ばれる化合物を主とすることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の遮熱コーティング材料。

20

## 【請求項 4】

前記酸化抑止層は、10 μm 以下の厚さであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の遮熱コーティング材料。

## 【請求項 5】

請求項 1 または 2 記載の遮熱コーティング材料で、前記酸化抑止層がアルミニウム酸化物、クロム酸化物もしくはチタン酸化物を主とするものを製造する遮熱コーティング材料の製造方法であって、前記酸化抑止層を形成する工程として、アルミニウム、クロム、チタンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む金属・合金層を予め前記金属結合層または中間金属層の表面に形成する工程と、前記遮熱層としてのジルコニウム酸化物形成時に、またはその後に行なわれる大気中もしくは低真空中における熱処理により、前記金属・合金層を酸化物層とする工程とを備えることを特徴とする遮熱コーティング材料の製造方法。

30

## 【請求項 6】

請求項 1 または 2 記載の遮熱コーティング材料で、前記酸化抑止層がアルミニウム窒化物、クロム窒化物もしくはチタン窒化物を主とするものを製造する遮熱コーティング材料の製造方法であって、前記酸化抑止層を形成する工程として、アルミニウム、クロム、チタンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む金属・合金層を予め前記金属結合層または中間金属層の表面に形成する工程と、窒素雰囲気中の熱処理により前記金属・合金層を窒化物層とする工程とを備えることを特徴とする遮熱コーティング材料の製造方法。

## 【請求項 7】

前記金属・合金層を予め前記金属結合層または中間金属層の表面に形成する工程として、物理蒸着、化学蒸着、スパッタリング、溶射法、スピンコート法、スラリー法のいずれかの方法を用いることを特徴とする請求項 5 または 6 記載の遮熱コーティング材料の製造方法。

40

## 【請求項 8】

請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の遮熱コーティング材料を用いたことを特徴とする高温部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ガスタービン、ジェットエンジン等の高温機器に適用される遮熱コーティン

50

グ材料、その製造方法および同材料を用いた高温部品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ガスタービンやジェットエンジン等の高温機器の高効率化、高性能化が精力的に進められている。このような高性能化を達成するための最も有効な手段として機器運転温度の高温化が第一に挙げられるが、これにともなって動・静翼に用いられる材料には一層の高温強度と耐食・耐酸化性ならびに耐エロージョン性が要求される。

【0003】

しかしながら、すでにニッケル、コバルト、鉄をベースとした超合金単体の材料開発では、その材料特性の向上に限界が見えてきており、これら高強度合金への耐食・耐酸化コーティングが高温化を達成するために不可欠の技術として認知されている。また、さらなる高温環境下での使用を目的として、金属コーティング層の表面に熱伝導率の低いセラミックス層を形成し、基材の冷却効率を高める遮熱コーティング(TBC)も開発され、すでに応力負荷の低い静翼において実機への適用が進められている。

【0004】

TBCにおいて基材とセラミックス層と間に形成される金属結合層はコーティングの耐食・耐酸化性を担うとともに、基材とセラミックスの熱膨張係数の差に起因する熱応力を緩和させる役割も合わせ持っている。現在、これらの要求特性から金属層にはM-Cr-Al-Y合金(ここでMはニッケル、コバルト、鉄から選ばれる少なくとも一種の元素)が一般的に用いられている。一方、最外セラミックス層は熱伝導率の低さと熱膨張係数がセラミックスの中では金属に近い理由から、イットリウムにより構造を安定化したジルコニウム酸化物( $Y_2O_3$ 安定化 $ZrO_2$ )が最も広く用いられている。

【0005】

コーティング層の形成方法としてはプラズマ溶射法、電子ビーム物理蒸着(EB-PVD)法、化学蒸着(CVD法)などが考えられるが、特にプラズマ溶射法は厚膜の形成が容易なことや、被覆材料の選択の幅が広いことなどからガスタービンやジェットエンジンの動・静翼用のコーティングとして一般的である。

【0006】

現在、溶射法で作製されたジルコニウム酸化物のコーティング層には、ボイドや貫通き裂などのマクロ欠陥が存在し、雰囲気中の酸素が容易に侵入するため、耐酸化効果はあまり見込めないが、将来的には溶射法の改善や物理蒸着法などの改善によって、大幅にボイドや貫通き裂を低減することが見込まれる。

【0007】

しかしながら、ジルコニウム酸化物は酸素イオンを通しやすい酸素イオン伝導体であるため、マクロ欠陥を通じたガスの侵入に代わって、酸素イオン伝導によって金属結合層表面が酸化され材料劣化を引き起こす可能性が高い。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

以上述べたように、遮熱コーティング最表面のジルコニウム酸化物層は酸素イオンの伝導体であるため、酸素イオン伝導によって金属結合層表面が酸化され、材料劣化を引き起こす可能性が高く、現状では耐酸化抑止層として利用することができない。

【0009】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、ジルコニウム酸化物中の酸素イオン伝導を妨げ、ジルコニウム酸化物層に耐酸化効果を付与することにより、耐酸化抑止層としての機能を高めた遮熱コーティング材料、その製造方法および同材料を用いた高温部品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】

【0010】

上述したように、溶射法で作製されたジルコニウム酸化物のコーティング層には、ボイ

10

20

30

40

50

ドや貫通き裂などのマクロ欠陥が存在し、雰囲気中の酸素が容易に侵入し、耐酸化効果が少ない。また、ジルコニウム酸化物は酸素イオンを通しやすい酸素イオン伝導体であるため、マクロ欠陥を通じたガスの侵入に代わって、酸素イオン伝導によって金属結合層表面が酸化され材料劣化を引き起こす可能性が高い。

【0011】

発明者においては、この酸素の侵入機構を抑制すれば、遮熱コーティングトップ層に酸化抑止効果を付与することが可能になることに着目した。すなわち、ジルコニウム酸化物に薄い低酸素欠陥濃度化合物層を形成すると、金属結合層表面の酸素ポテンシャルは、ほぼ化合物の酸素平衡ポテンシャル近くまで低減することができる。したがって、金属結合層の酸化速度を低下させ、コーティング材料の長寿命化を達成することが可能になると想定される。

10

【0012】

発明者において、ジルコニウム酸化物層内、もしくはジルコニウム酸化物層と金属結合層との界面に、酸素欠陥濃度がジルコニウム酸化物より低い酸化物からなる層を数 $\mu\text{m}$ の厚さで形成したところ、ジルコニウム酸化物層に酸素侵入の遮蔽効果を付与することができ、遮熱コーティング材料の耐酸化性を著しく向上することができることが認められた。なお、酸素欠陥濃度がジルコニウム酸化物より低い酸化物からなる層の厚さが $10\mu\text{m}$ 以上になると、熱サイクル寿命は低下するため、その厚さは $10\mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。

【0013】

本発明は、以上の知見に基づいてなされたものであり、請求項1に係る発明では、ニッケル、コバルトもしくは鉄を主成分とする合金からなる基材の表面に、ジルコニウム酸化物からなる遮熱層を、ニッケル、コバルト、鉄のうち少なくとも1つを含み、これとクロム、アルミニウム、イットリウムの中から少なくとも1つの元素とからなる合金の金属結合層を介して形成した遮熱コーティング材料であって、前記遮熱層内、またはこの遮熱層と前記金属結合層との界面に、酸素欠陥濃度がジルコニウム酸化物よりも低い化合物からなる酸化抑止層を少なくとも1層形成したことを特徴とする遮熱コーティング材料を提供する。

20

【0014】

請求項2に係る発明ではニッケル、コバルトもしくは鉄を主成分とする合金からなる基材の表面側に、2層以上のジルコニウム酸化物からなる遮熱層を、ニッケル、コバルト、鉄のうち少なくとも1つを含み、これとクロム、アルミニウム、イットリウムの中から少なくとも1つの元素とからなる合金の金属結合層および中間金属層をそれぞれ介して形成した遮熱コーティング材料であって、最表面側の前記遮熱層内、またはこの最表面側の遮熱層とその内側の前記中間金属層との界面に、酸素欠陥濃度がジルコニウム酸化物よりも低い化合物からなる酸化抑止層を形成したことを特徴とする遮熱コーティング材料を提供する。

30

【0015】

請求項5に係る発明では請求項1または2記載の遮熱コーティング材料で、前記酸化抑止層がアルミニウム酸化物、クロム酸化物もしくはチタン酸化物を主とするものを製造する遮熱コーティング材料の製造方法であって、前記酸化抑止層を形成する工程として、アルミニウム、クロム、チタンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む金属・合金層を予め前記金属結合層または中間金属層の表面に形成する工程と、前記遮熱層としてのジルコニウム酸化物形成時に、またはその後に行なわれる大気中もしくは低真空中における熱処理により、前記金属・合金層を酸化物層とする工程とを備えることを特徴とする遮熱コーティング材料の製造方法を提供する。

40

【0016】

請求項6に係る発明では請求項1または2記載の遮熱コーティング材料で、前記酸化抑止層がアルミニウム窒化物、クロム窒化物もしくはチタン窒化物を主とするものを製造する遮熱コーティング材料の製造方法であって、前記酸化抑止層を形成する工程として、アルミニウム、クロム、チタンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む金属・合金層を予め前記金属結合層または中間金属層の表面に形成する工程と、窒素雰囲気中の熱処理によ

50

り前記金属・合金層を窒化物層とする工程とを備えることを特徴とする遮熱コーティング材料の製造方法を提供する。

【0017】

請求項7に係る発明では前記金属・合金層を予め前記金属結合層または中間金属層の表面に形成する工程として、物理蒸着、化学蒸着、スパッタリング、溶射法、スピコート法、スラリー法のいずれかの方法を用いることを特徴とする請求項5または6記載の遮熱コーティング材料の製造方法を提供する。

【0018】

請求項8に係る発明では請求項1から4までのいずれかに記載の遮熱コーティング材料を用いたことを特徴とする高温部品を提供する。

10

【0019】

なお、高温部品としては、発電用ガスタービンの高温部品、航空機用ジェットエンジンの高温部品、ディーゼルエンジンの高温部品等が挙げられる。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、遮熱コーティング層の最表面に形成されるジルコニウム酸化物層に酸素侵入の遮蔽効果を付与することができ、遮熱コーティング材料の耐酸化性を著しく向上することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明に係る遮熱コーティング材料およびその製造方法の実施形態について、図面を参照して説明する。

20

【0022】

第1実施形態(図1~図5)

本実施形態では、ジルコニウム酸化物からなる遮熱層内に酸素欠陥濃度がジルコニウム酸化物よりも低い化合物からなる酸化抑止層を1層形成した遮熱コーティング材料について説明する。図1は、この遮熱コーティング材料の構成を示す断面図である。

【0023】

図1に示すように、この遮熱コーティング材料では、Ni基超合金IN738LC(商品名)からなる基材1の表面に、M-Cr-Al-Y合金からなる金属結合層2が形成されている。なお、M-Cr-Al-Y合金のMはニッケル、コバルト、鉄から選ばれる少なくとも1つの元素からなり、本実施形態では具体的に、NiCoCrAlY合金からなる金属結合層2が形成されている。

30

【0024】

この金属結合層2の表面に、遮熱層としてジルコニウム酸化物層3, 5が形成され、このジルコニウム酸化物層3, 5内の厚さ方向中間位置に、酸素欠陥濃度がジルコニウム酸化物よりも低い化合物からなる酸化抑止層として、低酸素欠陥濃度化合物層4が形成されている。すなわち、基材1の表面側には、金属結合層2を介して金属結合層側ジルコニウム酸化物層3が形成され、その表面側に低酸素欠陥濃度化合物層4が形成され、さらに低酸素欠陥濃度化合物層4の表面側に、最表面ジルコニウム酸化物層5が形成されている。

40

【0025】

ジルコニウム酸化物としては、現在最も広く適用されている8wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>が好適であるが、安定化剤の量を5~20wt%の範囲で変化させたり、安定化剤そのものをマグネシウム酸化物やカルシウム酸化物、セリウム酸化物、イットルビウム酸化物、ユーロピウム酸化物などに代えることも可能である。

【0026】

また、低酸素欠陥濃度化合物層4としては、アルミニウム酸化物層が適用され、例えばスラリー法により形成されている。すなわち、金属結合層側ジルコニウム酸化物層3の表面にアルミニウムのスラリーにより形成し、低真空中における熱処理により、アルミニウム酸化物層(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)として形成した。

50

## 【0027】

図2は、このような低酸素欠陥濃度化合物層4を形成した遮熱コーティング材料内の酸素ポテンシャル変化を示している。図2の縦軸に酸素ポテンシャルを表し、横軸に遮熱コーティング材料の層厚さを表している。この図2中、破線で示した特性線aは低酸素欠陥濃度化合物層4を形成しない場合の酸素ポテンシャルを示し、実線で示した特性線bは、低酸素欠陥濃度化合物層4を形成した場合の酸素ポテンシャルを示している。

## 【0028】

ジルコニウム酸化物層3, 5内に低酸素欠陥濃度化合物層4を形成しない場合には、特性線aから明かなように、ジルコニウム酸化物内で酸素イオン伝導が容易に起こるため、ほとんどポテンシャル低下が見込めないのに対し、ジルコニウム酸化物層3, 5内に薄い低酸素欠陥濃度化合物層4を形成した場合には、特性線bから明かなように、金属結合層2表面の酸素ポテンシャルを、ほぼ低酸素欠陥濃度化合物の酸素平衡ポテンシャル近くまで低減することができる。したがって、金属結合層2の酸化速度を低下させ、遮熱コーティング材料の長寿命化を達成することが可能である。

10

## 【0029】

図3および図4は、低酸素欠陥濃度化合物層4を種々の厚さに設定した試料について、酸化量割合(図3)および剥離寿命の割合(図4)の測定結果を示すグラフである。

## 【0030】

すなわち、本発明の実施例試料として、Ni基超合金IN738LCを基材1とし、その表面に金属結合層2として、厚さ150 $\mu\text{m}$ のNiCoCrAlY合金層を溶射法によって形成し、その表面に遮熱層として厚さ300 $\mu\text{m}$ の金属結合層側ジルコニウム酸化物層3を形成した試料を作成した。この試料のジルコニウム酸化物層3表面に、低酸素欠陥濃度化合物層4としてアルミニウム酸化物をスラリー法により、厚さ1 $\mu\text{m}$ (試料1)、5 $\mu\text{m}$ (試料2)、10 $\mu\text{m}$ (試料3)、20 $\mu\text{m}$ (試料4)および50 $\mu\text{m}$ (試料5)で形成し、その表面に最表面ジルコニウム酸化物層5を形成した。また、化合物層を含まない比較例としての試料を作成した。

20

## 【0031】

これらの試料1~5および比較例について、1000で500時間の加熱条件における酸化量(図3)と、室温および1200の熱サイクル下における金属結合層の剥離寿命(図4)とを比較した。なお、比較例として作成した化合物層を含まない試料の酸化量および剥離寿命を、図3および図4において「1」とした。

30

## 【0032】

この比較の結果、図3から明らかなように、試験片1~5については、いずれも比較例に比べて、金属結合層2の酸化量が大きく低減していた。また、図4から明らかなように、低酸素欠陥濃度化合物層4の厚さが10 $\mu\text{m}$ 以下の試料1, 2については、熱サイクル寿命が比較例に比して殆ど変化しない。しかしながら、試料3~5のように、低酸素欠陥濃度化合物層4の厚さが10 $\mu\text{m}$ を超えると、熱サイクル寿命が比較例に比して著しく低下する傾向がみられた。したがって、従来品と同等のサイクル寿命が得られる点から、低酸素欠陥濃度化合物層4の厚さは10 $\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。

## 【0033】

また、本実施形態では、低酸素欠陥濃度化合物層4をジルコニウム酸化物層3, 5間に挟まれた構成としたが、ジルコニウム酸化物層3と金属結合層2との界面に形成しても、略同様の機能を果たすことが認められた。なお、ジルコニウム酸化物と低酸素欠陥濃度化合物との熱膨張係数の違いが大きい場合には、温度の低い金属結合層2側の位置に配置した方が、熱応力のミスフィットを解消する上で望ましい。

40

## 【0034】

また、一般的に酸素イオン伝導度は低酸素欠陥濃度化合物層4内部の酸素欠陥と関連付けられる。本実施形態では、低酸素欠陥濃度化合物層4に適する材料を探索するため、図5に示すように、ジルコニウム酸化物単体、これよりも酸素欠陥濃度の低いアルミニウム酸化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、チタン酸化物( $\text{TiO}_2$ )、クロム酸化物( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、シリ

50

コン炭化物 (SiC)、チタン窒化物 (TiN) およびアルミニウム窒化物 (AlN) を、ジルコニウム酸化物層の中間に 5 μm の厚さで形成した試料について、1000 × 500 h での金属結合層の酸化量を比較した。

#### 【0035】

この図5に示した比較の結果、ジルコニウム酸化物単体の酸化量に比して、酸素欠陥濃度の低いアルミニウム酸化物、チタン酸化物、クロム酸化物、シリコン炭化物、チタン窒化物およびアルミニウム窒化物は、いずれも酸化量が2/3から1/2まで低減され、十分な耐酸化性向上効果を有することが明らかとなった。したがって、本発明による実施品として、上記いずれの材料も利用できることがわかった。とりわけ、アルミニウム酸化物は耐酸化性向上効果が高く、ジルコニウム酸化物層3, 5内の中間位置に形成される低酸素欠陥濃度化合物層4として、最適であることが示唆された。

10

#### 【0036】

なお、低酸素欠陥濃度化合物層4の形成方法としてスラリー法のほか、物理蒸着法、化学蒸着法、スパッタリング法、溶射法、スピコート法などを試みた。この結果、いずれの方法によっても層形成が可能であった。ただし、溶射法は層内の欠陥制御が困難であり、あまり効果が得られなかったのに対して、物理蒸着の一種であるEB-PVD法や、スパッタリング法、スラリー法はいずれも金属結合層の酸化量を従来品の2/3まで低減できることが確認された。

#### 【0037】

以上の第1実施形態によれば、低酸素欠陥濃度化合物層4をジルコニウム酸化物層3, 5内またはジルコニウム酸化物層3と金属結合層2との界面に形成することにより、金属結合層2の酸化量が大きく低減し、ジルコニウム酸化物層に耐酸化効果を付与することができ、耐酸化抑止層としての機能を高めた遮熱コーティング材料を得ることができた。

20

#### 【0038】

### 第2実施形態 (図6 ~ 図8)

本発明の第2実施形態では、基材の表面側に、2層以上のジルコニウム酸化物からなる遮熱層を、金属結合層および中間金属層をそれぞれ介して形成し、最表面側の遮熱層内、またはこの最表面側の遮熱層とその内側の中間金属層との界面に、酸素欠陥濃度がジルコニウム酸化物よりも低い化合物からなる酸化抑止層を形成した遮熱コーティング材料について説明する。

30

#### 【0039】

図6は、本実施形態による遮熱コーティング材料の構成を具体的に示す断面図である。この遮熱コーティング材料では、図6に示すように、基材1の表面に金属結合層2を介して金属結合層側ジルコニウム酸化物層3が形成され、その表面側に中間金属層6が形成されている。中間金属層6の材料は、金属結合層2と同一である。この中間金属層6の表面に、低酸素欠陥濃度化合物層4が形成され、さらにその表面側に最表面ジルコニウム酸化物層5が形成されている。これら各構成材については、第1実施形態と同様である。

#### 【0040】

図7は、図6に示した遮熱コーティング部材の製造方法を説明するためのフローチャートである。この図7に示すように、本実施形態では、まず基材1を所定の寸法に加工し (S101)、この基材1に金属結合層2を形成する (S102)。次に、金属結合層2を介して結合層側ジルコニウム酸化物層3を形成し (S103)、その表面に中間金属層6を形成する (S104)。そして、中間金属層6の表面にアルミニウム、クロム、チタンなどの金属を第1実施形態と同様の方法で付着させ、金属・合金層を形成する (S105)。この後、図7に作成プロセス1として示したように、酸化または窒化処理を行なってアルミニウム、クロム、チタンなどを酸化または窒化させ、金属・合金層を酸化物または窒化物層とする (S106)。そして、最終的に、最表面ジルコニウム酸化物層5の形成 (S107) を行なう。

40

#### 【0041】

なお、図7に製作プロセス2として示したように、酸化処理として大気加熱処理 (S1

50

08)を行なう場合には、最表面ジルコニウム酸化層5を形成した後、大気中・低真空中で熱処置を施して、界面に酸化物を形成することも可能である。また、この図7に示した製造工程は、中間金属層の形成を除き、第1実施形態にも適用することができる。

【0042】

図8は、上記構成において、低酸素欠陥濃度化合物層4をジルコニウム酸化物単体、アルミニウム酸化物( $Al_2O_3$ )、クロム酸化物( $Cr_2O_3$ )およびアルミニウム窒化物( $AlN$ )とし、5 $\mu m$ の厚さで形成した試料について、1000 $\times$ 500hで大気中酸化試験に供したときの金属結合層の酸化量を比較した結果を示している。

【0043】

この図8に示したように、ジルコニウム酸化物単体に比し、アルミニウム酸化物、クロム酸化物およびアルミニウム窒化物の酸化量は2/3から1/2にまで低減された。したがって、中間金属層6を介してその表面側に低酸素欠陥濃度化合物層4を形成した本実施形態の遮熱コーティング材料においても、酸化物や窒化物をジルコニウム酸化物層3,5間に直接形成した第1実施形態と同様に、優れた耐酸化効果を発揮することが明らかとなった。とりわけ、アルミニウム酸化物を形成したものは、最も優れた耐酸化性を示し、本発明の実施に最適であることがわかった。

10

【0044】

なお、本実施形態においても、前記第1実施形態と同様に、低酸素欠陥濃度化合物層4形成のための金属・合金層の形成方法として物理蒸着法、化学蒸着法、スパッタリング法、溶射法、スピンコート法などを試みたが、いずれの方法によっても層形成が可能であった。ただし、溶射法は前述したものと同様、層内の欠陥制御が困難であり、あまり効果が得られなかったのに対して、物理蒸着の一種であるEB-PVD法や、スパッタリング法、スラリー法などはいずれも金属結合層の酸化量を大幅に低減できた。

20

【0045】

以上の第1実施形態および第2実施形態で示したように、ジルコニウム酸化物層に酸素侵入の遮蔽効果を付与する本発明の遮熱コーティング材料は、現在遮熱コーティングが利用されている各種高温部品の全般を対象として、適用することができる。すなわち、発電用・船用ガスタービンにおける動・静翼・燃焼器内面・トランジションピース・シュラウドセグメント、ジェットエンジンにおける動・静翼・燃焼器内面・トランジションピース、ディーゼルエンジンにおけるシリンダー内面・ピストン外面・バルブ等に適用することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】本発明の第一実施形態による遮熱コーティング材料の構成を示す断面図。

【図2】本発明の第一実施形態における皮膜内の酸素ポテンシャル変化を示す説明図。

【図3】本発明の第一実施形態における中間化合物層の厚さと金属結合層の酸化量との関係を示すグラフ。

【図4】本発明の第一実施形態における中間化合物層の厚さと剥離寿命との関係を示すグラフ。

【図5】本発明の第一実施形態における各種化合物層における金属結合層の酸化量の比較を示すグラフ。

40

【図6】本発明の第2実施形態による遮熱コーティング材料の構成を示す断面図。

【図7】本発明の第2実施形態による遮熱コーティング材料の製造工程を示すフローチャート。

【図8】本発明の第2実施形態による中間金属層から化合物層を形成した時の酸化量の比較を示すグラフ。

【符号の説明】

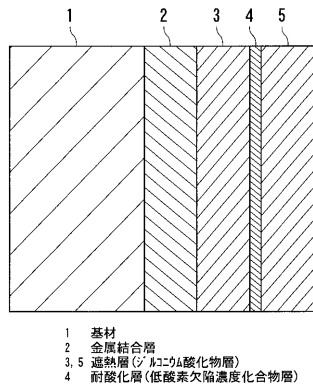
【0047】

1...基材、2...金属結合層、3...遮熱層(基材側ジルコニウム酸化物層)、4...低酸素欠陥濃度化合物層(酸化抑止層)、5...遮熱層(最表面側ジルコニウム酸化物層)、6...

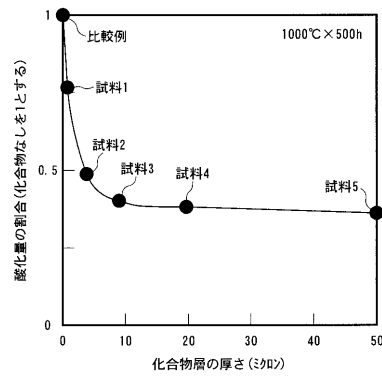
50

中間金属層。

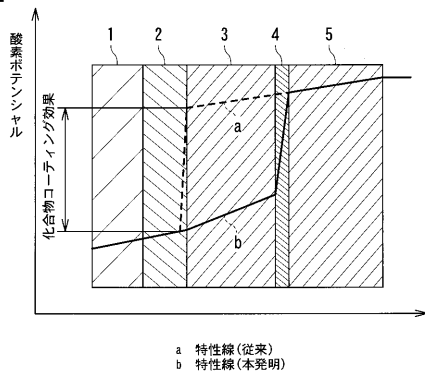
【図1】



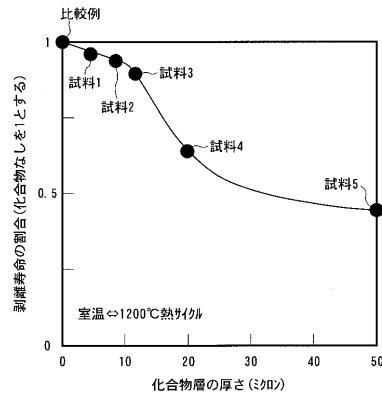
【図3】



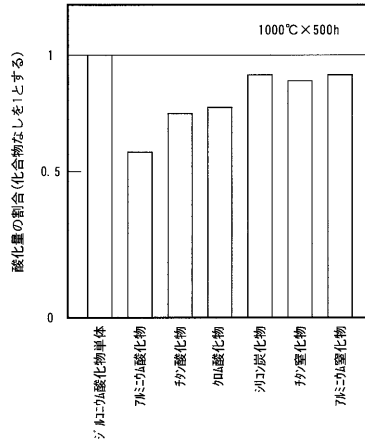
【図2】



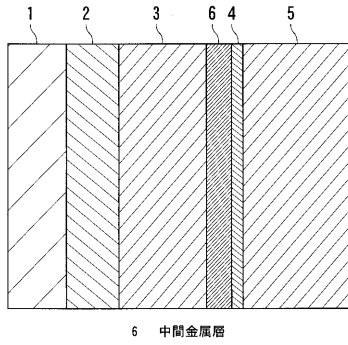
【図4】



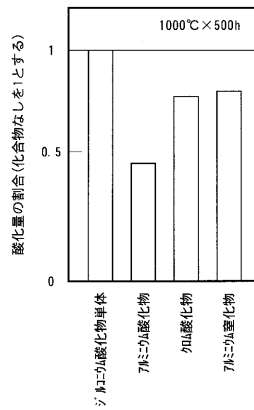
【 図 5 】



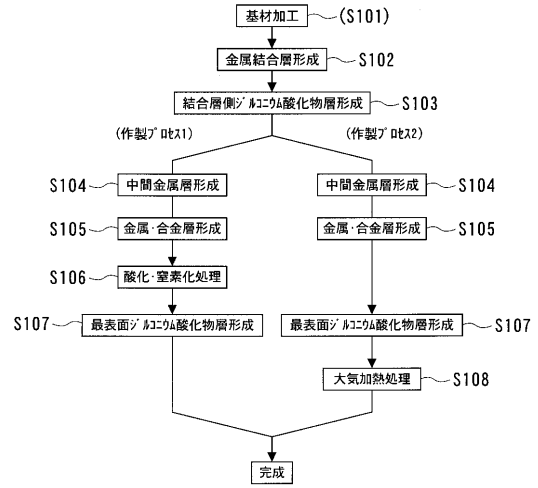
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 日野 武久  
神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝京浜事業所内

(72)発明者 松本 一秀  
神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝京浜事業所内

(72)発明者 高久 歴  
神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝京浜事業所内

(72)発明者 齋藤 正弘  
神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝京浜事業所内

Fターム(参考) 3G002 EA05 EA06 EA08

4K044 AA02 AB10 BA02 BA12 BA13 BA15 BA18 BC02 BC11 CA11  
CA12 CA13 CA14 CA62