

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5506391号
(P5506391)

(45) 発行日 平成26年5月28日 (2014. 5. 28)

(24) 登録日 平成26年3月28日 (2014. 3. 28)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 28/00 (2006. 01)	C 2 3 C 28/00 B
C 2 3 C 4/08 (2006. 01)	C 2 3 C 4/08
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 C

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-539252 (P2009-539252)	(73) 特許権者	599078705
(86) (22) 出願日	平成19年11月8日 (2007. 11. 8)		シーメンス エナジー インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2010-511783 (P2010-511783A)		アメリカ合衆国 3 2 8 2 6 - 2 3 9 9
(43) 公表日	平成22年4月15日 (2010. 4. 15)		フロリダ オーランド アラファヤ トレイル 4 4 0 0
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/023554	(74) 代理人	100075166
(87) 国際公開番号	W02008/140481		弁理士 山口 巖
(87) 国際公開日	平成20年11月20日 (2008. 11. 20)	(72) 発明者	サブラマニアン、ラメシュ
審査請求日	平成22年5月26日 (2010. 5. 26)		アメリカ合衆国 3 2 8 2 6 フロリダ
(31) 優先権主張番号	11/607, 343		オヴィード ベイヘッド ラン 2 9 3 6
(32) 優先日	平成18年12月1日 (2006. 12. 1)	(72) 発明者	カルカーニ、アナンド エイ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 3 2 7 6 6 フロリダ
			オヴィード クールブルック コート 2 2 0 0

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遮熱コーティングシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材 (4 2 0) ;

前記基材 (4 2 0) の上に重ねられた金属ベースボンドコート (4 3 4 , 4 3 5) ; 及び

前記金属ベースボンドコートの上に重ねられたセラミックトップコート (4 4 0) ;
を含有してなる遮熱コーティング (T B C) システム (4 0 0 , 4 0 2 , 4 0 4 , 4 5 0)
であって :

前記金属ベースボンドコートが、熱調整酸化環境に曝露されたときに非アルミナ選択的セラミック酸化物組成物を形成することができるセラミック酸化物前駆物質を含有してなり、

前記金属ベースボンドコートが、熱調整酸化環境への曝露前に、C o、2 4 ~ 3 8 重量パーセント ; N i、2 0 ~ 3 2 重量パーセント ; C r、1 1 ~ 2 0 重量パーセント ; A l、5 ~ 8 重量パーセント ; 1 つ以上の希土類元素、合計で 1 ~ 2 0 重量パーセント ; 並びに 5 ~ 3 0 重量パーセントの H f 及び 2 ~ 2 0 重量パーセントの Z r の少なくとも一方を含有してなり、

ここで、前記非アルミナ選択的酸化物組成物が H f 又は Z r を含有してなる、
遮熱コーティング (T B C) システム。

【請求項 2】

前記 1 つ以上の希土類元素がセリウム、ジスプロシウム、エルビウム、ユーロピウム、

10

20

ガドリニウム、ホルミウム、ランタン、ルテチウム、ネオジム、プラセオジム、サマリウム、テルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びイットリウムからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の T B C システム。

【請求項 3】

前記 1 つ以上の希土類元素の総量が 3 ~ 20 重量%である、請求項 1 に記載の T B C システム。

【請求項 4】

前記基材 (4 2 0) ;

前記基材 (4 2 0) の上に重ねられた遷移ボンダコート ; 及び

前記遷移ボンダコートの上に重ねられたセラミックトップコート (4 4 0) ;

を含有してなる T B C システムであって、

前記遷移ボンダコートが、前記基材の上に重ねられた従来のボンダコート化学製品からなる第 1 のボンダコート部分 (4 3 2) 及び前記セラミックトップコート (4 4 0) に直接隣接する前記金属ベースボンダコートからなる第 2 のボンダコート部分 (4 3 4) からなり、前記基材の上に重ねられた従来のボンダコート化学製品のボンダコート領域から、前記セラミックトップコートに直接隣接する前記金属ボンダコート領域まで移行するにつれて、両者の含有比率に勾配を有してなり、

ここで、前記従来のボンダコート化学製品のボンダコート領域 (4 3 2) が M - C r - A l - X (ここで、M は、ニッケル、コバルト又は両者の組み合わせであり ; C r は、1 5 ~ 2 5 重量パーセントで存在し ; X は、2 を超えない総重量百分率で存在する Y、S i、T a 及び / 又は H f であり ; A l は、7 ~ 1 5 パーセントの範囲の重量パーセントで存在する。) を含有してなる、請求項 1 に記載の T B C システム。

【請求項 5】

前記基材 (4 2 0) ;

前記基材の上に重ねられた従来のボンダコート化学製品の第 1 ボンダコート層 (4 3 3) ;

前記第 1 ボンダコート層の上に重ねられている前記金属ベースボンダコート (4 3 5) ; 及び

前記金属ベースボンダコートの上に重ねられたセラミックトップコート (4 4 0) ; を含有してなる T B C システムであって、

ここで、前記従来のボンダコート化学製品のボンダコート領域 (4 3 2) が M - C r - A l - X (ここで、M は、ニッケル、コバルト又は両者の組み合わせであり ; C r は、1 5 ~ 2 5 重量パーセントで存在し ; X は、2 を超えない総重量百分率で存在する Y、S i、T a 及び / 又は H f であり ; A l は、7 ~ 1 5 パーセントの範囲の重量パーセントで存在する。) を含有してなる、請求項 1 に記載の T B C システム。

【請求項 6】

前記基材 (4 2 0) ;

前記基材 (4 2 0) の上に重ねられた多重層ボンダコート ; 及び

前記多重層ボンダコートの上に重ねられたセラミックトップコート (4 4 0) ;

を含有してなる T B C システムであって、

前記多重層ボンダコートが、

前記基材 (4 2 0) の上に重ねられた従来のボンダコート化学製品の第 1 ボンダコート層 (4 3 3) ;

前記第 1 ボンダコート層 (4 3 3) の上に重ねられた前記金属ベースボンダコート (4 3 5) ; 及び

前記金属ベースボンダコート (4 3 5) の上に重ねられた、従来のボンダコート化学製品の第 2 ボンダコート層 (4 3 7) ; を含有してなり、

ここで、前記従来のボンダコート化学製品の第 1 ボンダ及び第 2 コート層 (4 3 3 , 4 3 7) が M - C r - A l - X (ここで、M は、ニッケル、コバルト又は両者の組み合わせであり ; C r は、1 5 ~ 2 5 重量パーセントで存在し ; X は、2 を超えない総重量百分率

10

20

30

40

50

で存在する Y、Si、Ta 及び / 又は Hf であり ; A1 は、7 ~ 15 パーセントの範囲の重量パーセントで存在する。) を含有してなる、請求項 1 に記載の TBC システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、調合し、遮熱コーティング (TBC) の金属基材と外側に配置されたセラミック層 (「トップコート」とも呼ばれる。) との間に塗布することを意図した、改良ボンドコート用の新規ボンドコート化学製品に関するものである。本発明は、また、このような改良ボンドコートを含有してなる TBC システム、特に改良ボンドコートによる自己修復特性を持つ TBC システム、にも関する。

10

【背景技術】

【0002】

遮熱コーティング (TBC) は、一般に、外側絶縁セラミック層とその下に存在する耐酸化性金属層 (ボンドコート、当業者の一部からベースコートと呼ばれる。) とを含む 2 層システムを金属構成要素の外面上に含有してなる。典型的には、このような TBC システムのボンドコート自体が複雑な化学システムになり、当分野では、M - Cr - Al - X で表される。ここで、M は、ニッケル、コバルト又は両者の組み合わせであり、X は、通常、イットリウムであるが、その代わりに、Si、Ta 又は Hf でもよい。ボンドコートの合金組成物は、耐酸化性及び耐腐食性に最も適合するように選択される。ニッケル基合金は、一般に、より良好な耐酸化性を示し、コバルト基合金は、より良好な耐高温腐食性を与える。一般に、これらのボンドコートは、運転要件及び他の要件に応じて、空気プラズマ又は真空プラズマ / 低圧プラズマ、ワイヤアーク、火炎燃焼、高速オキシ燃料又はコールドスプレー工程を使用して被着される。

20

【0003】

例えば、TBC システムは、イットリア安定化ジルコニア等のセラミックトップコートを利用でき、これは、ボンドコート上に塗布される。このようなセラミックトップコートは、典型的には、電子ビーム物理蒸着 (EB - PVD) 又はプラズマ溶射のどちらかによって塗布される。セラミックトップコートの塗布前に、ボンドコートと使用される特定のセラミックトップコートとの間の付着が最大限になるように、ボンドコート表面を最適化する。EB - PVD については、通常、ボンドコートを、円柱状セラミックトップコートの被着前に、研磨及び前酸化し、これにより遮熱性を与える。これに対して、プラズマ溶射セラミックトップコートには、粗いボンドコート面が好都合であり、被着前に酸化アルミニウム層をインサイチュ形成する必要はない。プラズマ溶射セラミック遮熱コーティングは、多孔性及び微小クラックにより、運転中の歪みに適応する。

30

【0004】

図 1 A は、従来技術の TBC システム 100 の側断面概略図を示す。従来の TBC システム 100 は、基材 120、ボンドコート 130 及び外側セラミック層 140 からなる。図 1 B は、従来のボンドコート化学製品を用いて形成された実際の従来技術の TBC システム 100 の断面図を示すが、基材 120 の頂部が観察可能であり、頂部の上にはボンドコート 130 が配置され、ボンドコートの上に外側セラミック層 140 が配置されている。

40

【0005】

一般に、運転中に高温に曝露されると、ボンドコートは、ボンドコート合金中の構成元素の選択的酸化により、表面保護酸化物層を成長させる。この酸化物層に望まれる特性は、熱力学的安定性、低速成長及び付着性である。最近では、合金の大半は、クロミア又はアルミナ形成体であり、ボンドコート中にイットリウムが比較的低濃度で存在することによって、ボンドコート / セラミックトップコート境界に形成される酸化物層のセラミックトップコートへの付着が改善される。しかしながら、酸化物スケールはシステム全体 (そして特にセラミック層 140) と比較して高い熱伝導率と低い熱膨張とを有し、それ故、酸化物 / セラミック層界面における残留応力を増加させて破砕を引き起こす。

50

図2は、従来技術のTBCシステム200のこのような層間剥離の一例を示す。層間剥離領域210は、より外側の端部が Al_2O_3 層233であるボンドコート230と、その上部のセラミック層240との間に観察される。基材220の上部も観察できる。

【0006】

現在、膨大な量の研究が、連続的でより付着性の表面酸化物層の形成に向けられている。例えば少量の反応性元素の添加によってこの形成が促進されることが公知であり、合金化添加物は、Cr、Si、Ta、Hf及び貴金属(Pt、Pd)である。1999年11月30日にSchmitz及びCzechに付与された米国特許第5,993,980号明細書には、付着促進層の或る調合物が0.3~2.0パーセントのイットリウム及び/又はスカンジウム及び希土類元素を含む群から選ばれる少なくとも1つの等価金属を含有してもよいことが、教示されている。2層金属保護コーティングの外側の合金は、イットリウム及び他の金属を含むが他の希土類金属は除くリストから選ばれる少なくとも1つの元素を0.2~3.0パーセント含有してもよいことが、米国特許第5,993,980号明細書で引用された更に前の参考文献であるPCT国際公開第89/07159号パンフレットに開示されていると、記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第5,993,980号明細書

【特許文献2】国際公開第89/07159号パンフレット

20

【発明の概要】

【0008】

より良好なTBCシステムの開発に向けたこれら及び他の調合物並びに手法にも拘らず、構成成分寿命の延長等の、TBCシステムに関する持続的な問題の解決を指向したTBC組成及びシステムへの要求がなお存在する。

本発明は、図面を参照した以下の記載で説明される。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1A】従来技術のTBCシステムの側断面概略図を示す。

【図1B】従来のボンドコート化学製品を用いて形成された実際の従来技術のTBCシステムの側断面図である。

30

【図2】従来技術のTBCシステムの側断面顕微鏡写真であって、層間剥離を示す。

【図3A】従来技術のTBCシステムの側断面顕微鏡写真であって、酸化条件への曝露後に形成されたアルミナ層を示す。

【図3B】本発明のTBCシステムの側断面顕微鏡写真であって、セラミック酸化物形成を示す。

【図4A】本発明のボンドコート積層代替物の側面図である。

【図4B】本発明のボンドコート積層代替物の側面図である。

【図4C】本発明のボンドコート積層代替物の側面図である。

【図4D】本発明のボンドコート積層代替物の側面図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0010】

上述の研究努力の一部では付着特性が望まれているが、本手法は、ボンドコート組成物を改良して、熱調整時に、即ち、十分な期間に亘る十分に高められた温度への曝露時に、セラミックトップコート様化学製品の選択的酸化を十分に促進する。本手法は、セラミックトップコートに匹敵する熱膨張係数を好都合に有する、低い熱伝導率の非アルミナ熱成長酸化物を、利用する。このように熱伝導率と熱膨張とがより密接に適合していると、アルミナ又はクロミア形成の場合と比較して、この境界で生成される応力レベルは低下する。

【0011】

50

ボンドコート化学製品は、本明細書に記載するような比較的高い重量百分率で1つ以上の希土類元素を添加してアルミニウム濃度を低下させることによって、また、Zr及びHfの少なくとも1つを添加することによって、改良できる。特定の理論に縛られることなく、ボンドコート中に存在する比較的高レベルの希土類元素は、イットリウムであれ及び/又はその他のものであれ、十分なZr又はHfが存在するときに、断熱セラミック酸化物組成物、例えば $Gd_2O_3 - ZrO_2$ 、 $Gd_2O_3 - HfO_2$ 、 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 、 $Y_2O_3 - HfO_2$ 等、を形成すると考えられる。それ故、新たな改良ボンドコート化学製品は、TBCシステムを含有するタービンエンジン構成要素の高温運転中等の加熱時に、代替酸化物組成物を与える能力を有するように思われる。

【0012】

好都合なことに、これらの代替酸化物組成物は、ボンドコート中にセラミック様層を形成して、剥離又は他の摩耗若しくは衝撃に関連する消失によって、TBCシステムのセラミック層の一部が失われた後の「溶け落ち」を防止することによって、タービンエンジン構成要素の壊損を防止又は好都合に遅延することができる自己修復性表面層を与える可能性を有する。

【0013】

本明細書で使用するように、「希土類元素」という用語は、セリウム(Ce)、ジスプロシウム(Dy)、エルビウム(Er)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、ホルミウム(Ho)、ランタン(La)、ルテチウム(Lu)、ネオジム(Nd)、プラセオジム(Pr)、サマリウム(Sm)、テルビウム(Tb)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、及びイットリウム(Y)元素を意味するとして解釈されることに言及しておく。当業者の一部によって使用される他の定義がイットリウム以外の他の非ランタニド系元素を包含する可能性があり、地殻中には天然に見出されないランタニド系元素であるプロメチウムをも包含する可能性があることに言及しておく。しかし、請求項を初めとする本出願のためには、上に示した元素は、「希土類元素」という用語によって示される元素の群であると見なされる。実施例におけるY及びGdの議論及び使用は、本発明の範囲を制限することを意図しない。

【0014】

本発明の実施態様の改良ボンドコート調合物における上述の希土類元素の比較的高い重量百分率に関して、次表、表1に、このような希土類元素並びにこのような調合物中の他の主要な構成成分の範囲を示す。

【表1】

自己修復新型ボンドコート調合物のまとめ

系記号	%Co	%Ni	%Cr	%Al	%Y	%他の元素
A	25-35	20-30	13-20	5-8	1-7	5-28 Hf
B	29-38	24-31	16-20	6-8	1-7	2-16 Zr
C	27-37	23-31	15-20	5-8	0.2-1	2-13 Gd, 2-15 Zr
D	24-36	20-30	13-20	5-8	0.2-1	2-12 Gd, 5-26 Hf
E	24-38	20-32	11-20	5-8	1~20 (全ての希土類元素)	2~20 Zr又は5~30 Hf

【0015】

表1の系において、系A及びBにおけるY又は系C及びDにおけるGdのいずれかに代えて、各種の希土類元素を使用可能であることに言及しておく。この目的のために、そして「改良ボンドコート」という用語が本明細書で使用されるときにそれを形成するのに有効な調合物を更に要約するために、系Eは一般化された式を与える。この一般化された調合物において、「1~20 全REE」は、特定の調合物の約1~約20重量パーセントが1つ以上の希土類元素から構成されることを示す。更に、一般化された式Eに関して、Zr又はHfの少なくとも1つが、それぞれ表示された範囲で、添加される。特定の理論に

縛られることなく、Zr及びHfの両者を微小濃度より多く含有する調合物は、酸化物形成に非生産的な競合を引き起こすことがあり、費用効果的でないことが予想される。しかしながら、調合物はZr又はHfの少なくとも一方を表示されたそれぞれの範囲内で必要とし、両者を存在させるための特定の調合物への他方の添加は、それでもなお、本教示の範囲内に含まれる。Zr又はHfの一方が表示された濃度範囲で存在することとなるので、改良ボンドコート層では、これらの元素を本明細書に記載する複合セラミック酸化物の形成をもたらすのに十分な量で利用できる。例えば、本発明のある改良ボンドコートの実施態様では、2重量パーセント以上のZr又は5重量パーセント以上のHfが存在する。

【0016】

表1の情報及び当分野で一般に公知の情報に加えて、ボンドコート組成物を特定し及び識別するために次の命名法が採用される。本明細書で使用するように、「従来のボンドコート」という用語は、高温ガスタービン運転中等の、十分な熱に曝されたときに、「改良ボンドコート」と混合又は並置されることなく、より外側に配置されたセラミック層に面して酸化アルミニウム境界層を標準的に形成できる化学製品を有するボンドコートを意味すると見なされる。代表的な従来のボンドコートは、M-Cr-Al-X複合化学製品を使用するものであってよく、式中、Mはニッケル、コバルト又は両者の組み合わせであり、Crは、約15～25重量パーセントで存在し、Xは、約2を超えない総重量百分率で存在するY、Si、Ta及び/又はHfであり、Alは、約7～約15パーセントの範囲の重量パーセントで存在する。M-Cr-Al-X合金の特別の種類のほんの一例として、CoNiCrAlY合金は、35～40%のCo、30～35%のNi、20～25%のCr、5～10%のAl、及び0.1～2%のYより構成されてよい。上記のように、従来のボンドコートの正確な合金組成は、特別の用途において耐酸化性及び耐腐食性について最良の適合をもたらすように選択できる。ニッケル基合金は、一般に、より良好な耐酸化性を示し、コバルト基合金は、より良好な耐高温腐食性を与える。

【0017】

更に本明細書で使用するように、本発明の「改良ボンドコート」は、「従来のボンドコート」と同様に、金属ベース化学製品を有する。しかしながら、「改良ボンドコート」は、表1に示した代表的な調合物の範囲に従って改良された化学製品を有するので(Y及びGdは、任意の希土類金属の単なる例であることを認識して)、改良ボンドコートは、約5～約8パーセントの範囲のより低い重量パーセントのAlと、希土類元素全てについて一般的に約1～約20重量パーセントの範囲の1つ以上の希土類元素と、Zrが約2～20重量パーセント及びHfが約5～30重量パーセントの範囲で存在するZr又はHfと、を有する。本明細書に記載する「改良ボンドコート」の多様な実施態様は、熱と酸素とに十分に曝露されたときにセラミック塊を形成する傾向があるその特性のために、代わりに「自己修復ボンドコート」と呼ぶことが可能であり、セラミック塊は、改良ボンドコート層の上に重ねることができるセラミック層のこれらの特性と実質的に近い、熱伝導率及び膨張特性を有することに言及しておく。各種の実施態様において、改良ボンドコートの高温曝露時に形成されるセラミック酸化物は、表面セラミックTBC層の熱伝導率の10パーセント以内、或いは20パーセント以内の熱伝導率を有することができる。

【0018】

熱に十分に曝露させたときに、系Aは、低い熱伝導率の Y_2O_3 - HfO_2 組成物を形成する。同様に、熱に十分に曝露させたときに、系Bは低い熱伝導率の Y_2O_3 - ZrO_2 組成物を形成し、系Cは低い熱伝導率の Gd_2O_3 - ZrO_2 組成物を形成し、系Dは低い熱伝導率の Gd_2O_3 - HfO_2 を形成する。熱に十分に曝露させるとは、このようなセラミック酸化物を形成するために十分な時間に亘る、900を超える温度への曝露を意味する。当業者によって一般に認識されるように、ガスタービンエンジン等の装置の運転時間に亘る熱曝露は、このような曝露を与える傾向があり、これらの酸化物は、より低温におけるよりも、より高温においてより高速に形成される。周囲雰囲気中に酸素が存在するこのような熱曝露条件下では、材料が曝露される酸化雰囲気が、本発明の実施態様の改良ボンドコートにおいて、このようなセラミック酸化物の形成を補助するのに必要な

熱と酸素とを供給することが認識される。

【 0 0 1 9 】

本明細書に記載する改良ボンドコートの実施態様の形成時に、形成された非アルミナセラミック酸化物組成物の熱伝導率は、各改良ボンドコートの上に重なっているようなセラミック層の熱伝導率に比較的近いことがある。上記のように、このように熱伝導率が比較的近いことの利点の1つは、剥離の傾向がより低いことである。別の利点は、セラミック層の一部が剥離又は除去されて、改良ボンドコートの露出領域を残した場合に、改良ボンドコートのその領域は、単位時間当たり、より多くの熱に曝露され、比較的低い熱伝導率のセラミック様領域を形成するという、「自己修復」特性である（例えば、図3B及び図4A～図4Cを参照）。このことは溶け落ちや構成要素故障を遅延させることによって構成要素の寿命を延長させるのに有効である。本明細書で使用するように、「自己修復性の」及び「自己修復する」という用語は、次の段落に記載する範囲の熱伝導率を有するセラミック様組成物の形成に関する（後者の用語はセラミック組成物を含むと解釈される）。

【 0 0 2 0 】

自己修復領域の上述の例は、排他的であることを意図しない。改良ボンドコートにおけるセラミック様組成物の形成は、熱曝露（及び他の因子）の関数として経時的に起きる。それ故、改良ボンドコート内のセラミック様区域は、先に上に重ねられているセラミック層の除去によって曝露される特定の領域に限定されない。セラミック様区域又は領域の形成時の改良ボンドコートの熱伝導率に関して、形成された非アルミナセラミック酸化物組成物の熱伝導率は、約 $0.2 \sim 1.2 \text{ W/m}^\circ\text{K}$ であってよい。更に詳細には、形成されたある非アルミナセラミック酸化物組成物の熱伝導率は、約 $0.4 \sim 0.8 \text{ W/m}^\circ\text{K}$ であってよい。これらの範囲は端点を含み、限定的であることを意図しない。

【 0 0 2 1 】

改良ボンドコート層の実施態様は、より外側のセラミックトップコートの熱膨張係数（CTE）により近いCTEを持つ特性をも有する。例えば、これに限定されないが、形成された非アルミナセラミック酸化物組成物のあるものは、 $8 \mu\text{m/m}$ を超えるCTEを有する。

【 0 0 2 2 】

Y及びGdが本明細書で定義するような希土類元素の構成成分であることを認識すると、表1に示した調合物において、Y又はGdのどちらかを、希土類元素のいずれかの単独又は組み合わせで置換できることが理解される。例えば、これに限定されないが、次の表2は、本発明の教示に従って改良ボンドコートを製造する適切な調合物の複数の例を示す。

【表2】

具体的な新型ボンドコート調合物

系記号	%Co	%Ni	%Cr	%Al	その他
F	33	28	18	7	Ce=4%; Hf=10%
G	35	29	19	7	Nd=4%; Z=6%
H	28	23	15	6	Lu=9%; Hf=18%
I	28	24	15	6	Tb=8%; Hf=19%
J	28	23	15	6	Ho=13%; Z=15%

【 0 0 2 3 】

5～8パーセントのAl範囲は、全ての実施態様について制限的であることを意図せず、改良ボンドコート調合物が熱調整時にアルミナ境界層ではなくセラミック酸化物を形成するために十分な濃度の希土類元素並びにHf及び/又はZを供給するのに有効である限り、高くても低くてもよいことに言及しておく。更に希土類元素について表示された範囲に関して（上記、例えば表1の系記号E、を参照）、1～20重量パーセントの範囲は、表示された範囲を表すとみなされ、その中にそれぞれ含まれる全ての整数を含む全てのよ

り狭い範囲を包含すると見なされ、表示された端点を含む。例えば、本開示に包含される特別の実施態様についての希土類元素の範囲は、表示した範囲の端点、即ち 1 及び 20、を包含し、且つ、その間に入る全ての整数について、3 ~ 20 重量パーセント、4 ~ 20 重量パーセント、3 ~ 19 重量パーセント、4 ~ 19 重量パーセント等である。別の言い方をすれば、すべての入れ子範囲について入れ子範囲の上限は、表示範囲内の整数の増分だけ低下させることができ、すべての入れ子範囲について入れ子範囲の下限は、表示範囲内の整数の増分だけ上昇させることができる。各種の実施態様において、このサブレンジング (sub-ranging) は、Zr の 2 ~ 20 重量パーセントの表示範囲及び Hf の 5 ~ 30 重量パーセントの表示範囲にも当てはまる。

実施例 1

【0024】

下の表 3 に示す 4 つの具体的な改良ボンドコート調合物は、次のプロトコルを使用して調製した。セラミック組成物を得るために望ましい範囲に基づいて、粉末化学製品が規定された。粉末は、粉末の様な化学的性質を達成するためにガスアトマイゼーション技法を使用して製造した。更に、溶射を使用して、これらの粉末を被着させた。900 を超える温度まで試料を熱処理して、酸化特性を評価した。これらの具体的な調合物は、全て、系 A ~ E の各一般的調合物範囲について上述されているような低伝導率の酸化物組成物の形成を示した。

【表 3】

4 つの具体的な新型ボンドコート調合物

系記号	%Co	%Ni	%Cr	%Al	%Y	%他の元素
K	33.33	28.02	18.27	6.96	2.99	10.43 Hf
L	35.12	29.52	19.25	7.33	3.15	5.62 Zr
M	34.4	28.92	18.86	7.19	0.45	4.67 Gd, 5.5 Zr
N	32.68	27.48	17.92	6.83	0.43	4.44 Gd, 10.23 Hf

【0025】

表 3 の対照及び K 調合物の断面の顕微鏡写真を、それぞれ、図 3 A 及び図 3 B に示す。図 3 A は、熱調整酸化環境への曝露後の従来技術のボンドコート化学製品の顕微鏡写真を示す。付着性 Al_2O_3 層 333 が、基材 320 の上に重ねられたボンドコート 330 に隣接して観察される。

【0026】

図 3 B は、改良ボンドコートの修飾された化学製品に基づく成功したセラミック様酸化物形成の顕微鏡写真を示す。特に、この顕微鏡写真は、上述の方法によって表 3 の系記号 K の調合物を使用して製造された試料について撮影されている。セラミック酸化物は、一部が 355 と示されているが、 Al_2O_3 層に優先して形成されており、改良ボンドコート 350 中に分散されているのが観察される。本例では特に、355 で示されるようなセラミック酸化物は、表面に近づくにつれ高濃度に形成された。この成功したセラミック酸化物形成は、発明者らによって、多様な TBC システムの実施態様のための多数の新規な有用で好都合な配置及び構造を与えることが認められた。図 3 B では、基材 320 の上部も見る事ができる。

【0027】

上記のように、本発明は、改良ボンドコートの機構と、TBC システムの一部としての改良ボンドコート化学製品にも関する。より詳細には、TBC システムにおける、好都合に設計された自己修復改良ボンドコート配置の 3 つの例を、制限する意図でなく、図 4 A ~ 図 4 C に示す。所望の TBC システム及び利用環境に応じて、新たな化学製品は、単層ボンドコート、アルミナ/クロミア形成体である現在のボンドコートの上の層、古い化学製品から新たな化学製品へ遷移している組成勾配ボンドコート、現在のボンドコート化学製品中に分散された新たなボンドコート粉末、又は 2 層の古い化学製品ボンドコートの間

10

20

30

40

50

の新たな化学製品、として被着される。このような全ての場合において、形成された熱成長酸化物は応力を低下させて、低い熱伝導率を有し、それ故、構成要素の寿命延長を促進するという利点を与える。

【 0 0 2 8 】

図 4 A は、T B C システム 4 0 0 の側断面概略図を示す。T B C システム 4 0 0 は、基材 4 2 0、ボンドコート 4 3 0 及びセラミック層 4 4 0 より構成され、一方が他方に重なっている。ボンドコート 4 3 0 は、第 1 ボンドコート部分 4 3 2 が従来のボンドコート化学製品、即ち、より高レベルのアルミニウムを含有するボンドコート化学製品、を使用して塗布されるように、本明細書で議論する塗布方法によって塗布される。層がその最終厚さに向けてより厚くなるにつれて改良ボンドコートが被着されるように、第 1 ボンドコート部分 4 3 2 の被着の終わりに近づくにつれ、この従来のアルミニウムがより豊富な化学製品の塗布から、本明細書に記載した改良ボンドコート化学製品の塗布への、スムーズな移行がもたらされる。このことは図 4 A に、第 2 ボンドコート部分 4 3 4 として示されている。最後に、セラミック層 4 4 0 がボンドコート 4 3 0 の第 2 の改良ボンドコート部分 4 3 4 の上に直接重なるように、セラミック層 4 4 0 がボンドコート 4 3 0 の上に塗布される。図 4 A に示す実施態様の利点は、基材へのより大きい付着力が従来のボンドコートのより古い化学製品によって与えられ、セラミック層 4 4 0 と直接結合した、第 2 部分 4 3 4 中の改良ボンドコートの新しい化学製品は、セラミックコート 4 4 0 とボンドコート 4 3 0 との間に熱膨張係数及び熱伝導率に関して、それほど重度ではなく破壊的でない移行部を与えることである。

【 0 0 2 9 】

図 4 B も、基材層 4 2 0 と、セラミック層 4 4 0 と、これらの間のボンドコート 4 3 0 とを、同様に含む T B C システム 4 0 2 の側断面概略図である。しかしながら、ここでボンドコート 4 3 0 は、第 1 層 4 3 3 及び第 2 層 4 3 5 から構成されている。第 1 層 4 3 3 は、本明細書で開示する、より新しいボンドコート化学製品よりも比較的高いアルミニウム濃度を有する、上述したような金属ベースボンドコート化学製品のための、より従来の化学製品を使用して塗布される。ボンドコート層 4 3 3 の上に塗布されたボンドコート層 4 3 5 は、本明細書で開示された、より新しいボンドコート化学製品から構成されている。それ故、2 つのボンドコート層 4 3 3 と 4 3 5 との間には、化学製品のスムーズな移行ではなく、むしろ明確な移行がある。しかしながら、図 4 A の実施態様の利点と同様に、本実施態様は、ボンドコートの基材 4 2 0 へのより大きい付着力、及び、セラミック層 4 4 0 とボンドコート 4 3 0 の新たな化学製品層 4 3 5 との間のより強固な移行も与える。

【 0 0 3 0 】

図 4 C は、ボンドコートの多重層が与えられている第 3 の実施態様を示す。T B C システム 4 0 4 は、基材 4 2 0、セラミック層 4 4 0、及びその間に配置されたボンドコート 4 3 0 を含有してなり、ここで、ボンドコート 4 3 0 は、基材 4 2 0 の上に直接重ねられた第 1 の古い（従来の）化学製品層 4 3 3、ボンドコート層 4 3 3 の上に直接重ねられた新しい化学製品の改良ボンドコート層 4 3 5、及びボンドコート層 4 3 5 の上に直接重ねられた古い（従来の）化学製品ボンドコート層 4 3 7 を含有してなる。図 4 C に示すように、セラミック層 4 4 0 は、ボンドコート層 4 3 7 の上に直接塗布される。本実施態様は、特に、セラミック層 4 4 0 の一部が運転中に T B C システム 4 0 4 から剥離するか又は故意でなく除去される場合に、それにより、先ず、ボンドコート層 4 3 7 が高い運転温度に曝露されるという点で、自己修復能力に適している。特定の理論に縛られないが、高い運転温度がボンドコート層 4 3 7 のその曝露された部分を迅速に分解及び除去して、その部分の消失を引き起こすことが予想される。ボンドコート層 4 3 7 の一部が消失するこの運転期間の間及び後に、本明細書で開示した新しい化学製品を用いたボンドコート層 4 3 5 は、T B C 様セラミック酸化物を形成して、追加のより長期にわたって持続する保護を与え、剥離又は除去されたセラミック層 4 4 0 の消失を補償する。本自己修復態様は、それ故、このような T B C システム 4 0 4 を含む構成要素が、図 4 C に示したようなボン

コートへの多重層手法がなければ起こるであろう壊損を、回避することを可能にする。

【 0 0 3 1 】

図 4 D は、本発明の基本的な自己修復 T B C の実施態様を図示するために示す。ここで、自己修復が可能な T B C システム 4 5 0 は、基材 4 2 0、基材の上に重ねられた金属ベース改良ボンドコート 4 3 5、及びボンドコートの上に重ねられたセラミックトップコート 4 4 0 を有する。この図は、自己修復態様が、簡単な構成では勿論のこと、より複雑な機構でも与えられることを示すものであり、その機構の 3 つのみが上で図 4 A ~ 図 4 C に示されている。

【 0 0 3 2 】

一般に、従来型及び改良ボンドコートは、どちらも、運転要件に応じて、空気プラズマ又は真空プラズマ/低圧プラズマ、ワイヤアーク、火炎燃焼、高速オキシ燃料又はコールドスプレー工程を使用して被着される。また、ベースコート用途で使用するための粉末を形成するいずれの公知の方法も使用できることに言及しておく。例えば、制限するものではないが、ベースコート粉末は、粉末粒子の比較的一様な化学製品を得るために、希土類元素を含む構成要素のガスアトマイゼーションによって調製可能であり、粉末は、次に、本明細書で示した方法によって基材に被着又は塗布される。

10

【 0 0 3 3 】

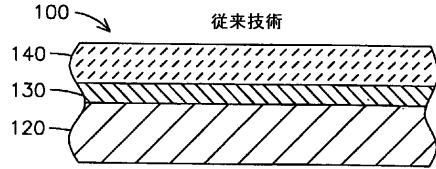
本発明の実施態様が、ガスタービンエンジン等のタービン用及び航空機エンジン用の構成要素、並びに、本明細書に記載するような強化された保護及び耐久性を与えるのに有効な改良ボンドコートを有する遮熱システムを備えた構成要素を、必要とする他の装置用の構成要素を含むことが可能なことに言及しておく。

20

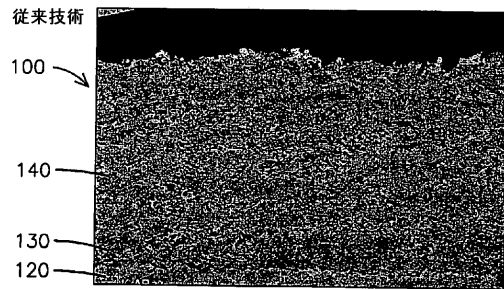
【 0 0 3 4 】

本発明の各種の実施態様を本明細書に提示し記載したが、このような実施態様が例示のためにのみ与えられていることは明らかである。多くの変形、変更及び代替が本明細書の本発明から逸脱せずに行われうる。従って、本発明は、添付請求項の精神及び範囲によってのみ限定される。

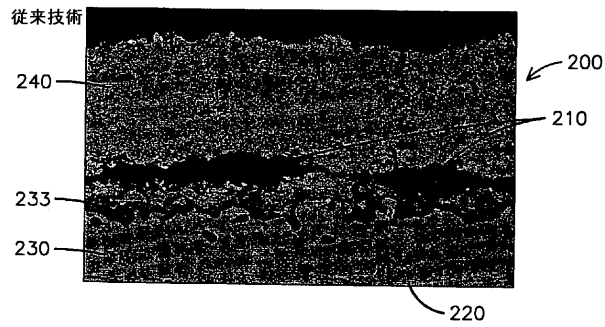
【図 1 A】



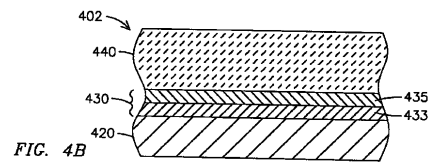
【図 1 B】



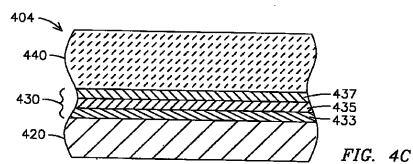
【図 2】



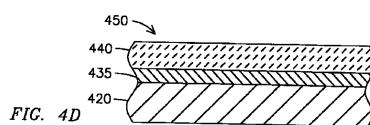
【図 4 B】



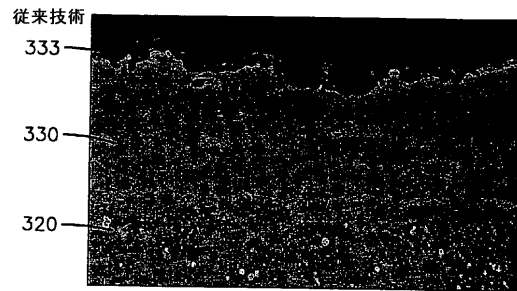
【図 4 C】



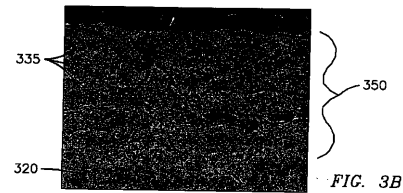
【図 4 D】



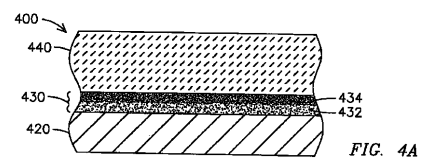
【図 3 A】



【図 3 B】



【図 4 A】



フロントページの続き

(72)発明者 バーンズ、アンドリュー ジェイ

アメリカ合衆国 3 2 8 0 6 フロリダ オーランド レイク ウエルドナ ドライヴ 1 1 0 8

審査官 市枝 信之

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

特開 2 0 0 5 - 3 5 0 7 7 1 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 6 / 0 7 6 1 3 0 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 3 C 4 / 0 0 ~ 3 0 / 0 0

B 3 2 B 1 / 0 0 ~ 4 3 / 0 0

F 0 1 D 1 / 0 0 ~ 1 1 / 1 0

F 0 2 C 1 / 0 0 ~ 9 / 5 8