(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-501275
(P2004-501275A)
(43)公表日　平成16年1月15日(2004.1.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C22C 30/00	C22C 30/00		4K018
B22F 1/00	B22F 1/00	Z	4K031
C22C 32/00	C22C 32/00	Z	
C23C 4/06	C23C 4/06		

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 17 頁）

(21)出願番号　特願2001-570402(P2001-570402)
(86)(22)出願日　平成13年3月2日(2001.3.2)
(85)翻訳文提出日　平成14年9月27日(2002.9.27)
(86)国際出願番号　PCT/US2001/040245
(87)国際公開番号　WO2001/072455
(87)国際公開日　平成13年10月4日(2001.10.4)
(31)優先権主張番号　09/535,178
(32)優先日　平成12年3月27日(2000.3.27)
(33)優先権主張国　米国(US)
(81)指定国　EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),CA,JP

(71)出願人　300047884
サルツァー・メトコ（ユーエス）・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国・１１５９０・ニューヨーク・ウエストバリー・プロスペクト・アヴェニュー・１１０１
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100108578
弁理士　高橋　詔男
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100101465
弁理士　青山　正和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改良された高温酸化、腐食、及びクリープ耐性を備えた、超合金ＨＶＯＦ粉末

(57)【要約】
式Ｍ－Ｃｒ－Ａｌ－Ｙ－Ｘ［式中、Ｍは、ニッケル、コバルト、及び鉄からなる群より選択される少なくとも一の金属であり；Ｘは、ハフニウム、レニウム、ランタン、及びタンタルからなる群より選択される少なくとも一の反応性元素である］を有する超合金を含み；イットリウムが、全組成物の１重量％より高く約６重量％までのレベルで存在する；高速酸素燃料熱溶射粉末。更に、前記粉末は、Ｍ’－Ｃｒ－Ａｌ－Ｙ［式中、Ｍ’は、ニッケル、コバルト、及び鉄からなる群より選択される少なくとも一の金属である］の凝集粒子及びセラミックとブレンドしてもよい。本発明は、改良された高温酸化、腐食、及びクリープ耐性を提供する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
式：
Ｍ－Ｃｒ－Ａｌ－Ｙ－Ｘ
［式中、Ｍは、ニッケル、コバルト、及び鉄からなる群より選択される少なくとも一の金属であり；
Ｘは、少なくとも一の反応性元素である］
を有する超合金を含み；
イットリウムが、全組成物の１重量％より高く約６重量％までのレベルで存在する；高速酸素燃料溶射粉末。
【請求項２】
クロムが、全組成物の２０－３５重量％のレベルで存在する、請求項１に記載の粉末。
【請求項３】
アルミニウムが、全組成物の５－１５重量％のレベルで存在する、請求項１に記載の粉末。
【請求項４】
前記の少なくとも一の反応性元素が、ハフニウム、レニウム、ランタン、及びタンタルからなる群より選択される、請求項１の粉末。
【請求項５】
前記の少なくとも一の反応性元素が、全組成物の２－１０重量％のレベルで存在する、請求項１または４に記載の粉末。
【請求項６】
式：
Ｍ’－Ｃｒ－Ａｌ－Ｙ
［式中、Ｍ’は、ニッケル、コバルト、及び鉄からなる群より選択される少なくとも一の金属である］
を有する超合金の凝集粒子、及びセラミックを更に含む、請求項１の粉末。
【請求項７】
前記セラミックが、アルミナ、イットリア、及びガーネットからなる群より選択される、請求項６の粉末。
【請求項８】
前記セラミックが、前記凝集粒子の１５重量％のレベルで存在する、請求項６の粉末。
【請求項９】
前記セラミックが、全組成物の３－１５重量％のレベルで存在する、請求項６の粉末。
【請求項１０】
前記セラミックが、全組成物の４．５－７．５重量％のレベルで存在する、請求項６の粉末。
【請求項１１】
前記凝集粒子が、全組成物の３０－５０重量％のレベルで存在する、請求項６の粉末。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、２つの新規な高速酸素燃料（ＨＶＯＦ）溶射超合金（ＭＣｒＡｌＹ－Ｘ）合金粉末の群に関する。
【０００２】
【従来の技術】
現在のＭＣｒＡｌＹ組成物は、たいていは、航空機及び地上配備タービンのブレード及び羽根などの部品への、高温（８５０－１１００℃）適用のための鋳造金属として使用するために設計されてきた。ＭＣｒＡｌＹ合金は、一般に、アルミナベースまたはクロミアベースのいずれであっても、高温酸化及び腐食環境に対して保護的バリアとして作用する、

酸化スケールを形成するというその能力のためこうした高温で使用される。このスケールの付着及び安定は、前記合金の耐用寿命に直接関連している。結合力に乏しく、「剥がれ落ちる（ｆｌａｋｅ－ｏｆｆ）」スケールは、露出した領域を新たな酸化スケールで置き換えるためのキーとなる元素の、継続的な外部への拡散を引き起こす。このプロセスにより、前記金属は徐々に重要な元素を使い果たし、これによりその高温有効性が低減される。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の主な目的は、改良された高温酸化、腐食、及びまたはクリープ耐性を示すＨＶＯＦ粉末を提供することである。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明の、前述の目的及び別の目的は、２０乃至３５重量％のレベルのニッケル、コバルト、及び／または鉄、クロムの金属Ｍ、５乃至１５重量％のレベルのアルミニウム、１重量％より高く、約６重量％までのレベルのイットリウム、及び、２乃至１０重量％のレベルのハフニウム、レニウム、ランタン、及び／またはタンタルであってよい反応性元素Ｘからなる、ガス噴射したＭＣｒＡｌＹ－Ｘ合金組成物を利用することにより、少なくとも部分的に達成される。

【０００５】

該組成物は、オーバーレイコーティングとして使用され、ＨＶＯＦ工程によって蒸着されるように設計されている点が独特である。これら合金の化学的性質は、ＨＶＯＦ燃焼フレームの比較的低温で酸素豊富な環境を特に補償するために調整されてきた。

【０００６】

ＭＣｒＡｌＹ組成物への反応性元素を添加すると、保護的酸化スケールの付着を促進し、前記スケールの可塑性を増大させ、酸化セラミックスケールと金属ベースの合金との間の機械的相違を低減し、さらに拡散工程を制御することによりスケール成長機構を調節することが判明している。

【０００７】

前記組成物中におけるイットリウムの役割は、下にあるコーティング構造への保護的酸化スケールの付着を促進することである。しかしながら、伝統的なイットリウムレベル（１重量％以下）は、ＨＶＯＦ工程で蒸着する場合には不十分であることが判明している。こうした不十分性は、酸化付着工程のための有用性がより低いイットリアの様々な相を形成する、イットリウムの酸化物生成による。この事象を補償するために、本発明は、当該粉末中に、より高レベル（１重量％より高く、約６重量％まで、好ましくは１．５重量％乃至５．５重量％、最も好ましくは約４重量％）でイットリウムを含む、ＭＣｒＡｌＹ組成物の新規な一群を含む。反応性元素の添加と共に、この改良されたイットリウムレベルは、保護的酸化スケールの形成及び付着を改善することにより、高温酸化及び腐食環境によりよく耐えることができるオーバーレイを産生する。

【０００８】

最適な性能のためには、ＭＣｒＡｌＹコーティングは、内部酸化物の生成を最低限にするために「低温」ＨＶＯＦフレームで溶射されねばならない。この制限された熱容量はまた、セラミックのような高融点物質の蒸着の効力を最小化する。より低い融点の金属合金でセラミック粒子を囲むことによって、より多くのセラミックをコーティング中に捕捉可能なことが判明している。コーティング中のこれら不連続なセラミック粒子は、高温における合金中での粒子成長の制限を助長する。この制限は、次に、当該物質のクリープ耐性を改善する。

【０００９】

【発明の実施の形態】

したがって、本発明による粉末の第一群においては、ＭＣｒＡｌＹ－Ｘ組成物が特にＨＶＯＦ蒸着工程のために設計される。イットリウム含量は、蒸着の間に起こる酸化を補償す

るために１重量％より多く約６重量％までに増大している。反応性構成成分Ｘは、保護的酸化スケールの生成及び付着を改善するために導入される。この改良された付着により、オーバーレイによって提供される酸化及び腐食が改良される。

【００１０】

本発明はまた、ＨＶＯＦ ＭＣｒＡｌＹ－Ｘ物質の第二の群を含むが、これは、（１）ＭＣｒＡｌＹ－Ｘ、及び（２）ＭＣｒＡｌＹ及びセラミックのブレンドであり、これは従来の合金組成物よりも優れた、クリープ耐性を提供するように設計されている。この群の合金には、ＭＣｒＡｌＹ＋セラミック（即ち、アルミナ、イットリア、ガーネット等）からなる、凝集（スプレー乾燥）した第二成分を含む。したがって、ＭＣｒＡｌＹ－Ｘ成分に由来する、改良された酸化スケール特性の利点に加え、この群は凝集したセラミック成分の添加に由来する改良されたクリープ耐性という利点を有する。前記凝集した第二成分は、前記ブレンド中に、該組成物全重量に対して３０－５０重量％のレベルで存在する。混合散剤中のセラミックの総量は、３－１５重量％、好ましくは４．５－７．５重量％の範囲である。好ましい実施態様においては、１５重量％のAl_2O_3及び８５％のＣｏＮｉＣｒＡｌＹを含む凝集粉末を、ＭＣｒＡｌＹ－Ｘ粉末とブレンドする。更に、この群の物質は、セラミック及び金属の凝集粒子である第二成分の添加が、ＨＶＯＦフレーム特性を利用するという点で独特である。

【００１１】

【実施例】

以下は、ここに開示した本発明による３つの新規なＭＣｒＡｌＹ粉末の例である。

【００１２】

【表１】

	ＡＥ７８５５	ＡＥ７８５６	ＡＥ７８５７
化学分析	重量%		
Ａｌ	11	12	11
Ｂ	0.29	—	—
Ｃ	0.02	0.01	0.01
Ｃｏ	19	36.3	22
Ｃｒ	28	21	20
Ｎｉ	29	25	37
Ｒｅ	3	2	—
Ｓｉ	0.03	—	—
Ｔａ	5	—	5
Ｙ	4	4	4
Ｔ．Ａ．Ｏ	＜0.3	＜0.4	＜0.2
O_2	0.03	0.03	0.03
N_2	0.00	0.00	0.00
粒径(ミクロン)			
－15μm	5	2	2
ふるい分析			
＋270メッシュ	0	0	0
＋325メッシュ	4	5	5
－325＋15μm	91	93	94

【００１３】
本発明が、以上には特定の実施態様に関連して詳細に説明されている一方で、当業者には、本発明の精神及び添付の請求項の範囲内における様々な変化及び修正が明かであろう。したがって、本発明は、添付の請求項またはこれらの同等物によって制限されるのみであることを企図する。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
4 October 2001 (04.10.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/72455 A1

(51) International Patent Classification⁷: B22F 1/00

(21) International Application Number: PCT/US01/40245

(22) International Filing Date: 2 March 2001 (02.03.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/535,178 27 March 2000 (27.03.2000) US

(71) Applicant: SULZER METCO (US) INC. [US/US]; 1101 Prospect Avenue, Westbury, NY 11590 (US).

(72) Inventors: RUSSO, Lysa; 27 Enfield Lane, Hauppauge, NY 11788 (US). DOREMAN, Mitchell, R.; 112 Brookside Drive, Smithtown, NY 11787 (US). LAPIERRE, Kerry, 1766 Brentwood Drive, Troy, MI 48098 (US).

(74) Agent: SCHAEFER, Ira. J.; Chadbourne & Parke LLP, 30 Rockefeller Plaza, New York, NY 10112 (US).

(81) Designated States (national): CA, JP.

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Published:
with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 01/72455 A1

(54) Title: SUPERALLOY HVOF POWDERS WITH IMPROVED HIGH TEMPERATURE OXIDATION, CORROSION AND CREEP RESISTANCE

(57) Abstract: A high velocity oxygen fuel thermal spray powder comprising a superalloy having the formula MCrAlY X, wherein M is at least one metal taken from the group consisting of nickel, cobalt, and iron; X is at least one reactive element taken from the group consisting of hafnium, rhenium, lanthanum, and tantalum; and yttrium is present in levels greater than 1 % by weight of the total composition and up to about 6 % by weight of the total composition. In addition, the powder may be blended with an agglomeration of M CrAlY and a ceramic, wherein MC is at least one metal taken from the group consisting of nickel, cobalt, and iron. The invention offers improved high temperature oxidation, corrosion and creep resistance.

SUPERALLOY HVOF POWDERS WITH IMPROVED HIGH TEMPERATURE OXIDATION, CORROSION AND CREEP RESISTANCE

FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to two new families of high velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spray superalloy (MCrAlY-X) alloy powders.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Current MCrAlY compositions have been mostly designed to be used as cast metals for high temperature (850-1100°C) applications on components such as blades and vanes on aircraft and land-based turbines. MCrAlY alloys are commonly used at these elevated temperatures due to their ability to form an oxide scale, either alumina or chromia based, which acts as a protective barrier against high temperature oxidation and corrosion environments. The adherence and stabilization of this scale is directly related to the useful life of the alloy. Scales that have poor integrity and "flake-off" cause the continual outward diffusion of key elements in order to replace the exposed area with new oxide scale. This process eventually depletes the alloy of its critical elements thereby reducing its high temperature effectiveness.

Accordingly, the main object of the invention is to provide HVOF powders that offer improved high temperature oxidation, corrosion and/or creep resistance.

SUMMARY OF THE INVENTION

The foregoing and other objects of the present invention are achieved, at least in part, by utilizing gas atomized MCrAlY-X alloy compositions consisting of a metal, M, of nickel, cobalt and/or iron, chromium with levels between 20-35 wt%, aluminum with levels between 5-15 wt%, yttrium with levels greater than 1 wt% and up to about 6 wt% and a reactive element, X, which can be hafnium, rhenium, lanthanum and/or tantalum with levels between 2-10 wt%.

The compositions are unique in that they are designed to be used as overlay coatings and deposited via the HVOF process. The chemistries of these alloys have been especially tailored to compensate for the relatively low temperature, oxygen-rich environment of the HVOF combustion flame.

The addition of a reactive element to an MCrAlY composition has been found to enhance the adhesion of the protective oxide scale, increase the plasticity of the scale, grade the

mechanical differences between the ceramic oxide scale and the metallic base alloy, and modify the scale growth mechanisms by controlling the diffusion process.

The role of yttrium in the composition is to help adhere the protective oxide scale to the coating structure below. However, it has been found that traditional yttrium levels (1 wt% or less) are insufficient when deposited with the HVOF process. This insufficiency is due to the oxide formation of the yttrium forming various phases of yttria, which are less beneficial to the oxide adhesion process. In order to compensate for this occurrence, the present invention includes a new family of MCrAlY compositions that contain a higher level of yttrium (greater than 1 wt% and up to about 6 wt%, preferably 1.5 wt% to 5.5 wt%, and most preferably about 4 wt%) in the powder. This increased yttrium level in conjunction with the addition of a reactive element, produce an overlay that is better able to withstand high temperature oxidation and corrosion environments by improving the formation and adherence of the protective oxide scale.

For optimal performance, MCrAlY coatings must be sprayed with a "cool" HVOF flame in order to minimize the formation of internal oxides. This limited heat content of the flame also minimizes the effectiveness of depositing high melting point materials like ceramics. It has been found that by surrounding the ceramic particles with lower melting point

metallic alloys, a higher degree of ceramic can be entrapped within the coating. These discrete ceramic particulates within the coating help to restrict grain growth within the alloy at high temperatures. This restriction in turn improves the material's creep resistance.

Thus, in a first family of powders in accordance with the present invention, a MCrAlY-X composition is specifically designed for the HVOF deposition process. The yttrium content has been increased to greater than 1 wt% and up to about 6 wt% to compensate for the oxidation that occurs during deposition. The reactive element component, X, is incorporated to improve the formation and adhesion of the protective oxide scale. This improved adhesion leads to increased oxidation and corrosion protection offered by the overlay.

The present invention also includes a second family of HVOF MCrAlY-X materials, which is a blend of (1) MCrAlY-X, and (2) MCrAlY and ceramic, that have been designed to offer superior creep resistance over traditional alloy compositions. This class of alloys contains an agglomerated (spray dried) secondary component consisting of MCrAlY + ceramic (i.e., alumina, yttria, garnet, etc.). Thus, in addition to the advantages of the improved oxide scale properties from the MCrAlY-X component, this class takes advantage of the improved creep resistance provided from the addition of an agglomerated ceramic component. The

agglomerated secondary component is present in the blend in levels of 30-50% by weight of the total composition. The overall amount of ceramic in the bulk powder ranges from 3-15% by weight, preferably 4.5-7.5 wt%. In a preferred embodiment, an agglomerated powder with 15 wt% Al_2O_3 and 85% CoNiCrAlY is blended with MCrAlY-X powders. Again, this class of materials is unique in that the addition of a secondary component, which is an agglomeration of a ceramic and a metal, takes advantage of the HVOF flame characteristics.

Following are examples of three novel MCrAlY powders in accordance with the present invention disclosed herein:

	AE 7855	AE 7856	AE 7857
Chemical Analysis	wt%		
Al	11	12	11
B	0.29	-	-
C	0.02	0.01	0.01
Co	19	36.3	22
Cr	28	21	20
Ni	29	25	37
Re	3	2	-

Si	0.03	-	-
Ta	5	-	5
Y	4	4	4
T.A.O.	<0.3	<0.4	<0.2
O_2	0.03	0.03	0.03
N_2	0.00	0.00	0.00
Particle Size, microns			
-15 μm	5	2	2
Sieve Analysis			
+270 Mesh	0	0	0
+325 Mesh	4	5	5
-325 +15 μm	91	93	94

While the invention has been described above in detail with reference to specific embodiments, various changes and modifications which fall within the spirit of the invention and scope of the appended claims will become apparent to those skilled in this art. Therefore, the invention is intended only to be limited by the appended claims or their equivalents.

What is claimed is:

1. A high velocity oxygen fuel thermal spray powder comprising:

a superalloy having the formula

M-Cr-Al-Y-X,

wherein

M is at least one metal taken from the group consisting of nickel, cobalt, and iron;

X is at least one reactive element; and

yttrium is present in levels greater than 1% by weight of the total composition and up to about 6% by weight of the total composition.

2. The powder in claim 1, wherein chromium is present in levels of 20-35% by weight of the total composition.

3. The powder in claim 1, wherein aluminum is present in levels of 5-15% by weight of the total composition.

4. The powder in claim 1, wherein said at least one reactive element is taken from the group consisting of hafnium, rhenium, lanthanum, and tantalum.

5. The powder in claim 1 or 4, wherein said at least one reactive element is present in levels of 2-10% by weight of the total composition.

6. The powder in claim 1, further comprising an agglomeration of a superalloy having the formula M'-Cr-Al-Y, and a ceramic, wherein M' is at least one metal taken from the group consisting of nickel, cobalt, and iron.

7. The powder in claim 6, wherein said ceramic is taken from the group consisting of alumina, yttria, and garnet.

8. The powder in claim 6, wherein said ceramic is present in a level of 15% by weight of the agglomeration.

9. The powder in claim 6, wherein said ceramic is present in levels of 3-15% by weight of the total composition.

10. The powder in claim 6, wherein said ceramic is present in levels of 4.5-7.5% by weight of the total composition.

11. The powder in claim 6, wherein said agglomeration is present in levels of 30-50% by weight of the total composition.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/40245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(7) : B22F 1/00
US CL : 75/252, 255
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)
U.S. : 75/252, 255

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4,218,007 A (SCHILLING et al) 19 August 1980 (19.08.1980)	
A	US 4,300,947 A (HABESCH, JR et al) 17 November 1981 (17.11.1981)	
A	US 4,339,509 A (DARDI et al) 13 July 1982 (13.07.1982)	
A	US 4,583,481 A (GUPTA et al) 29 April 1986 (29.04.1986)	
X	US 4,615,865 A (DUVALL et al) 07 October 1986 (07.10.1986) col. 2, lines 24-33 and col. 3, lines 5-10	1-5
A	US 4,933,239 A (OLSON et al) 12 June 1990 (12.06.1990)	
A	US 5,455,119 A (TAYLOR et al) 03 October 1995 (03.10.1995)	

☐ 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 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	Date of mailing of the international search report
31 May 2001 (31.05.2001)	21 JUN 2001
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer Ngoclan Mai Telephone No. (703) 308-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

フロントページの続き

(74)代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義
(74)代理人 100107836
弁理士 西 和哉
(74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
(74)代理人 100110364
弁理士 実広 信哉
(72)発明者 リサ・ルッソ
アメリカ合衆国・ニューヨーク・１１７８８・ホーポージュ・インフィールド・レーン・２７
(72)発明者 ミッチェル・アール・ドーフマン
アメリカ合衆国・ニューヨーク・１１７８７・スミスタウン・ブルックサイト・ドライヴ・１１２
(72)発明者 ケリー・ラピエール
アメリカ合衆国・ミシガン・４８０９８・トロイ・ブレントウッド・ドライヴ・１７６６

Ｆターム(参考) 4K018 BA04 BA05 BA11 BA13 KA07 KA12 KA30
4K031 AB08 AB10 CB09 CB21 CB22 CB26 CB27 CB41