

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4531404号
(P4531404)

(45) 発行日 平成22年8月25日(2010.8.25)

(24) 登録日 平成22年6月18日(2010.6.18)

| | |
|----------------------|--------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| CO4B 41/89 (2006.01) | CO4B 41/89 Z |
| FO1D 5/28 (2006.01) | CO4B 41/89 K |
| FO2C 7/00 (2006.01) | FO1D 5/28 |
| | FO2C 7/00 C |

請求項の数 13 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2004-5216 (P2004-5216)
 (22) 出願日 平成16年1月13日 (2004.1.13)
 (65) 公開番号 特開2005-200226 (P2005-200226A)
 (43) 公開日 平成17年7月28日 (2005.7.28)
 審査請求日 平成17年9月9日 (2005.9.9)

(73) 特許権者 000173809
 財団法人電力中央研究所
 東京都千代田区大手町1丁目6番1号
 (73) 特許権者 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 100087468
 弁理士 村瀬 一美
 (72) 発明者 久松 暢
 神奈川県横須賀市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内
 (72) 発明者 百合 功
 神奈川県横須賀市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐環境性皮膜構造体及びセラミック構造物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒化ケイ素セラミックス、炭化ケイ素セラミックス、或いはその複合体の基材を被覆する皮膜構造体において、ハフノン(HfSiO₄)を主成分とする層を前記基材上に直接形成される第1層とし、その上にシリカ(SiO₂)により安定化されたハフニアを主成分として含む少なくとも膜厚1μmの耐環境性皮膜材料を第2層とし、前記第2層のシリカ成分を前記第1層から皮膜表面に向けて徐々に減少するように傾斜させ、水蒸気を含む高温・高速燃焼ガス流に晒される苛酷な環境下でも腐食及び減肉を抑制することを特徴とする耐環境性皮膜構造体。

【請求項2】

前記ハフニアは、ジルコニア(ZrO₂)を含むものである請求項1記載の耐環境性皮膜構造体。

【請求項3】

前記第2層は、前記第1層から離れるにしたがってジルコニア含有率が次第に増加するものである請求項2記載の耐環境性皮膜構造体。

【請求項4】

前記水蒸気を含む高温・高速燃焼ガス流に晒される前記第2層の表層部分は、シリカ成分を含まないものとする請求項1~3のいずれか1つに記載の耐環境性皮膜構造体。

【請求項5】

前記ハフニアは、さらに希土類酸化物により安定化されている請求項1~4のいずれか

1つに記載の耐環境性皮膜構造体。

【請求項 6】

前記第1層は、ハフニア(HfO_2)、ジルコニア(ZrO_2)或いはシリカ(SiO_2)の少なくともいずれか1つを含むハフニア-シリカ系酸化物層である請求項1～5のいずれか1つに記載の耐環境性皮膜構造体。

【請求項 7】

前記第1層としてのハフニア-シリカ系酸化物層は、ハフニウムとシリコンの組成比が原子比で3:7から7:3の範囲の比率である請求項6記載の耐環境性皮膜構造体。

【請求項 8】

前記ハフニア-シリカ系酸化物層の膜厚は0.1μmから600μmである請求項7記載の耐環境性皮膜構造体。

10

【請求項 9】

前記第2層としての安定化ハフニア層は、副次相として SiO_2 、 $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Ln_2SiO_5 、 HfSiO_4 、 ZrSiO_4 相(Ln は希土類元素である)のいずれか1つあるいは2つ以上を含むものである請求項1～8のいずれか1つに記載の耐環境性皮膜構造体。

【請求項 10】

前記安定化ハフニア層の膜厚は1μmから600μmである請求項9記載の耐環境性皮膜構造体。

【請求項 11】

前記安定化ハフニアは、希土類酸化物とシリカで立方晶系又は正方晶に安定化されており、モル比 $\text{HfO}_2 : \text{Ln}_2\text{O}_3$ (Ln は希土類元素である)及び SiO_2 が9:1から6:4の範囲とする請求項5記載の耐環境性皮膜構造体。

20

【請求項 12】

前記希土類酸化物は、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 よりなる群から選ばれた1又は2以上のハフニア安定化剤である請求項5記載の耐環境性皮膜構造体。

【請求項 13】

前記基材は窒化ケイ素セラミックス、炭化ケイ素セラミックス、或いはその複合体であり、その表面に請求項1～12のいずれか1つに記載の前記耐環境性皮膜構造体を皮膜しているセラミック構造物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は水蒸気を含む高温・高速ガス流に晒される苛酷な環境下での使用に適した耐環境性皮膜構造体及びセラミック構造物に関する。更に、詳述すると、本発明は、ガスタ-ビン部材等の高温・高圧下で腐食性ガスが存在する環境下での腐食及び減肉を抑制する耐環境性皮膜構造体及びセラミック構造物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

窒化ケイ素セラミックス及び炭化ケイ素セラミックスは、高温で酸化するとともに水蒸気が存在する環境下では腐食により減肉する。したがって、ガスタ-ビン部材として非酸化物セラミックスを応用する場合は減肉を抑制する必要があり、そのための耐水蒸気層を表面に施す必要がある。

40

【0003】

高温における耐酸化性に優れる窒化ケイ素セラミックスに関しては先行技術文献(例えば、特許文献1、2、3参照)に記載されているように焼結助剤として希土類酸化物を添加し、その化合物が表面に形成されることによる耐酸化性向上の機構が提案されている。

【0004】

ルテチウムダイシリケート($\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)は熱膨張係数が比較的小さく、実機環境下における試験後でも非酸化物セラミックス表面に残存し得ることが知られており、非酸化物セ

50

ラミックスの耐環境性皮膜の候補材料として広く研究が進められ始めている。

【0005】

希土類酸化物シリカ系皮膜を成膜した非酸化物セラミックス構造体に関しては、先行技術文献（例えば、特許文献4、5、6、7参照）に記載されているように希土類がY、Yb、Er及びDyに限りその希土類シリケート被覆した窒化ケイ素セラミックス構造体が知られている。希土類がLuの場合の、ルテチウムシリケートを窒化ケイ素セラミックスへ成膜して静的な環境下における水蒸気腐食を有効に抑制し得ることも公知である。

【0006】

- 【特許文献1】特開平6-32658号公報
- 【特許文献2】特開平5-221728号公報
- 【特許文献3】特開平5-208870号公報
- 【特許文献4】特開平11-139883号公報
- 【特許文献5】特開平11-12050号公報
- 【特許文献6】特開平10-87386号公報
- 【特許文献7】特開平10-87364号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、実際のガスタービン燃焼場では、化石燃料の燃焼に伴い発生する水蒸気が存在するのみならず、高温・高速気流となっている。したがって、耐環境性皮膜は上記の苛酷な環境下において減肉を有効に抑制する材料が必要となる。ガスタービン部材としての実用化を図るためにには、実機相当の環境下における減肉が1万時間で数100ミクロン以下に抑制する必要がある。ところが、現時点では、上記のような優れた耐環境性を示す材料は見出されていない。

20

【0008】

また、水蒸気が存在する条件下で高温・高速気流中における材料の減肉機構はアレニウスの式に従い、圧力、水蒸気分圧、気流の速度の関数として表される。従って、耐環境性皮膜の候補材料に要求される物性としては、（1）高融点であること、（2）水蒸気との高温化学反応が抑制されること、（3）高温化学反応が生じた場合、生成する化学種の蒸気圧が小さいことなど数多くのパラメータを考慮する必要があり、静的な水蒸気腐食試験の試験結果のみでは優れた耐環境性皮膜材料の物性が正しく評価できないのが現状である。

30

【0009】

そこで、本発明は、水蒸気を含む高温・高速ガス流に晒される苛酷な環境下においても長時間に亘り減肉を抑制し得る耐環境性皮膜構造体及びセラミック構造物を提供することを目的とする。また、本発明は、セラミックのような低熱膨張係数を有する基材に対して有用な耐環境性被膜を実現可能な耐環境性皮膜構造体を提供することを目的とする。更に、本発明は、皮膜と基材との応力に起因したクラックの基材への進展を効果的に抑制することができる耐食層を構築できる耐環境性皮膜構造体及びセラミック構造物を提供することを目的とする。

40

【0010】

より具体的には、本発明は、ガスタービン部材等のように、1300以上の中温において水蒸気を含む高速ガス流に晒される環境下でも、腐食及び減肉を抑制することができる耐環境性皮膜を有する構造物の作製を可能とする、耐環境性皮膜構造体及びセラミック構造物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】

【0011】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記従来技術における諸問題を抜本的に解決することを可能とする耐環境性被膜材料を見出し、耐環境性皮膜を有するセラミックスを製造することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、実機相当の

50

環境下即ち水蒸気を含む高温・高速ガス流に晒される環境下においてもハフニア、ジルコニアを含むハフニア、ならびにジルコニアを含む部分安定化ハフニアが長時間に亘り減肉を抑制し得ることを見出した。そして、1300以上¹⁰の高温において実機相当の環境下でも減肉を抑制することができる耐環境性皮膜を有するセラミックスの作製が可能となり、本発明に至った。

【0012】

即ち、請求項1記載の本発明の耐環境性皮膜構造体は、窒化ケイ素セラミックス、炭化ケイ素セラミックス、或いはその複合体の基材を被覆する皮膜構造体において、ハフノン(HfSiO₄)を主成分とする層を基材上に直接形成される第1層とし、その上にシリカ(SiO₂)により安定化されたハフニアを主成分として含む少なくとも膜厚1μmの皮膜材料を第2層とし、第2層のシリカ成分を第1層から皮膜表面に向けて徐々に減少するように傾斜させ、水蒸気を含む高温・高速燃焼ガス流に晒される苛酷な環境下でも腐食及び減肉を抑制するものである。

【0013】

また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の耐環境性皮膜構造体において、ハフニアは、ジルコニア(ZrO₂)を含むものである。

【0014】

また、請求項3記載の発明は、請求項2に記載の耐環境性皮膜構造体において、第2層は、第1層から離れるにしたがってジルコニア含有率が次第に増加するものである。

【0015】

また、請求項4記載の発明は、請求項1～3のいずれか1つに記載の耐環境性皮膜構造体において、高温ガスに晒される第2層の表層部分は、シリカ成分を含まないものとしている。

【0016】

また、請求項5記載の発明は、請求項1～4のいずれか1つに記載の耐環境性皮膜構造体において、ハフニアは、さらに希土類酸化物により安定化されているものとしている。

【0017】

また、請求項6記載の発明は、請求項1～5のいずれか1つに記載の耐環境性皮膜構造体において、第1層は、ハフニア(HfO₂)、ジルコニア(ZrO₂)或いはシリカ(SiO₂)の少なくともいずれか1つを含むハフニア-シリカ系酸化物層である。

【0018】

また、請求項7記載の発明は、請求項6記載の耐環境性皮膜構造体において、第1層としてのハフニア-シリカ系酸化物層は、ハフニウムとシリコンの組成比が原子比で3：7から7：3の範囲の比率である。

【0019】

また、請求項8記載の発明は、請求項7に記載の耐環境性皮膜構造体において、ハフニア-シリカ系酸化物層の膜厚は0.1μmから600μmである。

【0020】

また、請求項9記載の発明は、請求項1～8のいずれか1つに記載の耐環境性皮膜構造体において、第2層としての安定化ハフニア層は、副次相としてSiO₂、Ln₂Si₂O₇、Ln₂SiO₅、HfSiO₄、ZrSiO₄相(Lnは希土類元素である)のいずれか1つあるいは2つ以上を含むものである。

【0021】

また、請求項10記載の発明は、請求項9記載の耐環境性皮膜構造体において、安定化ハフニア層の膜厚は1μmから600μmである。

【0022】

また、請求項11記載の発明は、請求項5に記載の耐環境性皮膜構造体において、安定化ハフニアは、希土類酸化物とシリカで立方晶系又は正方晶に安定化されており、モル比HfO₂：Ln₂O₃(Lnは希土類元素である)及びSiO₂が9：1から6：4の範囲とするものである。

10

20

30

40

50

【0023】

また、請求項12記載の発明は、請求項5記載の耐環境性皮膜構造体において、希土類酸化物は、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 よりなる群から選ばれた1又は2以上のハフニア安定化剤である。

【0024】

また、請求項13記載の発明は、基材は窒化ケイ素セラミックス、炭化ケイ素セラミックス、或いはその複合体であり、その表面に請求項1～12のいずれか1つに記載の耐環境性皮膜構造体を皮膜しているセラミック構造物である。

【発明の効果】

【0031】

しかし、本発明の耐環境性皮膜構造体によれば、基材とトップコートたる第2層との間の中間層（第1層）として融点が1680ほどのハフノンを用いているので、1300以上の温度域でハフノンが軟化することにより、皮膜と基材との応力に起因したクラックの基材への進展を効果的に抑制することができる。したがって、上述の耐環境性皮膜材料を窒化ケイ素セラミックス、炭化ケイ素セラミックス、或いはその複合体の基材の上に皮膜として形成する際に、皮膜と基材との熱膨張係数差に起因する応力を緩和して、構造部材（基材）としての高温特性に関する信頼性を向上させるとともに長時間に亘り減肉を抑制することができる。このことから、特に、ガスタービン燃焼場のような1300以上の高温環境下でも、第2層たる耐食層にクラックが発生することがなく、長時間安定な耐食層を提供することができる。

10

20

【0032】

さらに、本発明の耐環境性皮膜構造体を窒化ケイ素セラミックス及び炭化ケイ素セラミックス製基材の皮膜としたセラミック構造体の場合、基材の上に直接成膜される第1層のハフノンの熱膨張係数は $3.6 \times 10^{-6}/$ であり、低熱膨張係数を有する窒化ケイ素セラミックス及び炭化ケイ素セラミックスの熱膨張係数と近く、基材と中間層の熱膨張係数差に起因した応力に関する諸問題を除外することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下、本発明の構成を図面に示す最良の形態に基づいて詳細に説明する。

本発明の耐環境性皮膜構造体は、窒化ケイ素セラミックス、炭化ケイ素セラミックス、或いはその複合体の基材を被覆する皮膜構造体において、ハフノン($HfSiO_4$)を主成分とする層を基材上に直接形成される第1層とし、その上にシリカ(SiO_2)により安定化されたハフニアを主成分として含む少なくとも膜厚1 μm の皮膜材料を第2層とし、第2層のシリカ成分を第1層から皮膜表面に向けて徐々に減少するように傾斜させ、水蒸気を含む高温・高速燃焼ガス流に晒される苛酷な環境下でも腐食及び減肉を抑制するものである。

30

【0034】

ここで、耐環境性皮膜材料は、製造過程で必然的に含まれる不純物あるいは意図的に添加される成分を含んだものでも良い。例えば、ジルコニア(ZrO_2)を含むものであっても良い。入手可能な市販のハフニアには必ず若干のジルコニアが混入しており、例えば99.99%の純度でも、内訳はハフニア98%、ジルコニア1.9%となるのが通常である。また、純度が悪いハフニアの場合にはおよそ10%ほどのジルコニアを含むこともある。ハフニウムとジルコニウムは周期律表で同じ族に属することから、性質も非常に似ており、両者を完全に分離することは容易ではなく、必然的にハフニアは若干のジルコニアを含む。しかしながら、ジルコニアとハフニアの性質は全く同等であり、ジルコニア自体も耐環境性に優れる。このことから、耐減肉性などの耐環境性について著しい劣化を招くことがなく、むしろ原料の安定入手を可能とする点で好ましい。したがって、ジルコニアの含有量をハフニアを主成分とする範囲で上述の10%よりも多く意図的に添加することも可能である。また、場合によっては、ジルコニア含有率を表層側に向かうほど漸次増加するようにしたり、あるいは下層側よりも上層側（表層側）の方がジルコニア含有率が高くなるように複数層で成膜するようにされることもある。この場合にも、ジルコニアとハフニアの性質は

40

50

全く同等であり、ジルコニア自体も耐環境性に優れることから、耐減肉性などの耐環境性について著しい劣化を招くことがなく、むしろ原料の安定入手を可能とする点で好ましい。

【0035】

ハフニアはシリカさらには希土類酸化物によって安定化されることが好ましい。特に、ジルコニアを含有するハフニアは1000付近でジルコニアの体積膨張を伴う相変態を起こすため、シリカや希土類酸化物などのハフニア安定化剤による安定化が必要である。シリカや希土類酸化物を添加すると、ハフニアの高温相(1000以上)を室温まで安定化させることができ、体積膨張に起因するクラックの発生を抑制することができる。このシリカや希土類酸化物の添加量は3%以上であることが効果的であり、ハフニアに固溶される範囲で適宜選択される。例えば、希土類酸化物を安定化剤として用いる場合には、ハフニアに対してモル比HfO₂ : Ln₂O₃(Lnは希土類元素)が97 : 3から50 : 50の範囲とする。また、希土類酸化物及びシリカによってハフニアを安定化させる場合には、モル比Al₂O₃ : Ln₂O₃及びSiO₂が9 : 1から6 : 4の範囲であることが好ましい。尚、希土類酸化物としては、Y₂O₃、La₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Gd₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃よりなる群から選ばれた1又は2以上の使用が好ましい。安定化剤として用いられるものとして、Y₂O₃が一般的であるが、その他の希土類酸化物を含めて、全ての希土類酸化物はハフニアに固溶し、安定化させ得る。

【0036】

シリカさらには希土類酸化物の添加によって、ハフニアは希土類酸化物及び/又はシリカで立方晶系或いは正方晶系の高温安定相として安定化される。これによって得られる耐食層は、安定化ハフニアを主成分として含み、副次相としてSiO₂、Ln₂Si₂O₇、Ln₂SiO₅、HfSiO₄、ZrSiO₄相のいずれか1つあるいは2つ以上を皮膜の不均一性に起因して添加されるハフニア安定化剤種などに応じて若干含むことがある。例えば、ジルコニアを不純物として含むハフニア(HfO₂)の場合には、ZrSiO₄相が副次相として現れ、ジルコニアを含まない純粋なハフニアの場合にはハフノン(HfSiO₄)が副次相として現れる。しかし、これら副次相の出現は、耐環境性皮膜材料としての性能即ち高温高速の腐食性ガスに対する腐食性・耐減肉性を損なわないものである。ここで、高温・高速の腐食性ガスに直接晒されるトップコート部分では、シリカ成分が高温・高速の腐食性ガス流中で飛ばされ、耐食性・耐エロージョン性が低下する虞がある。そこで、少なくとも高温・高速の腐食性ガスに直接晒されるトップコート部分では、希土類酸化物で安定化されたジルコニアを含むハフニアあるいは不純物を全く含まないハフニアとすることが好ましい。

【0037】

また、この耐環境性皮膜材料を用いた耐食性皮膜としての膜厚は少なくとも1μmは必要であり、より好ましくは可能な限り厚くすることである。例えば、安定化ハフニアで皮膜を形成する場合の膜厚は1μm~600μm程度の範囲で選定される。

【0038】

この耐環境性皮膜材料は、高温高速気流中、水蒸気が存在する環境下においても腐食されず減肉が長時間に亘って抑制できるので、耐食材料としてあらゆる材質からなる基材等の皮膜として使用することができ、特に高温域での苛酷な環境下で使用されるガスターピンブレードなどのトップコートとして用いる上で好適である。

【0039】

一方、ガスターピン燃焼場などで使用される構造材には、衝撃性を考慮して低熱膨張係数を有する材料の使用が有望であることから、窒化ケイ素や炭化ケイ素などシリコン基非酸化物セラミックスの開発が行われている。ところが、この種の低熱膨張性の基材に熱膨張係数が大きい安定化ハフニア系酸化物を成膜する場合、皮膜には熱膨張係数差に起因する大きな応力がかかり、クラックが発生する虞がある。このクラックの発生は、基材にも影響を与え基材の破損も懸念される。

【0040】

そこで、本発明は基材とそれを被覆する耐食層としてのハフニアを主成分とする耐環境

10

20

30

40

50

性皮膜との間に、中間層としてハフノンを主成分とするハフニアシリカ系の酸化物層を介在させることにより、応力の緩和をはかるようにしている。即ち、低熱膨張係数を有する基材を被覆する本発明の耐環境性皮膜構造体は、ハフノン($HfSiO_4$)を主成分とする層を第1層とし、その上にハフニアを主成分とする層を第2層として皮膜したものである。ハフノンは融点が1680であるので、実機相当の環境下、すなわち1300以上の温度で軟化することにより皮膜と基材との応力を緩和させ得る。また、ハフノンの熱膨張係数は $3.6 \times 10^{-6}/$ であり、低熱膨張係数を有する窒化ケイ素セラミックス及び炭化ケイ素セラミックスの熱膨張係数と近く、基材と中間層の熱膨張係数差に起因した応力に関する諸問題を除外することができる。

【0041】

10

中間層となる第1層は、製造過程で必然的に含まれる不純物あるいは意図的に添加される成分を含んだもので形成しても良い。例えば、シリコン基非酸化物セラミックから成る基材の上に直接ハフノンを成膜する場合、ジルコニアを含むハフニアを成膜する際に基材側からシリカが拡散して、ハフニア、シリカ安定化ハフニア、ハフノン、シリカの4つの化合物のうちのいずれか又はそれらの物質の混合物から成るハフニア-シリカ系酸化物を含む。即ち、ハフノン($HfSiO_4$)を主成分とし、かつハフニア(HfO_2)、ジルコニア(ZrO_2)或いはシリカ(SiO_2)の少なくともいずれか1つを含むハフニア-シリカ系酸化物層を第1層としても良い。この場合にも、基材とそれを被覆する耐食層としてハフニアを主成分とする耐環境性皮膜との間の応力の緩和、さらには基材とこの中間層自身との間の熱膨張係数差に起因した応力に関する諸問題を除外する効果を失うことはない。

20

【0042】

尚、ハフニアに対するシリカの組成比は、ハフニアに対するシリカの固溶範囲で適宜選定され、例えば原子比で3:7から7:3の範囲の比率となる。更に、第1層の膜厚は、特に限定されるものではないが、少なくとも $0.1 \mu m$ 以上であり、 $600 \mu m$ 程度までが製造に困難を伴わない。特に、ガスタービンの耐熱コーティング(一般にTBCと呼ばれている)においては膜厚を厚くすることが超高温で水蒸気を含む高速ガス流に晒される環境下で長時間(1万時間以上)保たせる上で望まれ、好ましくは $300 \mu m$ を超える厚膜、より好ましくは製造が困難とならない $600 \mu m$ 程度の膜厚とすることである。

【0043】

30

また、第2層は、耐環境性皮膜材料の説明において述べたとおり、製造過程で必然的に含まれる不純物あるいは意図的に添加される成分を含んだものでも良く、例えばジルコニア(ZrO_2)を含むものであることが原材料の入手の容易性や製造コストの点において好ましい。市販のハフニアの場合、ジルコニアを不純物として必ず含むため、シリカさらには希土類酸化物によって立方晶系或いは正方晶系の高温安定相として安定化することが好ましい。中でも、基材として窒化珪素や炭化珪素などのシリコンを含むセラミック基材の耐減肉性を上げるための皮膜として用いる場合には、仮に基材が酸化してシリカを生成してもそのシリカを吸収して安定なハフノンあるいはジルコンを形成されることが望ましく、基材に近い部分では安定化剤としてシリカを使用することが好ましい。

【0044】

40

ここで、高温高速燃焼ガス流中ではシリカが水蒸気により揮発し、リセッション速度を大きくすることから、高温・高速の腐食性ガスに直接晒されるトップコート部分では、シリカ成分が高温・高速の腐食性ガス流中で飛ばされ、耐食性、耐エロージョン性が低下する虞がある。そこで、少なくとも高温・高速の腐食性ガスに直接晒される表層部分では、シリカ成分を含まないハフニア例えば希土類酸化物だけで安定化されたジルコニアを含むハフニアあるいは不純物を全く含まないハフニアとすることが好ましい。他方、第2層の第1層と接する領域では、シリカだけで安定化されたハフニアあるいは場合によってはシリカ成分を多くしたシリカと希土類酸化物とにより安定化されたハフニア層を形成することが好ましい。シリカの熱膨張係数は大きいため、シリカがハフノン層に多く存在すると、基材とハフノン層との間に熱膨張係数差が生じ、また、皮膜内にも歪みが生じる。したがって、低熱膨張係数を有する基材の上に直接成膜される第1層にはシリカは存在しない

50

ことが理想であるが、現実には成膜の過程でハフノン (HfSiO_4) を主成分としつつハフニア - シリカ系酸化物層を含む組成となっている。これは、成膜時に基材からシリカの拡散が起こったり、ハフノン相の分解等により実際にシリカ相が生じるものと考えられる。そこで、第2層の第1層と接する部分をシリカで安定化したハフニアとすれば、第1層との間の熱膨張係数の差が小さくなる。より好ましくは、シリカ成分は表層に向かって比率を減少させることである。この第2層の膜組成の場合には、第1層との間の熱膨張係数差が少なくなると同時に、トップコート部分では希土類酸化物で安定化されたジルコニアのみによって形成されるため、高温・高速の腐食性ガスに対して安定である。もっとも、このことは、第2層のハフニアを単一の成分で安定化することを否定するものでない。

【0045】

10

また、最下層のハフノンの熱膨張係数と最上層として採用したハフニアの熱膨張係数は大幅に異なり、通常の方法では成膜できない。仮に成膜できても、ハフノンとハフニアの間に大きな熱膨張係数差が生じ、被膜の破損に繋がる虞がある。したがって、ハフノンと最上層のハフニアの間では大きな熱膨張係数差を徐々に緩和させることが必要となる。本実施形態の場合には、第2層のシリカ成分を第1層から皮膜表面に向けて徐々に減少するように傾斜させることにより熱膨張差、或いはそれによって生じる応力を緩和させるようしている。

【0046】

具体的には、第2層のハフニアの組成の傾斜化は、皮膜の膜厚方向で安定化剤のシリカ成分が傾斜化されている状態、即ち一つの層内でハフニアの安定化に用いられるシリカ成分を徐々に表皮側に向かうほどに減らすように、シリカを固溶又はシリカ過剰のハフノン層を成膜させた後に熱勾配を利用して分解させるなどの方法によって連続的に傾斜化させる場合や、安定化剤に占めるシリカ成分の組成が異なるいくつかの層を順次シリカ成分が少なくなるように成膜することにより傾斜化させる場合、その他に CVD 法、 PVD 法、粒子配列 / 噴射法、遠心力法、プラズマツィントーチ溶射法、 SHS 法などによって達成されるが、特に製造方法には限定されない。尚、本明細書において、「組成を傾斜させる」との用語は、幾重にも成膜するような多層皮膜の場合も、単層皮膜の中で原子レベルで徐々に組成を傾斜化させる場合も含んでいる意味で使われている。

20

【0047】

ここで、希土類酸化物及び / 又はシリカで安定化されたハフニアの耐食層には、安定化ハフニアを主成分として含み、副次相として SiO_2 、 $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Ln_2SiO_5 、 HfSiO_4 、 ZrSiO_4 相のいずれか 1 つあるいは 2 つ以上を皮膜の不均一性に起因して添加されるハフニア安定化剤種などに応じて若干含むことがある。しかし、これら副次相の出現は、耐環境性皮膜材料としての性能即ち高温高速の腐食性ガスに対する腐食性・耐減肉性を損なわない範囲に抑えられる。

30

【0048】

以上の構成の耐環境性皮膜構造体は、低熱膨張係数を有する基材の上にまず基材と同じくらいの低熱膨張係数を有するハフノン層を直接成膜することによって設け、更にその上に高速ガス流中で長時間に亘って安定なハフニア層を形成するようしている。

【0049】

40

中間層であるハフノンは、スパッタリング法、レーザーアブレーション法、ゾルゲル法、プラズマ溶射法、ディッピング法の何れかまたは複数を組み合わせて成膜可能であるが、基材との密着性を考慮するとスパッタリングやゾルゲル法など気相法や溶液法或いはプラズマ溶射法が優れるものと考えられるが、ハフノンの融点が比較的低いので、ディッピング法によっても加熱処理条件を 1400 以上とすることで、緻密で基材との密着性の良い皮膜が得られる。また、耐食層の成膜法についても、同様に、スパッタリング法、レーザーアブレーション法、ゾルゲル法、プラズマ溶射法、ディッピング法の何れかまたは複数を組み合わせて成膜することが可能である。

【0050】

耐食層は安定化ハフニアを主成分として含み、副次相として SiO_2 、 $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Ln_2SiO_5

50

、 HfSiO_4 、 ZrSiO_4 相を若干含むことがある。ハフニアは希土類酸化物及びシリカで立方晶系或いは正方晶系の高温安定相として安定化される。安定化ハフニアの熱膨張係数は基材となる非酸化物セラミックスの熱膨張係数よりも大きいが、第2層としてジルコニアを含む希土類酸化物とシリカで安定化されたハフニアの層を成膜し、第2層のシリカ成分を第1層から皮膜表面に向けて徐々に減少するように傾斜させることで、シリカ及び希土類酸化物で安定化させたハフニア、希土類酸化物安定化ハフニアの熱膨張係数が小さい順に形成され、表層に生じる熱応力を緩和させることが可能となる。ここで、希土類酸化物及びシリカによってハフニアを安定化させる場合には、モル比 $\text{HfO}_2 : \text{Ln}_2\text{O}_3$ 及び SiO_2 が9:1から6:4の範囲であることが好ましい。

【0051】

10

尚、第2層のハフニアの組成の傾斜化は、一つの層内で連続的に傾斜化させる場合と、安定化材に占めるシリカ成分の組成が異なるいくつかの層を順次成膜することにより傾斜化させる場合があるが、本発明では皮膜の膜厚方向で組成が傾斜化されればよい。1つの層内でシリカ成分を傾斜化させるには、シリカ成分量が異なるものを幾重にも成膜する方法、シリカを固溶又はシリカ過剰のハフノン層を成膜させた後熱勾配を利用して分解させるなど、方法は数多く考えることができ、製造方法は限定されない。

【0052】

非酸化物系セラミックスをガスターピン部材として応用する際は、8000時間或いはそれ以上の長時間（1万時間以上）に亘って減肉を抑制することが必要である。そこで、超高温（例えば1300以上）で水蒸気を含む高速ガス流に晒されるガスターピンの耐熱コーティング（一般にTBCと呼ばれている）においては、可能な限り膜厚を厚くすることが望まれる。耐食層の膜厚に関しては、実機における使用環境と材料の耐食性により設計されるものであるが、1300以上の高温で水蒸気を含む高速ガス流に晒される実機内環境下における減肉を考慮した場合、少なくとも $200\text{ }\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $300\text{ }\mu\text{m}$ を超える厚膜、より好ましくは製造が困難とならない $600\text{ }\mu\text{m}$ 程度の膜厚とすることである。

20

【0053】

なお、上述の形態は本発明の好適な形態の一例ではあるがこれに限定されるものではなく本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々変形実施可能である。例えば、本実施形態では基材として窒化ケイ素セラミックス、炭化ケイ素セラミックスあるいはその複合体のような非酸化物セラミックスである高温ガスターピン翼の被覆として実施した場合を例に挙げて主に説明したが、この皮膜構造体は低熱膨張係数を有する他の基材に対しても適用可能であり、耐環境性被膜として効果的である。酸化物セラミックや金属でも低熱膨張係数を有する基材であれば適用可能である。また、ハフニアを主成分とする層の気孔率が高くして、例えば50%程度とすることにより、更にクラックの発生が生じても層全体が破壊されることがないようにすることも可能である。

30

【0054】

更に、本実施形態では、第2層を構成するハフニアとして、ジルコニアの含有量が一定の例を挙げて主に説明したが、これに限られるものではなく、第2層の中でシリカ組成とともに、あるいはジルコニア組成のみを傾斜させたり2以上の異なる含有率とするようにしても良い。このとき、ジルコニアの熱膨張係数はハフニアの熱膨張係数よりも大きいため、第2層中におけるジルコニア含有量は第1層に接する領域よりも表層に近づく領域の方を大きくする必要がある。即ち、本発明の耐環境性皮膜構造体は、耐食層である第2層のジルコニア含有率が第1層寄りの部分よりも表層寄りの部分の方が大きいものであることが好ましい。より好ましくは、第2層のハフニアのジルコニア含有率が第1層から離れるにしたがって次第に増加するよう傾斜させることである。この場合には、第2層中の熱膨張係数の変化が緩やかとなり、クラックの発生が抑制される。尚、ジルコニア成分の傾斜ないし段階的変化は、ジルコニア含有率を表層側に向かうほど漸次増加するようにしたり、あるいは下層側よりも上層側（表層側）の方がジルコニア含有率が高くなるように複数層で成膜することなどで容易に達成される。

40

50

【0055】

このようにハフニア成分とジルコニア成分の混合比を表層に向かうほどジルコニアリッチにする場合には、より安価な原料を使用しながら耐環境性を劣化させないという利点がある。即ち、ハフニウムとジルコニウムは周期律表で同じ族に属することから、性質も非常に似ており、ジルコニア自体も耐環境性に優れる。このことから、ジルコニアの含有量を増やしても耐減肉性などの耐環境性について著しい劣化を招くことがなく、むしろ不純物としてのジルコニアの含有量の多いハフニア、さらには積極的にジルコニアの含有量を増やしてハフニアが存在する領域（厚み）を少なくすることができ、皮膜コストを下げる上で好ましい。ハフニアへのジルコニアの含有量はハフニアを主成分とする範囲で純度の悪いハフニア（ジルコニア含有量10%程度）よりも更に多くのジルコニアを意図的に添加することも可能である。

10

【実施例】

【0056】

本発明の実施を図1～図5に基づいて説明する。

以下に、ハフニアおよびジルコニアを含むハフニアについて静的な1500の環境下で水蒸気腐食試験を行ない、水蒸気の腐食に及ぼす影響、アルカリ成分の腐食に及ぼす影響が他の材料より優れることを実証した。また、実機相当の高速気流中においても（ハフニアおよび）ジルコニアを含むハフニアの耐食性が希土類シリケートよりも優れることを実証した。

【0057】

20

本発明の多層被覆セラミックスの断面図を図1に示す。基材1と接する第1番目の層2はハフノンを主成分とする層であり、ディッピング法により成膜した。第2の層3は、層内で図のように基材1に近いところから希土類酸化物とシリカにより安定化したハフニア層と、希土類酸化物による安定化ハフニア層とがそれぞれ主な構成相として形成され、更にそれらの間に第1層に近いところから順にシリカ成分が徐々に減少するような組成で傾斜化させた中間層が構成される。希土類酸化物とシリカで安定化されたハフニア層と希土類酸化物安定化ハフニア層の熱膨張係数はそれぞれ異なるが、シリカ成分の傾斜により、基材に近い方から順に熱膨張係数が増加する。

【0058】

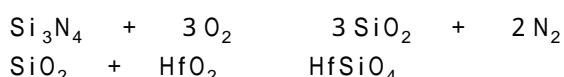
30

まず、基材1として市販の窒化ケイ素セラミックス（京セラ式会社製窒化ケイ素商品名：SN282）を用い、その上に直接ハフノンを主成分とする第1層2を成膜し、更にその上にシリカ成分を第1層2から離れるに従って徐々に減らすように傾斜させたシリカと希土類酸化物とで安定化されたジルコニアを含むハフニアを成膜して第2層3を形成した。

【0059】

今回作製した（ハフノン）-（イットリア及びシリカで安定化されたハフニア）-（イットリアで安定化されたハフニア）多層を被覆した窒化ケイ素セラミックスの製造方法を図2に示す。1wt%のPVAバインダーを含む純度99.99%のハフニア（98%ハフニア、1.9%ジルコニア）のスラリー2sを窒化ケイ素セラミックスの基板1へディッピングにより塗布し、大気中、1500で12時間加熱処理を行なった（図2（A）参照）。これにより窒化ケイ素セラミックスが酸化して生じるシリカと基材に塗布したハフニアが下記の化学反応式に従って反応しハフノンとなることから、中間層としてのハフノン層2を窒化ケイ素セラミックスの基板1の上に成膜することができた。

40



【0060】

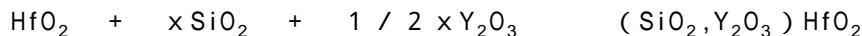
次いで、第1の層2の上にハフニアを主成分とする第2の層3を形成した。本実施例の場合には、まず、イットリア及びシリカで安定化させたハフニアを成膜し、更にその上にイットリアで安定化させたハフニアを成膜することにより、シリカ成分を傾斜させた第2の層3を形成した。シリカ成分の傾斜化は、CVD法などによって単層皮膜の中で原子レ

50

ペルで徐々に組成を変化させることにより達成する場合ばかりでなく、シリカ成分の組成比が異なる層を幾重にも成膜することによって達成しても良く、第2層の多層化については何ら制約はない。

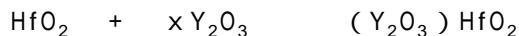
【0061】

本実施例では、傾斜化させた第2の層3を多層膜によって形成した。まず、イットリアとシリカで安定化させたハフニア3'をハフノン層(第1層)2の上に成膜した。これにはイットリア(Y_2O_3)とシリカ(SiO_2)をモル比で1:2とし、イットリアとシリカの混合物とハフニアの比をモル比で2:8としたスラリー3s'をディッピング法によりハフノン層2の上に塗布し、大気中、1500で12時間加熱処理を行ない熱処理によりハフニア、シリカ、イットリアを下記の反応式にしたがって反応させることによりイットリア-シリカ安定化ハフニアの層3'を形成させた。



【0062】

更に、イットリア-シリカ安定化ハフニア層3'の上にイットリアとハフニアの比が2:8としたスラリー3s'をディッピング法により塗布し、大気中、1500で12時間加熱処理を行ない熱処理によりハフニア、シリカ、イットリアを下記の反応式にしたがって反応させることによりイットリア安定化ハフニアの層3"を形成させた。このとき、先に成膜したイットリア-シリカ安定化ハフニアの層3'の表面側(第1層2から離れた面)の成分が熱勾配により分解されてシリカ成分に傾斜が生じる。尚、本実施例においては皮膜作製法として第1層並びに第2層の双方ともディッピング法を用いたが、これ以外にもスパッタリング法、レ-ザ-アブレ-ション法、ゾルゲル法、溶射法或いはそれら2種以上の手法を組み合わせて成膜することも可能である。



【0063】

図3にハフノン層を形成させた窒化セラミックス(A)及び更にその上にイットリア-シリカ安定化ハフニア層を形成させた窒化セラミックス(B)の外観写真を示す。目視では顕著なクラックは発生しておらず、良好な皮膜を作製できている。皮膜はX線回折法により相の同定を行った結果、それぞれ、ハフノン及び安定化ハフニア相ができていることが確認された。

【0064】

上記の方法で目的とする多層被覆窒化ケイ素セラミックスを作製することができる。図3に示すように顕著なクラックは発生しておらず、熱膨張係数差に起因して皮膜に生じる応力が、当初の目的通りに緩和された皮膜を作製することができた。

【0065】

つぎに、ハフニア及びジルコニアが静的な水蒸気腐食の環境下で優れた耐食性を示すことを実証した結果について説明する。試験は、ハフニアとジルコニアの混合物で行なった。今回扱った試料は、ハフニア:ジルコニア=98:1.9の組成を有する。ペレット状のバルクは密度4.52g/cm³であり、理論密度の73%である。

【0066】

腐食試験は下記の条件で行なった。温度は実機相当の環境を考慮し、1500とした。腐食の挙動を把握することが目的であるため時間は50時間とした。昇温及び降温速度は250/時間とした。雰囲気は、空気に対する水蒸気の量を重量分率で30wt%とした。実機では化石燃料の燃焼に伴い水蒸気が発生するが、およそ10wt%とされており、今回の実験条件はそれよりも水蒸気量が多い。すなわち過酷な試験条件を選択した。流量は175ml/minで内径90mmのアルミナチューブへ導入した。この流量は実機内における気流の速度と比較すると無視できるほど小さいものであり、この試験は静的な水蒸気試験に相当する。多くの酸化物は静的な条件下で比較的低温の500付近でも腐食される。そこで、これらの低温で生じる腐食の効果を排除し、高温での腐食の効果を正確に把握する目的で、1500に達した後に水蒸気を導入し、50時間が経過した段階で水蒸気の導入を停止した。

10

20

30

40

50

【0067】

図4に試験前(A)、後(B)での試料の外観を示す。今回用いた試料4は安定化されていないハフニアと安定化されていないジルコニアの混合物から構成されている。安定化されていないジルコニアは体積膨張を伴う相変態が1000付近で起こるため、熱履歴により試料にはクラック6が生じた。ハフニアの相変体温度は1700であるため、図4の(B)に示されるクラック6はジルコニアの変態によって引き起こされている。

【0068】

腐食試験は試験後サンプルの図にあるようにアルミナ板5に乗せて行った。このアルミナ板5は1%以下のアルカリ成分を含む。アルカリが存在すると一般に腐食が加速されることが知られているが、今回の試験では、アルミナと接した試料裏面でも試料の変質は認められなかった。よって、この試料、すなわちハフニアとジルコニアの混合体は静的な水蒸気試験条件下では安定であることが判った。

10

【0069】

図5に腐食試験前後で試料表面から得られたX線回折図形を示す。試験前後で相の変化は認められなかた。また、腐食試験後で新たな相の生成も認められなかた。また、試験後試料の裏面から得られたX線回折図形も図2の試験後の図形と全く同じであったことから、この試料は若干のアルカリ成分が存在しても、アルカリ成分の存在による腐食の加速は生じないと容易に推察できる。

【0070】

次に、実機に相当する環境下における試験を説明する。試験はハフニアとジルコニアの混合体について行なった。ハフニアとジルコニアの比率は98:1.9である。この混合体の減肉過程を他の試料と比較のために耐水蒸気腐食に優れるとされる $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相についても同一条件で試験を行なった。試験条件は、ガス温度:1500、圧力:0.29MPa、水蒸気分圧:30kPaとした。ガス流速は実機と同じ速度を模擬し、150m/sとした。時間は10時間とした。

20

【0071】

試験の結果 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相の減肉速度は $10^{-5}\text{ g/cm}^2\cdot\text{h}$ のオーダーであった。一方、ハフニアの場合の減肉速度は測定誤差範囲内であり、減肉は観測されなかた。このことからハフニア-ジルコニア混合体は実機相当の高温高速気流中、水蒸気が存在する環境下においても腐食されず減肉が長時間に亘って抑制できることが実証された。

30

【0072】

このことから図1に示す本発明の耐環境性皮膜を被覆したセラミックスは高温、高圧、高速気流中で、水蒸気が存在するガスタービン燃焼場においても長時間減肉を抑制でき得ることが実証された。

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明の本発明耐環境性皮膜構造体は、水蒸気を含む高温・高速ガス流に晒される苛酷な環境下での使用に適したものであり、更に低熱膨張係数を有する窒化ケイ素や炭化ケイ素などを基材としたガスタービン部材等の高温・高圧下で腐食性ガスが存在する環境下での腐食及び減肉を抑制する耐環境性被膜として有用である。

40

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】本発明の耐環境性皮膜セラミックスの断面図である。

【図2】耐環境性皮膜を被覆した窒化ケイ素セラミックスの製造方法を示す説明図であり、第1層の成膜法と第2層の成膜法とを示す。

【図3】図2の製法によって得られる窒化ケイ素セラミックの外観を示す図で、(A)はハフノンを、(B)は更にその上にイットリア-シリカ層を成膜した窒化ケイ素セラミックスをそれぞれ示す。

【図4】安定化されていないハフニアとジルコニアの混合物の試料に対して腐食試験を行ったときの試験前後での試料の外観を示す図で、(A)は試験前、(B)は試験後である

50

。

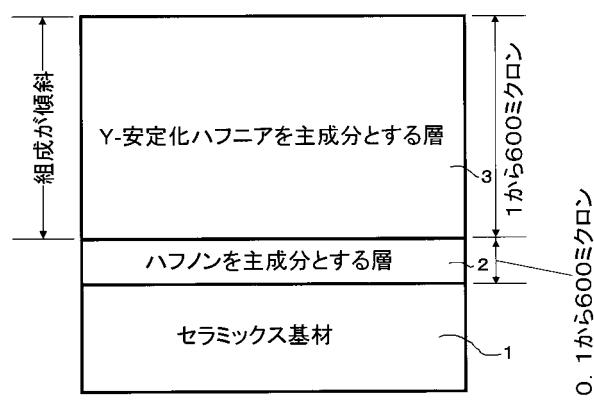
【図5】腐食試験前後で試料表面から得られたX線回折図形である。

【符号の説明】

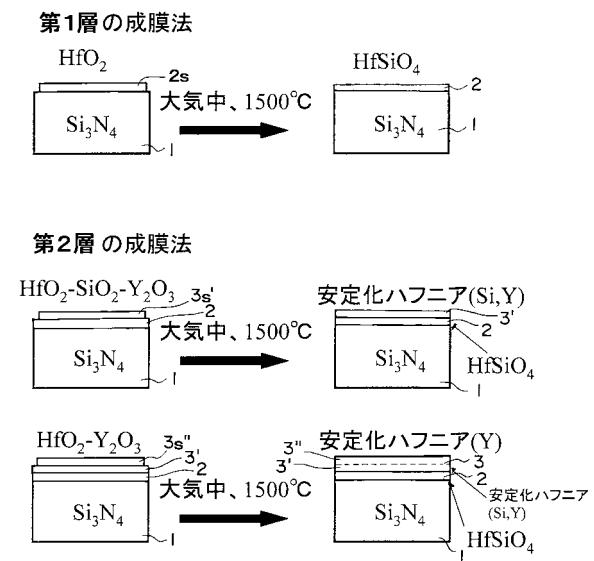
【0075】

- 1 基材
- 2 第1層
- 3 第2層

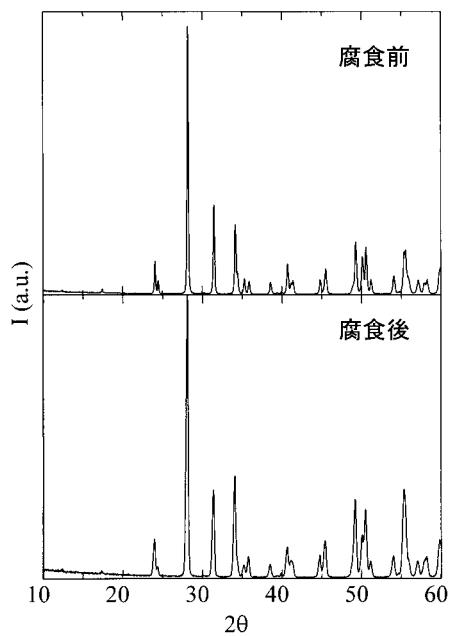
【図1】



【図2】

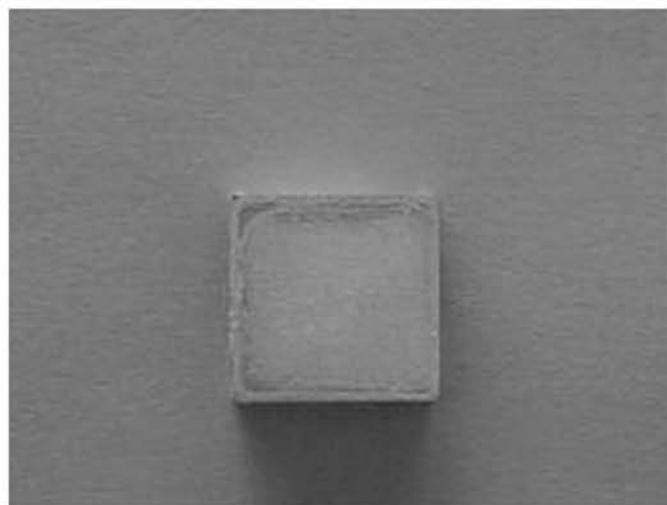


【図5】

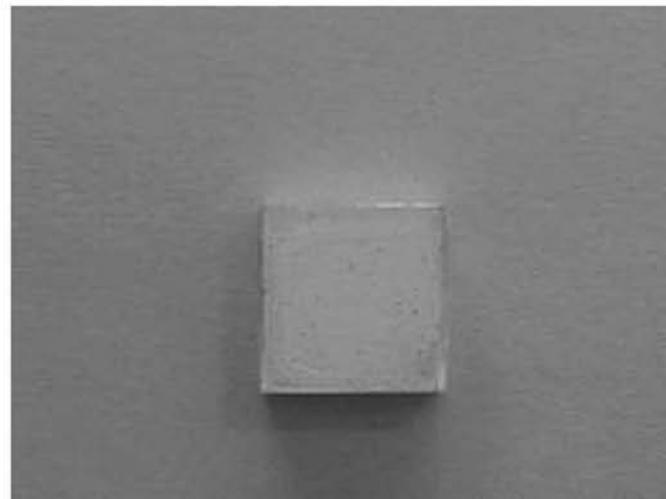


【図3】

(A)

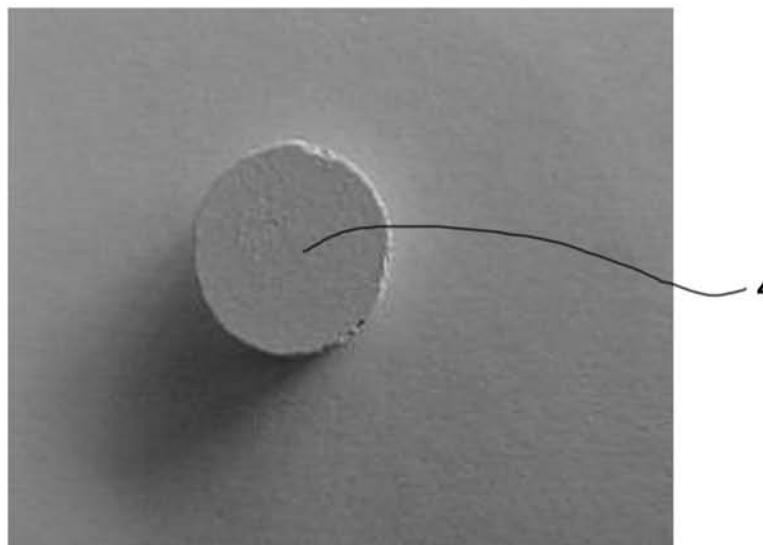


(B)

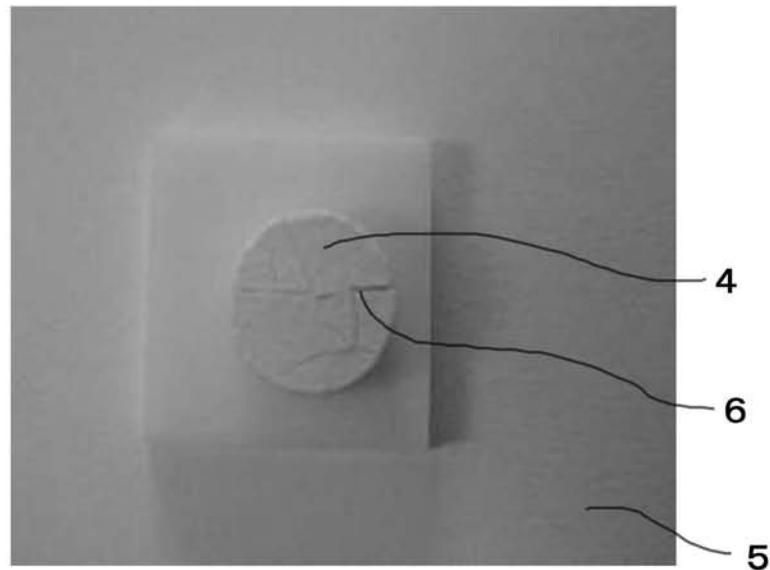


【図4】

(A)



(B)



フロントページの続き

(72)発明者 上野 俊吉

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ - 内

(72)発明者 大司 達樹

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ - 内

(72)発明者 神崎 修三

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ - 内

審査官 武石 卓

(56)参考文献 特開2003-342721 (JP, A)

特開平07-089779 (JP, A)

特開2003-313652 (JP, A)

特開平06-345570 (JP, A)

特開2000-007472 (JP, A)

特開平10-291853 (JP, A)

高橋雅士, 和田国彦, 高石和年, プラズマ溶射HfO₂材料の熱機械的特性, 溶接学会全国大会講演概要, 1999年 9月21日, No.65, Page.404-405

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00 - 35/22

C04B 41/87

C04B 41/89

C04B 41/90

F01D 5/28

F02C 7/00

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)