

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4133324号
(P4133324)

(45) 発行日 平成20年8月13日(2008.8.13)

(24) 登録日 平成20年6月6日(2008.6.6)

(51) Int.Cl.

C23C 4/10 (2006.01)

F 1

C23C 4/10

請求項の数 13 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-543052 (P2002-543052)
 (86) (22) 出願日 平成13年11月8日 (2001.11.8)
 (65) 公表番号 特表2004-514064 (P2004-514064A)
 (43) 公表日 平成16年5月13日 (2004.5.13)
 (86) 國際出願番号 PCT/DE2001/004228
 (87) 國際公開番号 WO2002/040745
 (87) 國際公開日 平成14年5月23日 (2002.5.23)
 審査請求日 平成16年9月24日 (2004.9.24)
 (31) 優先権主張番号 100 56 617.0
 (32) 優先日 平成12年11月15日 (2000.11.15)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 390035448
 フォルシュングスツェントルム・ユーリッヒ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシェレンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、ユーリッヒ、ウイルヘルム＝ヨーネンストラーゼ (番地なし)
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100092244
 弁理士 三原 恒男
 (74) 代理人 100093919
 弁理士 奥村 義道
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛治澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱負荷基体用材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $A_B O_3$ のペロブスカイト構造を有しそして 1200 まで相安定性を有する断熱層用溶射材料において、A - 位並びに B - 位を専ら希土類元素が占めていることを特徴とする、上記溶射材料。

【請求項 2】

グループ A = (La, Ce, Pr, Nd) の内の少なくとも 1 種類の元素を A - 位に有しそしてグループ B = (Er, Tm, Yb, Lu) の内の 1 種類の元素を B - 位に有する請求項 1 に記載の溶射材料。

【請求項 3】

原材料として $La Y b O_3$ 、 $La Lu O_3$ 、 $La Er O_3$ 、 $La Tm O_3$ 、 $Ce Y b O_3$ 、 $Ce Lu O_3$ 、 $Ce Er O_3$ 、 $Ce Tm O_3$ 、 $Pr Y b O_3$ 、 $Pr Lu O_3$ 、 $Pr Er O_3$ 、 $Pr Tm O_3$ 、 $Nd Y b O_3$ 、 $Nd Lu O_3$ 、 $Nd Er O_3$ または $Nd Tm O_3$ 化合物の 1 種類を有する、請求項 2 に記載の溶射材料。

【請求項 4】

一般式

 $A'_{x} A''_{1-x} B'_{y} B''_{1-y} O_3$

[式中、 $0 < x, y < 1$ であり、ただし x 及び y が同時に 0 又は 1 である場合を除く。]
 表されるペロブスカイト構造を有し、A - 位置に A' 及び A'' としてのグループ A = (La, Ce, Pr, Nd) の内の 2 つの異なる元素及び / 又は B - 位置に B' 及び B'' と

してのグループB = (Er, Tm, Yb, Lu) の内の2つの異なる元素を有する、請求項1に記載の溶射材料。

【請求項5】

溶融温度が1800以上である、請求項1～4のいずれか一つに記載の溶射材料。

【請求項6】

熱膨張係数が $8.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ より大きい、請求項1～4のいずれか一つに記載の溶射材料。

【請求項7】

熱伝導性が $2.2 W/mK$ より小さい、請求項1～5のいずれか一つに記載の溶射材料。

10

【請求項8】

請求項1～7のいずれか一つに記載の溶射材料を構造部材の表面で断熱層として使用する方法。

【請求項9】

構造部材と断熱層との間に、セラミック材料、ガラス材料または金属材料からなる1つ以上の中间層が配置されている、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

構造部材と断熱層との間に、Co、Niのグループの内の元素Mを有する別の中間層のための材料としてMCrAlY合金が配置されている、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

構造部材と断熱層との間に、アルミニド層が別の中間層のための材料として配置されている請求項9または10に記載の方法。

20

【請求項12】

断熱層が、構造部材と該層との境界面から該層の表面までランタニド濃度が増加するよう構成されている、請求項8～11のいずれか一つに記載の方法。

【請求項13】

構造部材としてのガスタービンの表面で使用する、請求項8～12のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明は熱負荷基体、特にガスタービンで使用するためのそれを保護するための、ペロブスカイトをベースとする断熱層用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

固定のおよび移動ガスタービンの出力を向上させるために今日ではこれらの機械においてより高いガス温度が常に切望されている。この目的のために、一般にイットリウムで安定化された酸化ジルコニア(YSZ)よりなる断熱層(WDS)を有するタービン用構造部材が提供されている。基体と断熱層との間の、MCrAlY-合金(M=Co, Ni)またはアルミニド層よりなる接着促進層(HVS)は一般に基体の酸化保護に用いられる。今日ではこの系を用いて、タービン構造要素の表面温度を1200まで実現できる。

40

【0003】

1300以上に更に高めることが切望されているが、慣用の材料、特にYSZでは実現できない。プラズマ溶射または電子線蒸発により析出される酸化ジルコニアは1200

以上の温度で、稼動時間の間に層に損傷をもたらす相転移を受け易い。断熱層が同じ熱伝導性で同じ層厚の場合には、より高い表面温度は接着促進層および基体においてもより高い温度をもたらす。この温度増加は材料の結合の損傷を同様に加速させる。

【0004】

この理由から、断熱層のための材料として部分的に安定化された酸化ジルコニアに取って代わり得る新規の材料が世界的に探求されている。

50

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、低い熱伝導性、高い熱膨張係数および同時に1300℃を超える温度まで相安定性の要求を満足させる断熱用材料を提供することである。更に本発明の別の課題は、かかる断熱層を持つ熱負荷部材を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

この課題は、請求項1の全構成要件を満足する材料によって並びに表面に存在するかかる材料よりなる層を持つ請求項9の構造部材によって解決される。有利な実施態様はこれらの請求項に従属する請求項に示されている。

10

【0007】

本発明において、ペロブスカイト構造で存在する希土類元素(Sr, Y)の酸化物が材料として断熱層用に特に有利な性質を持つことを見出した。

【0008】

請求項1の本発明の材料はペロブスカイト構造に特徴がある。これは一般式 ABO_3 で表される。この場合、A-およびB-位は一般に多種多様の元素によって占められる。請求項1によればこの層はA-およびB-位にランタニド族の内の少なくとも1種類の元素を有している。ランタニド族はスカンジウムおよびイットリウムの元素と一緒に希土類(Sr)の群も挙げられる。ランタニドには元素の周期律表の原子番号57~71の元素がある。

20

【0009】

ペロブスカイト構造の形成にはA-およびB-位に様々な大きさのカチオンが必要とされる。特に、A-位には大きいカチオンがそしてB-位には中位のカチオンが存在する。希土類元素の酸化物およびその混合物(Sr-混合物)はイオン直径および温度次第で三つの異なる構造、六方晶形A-、单斜晶形B-および立方晶形C-型で結晶化する。

【0010】

しかしながら本発明においては、明らかに異なるイオン半径のSr-混合物が約1:1の化学両論量比において一般式 ABO_3 のペロブスカイト構造で結晶化することを見出した。

【0011】

30

このペロブスカイトは、請求項2の材料においてLa、CeまたはNdの大きなカチオンがA-位を占めそしてB-位が例えばYb、Lu、ErまたはTmのカチオンで占められている場合に有利に形成される。

【0012】

従って請求項3に従う特に有利なペロブスカイト構造は $LaYbO_3$ 、 $LaLuO_3$ 、 $LaErO_3$ 、 $LaTmO_3$ 、 $CeYO_3$ 、 $CeLuO_3$ 、 $CeErO_3$ 、 $CeTmO_3$ 、 $PrYO_3$ 、 $PrLuO_3$ 、 $PrErO_3$ 、 $PrTmO_3$ 、 $NdYO_3$ 、 $NdLuO_3$ 、 $NdErO_3$ および $NdTmO_3$ がもたらす。

【0013】

この材料の別の有利な実施形態は、少なくとも2種類の異なるランタニドがA-および/またはB-位を占める混合ペロブスカイトである。特に、A-位に $A = A' = A'' = (La, Ce, Pr, Nd)$ および/またはB-位に $B = B' = B'' = (Er, Tm, Yb, Lu)$ があるものが特に適する材料である。

40

【0014】

本発明の材料の有利なペロブスカイト構造は高い溶融温度に特徴がある。請求項5によれば材料の溶融温度は物質次第で1800℃以上、特にそれどころか2000℃以上である。材料が融点に達する範囲までかかる材料は有利にも相転移を示さず、それ故に相応する目的のために、特に断熱層として使用することができる。

【0015】

この材料の別の有利な実施態様においてはこの材料は $8.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ より大きい熱膨

50

張係数を有する。更に、 2.2 W/mK より小さい熱伝導性も有するのが好ましい。

【0016】

これらの性質を有する材料は、適する熱膨張係数が両方の材料の間の機械的応力を温度上昇のもとで低減しそして小さい熱伝導性が基体の過熱を通常は防止するのでするので金属製基体上で断熱層として特に有利に適している。

【0017】

請求項9によると本発明の構造部材は表面に存在する請求項1～8のいずれか一つに記載の材料よりなる層を有する。

【0018】

かかる層は、 1200°C を遙かに超える温度にも相転移なしに耐える非常に有効な断熱層として役立つ。この層の低い熱伝導性によつて一般に構造部材の表面の高い温度は通常、阻止される。このことが機械の効率的な運転および/または構造部材の長い寿命をもたらす。

10

【0019】

構造部材の材料および層の材料は似た熱膨張係数を有しているのが有利である。それによつて熱に起因する応力が部材表面から層が剥落することが防止される。

【0020】

本発明の層と構造部材との間には少なくとも1つの別の層が配置されており、これが例えば接着促進層として個々の層の間の接合性を改善しそして基体のための酸化保護層として作用するのが有利である。

20

【0021】

一般式 $MCrAlY$ で表される合金が請求項11に従うかなる接着促進層に適する物質であることが判った。この場合、Mはニッケルまたはコバルトであり、Crはクロムであり、AlはアルミニウムでありそしてYはイットリウムである。

【0022】

これらの材料よりなる接着促進層は特に熱安定性がありそして境界をなす層の熱膨張係数に有利に適合している。

【0023】

請求項12に従い、アルミニドよりなる中間層も有利である。

【0024】

30

本発明の材料(ランタニド-ペロブスカイト)は基体の上に設けられる多重層系において最も上側の層として使用するのも有利であり得る。この多重層系はHVSと少なくとも2つの他の層で構成されていてもよい。最も簡単な場合には、これは第一のYSZ-層が直接的に第二の層としての接着促進層および別の酸化物層、例えば $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の上にある二層系である。

【0025】

濃度勾配の形でこれらの層の間に有利な連続的な変化も造ることもできる。請求項13の構造部材の適する実施態様は、構造物と層との境界面から始まって層の表面へランタニド濃度が増加する層を表面に有している。従ってこの層はランタニドに関して濃度勾配を有している。

40

【0026】

請求項14に従って、断熱層がガスタービンの構造部材の表面に設けられているのが有利である。これによってかかるガスタービンは高い、特に 1200°C 以上の高いガス温度でも駆動できる。高いガス温度はガスタービンの能率を有利に改善することを意味する。

【0027】

【実施例】

実施例：

ランタニド-ペロブスカイトよりなる本発明の材料は一般に $> 2000^\circ\text{C}$ の高い溶融温度を有しそして室温から溶融温度までの範囲内では相転移を示さない。その熱伝導性は非常に小さい。 1.45 W/mK では例えば LaYbO_3 の場合には今日の標準-WDS-材

50

料よりも明らかに YSZ のそれ (2.1 W / m K) より下にある。

【0028】

LaYbO₃ の熱膨張係数は 10×10^{-6} まで測定された。従ってこれは、層が吹き付けられる金属製基体材料（構成部材）との差異を僅かに保持することができる程にセラミックに比べて非常に大きい。このことが断熱層において熱で引き起こされる応力を低減することを可能とする。

【0029】

更に例えば LaYbO₃ は 1300 までの温度範囲において焼結しにくいことも判った。しかしながらこれは断熱層として使用するのに有利である。断熱層は一般に 15 % のオーダーの空隙率を有している。この空隙率によって一方では熱伝導性が低減され、もう一方では応力除去が局所的ひび割れ形成によって可能となる。焼結性が悪いということは、空隙が保持されたままであることを意味する。

【0030】

希土類元素ペロブスカイトの特異性は A - 位の希土類金属イオンおよび B - 位のそれが連続的に交換可能であることがある。何故ならば希土類金属 - イオンがそれの外側の電子構造から非常に類似しているからである。例えば LaYbO₃ 中の La は連続的に Nd にまたは Yb は Lu に交換できる。置換されたペロブスカイトは、 $O < x, y < 1$ である一般式 $A'_{x} A''_{1-x} B'_{y} B''_{1-y} O_3$ で記載される。この変更は希土類金属ペロブスカイトの熱物理学的性質の変化および従ってその最適化を可能とする。

【0031】

本発明のランタニド - ペロブスカイトをベースとする断熱層は色々なやり方で製造することができる：

【0032】

【実施例】

実施例 A) : LaYbO₃ - WDS

LaYbO₃ は固体反応



によって製造される。

【0033】

原料粉末はボールミル中でエタノール中で粉碎しそして次に 1400 で灼熱反応させる。次いで噴霧乾燥によって自由流動性粉末を製造する。

【0034】

次に先ず LPPS（低圧プラズマ溶射 = 減圧プラズマ溶射）によって工業的に使用可能な MCrAlY 粉末よりなる接着促進層を基体（Ni - ベース合金）に適用する。次いでランタニド - ペロブスカイトよりなるセラミック層を約 0.3 mm の厚さで APS（常圧プラズマ溶射）によって接着促進相（HVS）上に溶射する。

【0035】

実施例 B) : LaLuO₃ - WDS

LaLuO₃ 粉末は La(NO₃)₃ 溶液および Lu(NO₃)₃ 溶液を噴霧乾燥し、1400 でのか焼によって製造する。この粉末からインゴットを EB - PVD（電子ビームによる物理的蒸着）法のために製造する。

【0036】

接着促進層として LPPS（低圧プラズマ溶射）および次の研磨によって製造される層または白金アルミニド層を使用することができる。

【0037】

接着促進層を備えた基体は LaLuO₃ - インゴットによって EB - PVD によって被覆される。

【0038】

実施例 C) : 多層または勾配層

PrLuO₃ を A) における LaYbO₃ の様に製造する。更に LPPS（低圧プラズマ

10

20

30

40

50

溶射)によってM = NiまたはCoのMCrAlY粉末よりなる接着促進層を基体(Ni-ベース合金)に適用する。

【0039】

次いでこの接着促進層の上にAPSによって最初にYSZ-層を適用し、その上に同じ方法でPrLuO₃層を適用する。同様に2種類の酸化物をYSZからPrLuO₃への連続的な濃度勾配のもとで溶射しそしてそれによって勾配したWDSを製造する。

フロントページの続き

(72)発明者 ディートリッヒ・マルクス
　　ドイツ連邦共和国、ユーリッヒ、マルチヌスストラーセ、3
(72)発明者 ヴァッセン・ローベルト
　　ドイツ連邦共和国、ヘルツォーゲンラート、エングラー＝ストラーセ、10
(72)発明者 シュテーファー・デトレフ
　　ドイツ連邦共和国、ニーダーツヴィーア、タウベンフォルスト、9

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開昭63-169098(JP,A)
特開昭62-112788(JP,A)
特表2001-505620(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 24/00 ~ 30/00

C23C 4/00 ~ 6/00

C23C 14/00 ~ 14/58

B29D 9/00

B32B 1/00 ~ 35/00

C04B 35/00 ~ 35/22

C01F 1/00 ~ 17/00

F02C 7/00