

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5478942号
(P5478942)

(45) 発行日 平成26年4月23日(2014.4.23)

(24) 登録日 平成26年2月21日(2014.2.21)

(51) Int.Cl.

B32B 15/04

(2006.01)

F 1

B 32 B 15/04

B

請求項の数 13 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2009-128586 (P2009-128586)
 (22) 出願日 平成21年5月28日 (2009.5.28)
 (65) 公開番号 特開2009-286127 (P2009-286127A)
 (43) 公開日 平成21年12月10日 (2009.12.10)
 審査請求日 平成24年5月24日 (2012.5.24)
 (31) 優先権主張番号 08104164.2
 (32) 優先日 平成20年5月29日 (2008.5.29)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 503416353
 アルストム テクノロジー リミテッド
 A L S T O M T e c h n o l o g y L
 t d
 スイス国 バーデン ブラウン ボヴェリ
 シュトラーセ 7
 B r o w n B o v e r i S t r a s s
 e 7, C H - 5 4 0 0 B a d e n ,
 S w i t z e r l a n d

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多層遮熱コーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面上に遮熱コーティングを有する部品(1)であつて、遮熱コーティングは、化学的に安定化されたジルコニアを含む層(3)を少なくとも1つ含み、そして化学的に安定化されたジルコニアを含む層(3)に隣接しあり且該層(3)の高温気流に面する側に、カルシウムの酸化物を含有する環境汚染物質組成物と反応しておらずかつ化学的に安定化されたジルコニアを含む層(3)の材料と反応していない保護層(4)および浸透帯(5)が提供され、その際、保護層(4)が、硫酸カルシウム、カルシウム-ドープトSrZrO₃、ストロンチウム-ドープトCaZrO₃の群より選択されるカルシウム系を含み、化学的に安定化されたジルコニアを含む層(3)が、イットリア-安定化されたジルコニア、酸化スカンジウム-安定化されたジルコニア、およびカルシア-安定化されたジルコニアまたはこれらの組合せからなる群より選択される、部品(1)。

【請求項 2】

保護層(4)が、硫酸カルシウムからなる、請求項1記載の部品(1)。

【請求項 3】

保護層(4)が、化学的に安定化されたジルコニアを含む層(3)に直接隣接する、請求項1又は2に記載の部品(1)。

【請求項 4】

化学的に安定化されたジルコニアを含む層(3)が、イットリア-安定化されたジルコニアからなる、請求項1～3のいずれか一に記載の部品(1)。

【請求項 5】

保護層(4)に面する化学的に安定化されたジルコニアを含む層(3)の側に、保護層(4)の材料が化学的に安定化されたジルコニアを含む層(3)の細孔に浸透する浸透帯(5)がある、請求項1～4のいずれか一に記載の部品(1)。

【請求項 6】

浸透帯(5)が、10～100マイクロメーターの範囲の厚さである、請求項5記載の部品(1)。

【請求項 7】

保護層(4)が、透過性であるる、請求項1～6のいずれか一に記載の部品(1)。

【請求項 8】

保護層(4)の表面に面する側に、部品の最後の表面層を形成する、請求項1～7のいずれか一に記載の部品(1)。

【請求項 9】

部品(1)が、圧縮または燃焼空気流に暴露される、ハウジング、案内要素、燃焼室タイル、翼、羽根の群より選択されるガスタービン部品である、請求項1～8のいずれか一に記載の部品(1)。

【請求項 10】

化学的に安定化されたジルコニアを含む層(3)を少なくとも1つ備えた部品(1)に、スラリーコーティング、熱スプレーコーティング、物理蒸着、化学蒸着から選択するコーティングプロセスを使用してCaSO₄またはCaSO₄-2H₂Oを堆積させ、そしてそれを炉内で10Pa～1000PaのSO₂、および100Pa～25kPaのO₂を含有する管理された雰囲気と温度300～800の範囲で反応させることによって保護層(4)を被覆する、請求項1～9のいずれか一に記載の部品(1)を製造する方法。

【請求項 11】

化学的に安定化されたジルコニアを含む少なくとも1つの層(3)が設けられた部品(1)が、超合金でできている部品(1)をグリットプラストし、これに大気圧プラズマスプレーまたは高速酸素燃料熱スプレーによってボンドコートを堆積させ、そして引き続き、プラズマスプレーによって、イットリア-安定化されたジルコニア遮熱コートを堆積させることによって製造される、請求項10記載の方法。

【請求項 12】

カルシア安定化されたジルコニア、CaSO₄、SrZrO₃、CaZrO₃、CaドープトSrZrO₃、Sr-ドープトCaZrO₃の、部品の化学的に安定化されたジルコニアを含む遮熱コーティングの浸透帯(5)におけるおよび/または化学的に安定化されたジルコニアを含む遮熱コーティング層(3)の中にカルシウムが拡散するのを防ぐための化学的に安定化されたジルコニアを含む遮熱コーティングの保護層(4)としての使用。

【請求項 13】

硫酸カルシウムを、イットリア-安定化されたジルコニアからなる遮熱コーティング層(2)上で硫酸カルシウムからなる保護層(4)として使用する、請求項12記載の使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、イットリアベースの遮熱コーティングおよびカルシア-アルミナ-マグネシアケイ酸塩(CMAS)攻撃からのそれらの保護の分野に関する。

【背景技術】**【0002】**

遮熱コーティングは、環境汚染物、ほとんどカルシア-アルミナ-マグネシアケイ酸塩(Ca-Mg-Al-SiO、またCMASとも呼ばれる、SはSiOを表しそしてイオウを表わさないことに

10

20

30

40

50

留意すること)がデポジットを形成し、これがイットリア安定化されたジルコニアと反応しそしてTBC破碎に至り得ることによって、不安定にされ得る。技術の現状において認識されている通りの対応する機構の一般的な記述については、例えば特許文献1の導入部分を参照。これに関して、近年になって、いくつかの解決策が提案されている。

【0003】

犠牲表面コーティングによる遮熱コーティングの保護は、酸化物コーティングが、汚染物質組成物の溶融温度または粘度を上昇させることによって、遮熱コーティングの運転温度において、化学的に反応しそして汚染物質組成物によって消費されるような有効な量の遮熱コーティング上の犠牲酸化物コーティングについて開示し、ここで、犠牲コーティングは、アルミナ、マグネシア、クロミア、カルシア、ジルコン酸カルシウム、酸化スカンジウム、シリカ、酸化マグネシウムアルミニウム、およびこれらの混合物からなる群より選択される(特許文献1参照)。

【0004】

保護された遮熱コーティング複合材は、遮熱コーティングの外表面に隣接した連続犠牲酸化物コーティングについて開示し、ここで、該遮熱コーティングは、イットリア-安定化されたジルコニア、酸化スカンジウム-安定化されたジルコニア、カルシア-安定化されたジルコニア、およびマグネシア-安定化されたジルコニアからなる群より選択される化学的に安定化されたジルコニアであり、犠牲酸化物コーティングは、厚さ約0.2-250マイクロメーターであり、犠牲酸化物コーティングは、ジルコニアと混合されず、そして該犠牲コーティングは、汚染物質組成物と反応して汚染物質が遮熱コーティングの中に浸透するのを防ぐ(特許文献2参照)。

【0005】

不浸透性コーティングを有する複合遮熱コーティングは、遮熱コーティングの外表面に隣接した連続不浸透性遮断塗料について開示し、ここで、該不浸透性遮断塗料(barrier coating)は、緻密でありおよび非多孔質でありそして不浸透性遮断塗料は、厚さ約0.2-250マイクロメーターでありそして該不浸透性遮断塗料は、酸化タンタル、酸化スカンジウム、酸化ハフニウム、酸化マグネシウムアルミニウム、ジルコン酸カルシウム、炭化ケイ素、炭化タンタル、炭化チタン、炭化タングステン、オキシ炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化ホウ素、ケイ化クロム、ケイ化モリブデン、ケイ化タンタル、ケイ化チタン、ケイ化タングステン、ケイ化ジルコニウム、銀、金、およびこれらの合金からなる群より選択される(特許文献3参照)。

【0006】

不浸透性遮断塗料による遮熱コーティングの保護は、液体汚染物質からTBC(遮熱コーティング)を保護するための不浸透性コーティングについて開示しそして"不浸透性遮断塗料は、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属シリサイド、およびこれらの混合物からなる群より選択され、金属酸化物コーティングは、酸化ケイ素、酸化タンタル、酸化スカンジウム、酸化ハフニウム、酸化マグネシウムアルミニウム、およびこれらの混合物からなる群より選択され、金属炭化物コーティングは、炭化ケイ素、炭化タンタル、炭化チタン、炭化タングステン、オキシ炭化ケイ素、およびこれらの混合物からなる群より選択され、金属窒化物コーティングは、窒化ケイ素、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化ホウ素、およびこれらの混合物からなる群より選択され、金属シリサイドコーティングは、ケイ化クロム、ケイ化モリブデン、ケイ化タンタル、ケイ化チタン、ケイ化タングステン、ケイ化ジルコニウム、およびこれらの混合物からなる群より選択される"(特許文献4参照)。

【0007】

複数のコーティングを有する保護された遮熱コーティング複合材は、溶融汚染物質共融混合物が遮熱コーティングにおける開口の中に浸透するのを減少させる外保護コーティングを少なくとも2つ有する遮熱被覆部について開示している(特許文献5参照)。

【0008】

複数のコーティングを有する保護された遮熱コーティング複合材は、「不浸透性遮断ま

10

20

30

40

50

たは犠牲酸化物第一コーティングを遮熱コーティング上にデポジットさせ、そして次いで、非湿潤性であり、犠牲のまたは不浸透性の他の保護第二コーティングの少なくとも1つを第一コーティング上にデポジットさせることによって調製した2つの保護層を有する系について開示している'（特許文献6参照）。

【0009】

デポジット耐性遮熱コーティングおよびそのためのコーティング法は、"遮熱コーティングの上に重なる保護コーティング系、アルミナ内層および外層ならびにそれらの間にに入れられた白金族金属層を含む保護コーティング系"について開示している（特許文献7参照）。

【0010】

デポジット耐性コーティングを形成する方法およびそれによって形成されるコーティングは、PVDによってイットリア安定化されたジルコニアとアルミナとの混合物を含有するコーティングを形成する方法について開示しており、該コーティングはCMAS浸透を防ぐはずである（特許文献8参照）。

【0011】

多層遮熱コーティングは、環境汚染物に対して保護するための多孔質の非犠牲の上塗りについて開示しており、「上塗りは、カート安定化されたジルコニア(CSZ)；カルシウム安定化されたジルコニア(CaSZ)；ジルコニア強化アルミナ(ZTA)；アルミニウム、コバルト、クロム、鉄、チタンおよびニッケルの酸化物ならびにこれらの二種以上の混合物からなる群よりの化合物の二種以上を含む複合酸化物からなる群より選択される材料であり；そして上塗りは、遮熱コーティングに比べて環境汚染物に一層耐性の材料から選択される'（特許文献9参照）。

【0012】

反応性保護材料を含有する遮熱コーティングおよびそれを製造する方法は、"(1) 100%までの量および暴露される表面上にデポジットされるようになるCMASに対して遮熱コーティングを少なくとも一部保護する程の量のCMAS-反応性材料および(2) 必要に応じてセラミック遮熱コーティング材料"で構成され、CMAS-反応性材料は、アルミニ酸アルカリ土類、アルミノケイ酸アルカリ土類またはこれらの混合物を含み、アルカリ土類は、バリウム、ストロンチウムおよびこれらの混合物からなる群より選択されるCMAS攻撃から保護する外層を有する多層系について開示している（特許文献10参照）。

【0013】

ケイ素含有基材、基材の上に重なる環境障壁塗料(EBC)を含む製品であって、EBCは、アルミノケイ酸アルカリ土類遮断外層；および外部遮断層用耐食性アルミナ/アルミニ酸塩シーラントを含む製品について開示している（特許文献11参照）。また、EBCの外部遮断層の上に耐食性アルミナ/アルミニ酸塩シーラント層を形成する方法も提供される。また、耐食性アルミナ/アルミニ酸塩シーラントに転化された際に、環境攻撃に対する環境障壁塗料の保護をもたらす程の量のアルミナ/アルミニ酸塩シーラント前駆物質を多孔質外部遮断層に浸透させるための耐食性アルミナ/アルミニ酸塩シーラント前駆物質を含む液体組成物によって多孔質外部遮断層を処理し；そして多孔質外部遮断層内に浸透されたアルミナ/アルミニ酸塩シーラント前駆物質を耐食性アルミナ/アルミニ酸塩シーラントに転化させる代替方法も提供される。文献は、硫酸塩が腐食種であるとはっきりと述べおりおよび多くのテキスト部分において、「カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、等の硫酸塩および/または塩化物」を、 CaSO_4 を含んで、腐食種と述べている。

【0014】

これらの文献のほとんどは、液状デポジットと反応して固相を形成するはずの材料を開示しており、固相はTBCに浸透するはずがない。他の文献は、液体浸透を防ぐはずの不浸透性コーティングについて記載する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献 1】US 5,660,885

【特許文献 2】US 5,773,141

【特許文献 3】US 5,851,678

【特許文献 4】US 5,871,820

【特許文献 5】US 5,914,189

【特許文献 6】US 6,261,643

【特許文献 7】US 6,627,323

【特許文献 8】US 6,720,038

【特許文献 9】US 6,794,059

【特許文献 10】US 7,226,668

【特許文献 11】US 2006/280955

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

そのために、本発明の目的は、例えばガスタービンにおけるような高温空気流に暴露される部品用の改良された遮熱コーティングを提供するにある。詳細には、遮熱コーティングは、カルシウムの酸化物を含有する環境汚染物質組成物への耐性に関して改良されるはずであり、それで遮熱コーティングは、CMAS攻撃が低くなる傾向にある。その上に、目的は、そのような遮熱コーティングを製造する方法および特定の系の、遮断塗料用保護層としての使用を提供するにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0017】

そのために、本発明は、遮断塗料構造または一層詳細には、表面上に遮熱コーティングを有する部品であって、遮熱コーティングが、化学的に安定化されたジルコニアを含む層を少なくとも1つ含むものに関する。本発明に従えば、そのような遮断塗料構造は、特に、化学的に安定化されたジルコニアを含む層に少なくとも間接的に隣接しおよびその表面に面する側に（だから、高温空気流に直接または間接に面しおよびそのために、上述した汚染物質に暴露される側に）、保護層が提供されることを特徴とする。これは、実際に、個別の真の保護層になることができるが、それは、また、保護材料が化学的に安定化されたジルコニアを含む層に浸透する浸透帯にもなり得る。保護層、浸透帯または一般的に言えば保護材料は、カルシウムの酸化物を含有する環境汚染物質組成物と反応しておらずそして化学的に安定化されたジルコニアを含む層の材料と反応していないことを特徴とする。

20

【0018】

遮熱コーティングは、環境汚染物、ほとんどデポジットを形成するカルシア-アルミナ-マグネシアケイ酸塩 (CMAS) により、デポジットがイットリア安定化されたジルコニアと反応しおよびTBC破碎に至り得ることによって、不安定にされ得る。

30

【0019】

CMAS攻撃機構は、YSZにおけるCa拡散によって進行し、固体状態反応によってさえそれの不安定化に至ることが確認されている。TBC劣化機構は、今までいつも推定されたように溶融デポジットを伴う必要がなく、ガス状汚染物質がYSZと直接反応し、YSZにおけるCa-浸透に至ることによって起こり得る。YSZ層におけるCaの拡散は、イットリア6-8重量%を有するデポジットされたままの一部安定化されたジルコニアのミクロ構造を変化させ、十分に安定化されたジルコニアの含有量の増加に至る。十分に安定化されたジルコニアの含有量のこの増加は、TBCにおける残留応力の増大ならびにTBC層の不安定化およびその破碎に至る。

40

【0020】

そのために、軽減機構は、溶融デポジット汚染から保護する不浸透性または犠牲コーティングの技術の現状に従う提案された解決策に効率良く依存することができない。必要とされるものは、環境汚染物質組成物と反応していないおよびまた、化学的に安定化された

50

ジルコニアを含む層の材料とも反応していない層または系である。そのために、そのような保護材料/層が、技術の現状に従う系において必要でありかつ重要であるといつも記載されているように、不浸透性であるかまたは犠牲的であることは必要でない。全くそれに反して、重要なことは、保護層/浸透帯の材料が、カルシウムの酸化物を含有する環境汚染物質組成物、特に、CMASと反応していないし、またTBC材料とも反応していないことである。好ましくは、保護層/浸透帯の材料は、燃焼環境から生じて来るカルシウムについて低い拡散係数を示すことに加えて、好ましくは燃焼環境から生じて来るカルシウムについて本質的に減少する拡散係数を示す。

【0021】

Caは、燃焼環境から固体状態プロセスを通してイットリア-安定化されたジルコニア(YSZ)TBC層に拡散することが立証されている。本発明において提案した系、例えば硫酸カルシウム(CaSO_4)を被覆しているイットリア-安定化されたジルコニアコーティングでは、TBC層の中へのCa拡散は観測されておらず(拡散係数は本質的にゼロ)、そして対応して下層のTBC層は、上述したCMAS攻撃から非常に保護されている。また、Ca含有保護組成物は、燃焼環境から生じて来るCaについて低下された拡散係数を有しそして同じ機能を果たすことができる。10

【0022】

本発明において提案する解決策は、これより、Caと反応していない外層を使用することによってCMAS攻撃軽減に依存する。このことは、高いCa含有量を有するが、また、 CaO に対して不活性であることが知られている他の物質も有する外層を使用して行うことができる。20

【0023】

本発明等は、 CaSO_4 が存在した場合に、 CaSO_4 がYSZと反応していなかったことを実験に基づいて観測した。

【0024】

そのような保護層は、厚さが10 - 2000 マイクロメーターの範囲であるのが代表的であり、10 - 100 マイクロメーターの範囲であるのが好ましい。保護層および/または浸透帯は、部品の高温空気流/燃焼空気流に暴露される全表面にわたって覆うのが好ましい。しかし、また、保護層および/または浸透帯が、ほとんどの暴露される領帯を覆うだけにすることも可能である。30

【0025】

保護層なる表現下で、真の本質的に隣接する層構造とは、高温ガス経路に暴露される表面のすべてでないとしても、ガス経路に暴露される不可欠な部分を保護する/を覆うと理解されるべきであり、そして該保護層は、CMAS-攻撃を防ぐ。好ましくは そのために、保護層は、部品上の化学的に安定化されたジルコニア層のすべてを覆う隣接する層を形成する。

【0026】

本発明に従う部品の第一の好適な実施態様に従えば、保護層は、下記: 硫酸カルシウム、カルシウム-ドープト SrZrO_3 、ストロンチウム-ドープト CaZrO_3 の群より選択されるカルシウム系を含む。また、カルシウム安定化されたジルコニア、 SrZrO_3 、 CaZrO_3 のような他の系も外層として大いに可能である。しかし、今までのところ好適な系は、硫酸カルシウムを含む系であり、保護材料は、本質的に硫酸カルシウムからなるのが最も好ましい。実際に、硫酸カルシウムの層または浸透帯は、この層が、カルシウムの他の成分について透過させることができるという事実にもかかわらず、カルシウム拡散に対してほぼ完全な遮断効果(本質的にゼロの拡散係数)を示す。40

【0027】

上述した通りに、US 200610280955 A1は、硫酸塩が腐食種であると述べている。US 200710160859は、 SO_2 を汚染ガスと簡単に述べそしてEP178122は、硫酸アルミニウムをアルミナを製造するための前駆物質と述べているが、また、硫酸塩が腐食種であるとも述べている。また、他の文献でも、 CaSO_4 が腐食種であると記されており、例えば水和 CaSO_4 は50

、FVV-スラグの成分の内の一層として用いられることが知られている。技術の現状では、 CaSO_4 は、腐食保護材料と考えられていないことは明らかである。また、 CaSO_4 は、CMASの成分と言われておらず、そしてある文献では、イオウは可能性のある汚染物質、および腐食種と述べらているだけでありそして別の環境障壁塗料がそれに対する保護をもたらすはずである。

【0028】

本発明の更なる実施態様に従えば、保護層は、化学的に安定化されたジルコニアを含む層に直接隣接する。

【0029】

化学的に安定化されたジルコニアを含む層は、下記：イットリア-安定化されたジルコニア、酸化スカンジウム-安定化されたジルコニア、カルシア-安定化されたジルコニア、およびマグネシア-安定化されたジルコニアまたはこれらの組合せからなる群より選択するのが好ましい。化学的に安定化されたジルコニアを含む層が、本質的にイットリア-安定化されたジルコニアからなるならば、それが好適である。

10

【0030】

保護層に面する化学的に安定化されたジルコニアを含む層の側に、保護層の材料が化学的に安定化されたジルコニアを含む層の細孔に浸透する浸透帯があることが更に可能である。すでに上述した通りに、実に、実際の保護層を持たないそのような浸透帯をも提供するならば、この浸透帯が、下に位置する遮熱コーティングの一番上の表面構造を本質的に覆い、汚染物質からそれを保護しさえすれば、それが時折でさえ十分である。そのような浸透帯は、単独であれ追加の保護層を組み合わせたにせよ、厚さが10-100 マイクロメーターの範囲であるのが代表的である。

20

【0031】

保護層および/または浸透帯は、遮熱コーティング構造の最後のおよび暴露される層にすることができる。しかし、また、保護層の表面に面する側に、更なる層構造を供することも可能である。しかし、保護層および/または浸透帯中、化学的に安定化されたジルコニアを含む層および高温汚染物質空気流に暴露される遮熱コーティング構造の最外層に直接隣接するのが好適である。

【0032】

上述した通りに、部品は、例えば圧縮/燃焼空気流に暴露されるガスタービン部品にすることができる。例えば、部品は、ハウジングまたは案内要素または燃焼室タイルまたはこれらの部分もしくは部品であることが可能である。部品は、翼またはその部分もしくは部品、または羽根またはその部分もしくは部品であることも可能である。

30

【0033】

本発明は、その上に、上記した通りの部品を製造する方法に関する。好ましくは、この方法は、化学的に安定化されたジルコニアを含む層（好ましくはYSZ）を少なくとも1つ備えた部品に、下記：スラリーコーティング；熱スプレーコーティング；物理蒸着；化学蒸着から選択するコーティングプロセスを使用して保護層を被覆し； CaO をデポジットさせそれを炉内で10 Pa ~ 1000 Paの SO_2 、および100 Pa ~ 25 kPaの O_2 を含有する管理された雰囲気と温度300 °C ~ 800 °Cの範囲で反応させることを特徴とする。 CaSO_4 または $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、また、保護層としてのコーティング上に層の形で直接デポジットさせることもできる。

40

【0034】

特定の加工条件が存在する場合に限り、 CaO からのそのような有用な保護層の形成が行われることに留意すべきである。事実、 CaSO_4 は、そのような特定の条件下、すなわち、上記の加工条件において挙げる通りの雰囲気中に格別に高いイオウ含有量が存在する場合だけに、形成させることができる。そのような高いイオウ含有量は、ガスタービンにおける正常動作条件下で決して実現されない。

【0035】

CaSO_4 は、このように、CMAS 攻撃下のガスタービンにおいて見られる正常な生成物では

50

ない。CMAS攻撃が生じる場合に、S量は、存在するCaOすべてと反応するのに十分ではない。それで、たとえガスターピンを砂を用いて動かしても、石灰石（ほとんど CaCO_3 ）、長石、緑泥石、海緑石（3つすべてがケイ酸塩である）だけでなく、石英 (SiO_2) も主たる砂成分であり、そしてこれらの材料すべてがイオウを含有していない（または少量の汚染物質としてだけで含有している）。これらの材料で構成される砂は、 CaSO_4 を、保護効果を有する層に至るであろう程度に生成しない。

【0036】

上に挙げた技術の現状の特許文献を見ても分かるように、 CaSO_4 は、CMAS攻撃下のガスターピンにおいて見られる普通の生成物と考えられない。 CaSO_4 について述べている唯一の特許、すなわち US 2006/0280955は、それを汚染物質と呼んでおりそして硫酸塩とCMASとの混合物と述べておらずそして CMAS成分または保護層と述べていないのは確かである。

10

【0037】

当業者にとって、 CaSO_4 は、このように、CMAS攻撃下のガスターピンにおいて見られる生成物と考えられず、まして保護層を形成されるなんて考えられない。事実、 CaSO_4 は、CaOから非常に特定の条件下だけで形成することができる。

【0038】

好ましくは、化学的に安定化されたジルコニアを含む少なくとも1つの層が設けられた部品は、典型的には超合金から作られ、好ましくはグリットブラストし、例えば大気圧プラズマスプレーまたは高速酸素燃料熱スプレーによってボンドコートを堆積し、引き続きプラズマスプレーによって、化学的に安定化されたジルコニア、好ましくはイットリア-安定化されたジルコニア遮熱コートがプラズマスプレーにより堆積させることによって製造される。

20

【0039】

本発明は、その上に、化学的に安定化されたジルコニアを含む遮熱コーティング層の中にカルシウムが拡散するのを防ぐための、多数の系の使用に関する。提案する系は、下記の群より選択する：カルシア安定化されたジルコニア、 CaSO_4 、 SrZrO_3 、 CaZrO_3 、Ca-ドープト SrZrO_3 、Sr-ドープト CaZrO_3 の、部品の化学的に安定化されたジルコニアを含む遮熱コーティングの外側帯におけるおよび/または化学的に安定化されたジルコニアを含む遮熱コーティングの保護層としての使用に関する。硫酸カルシウムは、本質的にイットリア-安定化されたジルコニアからなる遮熱コーティング層上だけで本質的に硫酸カルシウムからなる保護層として使用するのが好ましい。

30

【0040】

本発明の更なる実施態様を従属請求項に概要を示す。

【0041】

添付図面に、本発明の好適な実施態様を示す。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明に従う遮熱コーティングを含む部品を切断した略図である。

【図2】図1に従い、浸透帯を示す部品を切断した略図である。

40

【図3】図1に従い、保護層の上面に追加の層を有する部品を切断した略図である。

【図4】使用前の(ex-service)TBCにおいて、界面における反応層を示すYSZ-CMAS界面の横断面図である。

【図5】使用前のTBCにおいて、界面における反応層を示さない、YSZ(下部左)と CaSO_4 (一層暗い層)との間の界面層である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0043】

本発明の好適な実施態様を例示する目的でありそしてそれを限定する目的でない図面を参照すると、図1は、可能な部品構造を切断した部分領帶を示す。

【0044】

50

構造は、部品1のベースメタルを含む。このベースメタル上に、それに続くYSZまたは類似の系でできているセラミック遮熱コーティング層3を接着取り付けるためのボンドコート層2を供するのが普通である。本発明に従えば、上面層として、硫酸カルシウム層4を保護層として供する。

【0045】

遮熱コーティング層3は、遮断塗料材料のいくつかの個々の同一のまたは異なる材料層を含む構造にしてよいことは留意されるべきである。

【0046】

図2に図式的に示した通りに、特に、保護層4を適用するために液状浸透または浸漬コーティングを使用する場合に、保護層4の材料が、遮熱コーティング層表面の細孔の中に浸透する遮熱コーティング層3内の領帶である浸透帯5が形成されるのが普通である。そのような浸透帯5は、厚さ10-100マイクロメーターの範囲を有することができる。すでに上で検討した通りに、実際の保護層4は、浸透帯が、実に、遮熱コーティング層3の中へのカルシウム拡散の発明の遮断をもたらしさえすれば、そのような浸透帯だけからなってさえよい。

【0047】

その上に図3に図式的に示した通りに、保護層4（浸透帯を有するかまたは有しない）は、例えはガスターピンにおいて、必ずしも燃焼用空気に直接暴露される一番上の層でなければならないわけではない。追加の層6を保護層4の上面上に供することが可能である。

【0048】

完全のために、その上に、保護層4の考えは、遮熱コーティング材料（好ましくはYSZ）の層を、その中に拡散するカルシウムから保護することであることを指摘する。対応して、そのために、そのような保護層（または浸透帯）は、遮熱コーティング層2に直接隣接しているのが好適であるが、これは、必要なことではない。また、遮熱コーティング層2と保護層4との間に、1つまたはいくつかの追加の層を供することも可能である。

これらの検討から、本発明は、CMAS攻撃を防ぐための解決策を提案する：

1) TBCの外層において、イットリア安定化されたジルコニアの代わりにカルシア安定化されたジルコニアを使用する

2) TBC上の上面にCaSO₄層をデポジットさせてそれをCMAS攻撃から保護する

3) TBCの外層において、SrZrO₃、CaZrO₃、Ca-ドープSrZrO₃、またはSr-ドープCaZrO₃を使用する。

【0049】

すべての解決策は、独立してまたは一緒に用いることができ、多層系は、また、傾斜層系で用いることもできる。外層は、上面層として用いることができるが、また、TBCの10μmまでの細孔に浸透して、液体浸透または浸漬コーティングの、堆積法(deposition method)としての使用を可能にすることもできる。解決策1)、2)および3)において提案した材料は、また、イットリア安定化されたジルコニア熱膨張係数(10^{-6} K^{-1})に近い熱膨張係数を有する利点をも有し、このことは、熱サイクル時に割れることのない保護層を形成することを可能にする。

【0050】

可能な部品およびコーティング、被覆されるCaSO₄の記述：

超合金基材、APS（大気圧プラズマスプレー）かまたはHVOF（高速酸素燃料熱スプレー）のいずれかによってデポジットさせるボンドコート、プラズマスプレーによってデポジットさせるイットリア-安定化されたジルコニア遮熱コーティングおよび下記の方法の内一つによってデポジットさせるCaSO₄環境障壁塗料：

1) スラリーコーティング

2) 熱スプレー

3) PVD（物理蒸着）

4) CVD（化学蒸着）

5) CaOをデポジットさせそしてSO₂含有雰囲気中でそれを反応させる

10

20

30

40

50

可能な部品およびコーティング、 CaZrO_3 、または被覆されるCa-安定化されたジルコニアの記述：

【0051】

APS（大気圧プラズマスプレー）かまたはHVOF（高速酸素燃料熱スプレー）のいずれかによってデポジットさせるボンドコート、プラズマスプレーによってデポジットさせるイットリア-安定化されたジルコニア遮熱コーティングおよびプラズマスプレーによってデポジットさせる CaZrO_3 、またはCa-安定化されたジルコニア環境障壁塗料をグリットラストすることによって調製した超合金でできているGT部分

本発明に従う環境障壁塗料を被覆する可能な部分は、下記にすることができる：燃焼室
タイル；羽根；翼等。

10

実験の項：

遮熱コーティング層(YSZ)上に硫酸カルシウム保護層を形成する上述した手順を使用して、標準のガスターイン部品YSZ遮熱コーティング層3に、硫酸カルシウム保護層4を被覆しそして次いで、試験条件を施した。

【0052】

標準の条件下のガスターインにおいて、長期作動(1000°Cを超える平均TBC表面温度で8000時間)の間対応する保護効果を試験した。

【0053】

図4および5を用いて、YSZ遮熱コーティング層の表面上の標準のCMAS層-形成と本発明に従う保護層の表面上の標準のCMAS層-形成との間の比較が得られよう。

20

【0054】

図4は、使用前のTBCにおいて、界面における反応層を示すYSZ-CMAS界面の横断面図を示す。この図において、CMASデポジット層7との界面におけるTBC3は、Zr、Yを含有するが、またCa、Mg、およびCMASデポジットから生じて来るいくつかの他の化合物を含有する反応層8を示す。TBCにおいて行った下記の元素分析は、Ca含有率10重量%までを示す。TBCにおいて界面から10-20ミクロン離れたところで、数重量%のCaが観測されることができる。

【0055】

図5は、使用前のTBCにおいて、界面に反応層を示さない、YSZ3(下部左)と CaSO_4 4(一層暗い層)との間の界面層を示す。 CaSO_4 層が存在した試料では、反応層8は観測されなかった。界面から10ミクロン離れたところで、TBCのCa含有率は、1重量%より低く、EDX系の検出限界/ノイズレベル近くであった。

30

【0056】

論理的な説明に何ら束縛されずに、CMASとTBCとの反応に比べて CaSO_4 とTBCとの反応が低下するのは、下記の検討によって説明することができる：

CMASは、かなりの量のCaO(CaSO_4 ではない)を含有し、その含有率は、35重量%までおよび更にそれ以上になることができる。CaOは、YSZの中に拡散することができ、そしてYSZ構造内の安定用元素の含有量を増大するに至り、YSZの相組成をキューピックジルコニアの方へ変更するに至る。直接CMASに接した使用前の試料において、キューピックジルコニア含有量の増大は、X線回折によって観測され、TBCが、デポジットされたままのTBCにおけるのに比べて安定用元素を一層高い含有率で含有することをはっきりと示し、立ち代わって、TBC層における残留応力の増大ならびにTBC層の不安定化およびその破碎に至る。

40

【0057】

CaSO_4 は、YSZに溶解できず、 CaSO_4 からのCaのYSZへの取り込みは、 CaSO_4 a CaOからの変換の第一工程として次いで、TBCにおけるCaOの取り込みによって進行しなければならないであろう。第一反応は、エンジン条件下で起きない、と言うのは、1200°Cまでの温度で CaSO_4 を分解するのに要求されるイオウ含有量は、極めて少ない(1ppmより少ない SO_2)ためである。CMAS進入が生じるエンジンでは、 SO_2 含有量は、他方では、CaOを CaSO_4 に変換する程に多くなく、そして SO_2 含有量は、既存の CaSO_4 のCaOへの変換を可能にする程

50

に少なくない。X線回折から、 CaSO_4 を被覆した使用前のTBC試料は、安定用元素のそれらの含有量の増大の兆候を何ら示さなかつたことが観測されることができる。

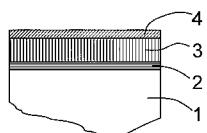
【符号の説明】

【0058】

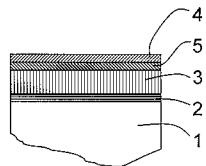
- 1 ベースメタル/部品
- 2 ボンドコート層
- 3 遮熱コーティング層
- 4 硫酸カルシウム 層
- 5 浸透帯
- 6 追加の層
- 7 CMAS デポジット層
- 8 反応層

10

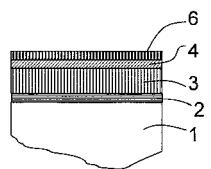
【図1】



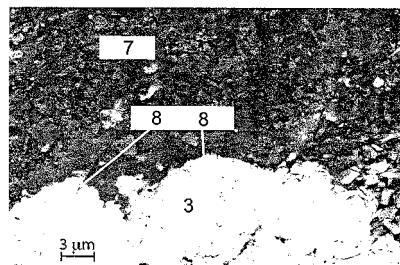
【図2】



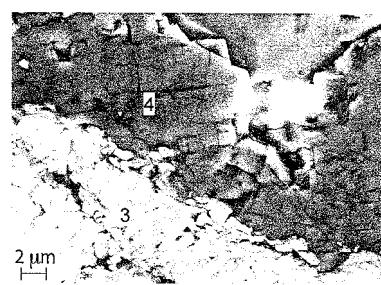
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(73)特許権者 500466913

アイトゲネシッシェ テヒニッシェ ホーホシューレ チューリッヒ
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
スイス国 チューリッヒ レーミシュトラーセ 101
Raemistrasse 101, CH-8092 Zürich, Switzerland

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 グレゴイレ・エティーンヌ・ヴィット

スイス国、8102 オーバーエンクシュトリンゲン、キルヒヴェーク、43

(72)発明者 ハンス・ペーター・ボスマン

ドイツ連邦共和国、79787 ラウホーリングン、アエウレボーデンストラーゼ、10

(72)発明者 ヴァレリー・シュクローヴァー

スイス国、8053 チューリヒ、ヴェーレンバッハハルデ、10

(72)発明者 シャーラト・バッシェゴウダ

スイス国、5408 エンネットバーデン、レッベルクストラーゼ、78

審査官 大畠 通隆

(56)参考文献 特表平10-505299(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00-43/00
C23C4/00-4/18
C23C14/00-14/58
C23C24/00-30/00