

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5554488号  
(P5554488)

(45) 発行日 平成26年7月23日 (2014. 7. 23)

(24) 登録日 平成26年6月6日 (2014. 6. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 4/10 (2006. 01)

F O 1 D 5/28 (2006. 01)

F O 1 D 25/00 (2006. 01)

F O 2 C 7/00 (2006. 01)

B 3 2 B 9/00 (2006. 01)

C 2 3 C 4/10

F O 1 D 5/28

F O 1 D 25/00

F O 1 D 25/00

F O 2 C 7/00

L

X

C

請求項の数 13 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-270423 (P2008-270423)  
 (22) 出願日 平成20年10月21日 (2008. 10. 21)  
 (65) 公開番号 特開2009-108410 (P2009-108410A)  
 (43) 公開日 平成21年5月21日 (2009. 5. 21)  
 審査請求日 平成23年10月11日 (2011. 10. 11)  
 (31) 優先権主張番号 11/923, 011  
 (32) 優先日 平成19年10月24日 (2007. 10. 24)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390041542  
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ  
 クタデイ、リバーロード、1 番  
 (74) 代理人 100137545  
 弁理士 荒川 聡志  
 (74) 代理人 100105588  
 弁理士 小倉 博  
 (74) 代理人 100129779  
 弁理士 黒川 俊久  
 (72) 発明者 ジョシュア・エル・マーゴリーズ  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ  
 ユナ、パイン・リッジ・ロード、2258  
 番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遮熱コーティング用アルミナ系保護皮膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

遮熱コーティング上へアルミナ系皮膜を堆積する方法であって、  
 遮熱コーティングを設けた物品を用意する工程と、  
 アルミナ系皮膜の総重量に基づいて、60重量%以上のアルミナと、残部のチタニア、  
 ジルコニア及びガドリニアとからなる組成を有するアルミナ粉末を加熱する工程と、  
 前記アルミナ粉末を前記遮熱コーティング上に溶射して平均表面粗さが0.75 μm以  
 上4.0 μm未満のアルミナ系皮膜を形成する工程と  
 を含む、

前記アルミナ系皮膜が、カルシウム - マグネシウム - アルミニウム - ケイ素混合酸化物  
 を含有する汚染物質の融点をアルミナ系皮膜が存在しない汚染物質に比べて上昇させる、  
 遮熱コーティングへのアルミナ系皮膜の堆積方法。

【請求項 2】

アルミナ粉末の溶射工程が高速フレイム溶射法又は高速大気プラズマ溶射法を含む、請  
 求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

アルミナ粉末の溶射工程が0.5 ~ 4ミル (13 ~ 102 μm) の厚みのアルミナ系皮  
 膜を形成することを含む、請求項 1 又は請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記遮熱コーティングが化学安定化ジルコニア材料を含有する、請求項 1 乃至請求項 3

10

20

のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記物品がニッケル基合金、コバルト基合金、鉄基合金及びこれらの組合せを含有する、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記遮熱コーティングが多孔質である、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

前記アルミナ粉末が、アルミナ系皮膜の総重量に基づいて 87 重量 % 以上のアルミナを含有する組成を有する、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項記載の堆積方法で設けられた皮膜を有するタービン部品。

【請求項 9】

金属部品上に設けられた化学安定化ジルコニア材料を含有する遮熱コーティングと、前記遮熱コーティング上に設けられた溶射アルミナ系皮膜であって、前記アルミナ系皮膜がその総重量に基づいて 60 重量 % 以上のアルミナと、残部のチタニア、ジルコニア及びガドリニアとからなり、カルシウム - マグネシウム - アルミニウム - ケイ素混合酸化物系を含有する汚染物質の融点を上昇させるのに有効な 0.5 ~ 4 ミル (13 ~ 102  $\mu\text{m}$ ) の厚みを有しており、溶射アルミナ系皮膜の平均表面粗さが 0.75  $\mu\text{m}$  以上 4.0  $\mu\text{m}$  未満である、溶射アルミナ系皮膜とを含む皮膜系。

20

【請求項 10】

前記遮熱コーティングが多孔質である、請求項 9 記載の皮膜系。

【請求項 11】

前記金属部品が高温ガス通路部品である、請求項 9 又は請求項 10 記載の皮膜系。

【請求項 12】

前記化学安定化ジルコニアが、イットリア安定化ジルコニア、スカンジウム安定化ジルコニア、カルシア安定化ジルコニア、マグネシア安定化ジルコニア及びこれらの組合せを含有する、請求項 9 乃至請求項 11 のいずれか 1 項記載の皮膜系。

30

【請求項 13】

前記金属部品がニッケル基合金、コバルト基合金、鉄基合金及びこれらの組合せを含有する、請求項 9 乃至請求項 12 のいずれか 1 項記載の皮膜系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に遮熱コーティング用のアルミナ保護皮膜、特にガスタービン部品の種々の表面に使用する遮熱コーティング用の溶射アルミナ系保護皮膜に関する。

【背景技術】

40

【0002】

航空機タービン、発電タービンなどのタービンエンジンでは、空気をエンジン前部で吸入し、(シャフトに装着した)圧縮機で圧縮し、燃料と混合する。この空気 - 燃料混合物を燃焼し、得られた高温燃焼ガスを圧縮機と同じシャフトに装着したタービンに通す。タービンは、タービンプレードが外周部に支持されたロータと、静止(即ち、回転しない)ガスタービン流路シュラウドとを備え、このシュラウドは燃焼ガスをロータとシュラウドの間の環状部に流し、タービンプレードに当てるように作用する。高温燃焼ガスの強制流れがタービンプレードの翼形部に接触することによりタービンを回転し、これによりロータシャフトを回転して圧縮機に動力を供給する。回転タービンプレードと静止ガスタービン流路シュラウドは高温燃焼ガスにより高温に加熱される。

50

## 【 0 0 0 3 】

これらの部品が熱くなりすぎるのを防止するために、多くの場合タービン部品の種々の表面に遮熱コーティング（ＴＢＣ）を被覆し、部品を高温ガス流路中の高温から絶縁する。ガスタービンエンジンの運転温度が高くなっているので、現行及び今後のガスタービンエンジン設計でＴＢＣはますます重要な要素となっている。このような遮熱コーティングが望ましいタービンエンジン部品の例には、タービンブレード及びペーン、タービンシュラウド、バケット、ノズル、燃焼ライナ、ディフレクタ等が挙げられる。部品を形成する金属基材（より典型的には、密着性向上のため金属基材上に設けたボンドコート層）上に、これらの遮熱コーティングを堆積して、熱の流れを低減するとともに部品がさらされる運転温度を制限する。この金属基材は、典型的に金属合金、例えばニッケル基、コバルト基及び／又は鉄基合金（例えば、耐熱性超合金）からなる。

10

## 【 0 0 0 4 】

遮熱コーティングは、通常セラミック材料、例えば化学（金属酸化物）安定化ジルコニアから製造される。このような化学安定化ジルコニアには、イットリア安定化ジルコニア、スカンジウム安定化ジルコニア、カルシア安定化ジルコニア、マグネシア安定化ジルコニア及びこれらの組合せがある。最適な遮熱コーティングは、典型的にイットリア安定化ジルコニアセラミック皮膜である。代表的なイットリア安定化ジルコニア遮熱コーティングは、通常約 7 重量 % のイットリアと約 93 重量 % のジルコニアからなる。遮熱コーティングの厚さは、皮膜を堆積する金属部品に依存するが、耐熱性ガスタービンエンジン部品の場合、通常約 3 ～ 約 70 ミルの範囲である。

20

## 【 0 0 0 5 】

タービンエンジン部品用遮熱コーティングの耐久性の向上には大きな進歩があったが、このような皮膜は依然として様々な種類のダメージ、例えばエンジンに吸い込まれる物体、エロージョン、酸化、環境汚染物からの攻撃などを受けやすい。さらに、熱伝導度を低減しようとする、遮熱コーティングの他の特性が悪影響を受ける可能性がある。例えば、イットリア安定化ジルコニアから製造された皮膜などの遮熱コーティングの組成と結晶微細構造を、特に皮膜が長期間を経たときも、皮膜が熱伝導度の低減に優れているように変更することができる。しかし、意図したものではないが、このような変更は、特に大抵のタービン部品がさらされる高温で所望の耐剥落性を損なうおそれもある。結果として、遮熱コーティングは、例えば、物体や破片がエンジンに吸い込まれ、タービン区分を通る際の衝突によるダメージを一層受けやすくなる。このような衝突ダメージは、最終的に遮熱コーティングの剥落や喪失を引き起こすおそれがある。

30

## 【 0 0 0 6 】

さらに、エンジン運転時の高温で、環境汚染物が、加熱された高温の遮熱コーティングに付着しその後ダメージを引き起こすおそれがある。例えば、環境汚染物は、ガスタービンエンジンを運転する高温で液体又は熔融状態となる物質を形成することがある。これらの熔融汚染物質は遮熱コーティングを溶解したり、皮膜の多孔質構造に浸透、即ち皮膜中の気孔、チャンネル、その他のキャビティに浸透したりする恐れがある。冷却時には、浸透した汚染物が固化し、皮膜の歪み許容度を下げ、かくしてクラックが発生し始め、伝播し、これが原因で遮熱コーティング材料全体又は一部の剥離、剥落及び喪失が起こる。ダメージは、ＴＢＣとは異なる熱膨張係数を有する汚染物が凝固することによっても起こる。

40

## 【 0 0 0 7 】

このような熔融環境汚染物が浸透する気孔、チャンネル、その他のキャビティは、環境ダメージにより、或いはエンジン運転中に起こる通常の摩耗や引裂きによっても形成されることがある。しかし、より典型的には、遮熱コーティング表面に多孔質構造の気孔、チャンネル、その他のキャビティが存在するのは、下側のボンドコート層／金属基材上に遮熱コーティングを堆積するプロセスの結果である。例えば、大気圧プラズマ溶射法で堆積した遮熱コーティングは、皮膜の少なくとも表面にスポンジ状の多孔質構造の開口気孔を形成する傾向がある。これに対して、物理（例えば、化学）蒸着法で堆積した遮熱コーテ

50

ィングは、皮膜の少なくとも表面に一連の円柱状の溝、割れ目又はチャンネルを含む多孔質構造を形成する傾向がある。この多孔質構造は、遮熱コーティングが、遮熱コーティングの熱膨張係数（ＣＴＥ）と下側のボンドコート層／基材のＣＴＥの差による、熱サイクル時に起こる歪みに耐え、応力を低減する能力にとって重要になり得る。

#### 【０００８】

このような多孔質表面構造の遮熱コーティングを有するタービンエンジン部品にとって、特に重大な環境汚染物質は、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素の酸化物及びこれらの混合物を含有する組成物である。これらの酸化物が混合（化合）して、カルシウム - マグネシウム - アルミニウム - ケイ素混合酸化物（ $\text{Ca} - \text{Mg} - \text{Al} - \text{SiO}$ ）（以下ＣＭＡＳと略記）を含有する汚染物質を形成する。通常のエンジン運転時、ＣＭ 10  
ＡＳはＴＢＣ表面上に堆積し、通常のエンジン運転の高温で液体又は熔融状態になることがある。典型的には、熔融ＣＭＡＳが遮熱コーティングの多孔質表面構造に浸透すると、ＴＢＣへのダメージが起こる。浸透後の冷却時に、熔融ＣＭＡＳは多孔質構造内で固化する。この固化したＣＭＡＳが遮熱コーティング内で応力を生じ、皮膜材料を部分的又は完全に剥離したり剥落することにつながり、これにより、部品の金属基材に付与された熱保護が部分的又は完全に失われる。

#### 【０００９】

２２００°F以上のガスタービン運転には、しばしばＣＭＡＳ抑制皮膜が必要とされる。タービンエンジンの多くはこの温度条件で運転する。ＣＭＡＳを抑制しないと、ＴＢＣ 20  
が損傷を受けることが多く、部品が次回使用までの間に破損してしまう。

#### 【００１０】

アルミナはＣＭＡＳ浸透からＴＢＣを保護することが知られている。アルミナは高温ガス流路部品に平滑な耐汚損表面を与える能力がある。現行のアルミナ堆積法には、ＣＭＡ 30  
Ｓ保護のための化学蒸着（ＣＶＤ）と耐汚損用途のためのアルコールスラリー溶液の塗布がある。しかし、ＣＶＤ法は余りに高価で遅い。ＣＶＤ法は雰囲気条件を制御する必要があるので、大型のガスタービン部品には適していない。アルコール系スラリー溶液の使用に関しては、溶液は、一般に保存寿命が限られており、高コストであり、典型的には有害な有機溶媒を含有する。スラリー被覆法は被覆後の乾燥や炉での硬化も必要である。スラリー皮膜は、皮膜の厚さが制限されるので、ＣＭＡＳ抑制には役に立たない。さらに、耐汚損用途に関しては、スラリー皮膜は、皮膜を設ける金属部品が溶けてしまうため皮膜を焼結できないので、凝集力に乏しい。現行のスラリー法の別の制約は、使用温度が２００ 40  
０°Fに制限されるので、ＣＭＡＳ環境と両立しないことである。さらに、現行のスラリー法は、一般に１２時間の乾燥とそれに続く８時間の高温硬化も必要とし、そのため製造コストが高くなる。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【００１１】

したがって、このような環境汚染物の悪影響から遮熱コーティングを保護する優れた方法を提供することが望ましい。特に、高温ガス通路表面のＣＭＡＳ及び汚損両方の軽減に 40  
使用するのに適当な遮熱コーティング用保護が必要とされている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【００１２】

本発明は、金属部品上に設けた遮熱コーティングに耐汚損保護を提供し、ＣＭＡＳを抑制する方法と皮膜系を提供する。一実施形態では、遮熱コーティング上にアルミナ系皮膜を堆積する方法は、遮熱コーティングを設けた物品を用意し、６０重量％以上のアルミナと、チタニア、ジルコニア及びガドリニアを含有する残部とからなる組成を有するアルミナ粉末を加熱し、このアルミナ粉末を遮熱コーティング上に溶射してアルミナ系皮膜を形成する工程を含み、このアルミナ系皮膜が、カルシウム - マグネシウム - アルミニウム - ケイ素混合酸化物を含有する汚染物質の融点をアルミナ系皮膜が存在しない汚染物質に比 50  
べて上昇させる。

## 【 0 0 1 3 】

皮膜系は、金属部品上に設けられた化学安定化ジルコニア材料を含有する遮熱コーティングと、この遮熱コーティング上に設けられた溶射アルミナ系皮膜とを含み、このアルミナ系皮膜がその総重量に基づいて60重量%以上のアルミナを含有し、またカルシウム - マグネシウム - アルミニウム - ケイ素混合酸化物系を含有する汚染物質の融点を上昇させるのに有効な厚みを有し、さらに溶射アルミナ系皮膜の平均表面粗さが4.0  $\mu\text{m}$ 未満 ~ 0.75  $\mu\text{m}$ である。

## 【 0 0 1 4 】

上記その他の特徴は以下の図面及び詳細な説明で具体的に示す。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

10

## 【 0 0 1 5 】

本発明は、金属部品、例えば、ガスタービン部品上に設けた遮熱コーティング (TBC) に耐汚損 (防汚性) 保護を付与し、CMASを抑制する方法を提供する。本方法は、一般にTBC上にアルミナ系の層を溶射する工程を含む。ここで用いる用語「アルミナ」と「酸化アルミニウム」は互換可能であり、無水和及び水和の形態などの $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む化合物及び組成物を示す。以下に説明するように、本発明の皮膜は約3000°Fまでの温度でTBCを保護できる。さらに、従来法と対照的に、本方法は数分以内で完了することができ、乾燥や硬化を必要としない。

## 【 0 0 1 6 】

一実施形態では、溶射アルミナ系皮膜をTBCに設け、CMASの融点を化学的に上昇させる。得られた溶射皮膜は極めて平滑で汚損を低減するので有利である。アルミナ系皮膜の堆積法は、一般に、60重量%以上のアルミナからなる組成を有するアルミナ系粉末を加熱し、TBC上にアルミナ系皮膜を堆積するのに有効な粉末速度で熱源からこの粉末を溶射する工程を含む。別の実施形態では、アルミナ系粉末は87重量%以上のアルミナからなる組成を有する。溶射アルミナ系皮膜の堆積したままの平均表面粗さは4.0  $\mu\text{m}$ 未満 ~ 0.75  $\mu\text{m}$ である。このため、CMAS作用や汚損を受けやすいTBC表面にアルミナ系皮膜を設けることができる。上記のように、平滑な皮膜は高温ガス通路部品の表面の汚損を低減するのに役立つ。なお、0.75  $\mu\text{m}$ 未満の表面粗さは機械仕上げ加工を追加することにより達成できる。

20

## 【 0 0 1 7 】

アルミナ系皮膜を溶射することにより、TBCの表面に通じている気孔を低減する。一実施形態では、アルミナ系皮膜の平均密度は気孔率で表して8%未満である。別の実施形態では、平均密度は気孔率6%未満であり、他の実施形態では、平均密度は気孔率4%未満である。平均密度は、一般に気孔率8%未満であるが、一部のTBC中に形成されるような大きな垂直なクラックはアルミナ系皮膜に反映されると予想される。まず、このようなクラックがある程度まで充填され、その後アルミナ系皮膜が堆積し、アルミナ系層に局部的なくぼみを生じる。アルミナ系皮膜が気密封止を達成する必要はなく、したがって、用途によっては望ましいかもしれないが、絶対気孔率は不要である。

30

## 【 0 0 1 8 】

遮熱コーティングの種々の実施形態をさらに図面を参照して以下に説明する。図1に物品10の金属基材に使用する遮熱コーティングの一実施形態の側断面図を示す。物品10は金属基材12を有する。基材12は、種々の金属、具体的には通例遮熱コーティングで保護される金属合金、例えばニッケル、コバルト及び/又は鉄合金を主成分とする金属合金のいずれでもよい。例えば、基材12は高温、耐熱合金、例えば超合金にすることができる。このような耐熱性合金は、種々の文献、例えばRossらの米国特許第5399313号(1995年3月21日発行)及びGellらの米国特許第4116723号(1978年9月26日発行)に開示されている。耐熱性合金の概要は、Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 12, pp. 417-479 (1980)及びVol. 15, pp. 787-800 (1981)に記載されている。耐熱性ニッケル基合金の具体例には商品名Inconel (登録商標)、Nimonic (登録商標)、Rene (登録商標) (例えば

40

50

、R e n e 8 0 合金、R e n e 9 5 合金) 及びU d i m e t (登録商標) がある。上記のように、基材 1 2 は様々な種類があるが、代表的にはタービン部品、例えば翼形部 (具体的には、ブレード) 又はタービンシュラウドなどの形態である。

#### 【 0 0 1 9 】

図 1 に示すように、物品 1 0 は、所望に応じて、基材 1 2 の上側に隣接するボンドコート層 1 4 も有する。ボンドコート層 1 4 は、典型的に耐酸化金属材料から形成され、下側の基材 1 2 を保護し、遮熱コーティング 1 6 が基材 1 2 に一層強く密着できるようにする。ボンドコート層 1 4 に適当な材料には、M C r A l Y 合金粉末 (M は、鉄、ニッケル、白金、コバルトなどの金属である)、特にニッケルアルミナイド、白金アルミナイドなどの種々の金属アルミナイドがある。このボンドコート層 1 4 は、基材 1 2 上に物理蒸着 (P V D)、例えば電子ビーム物理蒸着 (E B P V D)、プラズマ溶射、例えば大気プラズマ溶射 (A P S) 及び真空プラズマ溶射 (V P S)、又は他の溶射堆積法、例えば高速フレイム溶射 (H V O F) 溶射、爆発溶射及びワイヤー溶射、化学蒸着 (C V D) 又はこれらの方法の組合せ、例えば、プラズマ溶射と C V D 法の組合せのいずれかにより、設層、堆積、形成することができる。典型的には、遮熱コーティング 1 6 に使用するようなプラズマ溶射法を用いてボンドコート層 1 4 を堆積することができる。通常、堆積ボンドコート層 1 4 の厚さは約 1 ~ 約 1 9 . 5 ミル (約 2 5 ~ 約 4 9 5  $\mu\text{m}$ ) の範囲である。E B P V D などの P V D 法で堆積したボンドコート層 1 4 の厚さは、より典型的には約 1 ~ 約 3 ミル (約 2 5 ~ 約 7 6  $\mu\text{m}$ ) の範囲である。A P S などのプラズマ溶射法で堆積したボンドコート層の厚さは、より典型的には約 3 ~ 約 1 5 ミル (約 7 6 ~ 約 3 8 1  $\mu\text{m}$ ) の範囲である。

#### 【 0 0 2 0 】

T B C 1 6 はボンドコート層 1 4 の上側に隣接する。T B C 1 6 の厚さは、通常約 1 ~ 約 1 0 0 ミル (約 2 5 ~ 約 2 5 4 0  $\mu\text{m}$ ) であり、種々の要因、例えば物品 1 0 に依存する。例えば、タービンシュラウドの場合、T B C 1 6 は、典型的には厚めであり、通常約 3 0 ~ 約 7 0 ミル、より典型的には約 4 0 ~ 約 6 0 ミルの範囲である。対照的に、タービンブレードの場合、T B C 1 6 は、典型的には薄めであり、通常約 1 ~ 約 3 0 ミル、より典型的には約 3 ~ 約 2 0 ミルの範囲である。

#### 【 0 0 2 1 】

T B C 1 6 は、さらに T B C の上側に隣接する外層 1 8 を含む。外層 1 8 は、約 6 0 % 以上、かつ露出表面に堆積する環境汚染物に対して T B C 1 6 を少なくとも部分的に保護するのに十分な量のアルミナを含有する溶射アルミナ系皮膜である。別の実施形態では、アルミナ系皮膜は約 8 7 重量 % 以上のアルミナを含有する。

#### 【 0 0 2 2 】

T B C 1 6 の外層 1 8 に存在するアルミナは、物品 1 0 の露出表面に堆積する C M A S の悪影響に対する保護又は抑制を実現する。アルミナ系皮膜 1 8 は、タービン運転時の高温、例えば 2 0 0 0 ° F 超の温度で、酸化物の堆積物が溶融しないように C M A S 汚染物質の融点を上昇させるか、簡単に流れないように溶融堆積物の粘度を上げる。その結果、このような C M A S 堆積物は、T B C 1 6 の通常の多孔質構造に浸透したり、多孔質構造を溶解することができなくなる。

#### 【 0 0 2 3 】

アルミナ系外層 1 8 の厚さは、特に限定されないが、一般に T B C 1 6 全体の所望の厚さ、特定の物品 1 0 などの種々の要因に依存する。通常、外層 1 8 は 0 . 5 ミル ~ 4 ミルである。アルミナ系層の断熱効果は T B C よりはるかに少ないので、T B C の効果を出来るだけ大きくするように、外層 1 8 の厚さを薄くすることが望ましい。

#### 【 0 0 2 4 】

ボンドコート層 1 4 及び T B C 1 6 の外層 1 8 の組成及び厚さは、通常適切な C T E を与えるように調整して種々の層と基材 1 2 の間の熱応力を出来るだけ小さくし、種々の層が互いに又は基材 1 2 から離れないようにする。通常、各層の C T E は、典型的に外層 1 8 からボンドコート層 1 4 に向かって増加する。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の T B C 形成では、当業者に周知の種々の溶射法を用いて遮熱コーティング材料を堆積（成膜）することができる。例えば Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 15, p.255 及びその引用文献、並びに川崎らの米国特許第 5 3 3 2 5 9 8 号（1994 年 7 月 26 日発行）、S a v k a r らの米国特許第 5 0 4 7 6 1 2 号（1991 年 9 月 10 日発行）、及び伊藤らの米国特許第 4 7 4 1 2 8 6 号（1998 年 5 月 3 日発行）参照。これらは、本発明で使用するのに適当なプラズマ溶射の様々な側面に関して有用な情報を与える。一般に、典型的なプラズマ溶射法では、まず高温プラズマを形成して熱プルームを発生する。遮熱コーティング材料、例えばアルミナ系粉末をプルームに供給し、高速プルームを T B C 1 6 の表面に差し向ける。このようなプラズマ溶射被覆法の詳細、例えば種々の関連工程及びプラズマ溶射パラメータのようなプロセスパラメータは当業者に周知である。プラズマ溶射パラメータには、具体的に溶射距離（ガン・基材）、スプレーの通過回数、粉末供給速度、粒子速度、トーチ電力の選択、プラズマガスの選択、化学量論的な酸化物にする酸化制御、堆積角度、堆積皮膜の後処理などがある。トーチ電力は、約 1 0 k W ~ 約 2 0 0 k W の範囲、好ましい実施形態では約 4 0 k W ~ 約 6 0 k W の範囲で変化する。プラズマプルーム（即ち、プラズマジェット）中に流れ込むアルミナ系皮膜材料粒子の速度も、通常厳密に制御するパラメータである。

10

## 【 0 0 2 6 】

簡潔に述べると、典型的なプラズマ溶射システムは、被覆される基材の堆積用表面の方向に向けられたノズルを有するプラズマガンアノードを備える。プラズマガンは、多くの場合、例えばガンを基材表面に対して様々なパターンで移動することができるロボット機構により自動的に制御される。プラズマプルームはプラズマガンアノードの出口と基材表面間で軸線方向に延びる。適当な粉末注入手段をアノードと基材表面間の望ましい所定の軸線方向位置に配置する。このようなシステムの実施形態では、粉末注入手段はプラズマプルーム領域から半径方向に離れており、粉末材料の注入管は、粉末をプラズマプルーム中に所望の角度で送ることができる適当な位置に設けられる。粉末粒子をキャリアガス中にのせて、注入器からプラズマプルーム中に推進する。その後、粒子をプラズマ中で加熱し、基材に向かって推進する。粒子は溶融し、基材に衝突し、急速に冷えて、遮熱コーティングを形成する。

20

## 【 0 0 2 7 】

T B C 上に緻密で、平滑な単層の薄いアルミナ系皮膜を堆積するのに適当な溶射法は、高速酸素フレーム（H V O F）又は高速大気プラズマ溶射（H V - A P S）である。この実施形態の利点として、単一の皮膜で T B C に C M A S 抑制と耐汚損性の両方を与えることができる。C M A S 抑制皮膜をタービン部品上に設けることは約 2 2 0 0 ° F（1 2 0 4）超でのガスタービン運転に望ましい。C M A S 抑制皮膜なしの場合、T B C が損傷を受け、部品が予定された次の使用の前に破損する恐れがある。耐汚損皮膜はデザイン通りの性能が継続するのを確実にするために必要である。タービンの高温ガス流路部品が汚損を受けると、空気力学的特性が変化し、効率や出力が下がる。皮膜の表面粗さが小さいと、汚損、即ち C M A S などの汚染物の表面上への付着が低減する。

30

## 【 0 0 2 8 】

1 例として、H V O F を使用して、T B C 上にアルミナ系皮膜を堆積することができる。それぞれの熱源は、フレーム及び熱プルームであり、入力ガス、燃料及びノズルのデザインにより制御される。酸素及び燃料を高圧で供給すれば、ノズルからフレームが超音速で出てくる。収束・発散ノズルを有する特定のガン、具体的には M E T C O D J 2 6 0 0 を使用して、アルミナ系皮膜を設けることができる。しかし、T o p G u n や J e t K o t e などのストレートボア H V O F ガンを用いることもできる。これらのプロセスパラメーターを調節する方法は当業者に明らかである。この実施形態の利点は、皮膜を大気条件で堆積でき、真空や防爆環境を必要としないことである。さらに、硬化や追加の処理工程も必要ない。

40

## 【 0 0 2 9 】

50

C M A S 抑制については、遮熱コーティングの外表面上に堆積したアルミナ系皮膜は、遮熱コーティングの表面温度でC M A S 汚染物質と反応することによって犠牲作用をなす。理論に束縛されるものではないが、この反応は、犠牲皮膜が少なくとも部分的に消費される化学反応であり、汚染物質の溶融温度又は粘度を上昇させる。具体的には、C M A S 汚染物質の溶融温度を、C M A S と犠牲アルミナ系皮膜の間の反応領域で少なくともT B C の表面温度まで上昇させることができる。このような融点の上昇は、C M A S 材料を十分に粘稠にし、遮熱コーティングへの浸透又は遮熱コーティングとの反応を起こりにくくするか、表面にごく近いところに限定し、かくしてT B C のクラック及びノ又は剥落を回避し、下側加工品に対するT B C の熱保護が失われるのを防止する。具体的には、形成されるほぼすべての液体汚染物の溶融温度又は粘度を効果的に上昇させるのに十分な量で、犠牲アルミナ系皮膜を遮熱コーティングに設ける。遮熱コーティングの表面上のアルミナ系皮膜は1  $\mu$ m以下の厚さで、遮熱コーティング中へ溶融汚染物質が浸透するのを防止するのに有用である。溶融温度を上昇させるのに十分な犠牲材料が得られる。

10

**【0030】**

耐汚損については、この実施形態は皮膜の後処理なしで汚損を低減できる。汚損は粗い表面上では速くなる傾向があるので、高速溶射による平滑な表面は汚損を低減するはすである。表面は平均表面粗さが約4  $\mu$ m未満～約0.75  $\mu$ mと平滑であるので、大抵の用途で再仕上げ及び平滑化処理は必要ない。さらに、T B C 上への皮膜の接着は十分に強いので、炉での硬化も接着性向上処理も必要でない。一般に皮膜の後処理は必要ないが、本発明の方法から皮膜の後処理を除外するべきではない。

20

**【0031】**

本実施形態の別の利点は、基材の寸法制限や面積制限がなく、大型の部品に適していることである。H V O F やH V - A P S などの溶射法を使用すると、皮膜を所望の厚さに選択的に設けることができ、皮膜の後処理も不要である。マスキングなしで選択的な設層ができる。皮膜は、厚さに制限はなく、長期間に渡って保護を提供することができる。

**【0032】**

別の利点として、保管期限があったり、コストを上げたり、より複雑な製造工程を必要としたりする揮発性又は爆発性の有機溶媒を使用しない。さらに、乾燥や炉での硬化などの皮膜の後処理を必要としない。

**【0033】**

実施形態の他の利点はコストの低減である。1回の被覆プロセスは他の方法より迅速で安価である。その上、マスキング及び有機溶媒が必要ないことで、さらにコストが低減する。真空又は防爆環境も必要ない。

30

**【0034】**

特別に定義されない限り、本明細書で用いられる科学技術用語は、当業者が一般に理解するのと同様な意味を有する。単数表現は、数量を限定するものではなく、記載要素が存在することを表す。数量にともなう修飾語「約」は、表示値を含み、文脈で示された意味を持つ（例えば特定の数量の測定にともなう誤差を含む）。本明細書で用いたすべての量、部、比率及び%は、特記しない限り重量による。

**【0035】**

本明細書全体を通して言及した「一実施形態」、「別の実施形態」、「他の実施形態」などは、その実施形態に記載された特定要素（例えば、特徴、構造及びノ又は特性）が、本明細書の少なくとも1つの実施形態に含まれ、別の実施形態には存在してもしなくてもよいことを意味する。さらに、記載された要素を任意適当な方法で種々の実施形態に取り入れてもよい。

40

**【0036】**

本明細書では、具体例を挙げて、最良の形態を含む本発明を開示するとともに、当業者が本発明を実施できるようにしている。本発明の要旨は、特許請求の範囲に規定された通りで、当業者が想起できる他の例を含むことができる。このような他の例は、特許請求の範囲の文言と異ならない構造要素を有するか、特許請求の範囲の文言と実質的に異ならな

50



い均等な構造要素を含むならば、特許請求の範囲に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 7 】

【図 1】 遮熱コーティング及びその上に設けられた溶射アルミナ外層を有する物品の断面図である。

【符号の説明】

【 0 0 3 8 】

1 0 物品

1 1 基材

1 4 ボンドコート

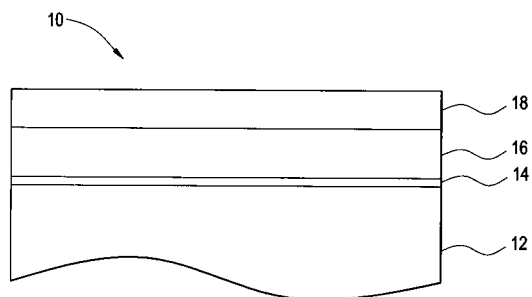
1 6 遮熱コーティング

1 8 アルミナ系皮膜

10

【図 1】

FIGURE



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
F 0 2 C 7/00 D  
B 3 2 B 9/00 A

審査官 川村 健一

(56)参考文献 欧州特許出願公開第01428909(E P, A1)  
国際公開第2006/006995(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)  
C 2 3 C 4 / 1 0  
B 3 2 B 9 / 0 0  
F 0 1 D 5 / 2 8  
F 0 1 D 2 5 / 0 0  
F 0 2 C 7 / 0 0