

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4658273号
(P4658273)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int.Cl.	F 1
C23C 4/10	(2006.01) C23C 4/10
C23C 4/12	(2006.01) C23C 4/12
F01D 5/28	(2006.01) F01D 5/28

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平10-327274
(22) 出願日	平成10年11月17日(1998.11.17)
(65) 公開番号	特開平11-222661
(43) 公開日	平成11年8月17日(1999.8.17)
審査請求日	平成17年11月2日(2005.11.2)
(31) 優先権主張番号	08/971787
(32) 優先日	平成9年11月18日(1997.11.18)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	591260074 サーマテック インターナショナル イン コーポレイテッド アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19 468 リムリック サウス リムリック ロード 155
(74) 代理人	100075638 弁理士 倉橋 喜
(72) 発明者	サフー プルソタム アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19 426 カレッジヴィル ヘリテイジ ド ライブ 145

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】歪み許容性セラミックコーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、粉末を用いて前記支持体をプラズマスプレーコーティングすることによって形成された、歪み許容性セラミックコーティングであって、

前記粉末は、第1の金属酸化物と第2の金属酸化物とをそれぞれが含有する離散した角のある粒子を含み、前記第1の金属酸化物はイットリウム、カルシウム、マグネシウム及びセリウムの酸化物から成る群から選択され、前記第2の金属酸化物はジルコニウム、アルミニウム及びクロムの酸化物から成る群から選択され、

前記粉末は、20 μm以上40 μm以下の範囲内の平均粒子サイズを有し、

前記コーティングは、冷却及び固化により、本質的にマクロクラックを含まないように形成され、

前記コーティングは、ASTM E 384-73によって測定したとき800 HV₃₀₀以上のピッカース硬度を有し、ならびに

前記コーティングの理論密度は90%以上であることを特徴とする歪み許容性セラミックコーティング。

【請求項 2】

前記支持体は、ボンドコート有する金属物品であり、前記ボンドコートは前記金属物品に直接適用されており、前記セラミックコーティングは前記ボンドコート上に堆積されていることを特徴とする請求項1に記載の歪み許容性セラミックコーティング。

【請求項 3】

10

20

前記支持体は、タービン羽根であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の歪み許容性セラミックコーティング。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかの項に記載のコーティングを作製するための方法であって、プラズマトーチを用いて前記粉末を熱的に溶融すること、及び、その溶融された粉末を堆積させて支持体上に層を形成すること、を含み、前記粉末は、イットリウム酸化物安定化ジルコニア酸化物の粒子を含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

本発明は、機械部品の保護コーティングの分野に関し、更に詳しくいえば、タービン羽根のための耐摩耗性羽根先に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

タービン羽根は、ガスタービンの中心軸線の回りに回転する。羽根は、タービンのコンプレッサ部、或いは、タービンの「高熱」燃焼部の内部で回転することがある。エンジンケース（「シール」）がタービン羽根を包み込んでいる。タービンエンジンの効率は、タービン羽根とシールとの間のガス漏れに逆比例的に関連しているので、タービン羽根とシールとの先端部は極めて近接した状態に維持されている。

【0003】

20

タービン羽根の先端部分は、高速回転中に頻繁にシールに接触する。このような接触は、結果として、羽根に加えられる剪断力による摩耗に起因した摩耗損傷を羽根に引き起こす。その結果、羽根先端部の摩耗損傷は、エンジン効率を低下させ、交換のための高い費用を余儀なくする。シールとの接触に起因したタービン羽根の損傷を最小限とするために、羽根先は、シールより高硬度の材料で作製するか、或いはシールより高硬度の材料で被覆することができる。羽根先を「より高硬度」とすることにより、羽根先の代わりにシールを摩損させ、羽根先自体の摩耗損傷を有効に回避する。

【0004】

タービン羽根コーティングの分野では、コーティングの所望の性能が、化学成分、施工（コーティング）方法、コーティング密度、コーティング中のクラック（ミクロクラック及びマクロクラック）の存在、及び堆積された 1 層或いは多層のコーティング層の厚さを含む種々のファクターに依存していることが知られている。これら全ての変数は、コーティングコスト及びコーティング性能に直接影響を与え、そのために、設計者に様々なかね合いの検討を要求する。

30

【0005】

ティラー（Taylor）の米国特許第 5 0 7 3 4 3 3 号は、熱障壁コーティングを開示している。熱障壁コーティングは、エンジンの温度サイクルに起因した熱歪みからタービンを保護するように設計されている。ティラーの米国特許における熱障壁コーティングは、約 40 ミクロンの平均粒子直径を有した、イットリア（6 ~ 10 wt%）及びジルコニアの粉末にて作製される。コーティングは、プラズマスプレー法を使用し、意図的に、コーティング 1 インチ長さ当たり 20 ~ 200 の垂直マクロクラックを生成するように施工される。

40

【0006】

ティラーの米国特許によるコーティングは、単層（monolayer）を繰り返し堆積（及び冷却）することを要する複雑な方法によって施工されている。この施工方法は、意図的に、コーティング全体に渡って均質に分布されたマクロクラックを生成する。このようなコーティングの構成は、時間の浪費であり、又、プロセスパラメータを注意深く制御することを必要とする。耐摩耗性は、このティラー特許のコーティングの機能としては記載されていない。

【0007】

これも又ティラーの特許である米国特許第 5 5 2 0 5 1 6 号は、タービン羽根先に耐摩耗

50

性を与える、ターピン羽根先用のイットリア安定化ジルコニアコーティングを開示している。このコーティングは、先のティラー米国特許第5073433号に開示されたと同じ様で、つまり、単層堆積（及び冷却）からなる複雑な方法によって意図的にコーティング1センチメートル長さ当たり少なくとも5つの垂直マクロクラックを生成する様で、ターピン羽根先に施工されている。又、後堆積真空熱処理を推奨している。更に、ティラーの米国特許第5520516号は、付与されたコーティングは、羽根先のコーティングの剪断付着破損を防止するために羽根先エッジ部にて所定のコーティング厚さを有した形狀とすべきである、と教示している。

【0008】

このようなコーティングは、本質的にクラックを生じる傾向があり、又、機械的応力に対しては破損するために、イットリア安定化コーティングは、熱障壁コーティングとして幅広い用途があることが分かっている。正に、耐摩耗性羽根先コーティング用として従来のイットリア安定化ジルコニアを使用する場合には、上述のような注意深い施工と、所定のエッジ部厚さが必要とされる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、現在まで知られている耐摩耗性羽根先の問題を解決する。この問題には、所望の物理的及び機械的性能を達成するためにコーティングを施工するに際して必要とされる多大の費用の問題を含む。本発明のコーティングは、改良された耐摩耗性を提供し、更に、簡単な施工方法にて実施可能であるという長所を有する。本発明は、摩耗性剪断力に対抗し得る強力なコーティング-支持体結合特性を実現する。本発明のコーティングは、耐摩耗性保護コーティングにとって重要な特性である、高引張結合強度及び極めて大きいラップ剪断強度を示す。

【0010】

【課題を解決するための手段】

要するに、支持体の耐摩耗性コーティングとして使用するための歪み許容性セラミックコーティングが提供される。典型的な用途は、コンプレッサー或いは高熱ターピン羽根の耐摩耗性先端部用である。コーティングは、イットリア及びジルコニアを含み、そして40ミクロン以下の平均粒子サイズを有する、イットリア及びジルコニア粉末にて作製され、好ましくは、粉末をプラズマスプレー法にて支持体に付着することによって形成される。施工（付着）されたままのコーティングは本質的にはマクロクラックを含んでおらず、後応力を加えたコーティングはランダムな分布、個体数及び配向とされたミクロクラック及びマクロクラックを含んでいる。

【0011】

イットリア及びジルコニア粉末は、ジルコニアのイットリアに対するモル比が約18:1～約29:1の範囲とされる。施工された本発明のコーティングは、88%以上の理論密度を有する。

【0012】

本発明のコーティングは、優れたラップ剪断強度を示す。これは、支持体に堆積されたコーティングが、速度800 ft/s、ターゲット摩耗深さ30ミル（0.030インチ）にて対応のシール部材に衝撃させた摩耗リグ（rub rig）試験を行うことによって決定される0.05以下の支持体/シール部材の摩耗比を有することによって明らかである。本発明のコーティングは、800 HV₃₀₀以上のピッカース硬度及び10,000 psi以上の支持体に対する結合強度を示す。

【0013】

又、イットリア及びジルコニアを含むコーティングによって被覆された金属物品が提供される。コーティングは、40ミクロン以下の平均粒子サイズを有するイットリア及びジルコニア粉末にて調製される。コーティングは、粉末をプラズマスプレー法にて物品に堆積することによって形成される。施工されたままのコーティングは本質的にはマクロクラックを含んでおらず、後応力を加えたコーティングはランダムな分布、個体数及び配向とさ

10

20

30

40

50

れたミクロクラック及びマクロクラックを含む。

【0014】

又、支持体の耐摩耗性羽根先コーティングとして使用するための歪み許容性セラミックコーティングを作製するための方法が提供される。この方法は、イットリア及びジルコニア粉末をプラズマトーチを用いて熱的に溶融し、支持体にこの粉末を堆積する工程、支持体上に約3.0ミルの単層を形成する工程、次いで、これらの工程を、少なくとも1回、所望の総厚のコーティングが得られるまで繰り返す工程、を有する。粉末は、40ミクロン以下の平均粒子サイズの粒子を含んでおり、その結果得られたコーティングは、施工されたままの状態では本質的にはマクロクラックを含んでいないが、後応力を加えたコーティングはランダムな分布、個体数及び配向とされたミクロクラック及びマクロクラックを含んでいる。10

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明は、タービン羽根の耐摩耗性羽根先（以後、「A B T (abrasive blade tip)」）という。）コーティングとして使用される歪み許容性セラミックコーティングに関する。好ましい実施態様にて本発明のA B Tコーティングは、濃度が約6～9wt%の間、好ましくは、約7～8wt%の間にイットリウム酸化物 Y_2O_3 （イットリア）を含んだイットリア安定化ジルコニアコーティングである。コーティングの残余は、ジルコニウム酸化物 ZrO_2 （ジルコニア）、更に成分中に存在する可能性のある微少のその他の成分である。コーティング配合に関わらず、コーティングは、約18:1～約29:1の範囲とされるジルコニア対イットリアのモル比を有する。20

【0016】

本発明のA B Tは、ジルコニアの代わりにアルミニウム酸化物 Al_2O_3 又はクロム酸化物 Cr_2O_3 を使用し得る。他の酸化物、例えばカルシウム、マグネシウム、又はセリウムなどの酸化物もイットリアの代わりに、或いは、イットリアに加えて、使用し得る。所望に応じて、本発明のA B Tには、熱・機械特性或いは熱・化学特性を改良するために他の添加物を含むことができる。これらの添加物としては、例えば、ストロンチウム、スカンジウム、バリウム或いはインジウムの酸化物などを含む。

【0017】

好ましい実施態様にて、本発明のコーティングは、 ZrO_2 及び Y_2O_3 を含む粉末にて調製される。このとき、イットリア安定化ジルコニアの粉末粒子は、その平均等価球形直径が40 μm 以下、例えば約20 μm ～約35 μm とされる。適当な粒子は、溶融され、圧壊され、そして約-400メッシュのものとなる。しかしながら、20 μm 以下の平均等価球形直径を持った粒子も又本発明のA B Tコーティングとして適当であり、又、このような小サイズの粒子は、高耐摩耗性のA B Tコーティングを提供し得ることが理解される。30

【0018】

本発明のA B Tコーティングを形成するのに使用される粉末粒子は、種々の形態学的構造又は幾何学的形態を有した、例えば離散した長球形化された粒子、溶融された粒子、焼結された粒子、又は離散した細長の角のある粒子とし得る。本質的なものであるとは考えられないが、粉末粒子の好ましい実施態様は、図1に示すように、主として細長の角のある形状を有したものである。40

【0019】

上述したような適当なサイズのイットリア安定化ジルコニア粉末粒子にて形成された本発明のコーティングの密度は、約90%以上の理論密度とされ、好ましくは、100%理論密度に近い約95%以上の理論密度である。多孔質材料の理論密度は斯界では周知の方法、例えば水銀ポロシメトリなどによって決定される。理論密度は又、既知の密度を有したコーティング又は材料の標準の顕微鏡写真と比較目視分析を行うことによって正確に近似し得る。

【0020】

本発明のコーティングは、直接支持体に適用することもでき、又別法として、先ず始めに支持体にボンドコートを施し、その後、このボンドコートに本発明のコーティングを施すこともできる。図2は、A B Tコーティングにて被覆されたタービン羽根先の概略図である。タービン羽根1は、ロータへのタービン羽根の取り付け端とは反対の端部に羽根先2を有する。羽根先2はA B Tコーティング3にて被覆される。図2は更に、A B Tコーティング3を施すに先立って羽根先2に付与されたボンドコート4の使用を示している。羽根先1はエッジ部5を有しており、そこにはコーティング張り出し部6が形成されている。

【0021】

ボンドコート4は、運転作動状態時に遭遇する酸化状態に対する抵抗力を提供するために使用し得る。ボンドコートは又、本発明のA B Tコーティングの接着特性を向上させるのに使用し得る。ボンドコートは、その後に付与されるA B Tコーティングの接着力を促進させるのに好ましい。もしボンドコートを使用するのであれば、調製後の表面粗さは、0.030インチ長さ領域にて約200～約600マイクロインチ(Ra)とすべきである。本発明のA B Tとして使用されるボンドコートとしては、耐酸化性を付与するか或いは接着性を向上させる、従来の或いは将来見出されるであろう如何なるボンドコートをも適用し得る。

【0022】

適当なボンドコートの一例としては、M C r A 1 Xボンドコート、ここでMはニッケル、コバルト、又は鉄(単独或いは組み合わせのいずれか)、C rはクロム、A 1はアルミニウム、そしてXはハフニウム、ジルコニウム、イットリウム又はシリコンである。もし、Xがイットリウムであれば、ボンドコートはM C r A 1 Yと称される。

【0023】

適当なボンドコートの他の例は、ニッケルアルミナイトボンドコートである。ニッケルはチタンと反応し碎け易いT i - N i合金を形成するので、ニッケルベースのボンドコートは、T i - N i合金の形成を所望しないのであれば、チタン合金支持体に直接使用するのは好ましくない。

【0024】

タービン羽根先のA B Tコーティング総厚(又は、もしボンドコートが存在するならば、A B Tコーティングとボンドコートとの結合厚)は、コーティングが、下層の支持体の摩耗及び/又は熱損傷に対して十分な保護を提供し得るに十分な厚さとされる限り、臨界的なものではない。A B Tコーティングの厚さは、タービンの機能を妨げるような厚さとすべきではない。典型的には、ボンドコートは、もし設けるならば、約1～約3ミル(0.001～0.003インチ)厚とされるが、ボンドコートは、より厚く、例えば1～約10ミル(0.001～0.010インチ)厚とすることもできる。存在するならばボンドコートとA B Tコーティングとを含むコーティングの総厚は、典型的には、約17ミル～約21ミル(0.017～0.021インチ)である。羽根エッジ部では、コーティングの厚さは、羽根先端部の端縁半径の1.5倍以下としても良く、或いは4倍以上としても良い。しかしながら、コーティングの正確な厚さは、臨界的なものではなく、約3ミル(0.003インチ)程度の薄さとすることもできるし、又は、20～50ミル(0.020～0.050インチ)程度或いはそれ以上の厚さとしても良い。

【0025】

羽根先角部における鋭角なエッジ部では、A B Tコーティングは、エッジ部のコーティングがタービンの性能を低下させるような厚さでない限り、如何なる厚さのものでもよい。例えば、本発明のA B Tコーティングは、羽根先エッジ部を越えて延在してもよく、又延在しなくてもよい。ブレード先端エッジ部の半径に対するコーティング厚さの比は、重要ではない。それは、羽根先を越えたコーティングの張り出し部は、コーティングを十分接着させることに対しては必要とされるものではないからである。しかしながら、張り出し部の存在は、コーティングの性能を妨げるものではない。従って、この比はゼロ程度の小さなものとすることもできるし、無限に近いものとすることもできる。本発明のコーティ

10

20

30

40

50

ングは、支持体に対する許容し得るレベルでの機械的強度及び接着結合度を達成するための補強支持体としてエッジ部厚さに限界を要求するものではない。

【0026】

A B Tコーティングは、羽根先を越えたタービン羽根の部分にまで、例えば羽根自体にまで延在してもよい。しかしながら、このような延在は、A B Tコーティングの構造的支持体として又はA B Tコーティングの有効性にとって必要なものではない。

【0027】

図3は、本発明の施工されたままのコーティングを例示する。意図されたマクロ或いはミクロクラッキングの生成を証拠立てるような目に見える境界或いは分界はない。図4は、比較のために、従来の熱障壁コーティングを示す。ここでは、マクロ及び/又はミクロクラックを生成するように設計された特殊な施工方法を示す複数の内部飛散境界を示している。同様の比較を図5及び図6にて示す。図5及び図6はそれぞれ、本発明のコーティングと従来の熱障壁コーティングを示す。熱障壁コーティングに対する比較は、施工方法の特徴的な相違を示すためにのみなされている。

10

【0028】

図8は、本発明のA B Tコーティングにて被覆された羽根先エッジ部を示す。羽根先は約90°の角度を形成し、従って、羽根先エッジ部半径がほぼゼロとされたエッジ部を有している。従って、羽根先半径に対するコーティングの比は無限に近づく。図7は、本発明のA B Tコーティングにて被覆された羽根先を示す。ここでは、羽根先は、図示される倍率にて、約1.5インチのエッジ部半径を有している。羽根先半径に対するコーティング厚の比は1以下である。これらの図から、本発明のコーティングでは、幾つかの従来のA B Tコーティングでは必要とされたようなコーティング厚/羽根先半径比限界を満足させることは要求されていないことが分かる。

20

【0029】

本発明に従って施工されると、A B Tコーティングは、実質的に、垂直のマクロクラック、及び、垂直或いは水平に配向したミクロクラックをも含んでいない。本明細書にて理解されるように、垂直「マクロクラック」は、支持体エッジ部（もし、ボンドコートエッジが存在すれば、このエッジ部）から施工されたコーティングの外表面まで測ったときのコーティングの高さの50%より概略高いか或いは等しい程度にまで延在するコーティング内の亀裂又は割れ目である。垂直マクロクラックは支持体表面に対して90°の角度を形成する必要はない。従って、マクロクラックは、本明細書では、支持体表面に対して90°±10°の角度を形成するマクロクラックを含むと理解される。「ミクロクラック」は、本明細書では、マクロクラックより比較的小さい幅のコーティング内の亀裂又は割れ目を指していると理解される。垂直ミクロクラックは、マクロクラックと同様に、支持体表面からコーティング外表面へと測ったコーティング高さの50%以下にて延在している。水平ミクロクラックは、支持体表面に対して80°以下の角度を、或いは、100°以上の角度を形成するミクロクラックである。

30

【0030】

しかしながら、本発明の施工されたままのコーティングは、炉（1600~1900°F）内の高温度に、次いで室温の水中のより低温度にと周期的に露出することにより、マクロクラック及びミクロクラックのランダムな（即ち、完全に異質の）分布、個体数、及び配向を示すことが観察された。この両極端の熱環境に周期的に露出することにより、A B Tコーティングとして使用される歪み許容性セラミックコーティングが作動に際して耐えることが要求される熱応力のシミュレーションがなされる。タービンに用いた場合に通常の使用状態にてコーティングが受ける熱的及び/又は物理的応力と同様の熱的及び/又は物理的応力を受けた、施工されたままのコーティングは、その後、後応力を加えたコーティング、即ち、ポストストレスコーティングとなる。このコーティングの断面を顕微鏡検査により観察した。ポストストレスコーティングにて観察されたマクロクラック及びミクロクラックは、計画された態様では分布されてはおらず、又、これらクラックは、如何なる特定の数字で表した比率又は個体数にて分布してもいない。これらマクロ及びミクロ

40

50

クラックは、均質的な、即ち、「規則的な」パターンで分布してはいない。

【0031】

従って、本発明のA B Tコーティングでは、運転作動中に生じる特定の応力（及び歪み）に、その特定の応力（及び歪み）に対する開放が、特定の被覆された支持体の何処に（マクロクラッキング及びミクロクラッキングの形態にて）存在すべきかを示させ、こうして、運転作動中に付与される種々の応力（及び歪み）に適合し得るものと考えられる。換言すれば、本発明の歪み許容性セラミックコーティングによれば、個々のタービン羽根先に「カスタマイズされた」歪み許容性コーティングを設け、タービンの特定の場所における特定の羽根先に特有の応力に対して独自に適合させることができある。タービン装置における圧力及び温度勾配に起因して、すべての羽根先がタービンにて等しく応力を受けるものではないので、本発明のコーティングが有する適応性は、大きな長所である。

【0032】

図9(a)及び図9(b)はそれぞれ、施工されたままのコーティング及びポストストレスコーティングにおける、マクロ及びミクロクラッキングの存在を示す。図9(a)はマクロクラックを有さないコーティングの断面図を示すが、堆積(コーティング)時の多数のスプレー通過により生じた水平ミクロクラックの跡を示す(このコーティングの上右部分に注目)。図9(b)に示すように、試験後更にはっきりした幾つかの水平ミクロクラックが、垂直ミクロクラッキングと共に観察される。ポストストレスコーティングのクラックは、図示される断面図の至る所にランダムに分散しており、均質には分布されていない。

【0033】

図10(a)及び図10(b)は、更に施工されたままのコーティング及び跡応力が加えられたポストストレスコーティングの比較を示す。図10(a)は、マクロクラック及びミクロクラックのない横断面図である。図10(b)は、再度、試験の結果生じる不均質な欠陥即ちクラックの形成を示す。一つの垂直マクロクラックは見て分かるものであり、又、他の相当大きなクラックが、支持体表面に対してほぼ50°の角度にて見られる。図11(a)及び図11(b)も又、施工されたままのコーティングにマクロクラック及びミクロクラックが存在しないこと、及び後応力が加えられたポストストレスコーティングにはマクロクラック及びミクロクラックがランダムに分布して存在することを示している。

【0034】

本発明のコーティングが施された支持体は、例えば鋼、チタン、ニッケル、コバルト、又はこれらの合金などを使用して作製された金属製のタービン羽根とし得る。耐摩耗性コーティングを施工することによって利益を得る金属部品は全て、本発明のA B Tコーティングにて被覆することができる。本発明のコーティングのための支持体として適当な金属は、例えば、コバルト、鉄、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、ニッケル、チタン、モリブデン、ニオブ、タンタル、タングステン、及びこれらの合金を含む。

【0035】

本発明のA B Tコーティングは、高密の耐摩耗性コーティングを作製するという所望の目的を達成するのに適した如何なる態様にても支持体に施工される。例えば、コーティングは、例えばエアープラズマスプレー法、不活性ガスシュラウドプラズマスプレー法、高速プラズマスプレー法、及び真空プラズマスプレー法などの種々のプラズマスプレー法にて施工し得る。好ましい実施態様によると、本発明のコーティングは、プラズマスプレー法にて施工される。この方法は、好ましくは、プラクスエアー(Praxair) SG-100トーチ(Miller Thermal, Inc. 米国ウィスコンシン州アップルトン)を利用する。類似の噴射ガンが米国特許第5444209号に開示されている。小さい粉末粒子と高パワープラズマスプレー法の組み合わせにより本発明のコーティングの物理的及び機械的特性を増大させると考えられる。

【0036】

本発明のコーティングを作製するのに使用される高パワープラズマスプレー法のパラメ

10

20

30

40

50

ータが表1に示される。これらのプロセス条件下にてプラズマトーチは熱的に粉末粒子を溶融する。プラズマトーチ堆積法を使用すること、特に、下記のプロセス変数に関しては、当業者には十分理解される。プロセスパラメータに関して表1に示された値の範囲は、通常作動時に期待される通常の変数を反映している。示された範囲に加えて、全てのパラメータの値に対して25%程度の変動では、本発明のコーティングに実質的変更を生じるものとは考えられない。もし異なるトーチを使用した場合には、表1に示されるプロセスパラメータ値は、変更されるであろう。別段の記載がない限り、下記の各例に使用したコーティングはこの方法にて作製した。

【0037】

S G 1 0 0 トーチを使用したプラズマスプレー法は、表1に記載する範囲内で、施工変数がコーティングの品質に顕著な影響を与えることなく変更可能であるという理由から、強力な方法であると説明されている。例えば、堆積／加熱／冷却サイクル及びコーティングの後処理といった複雑な施工手順は一切必要とされない。

【0038】

【表1】

表1：プロセスパラメータ

トーチタイプ	Praxair S G - 1 0 0	10
粉末供給率：g/min	3 5 ± 2	20
電流:amps	7 5 0 ± 5 0	
電圧：v	4 2 ± 1	
スタンドオフ：in	3. 0 ± 0. 2 5	
表面速度：in/min	8 0 0 ± 2 5	
1層高さ：mils	概略 3. 0	
プライマリーガス：cfh	A r : 7 0 ± 5	30
セカンダリーガス：cfh	H e : 1 1 0 - 1 5 5	
粉末ガス：cfh	A r : 1 2 ± 2	

本発明を以下の例によって説明するが、限定するものではない。

【0039】

例1

三種類の異なるイットリア安定化ジルコニア粉末を調製した。これらの粉末は表2に示す成分を含むように決定された。

【0040】

【表2】

表2：イットリア安定化ジルコニア粉末

	粉末1A	粉末1B	粉末1C	
ZrO ₂	91-93%	91-93%	92-94%	
Y ₂ O ₃	7-9%	7-9%	6-8%	
CaO	200 ppm	200 ppm	2000 ppm	
Al ₂ O ₃	100 ppm	100 ppm	2000 ppm	10
SiO ₂	500 ppm	500 ppm	7000 ppm	
TiO ₂	300 ppm	300 ppm	4000 ppm	
HfO ₂	<1.8% Hf	<1.8% Hf	2.5%	
Fe	50 ppm	50 ppm	2000 ppm as Fe ₂ O ₃	
MgO	<1000 ppm Mg	<1000 ppm Mg	2000 ppm	

粉末1A及び1Bは同じ成分とされるが、平均粒子サイズが異なる。

【0041】

マイクロトラク(Microtrac)分析及び電子鏡検法(electron microscopy)を使用した標準の技術によって、三種類の粉末における粒子の平均サイズ(等価球形直径)及び形状は、次のように決定された。

【0042】

粉末	平均粒子サイズ	形状
1A	31.79 μm	細長で角張ったもの
1B	約41 μm	細長で角張ったもの
1C	57.44 μm	球形

各粉末1A(実施例)、1B(比較例)及び1C(比較例)は、上記プロセスに使用するニッケル基超合金支持体に直接施工し、コーティング2A、2B及び2Cをそれぞれ形成した。このコーティングは、総厚が約425 μm～約475 μmの範囲となるように施工された。コーティング2A(実施例)が本発明のABTコーティングである。コーティング2B(比較例)及び2C(比較例)は、従来技術を代表する粉末(1B及び1C)にて作製した。

【0043】

例2

コーティング2Aを500Xの鏡検法にて評価すると、コーティングの0.5インチ長さ領域内に一つの垂直ミクロクラックが存在していることが分かった。コーティング全体において、幾つかの小さい、分散した、水平ミクロクラックが目で観察された。コーティングの密度は、目視標準と比較することによって、95%の理論密度を超えていると決定された。このように、コーティング2Aは、本質的にマクロクラックはないものと思われる。

【0044】

例3

粉末1Aを使用したコーティングが上記方法によって、ニッケル超合金タービン羽根に、1～3ミル厚のNiAlボンドコートを介して施工され、総厚約19～21ミルの二層コーティングを形成した。二層コーティングに対し耐摩耗性及び耐熱性の試験を行った。

【0045】

被覆羽根先に対して、ニッケル合金シール部材を押し付け、羽根先速度800 feet/sec、ターゲット摩耗深さ30ミルにて摩耗リグ(rub rig)試験を行った。シール部材に対する羽根先摩耗比が決定された。同じサンプルの異なる位置における三つの読み値に対して、

20

30

40

50

摩耗比は、0.014、0.026及び0.012であると決定された。これらの値は全て、テイラーの米国特許第5520516号(Taylor)にて示されているように、従来技術にて教示される「理想」の摩耗比である0.05よりかなり下回っている。

【0046】

羽根速度500feet/sec、ターゲット摩耗深さ20ミルとされた上記テイラーの米国特許にて教示されるより、より厳しいテストであったにも関わらず、本発明のコーティングによって、理想より良好な上記各摩耗比が達成された。テイラーの米国特許においては、厳しさの点で劣る試験条件においても、サンプル4個のうちの3個は、理想的な摩耗比を達成していない。

【0047】

10
このように、本発明のコーティングは、耐摩耗性コーティングにとって、特に、タービン羽根用途におけるシュラウドを「カット」するように設計されたコーティングに対して重要なラップ剪断強度を増大し得ることを示している。

【0048】

例4
本発明のコーティング(例えば例1のコーティング2A)によって、NiCoCrAlYボンドコートの上に被覆された羽根先は、870(1600°F)に加熱し、次いで、25(77°F)の水のバケットにて急冷する熱サイクル試験に供された。65サイクルの加熱及び急冷後においても羽根先に分離は認められなかった。本発明のコーティングは、支持体に対して、又は、支持体に付着されたボンドコートに対して強い耐摩耗性結合力を示す。

【0049】

粉末1Bにて作製されたコーティングが、上記方法に従って、ニッケル超合金タービン羽根先にNiCoCrAlYボンドコートを介して施工された。被覆された羽根先に、本例4で上述したと同様の熱サイクル試験に供した。この結果、羽根先のひどい層状剥離、又は分離が生じた。

【0050】

例5
粉末1Cの成分を有し、平均等価球形直径-325メッシュ(約40μm)とされる粉末にて作製したコーティングが、上記方法に従って、ニッケル超合金タービン羽根先にNiCoCrAlYボンドコートを介して施工された。被覆された羽根先に、例3で記載した摩耗試験に供した。この結果、各羽根先にはひどい分離が生じた。

【0051】

例6
多数のタービン羽根に、粉末1Aに対応する粉末を使用し、ただ、約20μm~約25μmの、より小さい平均等価球形直径とされる粉末を使用して本発明の方法に従ったABTコーティングを被覆した。これらコーティングは、例3で記載した摩耗試験に合格した。平均直径35μmの粉末にて作製した同様のコーティングにて被覆したタービン羽根は、同じ試験に対して同様の合格結果を示した。

【0052】

例7
粉末1A及び1Cにて作製したコーティングを、300g負荷を使用したASTM E384-73に従ったビックカース硬度の見地から比較した。その結果を次の表3にまとめて示す。各結果は、10個の読み取り値の平均値である。

【0053】

【表3】

表3：例1の粉末にて作製したコーティングの硬度

	粉末1A	粉末1C
ビックカース硬度 (kg/mm ²)	932 HV ₃₀₀	528 HV ₃₀₀
標準偏差	82 HV ₃₀₀	123 HV ₃₀₀
変動係数	8.8%	21.4%

10

表3に示すように、粉末1Aにて作製した本発明のABTコーティングは、その硬度が、粉末1Cにて作製した従来の羽根先に比較すると極めて大きい。加うるに、標準偏差及び変動係数の両者から明らかなように、本発明のABTコーティングは従来のコーティングより硬度のばらつきが極めて小さい。

【0054】

例8

粉末1A及び1Cにて作製したコーティングをASTM C633-79に従った結合強度の点で比較した。コーティングは、上記方法に従って、MCrAlYボンドコートを介して3つのステンレススチールボタンに形成した。

20

【0055】

本発明のABTコーティングに対する平均結合強度測定値は、10903psiであった。これは、従来のコーティング(粉末1Cに基づくコーティング)に対して決定された平均結合強度8993psiに比較すると優れている。

【0056】

従来のコーティングの破壊点にて、コーティングはコーティングとボンドコートとの間の境界部にて層剥離があった。これに対して、本発明のABTコーティングは、このような境界部での層剥離はなかった。更に高い張力を付与した時に、試験装置をABTコーティングに取り付けるのに使用したエポキシにのみ破損が生じた。この試験から、本発明のABTコーティングは、ボンドコートとの接着性に優れていることが分かる。

30

【0057】

上記各例は、本発明に係るコーティングの増大した物理的及び機械的特性を示す。プラズマスプレー法にてコーティングを施工するに際して、40μm以下の平均粒子サイズを有したイットリア安定化ジルコニア粉末混合物を使用することにより、優れた硬度、ラップ剪断強度、耐摩耗性、及び支持体への付着力を示す歪み許容性セラミックコーティングが得られる。更に、このようなコーティングは、特殊な作動環境における特定の支持体に特有な応力にも適合する。このようなコーティングは又、迅速かつ比較的安価な態様で施工される。

【0058】

40

本発明は、本明細書にて記載した特定の実施態様に限定されるものではなく、本発明の範囲内にて種々の変更、改造が可能である。

【0059】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る歪み許容性セラミックコーティングは、支持体の耐摩耗性コーティングとして使用するための歪み許容性セラミックコーティングであって、コーティングは、イットリア及びジルコニアを含み、そして40ミクロン以下の平均粒子サイズを有するイットリア及びジルコニア粉末にて作製され、且つ粉末をプラズマスプレー法にて支持体に堆積して形成され、施工されたままのコーティングは本質的にはマクロクラックを含んでおらず、後応力を加えたコーティングはランダムな分布、個体数及び配向

50

とされたミクロクラック及びマクロクラックを含む構成とされるので、

(1) 現在まで知られている耐摩耗性羽根先の問題を解決する。

(2) 所望の物理的及び機械的性能を達成するためにコーティングを施工するに際して必要とされる多大の費用の問題を解決する。

(3) 改良された耐摩耗性を提供し、更に、簡単な施工方法にて実施可能である。

(4) 摩耗性剪断力に対抗し得る強力なコーティング - 支持体結合特性を実現する。

(5) 耐摩耗性保護コーティングにとって重要な特性である、高引張結合強度及び極めて大きいラップ剪断強度を示す。

といった効果を奏し得る。

【図面の簡単な説明】

10

【図1】本発明に係る耐摩耗性羽根先コーティングを適用するに際して利用されるイットリア安定化ジルコニア粉末の50倍の写真図であり、特に、好ましい実施態様の不規則な粒子の形状を示す。

【図2】タービン羽根先及びその上の保護コーティングの概略図である。

【図3】本発明に係るイットリア安定化ジルコニア耐摩耗性羽根先コーティングの200倍の写真図である。

【図4】従来のイットリア安定化ジルコニア熱障壁コーティングの200倍の写真図である。

【図5】本発明に係るイットリア安定化ジルコニア耐摩耗性羽根先コーティングの500倍の写真図である。

20

【図6】従来のイットリア安定化ジルコニア熱障壁コーティングの500倍の写真図である。

【図7】本発明に係るイットリア安定化ジルコニア耐摩耗性羽根先コーティングにて被覆されたタービン羽根先エッジ部の写真図である。

【図8】本発明に係るイットリア安定化ジルコニア耐摩耗性羽根先コーティングにて被覆されたタービン羽根先エッジ部の写真図である。

【図9】図9(a)は、本発明に係るイットリア安定化ジルコニア耐摩耗性羽根先コーティングにて被覆された支持体パネルのエッジ部の100倍の顕微鏡写真図であり、施工されたままの状態を示し、図9(b)は、後応力を加えた状態の図9(a)のパネルの100倍の顕微鏡写真図である。

30

【図10】図10(a)は、本発明に係るイットリア安定化ジルコニア耐摩耗性羽根先コーティングにて被覆された支持体パネルのエッジ部の100倍の顕微鏡写真図であり、施工されたままの状態を示し、図10(b)は、後応力を加えた状態の図10(a)のパネルの75倍の顕微鏡写真図である。

【図11】図11(a)は、本発明に係るイットリア安定化ジルコニア耐摩耗性羽根先コーティングにて被覆されたタービン羽根先の75倍の顕微鏡写真図であり、施工されたままの状態を示し、図11(b)は、後応力を加えた状態の図11(a)のタービン羽根先の顕微鏡写真図である。

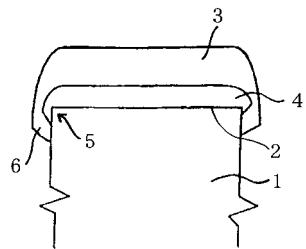
【符号の説明】

1	タービン羽根	40
2	タービン羽根先	
3	A B T コーティング	
4	ボンドコート	
5	タービン羽根先エッジ部	
6	コーティング張り出し部	

【図1】



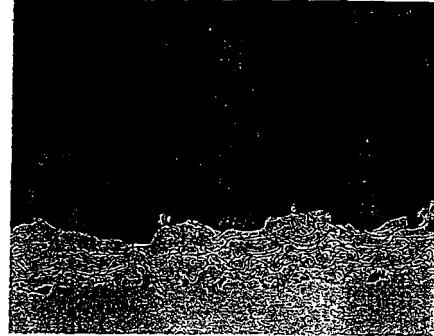
【図2】



【図3】



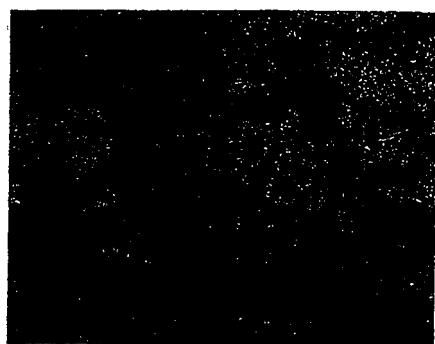
【図4】



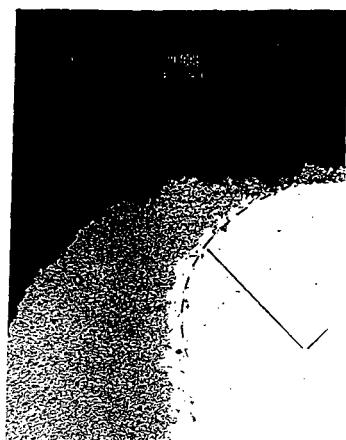
【図5】



【図6】



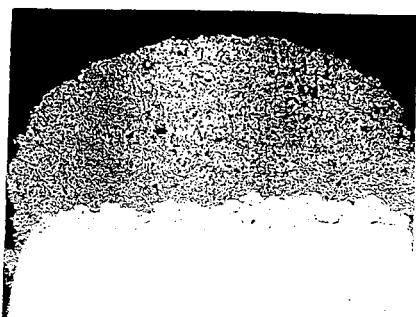
【図7】



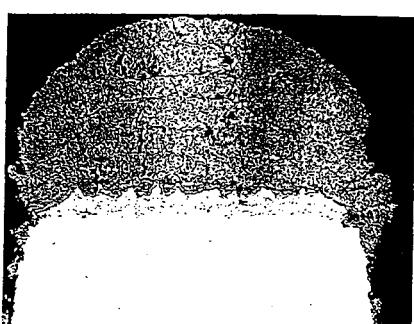
【図8】



【図 9】

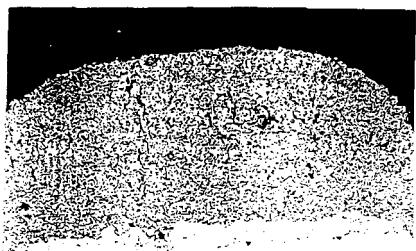


(a) A 31 (1) X 100 パネル：スプレーされた状態

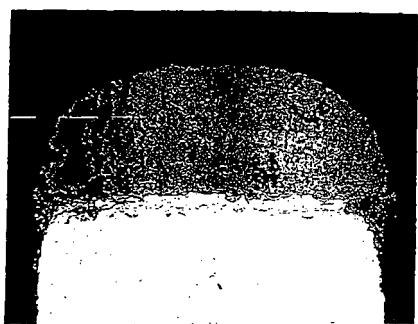


(b) A 31 (1) X 100 パネル：試験された状態

【図 10】



(a) A 31 (2) X 100 パネル：スプレーされた状態



(b) A 31 (2) X 75 パネル：試験された状態

【図 11】



(a) A 31 (2) X 75 羽根：スプレーされた状態



(b) A 31 (2) X 75 羽根：試験された状態

フロントページの続き

(72)発明者 シトウコ スティーブン
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 18969 テルフォード ピー オー ボックス 211

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特開平04-302992(JP, A)
特開平02-243753(JP, A)
特開平06-057396(JP, A)
特開平09-067662(JP, A)
特開昭60-238470(JP, A)
特開昭60-190580(JP, A)
特公平02-051978(JP, B2)
特開平09-287065(JP, A)
特表平04-503833(JP, A)
特開平08-093402(JP, A)
特開昭58-016094(JP, A)
特開昭58-087273(JP, A)
特開昭63-241152(JP, A)
特開平02-015157(JP, A)
特開平06-240435(JP, A)
特開平06-306640(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 4/00-6/00
F01D 5/28