

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5341404号  
(P5341404)

(45) 発行日 平成25年11月13日 (2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日 (2013.8.16)

(51) Int.Cl.

F I

**B 3 2 B** 9/00 (2006.01)

B 3 2 B 9/00 A

**B 3 2 B** 18/00 (2006.01)

B 3 2 B 18/00 Z

**C 2 3 C** 4/10 (2006.01)

C 2 3 C 4/10

**F 0 2 C** 7/00 (2006.01)

F 0 2 C 7/00 C

**F 0 2 C** 7/24 (2006.01)

F 0 2 C 7/00 D

請求項の数 12 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-153648 (P2008-153648)  
 (22) 出願日 平成20年6月12日 (2008.6.12)  
 (65) 公開番号 特開2009-23340 (P2009-23340A)  
 (43) 公開日 平成21年2月5日 (2009.2.5)  
 審査請求日 平成23年5月30日 (2011.5.30)  
 (31) 優先権主張番号 11/768,467  
 (32) 優先日 平成19年6月26日 (2007.6.26)  
 (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  
 クタディ、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 レザ・サラフィーンヌール  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフ  
 トン・パーク、エソパス・ドライブ、6番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温使用物品及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材 (202) と、

上記基材 (202) 上に配置された自己封止性の気密なシール層 (210) と  
 を備える物品 (200) であって、前記シール層が希土類アルミノケイ酸塩を含有し、希  
 土類アルミノケイ酸塩の組成が、アルミナ / シリカ / 希土類酸化物組成図において、

第 1 組成点 (10 モル% アルミナ、62 モル% シリカ、28 モル% 希土類酸化物) と第  
 2 組成点 (40 . 5 モル% アルミナ、48 . 5 モル% シリカ、11 モル% 希土類酸化物)  
 とを結ぶ第 1 直線と、

第 3 組成点 (58 . 3 モル% アルミナ、27 . 8 モル% シリカ、14 モル% 希土類酸化  
 物) と第 4 組成点 (24 . 5 モル% アルミナ、42 . 5 モル% シリカ、33 モル% 希土類  
 酸化物) とを結ぶ第 2 直線と、

第 1 組成点と第 4 組成点とを結ぶ第 3 直線と、

第 2 組成点と第 3 組成点とを結ぶ第 4 直線と

で規定される領域で囲まれた範囲内にある、物品 (200) 。

【請求項 2】

前記希土類アルミノケイ酸塩が、イットリウム、スカンジウム、ガドリニウム、ジスプ  
 ロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる  
 群から選択される 1 種以上の元素を含有する、請求項 1 記載の物品 (200) 。

【請求項 3】

10

20

前記希土類アルミノケイ酸塩の組成が、アルミナ／シリカ／希土類酸化物組成図において、

第 1 組成点（ 1 2 . 5 モル％アルミナ、 6 1 モル％シリカ、 2 6 . 5 モル％希土類酸化物）と第 2 組成点（ 3 8 . 5 モル％アルミナ、 4 9 . 5 モル％シリカ、 1 2 モル％希土類酸化物）とを結ぶ第 1 直線と、

第 3 組成点（ 4 9 モル％アルミナ、 3 4 モル％シリカ、 1 7 モル％希土類酸化物）と第 4 組成点（ 2 4 モル％アルミナ、 4 5 . 5 モル％シリカ、 3 0 . 5 モル％希土類酸化物）とを結ぶ第 2 直線と、

第 1 組成点と第 4 組成点とを結ぶ第 3 直線と、

第 2 組成点と第 3 組成点とを結ぶ第 4 直線と

で規定される領域で囲まれた範囲内にある、請求項 1 記載の物品。

【請求項 4】

前記希土類アルミノケイ酸塩の組成が、アルミナ／シリカ／希土類酸化物組成図において、第 1 組成点（ 1 2 . 5 モル％アルミナ、 6 1 モル％シリカ、 2 6 . 5 モル％希土類酸化物）と第 2 組成点（ 1 7 . 5 モル％アルミナ、 5 3 モル％シリカ、 2 9 . 5 モル％希土類酸化物）とを結ぶ第 1 線分と、第 2 組成点と第 3 組成点（ 2 4 モル％アルミナ、 4 5 . 5 モル％シリカ、 3 0 . 5 モル％希土類酸化物）とを結ぶ第 2 線分とで規定される複合線分で規定された範囲内にある、請求項 1 記載の物品。

【請求項 5】

前記シール層（ 2 1 0 ）が該シール層（ 2 1 0 ）の内面に配置される追加材料を含有しない、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の物品（ 2 0 0 ）。

【請求項 6】

前記基材（ 2 0 2 ）がケイ素を含有する、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項記載の物品（ 2 0 0 ）。

【請求項 7】

さらに基材（ 2 0 2 ）とシール層（ 2 1 0 ）の間に配置されたボンドコート（ 2 0 4 ）を含む、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の物品（ 2 0 0 ）。

【請求項 8】

前記ボンドコート（ 2 0 4 ）がケイ素を含有する、請求項 7 記載の物品（ 2 0 0 ）。

【請求項 9】

さらにシール層（ 2 1 0 ）上に配置されたトップコート（ 2 0 6 ）を含む、請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項記載の物品（ 2 0 0 ）。

【請求項 1 0】

前記トップコート（ 2 0 6 ）がセラミック材料を含有する、請求項 9 記載の物品（ 2 0 0 ）。

【請求項 1 1】

前記トップコート（ 2 0 6 ）が希土類一ケイ酸塩及び希土類二ケイ酸塩から選択される 1 種以上の材料を含有する、請求項 1 0 記載の物品（ 2 0 0 ）。

【請求項 1 2】

さらに、前記シール層（ 2 1 0 ）とボンドコート（ 2 0 4 ）の間に配置された中間層を含み、該中間層がシリカに対して不活性な希土類二ケイ酸塩を含有するバリア材料を含有する、請求項 7 乃至請求項 1 1 のいずれか 1 項記載の物品（ 2 0 0 ）。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

本発明は、高温で用いる機械部品に関する。本発明は特に、機械部品を高温環境への曝露から保護するための皮膜（コーティング）系に関し、またかかる物品を保護する方法に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 2 】

セラミックス、合金及び金属間化合物などの耐熱性材料は、ガスタービンエンジン、熱交換器、内燃機関などの用途での高温使用に設計された構造に用いるのに有用な特性をもっている。しかし、これらの用途に特徴的な環境はしばしば、反応性種、例えば水蒸気を含み、これらの反応性種は高温で材料構造に有意な劣化をもたらす原因となる。例えば、水蒸気は、ケイ素含有材料における有意な表面へこみや質量損失の原因となることが確かめられている。水蒸気は高温で構造材料と反応して、揮発性のケイ素含有種を形成し、しばしば許容範囲を超える高い後退速度となる。

## 【 0 0 0 3 】

高温水蒸気などの反応性種による攻撃を受けやすいケイ素含有材料などの材料には、環境バリア皮膜（EBC = environmental barrier coating）が適用される。EBCは環境と材料表面との接触を阻止することで保護を与える。例えばケイ素含有材料に適用されるEBCは、高温の水蒸気含有環境で比較的高い化学的安定性を示すように設計されている。例えば、米国特許第6410148号に開示されているような、従来のEBCシステムは、ケイ素含有基材に適用されたケイ素又はシリカボンド層と、ボンド層上に堆積された、ムライトもしくはムライト - アルカリ土類アルミノケイ酸塩混合物を含有する中間層と、中間層上に堆積された、アルカリ土類アルミノケイ酸塩を含有するトップ層とを含む。別の例として、米国特許第6296941号のトップ層は、アルミノケイ酸塩ではなくケイ酸イットリウム層である。

## 【 0 0 0 4 】

上記皮膜システムは、厳しい環境下で物品に適当な保護を与えるが、依然としてコーティング性能の向上が要求されている。現行のEBC技術では通常、皮膜を堆積するのにプラズマ溶射法を採用している。主として、このプロセスが様々な材料を堆積できるという融通性を持ち、大きなプロセス変更なしに広い範囲の膜厚を提供でき、皮膜層を堆積するのが比較的容易であるという理由からである。しかし、プラズマ溶射により加工したセラミック皮膜はしばしば、望ましくない開口気孔を、微細なクラック（「マイクロクラック」）が元々は閉じた気孔やポイドを横切るクラック網の形態で含有する。マイクロクラック網は、主として皮膜堆積プロセスに固有の急冷及び凝固クラック及びポイドにより形成され、多くの場合、順次堆積される材料の層間や、溶融又は部分溶融粒子を皮膜表面に溶射するときに形成される個別の「スプラット」（splat）間に、クラックができる。EBC用途では、皮膜中の開口気孔は有害である。開口気孔は水蒸気や他のガス種の浸透を簡単に許す通路となり、したがってその下の皮膜層の局部的劣化を促進する。

## 【 0 0 0 5 】

セラミック皮膜における開口気孔の問題を軽減するために、種々の方法が実施されている。ある用途では、プラズマ溶射法を用いて皮膜を高温（ $T > 800$ ）の基材に堆積している。高温基材への堆積は基材温度と被覆材料の溶融温度の差を少なくするので、急冷クラック（焼割れ）が生成する傾向が低くなる。しかし、高温体積プロセスを大きな部品に拡張適用することは、基材温度が高く、部品及び被覆用ハードウェアの操作に関連した制約があるため、難しい。他の用途では、プラズマ溶射EBC皮膜に堆積後処理を施し、非気密皮膜構造を、例えば可溶性有機及び無機塩及びアルコキシドのような、熱処理時に、皮膜母材と適合性のある最終気孔充填材料を生成する適当な材料の前駆物質で含浸する。充填材料は水蒸気の侵入を許す通路を閉塞するか限定する。このようなプロセスは米国特許出願第11/298,735号に記載されている。この方法は実施が比較的容易であるが、皮膜浸透性の改良を達成するのに多数回の含浸 - 焼尽サイクルを必要とし、場合によっては、気密性の不完全な皮膜構造となる。

【特許文献1】米国特許第6296941号明細書

【特許文献2】米国特許第6410148号明細書

【特許文献3】米国特許第6759151号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 6 】

したがって、水蒸気その他の有害な環境派生種に対してバリアとなる優れた能力を有する頑強な皮膜系により保護された物品が必要とされている。また、このような物品を経済的かつ再現性のある態様で製造する方法も必要とされている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 7 】

本発明の実施形態は上記その他の要求を満たす。一実施形態は、基材及びこの基材上に配置された自己封止性の実質的に気密なシール層を備える物品である。基材は、ケイ素含有セラミックスやセラミックマトリックス（母材）複合材料など、耐熱性材料のいずれでもよい。

10

## 【 0 0 0 8 】

本発明の別の実施形態は、ケイ素を含有する基材と、基材上に配置されたケイ素を含有するボンドコートと、ボンドコート上に配置された自己封止性の実質的に気密なシール層と、シール層とボンドコートの間に配置された中間層と、シール層上に配置されたトップコートとを備える物品である。中間層はシリカに対して実質的に不活性なバリア材料を含有する。シール層は希土類アルミノケイ酸塩を含有し、希土類アルミノケイ酸塩の組成が、アルミナ／シリカ／希土類酸化物組成図において、（１）第１組成点（１０モル％アルミナ、６２モル％シリカ、２８モル％希土類酸化物）と第２組成点（４０．５モル％アルミナ、４８．５モル％シリカ、１１モル％希土類酸化物）とを結ぶ第１直線と、（２）第３組成点（５８．３モル％アルミナ、２７．８モル％シリカ、１４モル％希土類酸化物）と第４組成点（２４．５モル％アルミナ、４２．５モル％シリカ、３３モル％希土類酸化物）とを結ぶ第２直線と、（３）第１組成点と第４組成点とを結ぶ第３直線と、（４）第２組成点と第３組成点とを結ぶ第４直線とで規定される領域で囲まれた範囲内にある。

20

## 【 0 0 0 9 】

本発明の他の実施形態は、物品の製造方法である。本方法は、基材を用意し、基材上に自己封止性シール層を配置し、シール層をシール層の少なくとも一部が流れる封止温度に加熱する工程を含む。

## 【 0 0 1 0 】

本発明のさらに他の実施形態は、物品の製造方法である。本方法は、ケイ素を含有する基材を用意し、ケイ素を含有するボンドコートを基材上に配置し、シリカに対して実質的に不活性なバリア材料を含有する中間層をボンドコート上に配置し、中間層上に自己封止性シール層を配置し、シール層をシール層の少なくとも一部が流れる封止温度に加熱するとともに、シール層を封止温度に実質的に気密な層を形成するのに有効な時間維持し、シール層上にトップコートを配置する工程を含む。シール層は希土類アルミノケイ酸塩を含有し、希土類アルミノケイ酸塩の組成が、アルミナ／シリカ／希土類酸化物組成図において、（１）第１組成点（１０モル％アルミナ、６２モル％シリカ、２８モル％希土類酸化物）と第２組成点（４０．５モル％アルミナ、４８．５モル％シリカ、１１モル％希土類酸化物）とを結ぶ第１直線と、（２）第３組成点（５８．３モル％アルミナ、２７．８モル％シリカ、１４モル％希土類酸化物）と第４組成点（２４．５モル％アルミナ、４２．５モル％シリカ、３３モル％希土類酸化物）とを結ぶ第２直線と、（３）第１組成点と第４組成点とを結ぶ第３直線と、（４）第２組成点と第３組成点とを結ぶ第４直線とで規定される領域で囲まれた範囲内にある。

30

40

## 【 0 0 1 1 】

本発明の上記その他の特徴、観点及び利点は、添付の図面を参照しながら以下の詳細な説明を読むことにより十分に理解できるはずである。図面中同じ符号は同じ部品を示す。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 2 】

本発明の一実施形態によれば、物品は、基材及びこの基材上に配置された自己封止性の実質的に気密な層（以下「シール層」という）を備える。ここで用いる用語「自己封止性」（セルフシーリング）は、皮膜の少なくとも一部分が、皮膜の大部分の溶融温度より低

50

い既知温度（「シール温度」）以上で液相又はガラス相のような流動相を形成しうる材料（「シール材料」）から形成されていることを意味する。この液相又はガラス相は、シール温度で流動相がクラックや気孔などの欠陥に流入するのに適当な粘度を有し、かくして流動相が欠陥を少なくとも部分的に充填し、これにより有害種が外部環境から基材中に移動するのを阻止する皮膜の能力を高める。この機構により、皮膜は自己封止することができる。即ち、皮膜は、例えば別のシール材料を気孔やクラック内に堆積せずとも、有害種の移動に対する阻止能力を高めることができる。したがって、一実施形態では、シール層は、シール層の内面に配置される追加の材料を実質的に含有しない。この限定は、勿論、追加の層をシール層の上に配置する実施形態を排除しない。ここで用いる用語「実質的に気密な」は、皮膜が通常用いられる測定法の検出限界である約  $2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ （約  $2 \times 10^{-6} \text{ Darcy}$ ）未満の気体透過度を有することを意味する。

10

#### 【0013】

シール材料からなるシール層の割合は、例えば封止する必要がある欠陥の予想密度、流動相の予想粘度など多数の因子に応じて、選択することができる。一実施形態では、この割合は全シール層の約1体積%以上であり、特定の実施形態では、この割合は全シール層の約10体積%以上である。

#### 【0014】

シール温度は代表的には、シール材料内で起こる相転移又は変態に関係している。例えば、シール温度は、シール材料内に生成するガラス相のガラス転移温度より高くなるように選択できる。或いは、シール温度は、シール材料内に存在する特定の相もしくは組成についての熔融温度、例えば共融温度もしくは固相線温度以上となるように選択できる。一実施形態では、シール温度が約900以上であり、別の実施形態では、シール温度が約1300以上である。一実施形態では、物品の作動温度をシール温度より低くなるように選択し、皮膜が使用中に流動相を再形成することがないようにする。しかし、用途によっては、使用中にシール層に流動相が生成しても差し支えないか、望ましいこともある。それで本発明の実施形態には、シール温度が使用温度より低い実施形態も含まれる。

20

#### 【0015】

一般に、シール層の組成は、所定のシール温度で、シール層の少なくとも一部分が前述した通りの液相又は流動性ガラス相となるように選択する。組成及び温度の関数としての相変態挙動は多くの材料について当業界で周知であり、したがって本発明の実施形態に用いる適当な材料を選択する方法は、本明細書の記述全体から当業者に明らかである。具体的な用途に用いる特定の材料を選択する際には、通常、上述した相変態特性に加えて、他の材料特性、例えば耐環境性、製造の容易さ、隣接材料との化学的適合性、その他の特性を考慮する。

30

#### 【0016】

一実施形態では、シール層はセラミック材料、例えば酸化物を含有する。例えば、ターボ機械部品のような高温用途に用いる環境バリア皮膜として利用できるので、アルミノケイ酸塩材料を選択することができる。一実施形態では、シール層は希土類アルミノケイ酸塩を含有する。ここで用いる用語「希土類アルミノケイ酸塩」は、広義には、1種以上の希土類酸化物、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムを混合もしくは反応した生成物であるあらゆる材料に適用でき、そしてこの用語は、図1に示すような、希土類酸化物、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムを各頂点とする三元等温断面図内に入る組成を有するあらゆる材料に適用される。なお、三元等温断面図を図示するが、希土類酸化物成分は、一実施形態では、2種以上の希土類元素を包含し、この場合全体材料は4種以上の酸化物の混合物又は生成物となる。例えば、(1)2種以上の希土類酸化物、(2)酸化ケイ素及び(3)酸化アルミニウムを混合及び/又は反応することにより得られる組成物は、ここで用いる用語「希土類アルミノケイ酸塩」の範囲内に入るとみなされる。一実施形態では、希土類アルミノケイ酸塩は、イットリウム、スカンジウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選択される1種以上の元素を含有する。

40

50

## 【0017】

本明細書において、シール層の組成は、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  又はアルミナ)、酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$  又はシリカ) 及び希土類酸化物の当量モル%で表記する。この表記は当業界で汎用されている表記と合致し、例えばニケイ酸イットリウムのような化合物は多くの場合  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ではなく  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (66.67モル%  $\text{SiO}_2$  + 33.33モル%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) と表示される。

## 【0018】

希土類アルミノケイ酸塩組成物は、有効量の望ましい流動相 (即ち、液又はガラス相) を形成できる、高温環境に耐性を示す、経済的に加工できる、又はこれらその他の性能の組合せを有するため、相対的な利点が見られる。一般に、シリカ、アルミナ及び希土類酸化物を、約900以上の温度でガラス相又は液相を形成できる相対割合で供給する。一実施形態では、希土類アルミノケイ酸塩は約62モル%以下のシリカを含有する。別の実施形態では、希土類アルミノケイ酸塩は約60モル%以下のアルミナを含有する。他の実施形態では、希土類アルミノケイ酸塩は約33モル%以下の希土類酸化物を含有する。

## 【0019】

皮膜 (コーティング) に望まれる特定の用途に応じて、他の希土類アルミノケイ酸塩組成物を選択することができる。図1を参照すると、一実施形態では、希土類アルミノケイ酸塩の最大シリカ含量は、アルミナ及び希土類酸化物それぞれの含量の関数であり、アルミナ/シリカ/希土類酸化物組成図20において第1組成点A (10モル%アルミナ、62モル%シリカ、28モル%希土類酸化物) と第2組成点B (40.5モル%アルミナ、48.5モル%シリカ、11モル%希土類酸化物) を通る直線10で規定される。一実施形態では、希土類アルミノケイ酸塩の最大アルミナ含量が、シリカ及び希土類酸化物それぞれの含量の関数であり、アルミナ/シリカ/希土類酸化物組成図20において第1組成点B (40.5モル%アルミナ、48.5モル%シリカ、11モル%希土類酸化物) と第2組成点C (58.3モル%アルミナ、27.8モル%シリカ、14モル%希土類酸化物) を通る直線30で規定される。一実施形態では、希土類アルミノケイ酸塩の最大希土類酸化物含量が、アルミナ及びシリカそれぞれの含量の関数であり、アルミナ/シリカ/希土類酸化物組成図において第1組成点A (10モル%アルミナ、62モル%シリカ、28モル%希土類酸化物) と第2組成点D (24.5モル%アルミナ、42.5モル%シリカ、33モル%希土類酸化物) を通る直線40で規定される。

## 【0020】

さらに有利な組成を、前述した望ましい流動特性を有する相を形成する能力に基づいて選択できる。一実施形態では、希土類アルミノケイ酸塩の組成は、アルミナ/シリカ/希土類酸化物組成図において図1の四辺形ABCD (点A、B、C、Dは前記の通り) により画定される領域で囲まれた範囲にある。別の実施形態では、希土類アルミノケイ酸塩の組成は、図1の四辺形EFGHにより画定される範囲にある。ここで、点Eは (12.5モル%アルミナ、61モル%シリカ、26.5モル%希土類酸化物)、点Fは (38.5モル%アルミナ、49.5モル%シリカ、12モル%希土類酸化物)、点Gは (49モル%アルミナ、34モル%シリカ、17モル%希土類酸化物)、点Hは (24モル%アルミナ、45.5モル%シリカ、30.5モル%希土類酸化物) である。特定の実施形態では、希土類アルミノケイ酸塩の組成は、図1の第1線分EIと第2線分IHにより規定される複合線分EIHにより画定される範囲にある。ここで、点E及びHは前記の通り、点Iは (17.5モル%アルミナ、53モル%シリカ、29.5モル%希土類酸化物) である。

## 【0021】

図2は本発明の一実施形態の物品200を示す。この特定の実施形態では、シール層210が基材202上に配置される。基材202は、例えばセラミック、金属合金又は金属間材料などどのような適当な材料から形成してもよい。一実施形態では、基材はセラミック、例えば酸化物、窒化物又は炭化物を含有する。基材202はケイ素含有材料、例えば窒化ケイ素、ニケイ化モリブデン又は炭化ケイ素を含有することができる。この材料は、

10

20

30

40

50

ある実施形態では、セラミック母材複合材料、例えば母材相と補強相からなる材料であり、特定の実施形態では母材相及び補強相が炭化ケイ素を含有する。一実施形態では、物品202はガスタービンアセンブリの部品、例えば燃焼ライナー、移行部品、シュラウド、ベーン又はブレードである。シール層が基材202を高温の水蒸気への曝露から保護できることは、シール層をケイ素含有タービン部品に適用する上で有利である。本発明の実施形態の適用を、水蒸気による攻撃に対する保護のためにケイ素含有基材に適用する場合に関して説明するが、これは例示に過ぎず、本発明の実施形態はケイ素含有材料以外の基材材料を包含する。

#### 【0022】

ある用途では、ボンドコート204が基材202上に配置され、シール層210がボンドコート204上に配置される。ボンドコート204を用いて、例えば、熱応力を緩和したり、基材202とシール層210間の化学反応を阻止したりできる。例えば基材202がケイ素含有材料であるような実施形態では、ボンドコート204はケイ素を含有する。例えば、一実施形態のボンドコート204はケイ素元素又はケイ化物である。ボンドコートがケイ素又は酸化ケイ素を含有するような特定の実施形態では、中間層（図示せず）がシール層210とボンドコート204間に配置される。中間層は、酸化ケイ素に対して実質的に不活性なバリア材料から形成され、皮膜システムの化学的安定性を高める。ここで「実質的に不活性な」は、シリカとバリア材料間に最大でも偶然の相互作用（溶解性又は反応性）しか起こらないことを意味する。適当なバリア材料の例としては、希土類二ケイ酸塩、例えばイットリウム、イッテルビウム、ルテチウム、スカンジウムその他の希土類元素の二ケイ酸塩が挙げられるが、これらに限らない。

#### 【0023】

一実施形態では、トップコート206がシール層210上に配置される。トップコート206を用いて、遮熱（遮熱コーティング）、環境保護（環境バリア皮膜）又はこれら機能の組合せを達成することができる。適当なトップコート材料の選択は、物品が曝露される環境の種類、下側の皮膜及び基材の組成、処理コスト、その他の周知の因子に依存する。一実施形態では、トップコート206はセラミック材料である。多種類のセラミック材料が遮熱皮膜及び/又は環境バリア皮膜として機能することが知られており、これらの材料には、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩及びイットリア安定化ジルコニアがあるが、これらに限らない。一実施形態では、トップコート206は希土類一ケイ酸塩及び/又は希土類二ケイ酸塩を含有し、特定の実施形態では、トップコート206は、希土類一ケイ酸塩の外層及び希土類二ケイ酸塩の内層からなる二層皮膜である。これらの一ケイ酸塩及び二ケイ酸塩材料と関連した希土類元素は、一実施形態では、イットリウム、イッテルビウム、ルテチウム及びスカンジウムの1つ以上を含む。特定の実施形態では、外層が一ケイ酸イットリウムであり、内層が希土類二ケイ酸塩である。

#### 【0024】

上述した種々の皮膜層の厚さは、一般に、熱応力を持続可能なレベルに保ちながら、適正な保護を所定の使用時間維持するように選択する。さらに、皮膜厚さは、選択したコーティング法が堆積区域に連続層を形成する能力によっても決められる。種々の皮膜についての適切な厚さは、限定するわけではないが、例えば下記の範囲、シール層については約25 µm～約150 µm、ボンドコートについては約75 µm～約125 µm、中間層については約50 µm～約100 µm、トップコートについては約50 µm～約250 µmの範囲である。上述した二層トップコートの実施形態では、一ケイ酸イットリウムの外層を、例えば約25 µm～約50 µmとすることができる。

#### 【0025】

上述した皮膜（コーティング）は、当業界で周知の被覆法を用いて堆積することができる。本発明の実施形態は、通常皮膜に相当量のクラック及び内部開口気孔を残すような皮膜堆積法を用いる場合に特に有利である。このような特徴を持つ皮膜を生成する汎用の被覆法の例としては、プラズマ溶射法及びスラリー被覆法がある。このような場合、シール層が存在すれば、皮膜の気密性を著しく高め、したがって皮膜の保護効率を高める作用

をなす。

【0026】

シール層の自己封止性を促進するために、シール層を、シール層の少なくとも一部が流動するシール温度（前記）に加熱する。すると、流動可能部分がクラック及び気孔中に流入し、凝固すると、これらの欠陥（存在すれば、環境からの水蒸気などの有害種が基材に侵入する通路となる）を封止して塞ぐ（なくす）。皮膜の性質、加工の経済性その他の因子に応じて、加熱工程は、シール層の堆積直後に行っても、最終物品を使用用途に設置する前であればすべての皮膜を堆積し終わった後に行ってもよく、或いは使用温度が十分に高ければ、使用中に行ってもよい。

【0027】

シール温度は、流動性材料が欠陥に到達し、欠陥を少なくとも部分的に充填するか塞ぐのに有効な時間維持する。この目的を達成するのに必要な時間の長さは、通常、封止すべき欠陥の数及び性質、シール層に得られる流動性材料の量に基づいて、選択する。一実施形態では、シール層を約900～約1350のシール温度に約30分～約10時間の期間加熱し、別の実施形態では、約30分～約4時間の期間加熱する。一実施形態では、温度は約30分～約4時間の期間約950～1050の範囲にあり、別の実施形態では、温度は同じ範囲の期間約1350である。皮膜を封止する加熱工程は、加熱される種々の材料（即ち基材及び存在するなら他の皮膜層）の要件に少なくとも部分的に依存するが、空気、真空、不活性雰囲気、その他の環境で行うことができる。

【0028】

本発明の実施形態により物品200を形成する方法は、基材202上にシール層210を配置し、前述した通りにシール層210を加熱する工程を含む。特定の実施形態では、ボンドコート204を基材の上かつシール層210の下に配置する。特定の実施形態では、トップコート206をシール層210上に配置する。前述したように、中間層（図示せず）をボンドコート204とシール層210間に配置してもよい。

【実施例】

【0029】

実施例 1

炭化ケイ素セラミック母材複合基材を被覆した。基材にケイ素ボンドコートをプラズマ溶射し、次いで組成：62モル%  $\text{SiO}_2$  - 13モル%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 25モル%  $\text{RE}_2\text{O}_3$ （この場合のREはイットリウム）の希土類アルミノケイ酸塩シール層をプラズマ溶射した。溶射後の基材を切断し、金属顕微鏡で調べ、微細クラック網をアルミノケイ酸塩層全体にわたって観察した。次に被覆基材を空气中1025で4時間、さらに1315で10時間熱処理した。熱処理済み試料を切断し、金属顕微鏡で調べたところ、熱処理前には見えていた微細クラック網が熱処理後には見えなかった。このことは、熱処理工程中にクラックが封止されたことを示唆する。空気透過度試験で、熱処理後のアルミノケイ酸塩層の空気透過度が溶射したままの状態に測定した透過度より10倍以上低いことが認められ、皮膜の気密性が向上していることが実証された。

【0030】

実施例 2

プラズマ溶射の堆積法を用いて、二ケイ酸イットリウムの第1層（名目厚さ約100  $\mu\text{m}$ ）、実施例1に記載した希土類アルミノケイ酸塩の第2層（名目厚さ約75  $\mu\text{m}$ ）及び二ケイ酸イットリウムの第3層（名目厚さ約175  $\mu\text{m}$ ）からなる多層皮膜アセンブリを作製した。空気透過度試験で、1315で10時間の熱処理後の多層皮膜アセンブリの空気透過度が溶射したままの状態に測定した透過度より10倍以上低いことが認められ、皮膜の気密性が向上していることが実証された。

実施例 3

プラズマ溶射の堆積法を用いて、二ケイ酸イットリウムの第1層、実施例1に記載した希土類アルミノケイ酸塩の第2層、二ケイ酸イットリウムの第3層、及び一ケイ酸イットリウムの第4層からなる多層皮膜アセンブリを作製した。第1～第3層の名目厚さは約7

10

20

30

40

50



5 ~ 125  $\mu\text{m}$ で、一ケイ酸塩層の名目厚さは約50 ~ 75  $\mu\text{m}$ であった。空気透過度試験で、熱処理（実施例1と同じ）後の多層皮膜アセンブリの空気透過度が溶射したままの状態 で測定した透過度より10倍以上低いことが認められ、皮膜の気密性が向上していることが実証された。

【0031】

#### 実施例 4

この実施例は、シール層が下側のケイ素含有層の劣化を遅延させるのに有効なことを実証する。3つの炭化ケイ素 - 炭化ケイ素セラミック母材複合試料に、ボンドコートとしてケイ素を名目厚さ約100 ~ 125  $\mu\text{m}$ にプラズマ溶射で被覆した。第1試料は、名目厚さ約175 ~ 200  $\mu\text{m}$ の二ケイ酸イットリウム層をプラズマ溶射で被覆した。第2試料は、名目厚さ約75 ~ 100  $\mu\text{m}$ の二ケイ酸イットリウムの第1層、名目厚さ約75 ~ 100  $\mu\text{m}$ の実施例1の希土類アルミノケイ酸塩の介在（シール）層、及び名目厚さ約175 ~ 200  $\mu\text{m}$ の二ケイ酸イットリウムの外層をプラズマ溶射で被覆した。第3試料は、名目厚さ約50 ~ 75  $\mu\text{m}$ の一ケイ酸イットリウムの外層を追加した以外は、第2試料と同様の層構成を用いて、プラズマ溶射で被覆した。3つの試料を、90%水蒸気 / 10%酸素の環境中で1315 / 2時間の曝露サイクルに多数回曝露した。500時間の曝露後、試料を切断し、金属顕微鏡で微細組織について調べ、またケイ素ボンド層とその上の二ケイ酸イットリウム層の界面に形成される酸化物スケールの厚さを測定した。第1試料のケイ素ボンドコートは、厚さが第2及び第3試料について測定した値より5倍程度大きい酸化物層を有し、このことから、第2及び第3試料におけるシール層の存在により優れた気密性が達成され、環境由来種の侵入によるボンドコート劣化を格段に阻止することが実証された。

【0032】

ここでは本発明のいくつかの特徴だけを具体的に示し説明したが、当業者には多くの変更や改変が想起できるであろう。したがって、特許請求の範囲は、このような変更例や改変例を本発明の要旨の範囲に入るものとして包含する。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】当業界で汎用されている三元組成図として描いたアルミナ / シリカ / 希土類酸化物組成図であり、本発明の実施形態による特定組成を明示する。

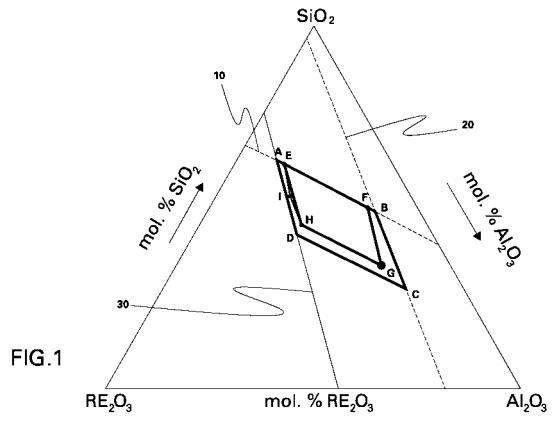
【図2】本発明の一実施形態の物品の線図的断面図である。

【符号の説明】

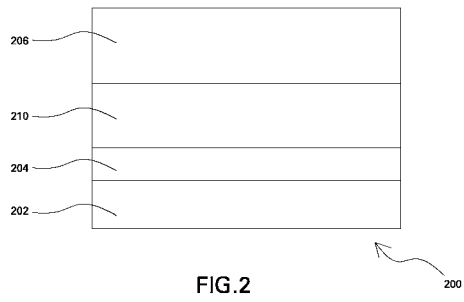
【0034】

- 200 物品
- 202 基材
- 204 ボンドコート
- 206 トップコート
- 210 シール層

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

|                |              |                  |                           |
|----------------|--------------|------------------|---------------------------|
| (51)Int.Cl.    |              | F I              |                           |
| <i>F 0 1 D</i> | <i>5/08</i>  | <i>(2006.01)</i> | <i>F 0 2 C</i> 7/24 A     |
| <i>F 0 1 D</i> | <i>5/18</i>  | <i>(2006.01)</i> | <i>F 0 1 D</i> 5/08       |
| <i>F 0 1 D</i> | <i>5/28</i>  | <i>(2006.01)</i> | <i>F 0 1 D</i> 5/18       |
| <i>F 0 1 D</i> | <i>9/02</i>  | <i>(2006.01)</i> | <i>F 0 1 D</i> 5/28       |
| <i>F 0 1 D</i> | <i>25/00</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>F 0 1 D</i> 9/02 1 0 2 |
|                |              |                  | <i>F 0 1 D</i> 25/00 L    |

- (72)発明者 クリシャン・ラル・ルスラ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、レッド・オーク・ドライブ、780番
- (72)発明者 ピーター・ジョエル・メシュター  
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・コート、2207番
- (72)発明者 カーティス・アラン・ジョンソン  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、ヴライ・ロード、379番

審査官 前田 知也

- (56)参考文献 特開2003-239087(JP,A)  
特開2005-179181(JP,A)  
特開2002-188458(JP,A)  
特開2006-264311(JP,A)  
特開2006-062080(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B32B1/00-43/00  
F01D1/00-11/10  
F02C7/00