

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3961606号
(P3961606)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年5月25日(2007.5.25)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 28/00 (2006.01) C 2 3 C 28/00 B
C 2 5 D 3/56 (2006.01) C 2 5 D 3/56 F

請求項の数 9 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-46035 (22) 出願日 平成9年2月28日(1997.2.28) (65) 公開番号 特開平9-324278 (43) 公開日 平成9年12月16日(1997.12.16) 審査請求日 平成14年9月24日(2002.9.24) (31) 優先権主張番号 96 02536 (32) 優先日 平成8年2月29日(1996.2.29) (33) 優先権主張国 フランス(FR)</p>	<p>(73) 特許権者 592027148 ソシエテ・ナシオナル・デテユード・エ・ ドウ・コンストリエクシオン・ドウ・モト ール・ダヴィアシオン、“エス.エヌ.ウ .セ.エム.アー.” フランス国、75724・パリ・セデツク ス・15、ブルバール・ドユ・ジエネラル ・マルシアル・バラン・2 (73) 特許権者 592217886 ソシエテ・ソシヤタ フランス国、78140・プリズイー・ピ ラクプレー、リュ・ドウ・ルロツプ、32 、エネルギー・1 (74) 代理人 100062007 弁理士 川口 義雄</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された下地皮膜を含む遮熱コーティング及び該遮熱コーティングで被覆した部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セラミック皮膜と基材及び前記セラミック皮膜間に挿入された下地皮膜とを含む超合金
 基材用遮熱コーティングであって、下地皮膜が、1種類以上の白金鉍金属で改質したニッ
 ケル及び/又はコバルトアルミニドからなり、セラミック皮膜と接触する下地皮膜の上部
 の少なくとも一部に、アルミナの 同素体からなる酸化物層の形成を促進する金属が含ま
 れており、下地皮膜中のアルミナ 同素体の形成を促進する金属の量が0.1質量%~1
 0質量%であることを特徴とする前記超合金基材用遮熱コーティング。

【請求項 2】

白金鉍金属が、白金、パラジウム、ルテニウム及びこれらの金属の組合わせの中から選
 択したものであることを特徴とする請求項 1 に記載の遮熱コーティング。 10

【請求項 3】

白金鉍金属がパラジウムであり、下地皮膜中のパラジウムの量が3モル%~40モル%
 であることを特徴とする請求項 1 に記載の遮熱コーティング。

【請求項 4】

アルミナの 同素体の形成を促進する金属が、クロム、鉄、マンガン及びこれらの金属
 の組合わせの中から選択したものであることを特徴とする請求項 1 に記載の遮熱コーティ
 ング。

【請求項 5】

下地皮膜の厚さが10µm~500µmであることを特徴とする請求項 1 から4のいずれ 20

れか一項に記載の遮熱コーティング。

【請求項 6】

セラミックが柱状組織を有し、ジルコニアをベースとしていることを特徴とする請求項 1 に記載の遮熱コーティング。

【請求項 7】

ジルコニアが酸化イットリウムで安定化されていることを特徴とする請求項 6 に記載の遮熱コーティング。

【請求項 8】

セラミック皮膜の厚さが $20 \mu\text{m} \sim 600 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1、6 又は 7 に記載の遮熱コーティング。

10

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の遮熱コーティングを備えた超合金製金属部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超合金製部材用の遮熱コーティング及びその下地皮膜 (sous-couche) に関する。本発明は特に、タービンエンジンの高温部材に適用される。

【0002】

【従来の技術】

地上用でも航空用でも、タービンエンジンの製造業者は 30 年以上にわたり、タービンエンジンの効率増加、燃料消費率の減少、並びに CO_x 、 SO_x 、 NO_x 型汚染排気物及び不完全燃焼物の減少という要請に取り組んできた。これらの要請に応える方法の一つは、燃料の燃焼を化学量論値に近づけること、従って燃焼室から出てタービンの最初の段に作用するガスの温度を高くすることである。過去 30 年間、タービンエンジンはこの方向に沿って改良されてきた。

20

【0003】

これに相関して、タービンの材料を燃焼ガス温度の上昇に適應させなければならないことが明らかになった。採択された解決方法の一つは、タービン羽根の冷却技術を改善することからなる。この改善は、空気熱力学的計算方法及び正確な鑄造技術の改善に基づく。この方法は、部材の製造技術及びコストの大幅な改善を要する。別の解決法は、操作限界温度を高くし、クリープ及び疲労に関する寿命を延ばすために、使用材料の耐熱性を改善することからなる。この方法は、ニッケル及び / 又はコバルト基超合金の出現によって広まり、等軸超合金から単結晶超合金への移行によって大きな技術的進歩を遂げたが (クリープ温度が 80 から 100 に上昇)、現在では、膨大な開発費をかけない限りこの方法で改善を行うことはできない (第三世代と称する超合金はクリープ温度を更に約 20 上昇させるものでなければならない)。そのほかに、材料の種類を新たに変える必要もあるが、その工業的実現性は今のところ確認されていない。

30

【0004】

材料の種類の変更に代わるものとして、超合金高温部材上に「遮熱コーティング」と称する断熱皮膜を形成する方法がある。このセラミック製断熱皮膜は冷却部材上で、総合温度較差が 200 を超える熱勾配を定常作動状態でセラミック中に発生させる。それに伴って下側の金属の機能温度が低下し、冷却空気の必要量、部材の寿命及びエンジンの消費率に大きな影響を及ぼす。しかしながら、この種のセラミック皮膜は通常超合金上に直接形成することはできず、その間に複数の機能を有する金属製下地皮膜を挿入させなければならない。この下地皮膜は、超合金からなる基材とセラミック皮膜とを機械的に適應させる役割を果たす。

40

【0005】

下地 (sub-layer) 皮膜は、基材とセラミック皮膜とを密着させる上でも有用である。即ち、下地皮膜と基材が相互拡散によって密着し、下地皮膜とセラミックが、機械的定着によって、及び / 又は高温でセラミック / 下地皮膜界面に酸化アルミニウム薄層を生成する

50

という下地皮膜の性向によって密着する。

【0006】

下地皮膜はまた、部材を構成する超合金を、燃焼室から排出される高温ガスの環境内で部材に作用する高温酸化及び高温腐食といったような被害から防護する。

【0007】

この下地皮膜が前記種々の機能をどのように果たすかが、遮熱コーティングの実際の効果を大きく左右する。なぜなら下地皮膜は、セラミック皮膜の寿命をかなりの程度まで決定するからである。セラミック皮膜の寿命を超えると遮熱コーティングが全体的又は部分的に剥離して所望の性能改善に終止符が打たれることになる。

【0008】

遮熱コーティングは、通常はジルコニアをベースとする酸化物の混合物からなる。実際の酸化物は、コーティングすべきニッケル及び/又はコバルト基超合金に近い比較的大きい熱膨張率及び小さい熱伝導率を有する材料のバランスをとる最も有利な物質の一つである。最大の満足を与えるセラミック組成の一つは、酸化イットリウムで部分的に安定化させたジルコニア、即ち $ZrO_2 + 6 \sim 8$ 質量% Y_2O_3 である。ジルコニアの安定化には、特に酸化セリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ランタン、酸化イッテルビウム及び酸化スカンジウムの中から選択した別の添加用酸化物を使用することもできる。

【0009】

セラミック皮膜は、コーティングすべき部材上に種々の方法を用いて形成し得る。これらの方法の多くは二つに大別される。即ち、溶射皮膜 (*revetement projete*) 及び物理的蒸着皮膜 (*revetement depose par voie physique en phase vapeur*) である。

【0010】

溶射皮膜の場合は、ジルコニアベースの酸化物をプラズマ溶射に属する方法で付着させる。皮膜は、厚さ $50 \mu m \sim 1 mm$ の余り密でない付着物が形成されるように、熔融し、衝撃焼入れし、平たくし且つ積層したセラミック小滴の積層体からなる。この種の皮膜の特徴の一つは、粗度が本質的に大きいことにある (典型的 Ra が $5 \sim 35 \mu m$)。この種の皮膜はその微細構造に起因して、超合金と酸化物の熱膨張率の差により作動中の熱サイクル時に起こる剥離応力に殆ど耐えることができない。従って、作動中の皮膜の損壊モードは、セラミックの亀裂がセラミック/金属界面と平行にゆっくりと伝搬することを特徴とする。これは凝集破壊である。従って、セラミックと下地皮膜とからなるコーティングの機械的弱点は、いわゆるセラミック/下地皮膜界面ではなく、セラミック自体にある。従って、この種のセラミック付着物に適合した下地皮膜は、超合金からなる基材との熱膨張率の差によりセラミックに与えられる変形を自らの変形によって相殺できるように、高温で極めて大きい塑性を示すことが好ましい。

【0011】

物理的蒸着皮膜の場合は問題がかなり異なる。この種の皮膜の形成は、電子ボンバード下での蒸発のような装置を用いて実施し得る。その主な特徴は、皮膜が、コーティングすべき面とほぼ直角に配向された極めて微細な小柱 (典型的直径 $0.2 \sim 10 \mu m$) の集合体で構成されることにある。この種の皮膜の厚みは $20 \sim 600 \mu m$ であり得る。このような集合体は、これを変えずに、コーティングした基材の表面状態を再現するという有利な特性を有する。特にタービンの羽根の場合には、 $1 \mu m$ よりかなり小さい最終粗度を得ることができるため、羽根の空気力学的性質にとって極めて有利である。物理的蒸着セラミック皮膜の柱状構造に起因する別の特徴は、小柱間に存在する空隙により、作動中に超合金製基材との膨張率の差に起因して皮膜が受ける圧縮応力に極めて効果的に適応することができることにある。この場合は大きな高温熱疲労耐性を得ることができ、皮膜の破壊がセラミック自体ではなく、下地皮膜/セラミック界面の破壊により接着部で生起する。従って、大きな熱疲労耐性を有することを目的とするこの種の物理的蒸着セラミック皮膜に適応する下地皮膜の主な特徴は、前記界面を強化すること、従ってセラミックと下地皮膜

10

20

30

40

50

との密着性を強化することである。

【0012】

遮熱コーティングには、現在数種類の下地皮膜が使用されている。米国特許明細書第4,321,311号及び第4,401,697号は、M Cr Al Y型(M=Ni及び/又はCo及び/又はFe)のアルミノ形成合金(alloy alumino-former)からなる下地皮膜を開示している。これらの下地皮膜は、セラミックと同様に、溶射法又は物理的蒸着法によって形成されるという欠点がある。これら2種類の方法は直接的であるため、整流器の二重羽根のようなタービン部材を均一に被覆することが極めて難しい。これらの皮膜形成方法はコストが高いという欠点も有する。また、これらの方法で形成した遮熱コーティングは寿命が必ずしも十分ではない。実際、金属超合金元素がM Cr Al Y下地皮膜に向かって高温拡散すると、酸化及び高温腐食に対する保護皮膜としての下地皮膜の質が経時的に低下する傾向がある。

10

【0013】

米国特許明細書第5,238,752号は、特にセラミック層が小柱からなり、好ましくは物理的蒸着によって形成したものである場合に、単純なアルミニド(aluminum) Ni Al、及び白金で改質したアルミニドのような保護皮膜を遮熱下地皮膜として使用できることを教示している。これらの下地皮膜はいずれも完全に満足のいくものではない。実際、Ni Al又はCo Al型の単純アルミニドは、極めて高い温度では耐酸化性が不十分である。従って、極限の温度に長時間さらされる部材の遮熱下地皮膜としては効果的ではない。白金で改質したアルミニドはより有利であることが判明した。この種の化合物は通常、コーティングの熱疲労耐性を高める。しかしながら、欠点もある。使用する超合金基材の種類及び白金の付着後のアルミナ化条件によっては、外側部分の硬度が大きい下地皮膜が形成される危険がある。また、白金は極めて高価で極めて密度の高い金属であるため、この種の下地皮膜の製造コストは著しく高くなる。更に、単純アルミニドからなる下地皮膜の場合には、白金で改質したアルミニドの下地皮膜と同様に、下地皮膜/セラミック界面で酸化により形成されたアルミナ層の密着度が時として不十分であり、従って寿命が遮熱コーティングとしては短すぎることになる。この密着欠陥は、超合金基材の化学組成に再現性をもって依存すると記述されている。

20

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、柱状組織を有するセラミック皮膜と、該セラミック皮膜及び被覆すべき超合金に極めてよく密着する下地皮膜とからなる遮熱コーティングを実現することにある。前記下地皮膜は、コーティングに長い寿命とより大きい経時的信頼性とを与えるべく、いかなる状況でも界面アルミナ層が大きな密着性を示すようにし、超合金との間の高温相互拡散現象に耐え、高温腐食のような作用に対して優れた耐性を示すように形成する。

30

【0015】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために本発明では、アルミニドからなる遮熱下地皮膜を作成し、該下地皮膜中に、白金鉍金属と、アルミナの同素体(varieté allotropique)の形成を促進する1種類以上の金属とを組合わせて導入する。

40

【0016】

前記白金鉍金属を使用すると、単純アルミニドの場合より長い時間にわたって良質な酸化物層を維持することができる。

【0017】

アルミナの同素体の形成を促進する金属の使用は、下地皮膜とセラミック皮膜との間に形成された酸化物層の密着度を高める。

【0018】

本発明では、セラミック皮膜を含むと共に基材と該セラミックとの間に挿入された下地皮膜を含む超合金基材用遮熱コーティングは、下地皮膜が、1種類以上の白金鉍金属で改質したニッケル及び/又はコバルトアルミニドからなり、セラミック皮膜と接触する下地皮

50

膜の上部の少なくとも一部分にアルミナの 同素体からなる酸化物層が含まれていることを特徴とする。

【0019】

前記金属は、白金、パラジウム、ルテニウム及びこれらの金属の組合わせの中から選択するのが好ましい。

【0020】

パラジウムを使用する場合には、下地皮膜中に導入するパラジウムの量を3モル%~40モル%の割合にする。

【0021】

アルミナの 同素体の形成を促進する金属は、クロム、鉄、マンガン及びこれらの金属の組合わせの中から選択するのが好ましい。 10

【0022】

下地皮膜中に導入するアルミナ 同素体形成促進金属の量は、0.1質量%~10質量%である。

【0023】

下地皮膜の厚さは10 μ m~500 μ m、好ましくは50~100 μ mにし得る。

【0024】

セラミックは柱状組織を有し、酸化イットリウムで安定化するのが有利なジルコニアをベースとし、20 μ m~600 μ m、好ましくは50~250 μ mの厚さを有する。

【0025】

本発明は、この種の遮熱コーティングを備えた超合金部材(部品)にも関する。 20

【0026】

本発明の他の特徴及び利点は、添付図面に基づく以下の非限定的実施例の説明を通して明らかにされよう。

【0027】

【発明の実施の形態】

本発明の超合金基材用遮熱コーティングは、セラミック皮膜と、該セラミック皮膜及び基材間に挿入された下地皮膜とを含む。

【0028】

セラミック皮膜を付着させた直後のセラミックと下地皮膜との密着度は低い。これに対し、コーティングを酸化雰囲気下で高温にすると、セラミック/下地皮膜界面に、セラミック皮膜にも極めてよく密着する酸化物保護層が形成される。この酸化物層は、セラミック皮膜と下地皮膜との密着度を大幅に強化する。物理的蒸着によって形成した遮熱コーティングの場合はセラミック/下地皮膜界面の凹凸が少なく、前記酸化物層の経時的耐久性及び密着性が、熱疲労のような作用に対するコーティングの耐用期間を本質的に決定する。従って、柱状組織を有する遮熱コーティングの良好な下地皮膜は、下記の性質を備えていなければならない： 30

- 安定であり、成長速度が極めて遅く、成長応力がなく、金属に密着し、セラミック皮膜に密着する酸化物保護層を高温酸化で生成する。

【0029】

- 好ましくは単相である。 40

【0030】

- 基材との間の高温相互拡散現象に対して適当な耐性を示す。

【0031】

- 硫酸塩及び/又はバナジン酸塩のような溶融塩の存在下の高温腐食のような作用に対して優れた耐性を示す。

【0032】

- 複雑な形態の部材を均一に被覆することができる(殆ど又は全く直接的ではない皮膜形成方法)。

【0033】

- コスト面で有利である。

【0034】

本発明では、ニッケル及び/又はコバルトアルミニドを特にパラジウムのような1種類以上の白金族金属で改質したもものからなる皮膜を下地皮膜として使用することを提案する。パラジウムは、ニッケルアルミニド - NiAl に対して極めて強い化学的親和性を示す貴金属である。 - NiAl 型のニッケルアルミニドからなる皮膜には、結晶構造を変化させずに、パラジウムを35モル%又は40モル%まで導入することができる。ニッケルアルミニド中に固溶したパラジウムは複数の機能を果たす。

【0035】

パラジウムは、その他の白金族金属と同様に、アルミニウムの熱力学的活性を著しく高め、従ってコーティングのアルミニウム含量が大きく減少しても、合金のアルミナ形成力を維持することができる。その結果、実際には、使用条件が同じであれば、前述のような金属で改質したアルミニドからなる下地皮膜は、単純アルミニドからなる下地皮膜より長い期間にわたって、良質な酸化物層を存続させる。

10

【0036】

パラジウムは、その他の白金族金属と同様に、ニッケルアルミニド中のアルミニウムの拡散係数を大幅に増加させる。従って、アルミニウムは下地皮膜の外面向かってより容易に拡散することができ、アルミナ界面層の生成に伴う下地皮膜の漸進的成分欠乏を補う。この現象によって、下地皮膜に含まれるアルミニウムを持続的なアルミナ界面層の形成に使用することが、パラジウムを含まないアルミニドからなる下地皮膜の場合より容易になる。

20

【0037】

パラジウムは、 - NiAl 型アルミニド中の立体効果 (*effet stérique*) によって転位増加メカニズムを容易にし、その結果下地皮膜が、超合金構成金属の結晶格子パラメーターとアルミナの結晶格子パラメーターとの不一致に起因して界面アルミナ層に加えられる成長応力に適應する。パラジウムの存在は、パラジウムを含まないアルミニドが酸化した場合と比べて、応力がより少ない、従ってより緻密であると共に下地皮膜の金属への密着度がより高い界面アルミナ層の形成を可能にする。

【0038】

パラジウムは更に、白金で改質したアルミニドの場合と異なり、 - NiAl 型アルミニドの結晶学的性質を保持しながら、単純アルミニドと同様の延性を有する下地皮膜の形成を可能にする。この性質は、種々の下地皮膜の外面向かってビッカース硬度測定にかけることによって確認できるが、金属切断で下地皮膜の外側部分に亀裂が存在しないという事実によって確認することもできる。これについては、本発明を詳述する下記の実施例で説明する。

30

【0039】

パラジウムで改質したアルミニドからなる遮熱下地皮膜の製造方法は多数存在する。例えば、仏国特許出願公開明細書第2,638,174号の教示を利用することができる。また、後述の実施例に記載のように操作を行うことも可能である。

【0040】

白金族金属 (*platinum-like metals*) として、パラジウムを改質アルミニドの下地皮膜に使用すれば、白金を使用するよりコストも下がる。しかしながら白金及びパラジウムは、構造の金属間化合物 NiAl に加えた時に良質のアルミナ層の形成を促進する唯一の元素ではない。特にルテニウムは、前述の種々の利点を同様に有する。下地皮膜はまた、例えばパラジウム及び/又は白金及び/又はルテニウムの合金のように、前述の貴金属を数種類含み得る。

40

【0041】

本発明の別の重要な側面は、アルミナの同素体の生成を促進する1種類以上の金属、例えばクロムを前述の白金族金属と組合わせて遮熱下地皮膜に使用することにある。実際、クロムは、特に高温に暴露されてから早い時期に、界面アルミナ層形成メカニズムで最も

50

重要な役割を果たす。少量（例えば0.1～10質量%）のクロムを遮熱下地皮膜に加えると、酸化クロム Cr_2O_3 のノジュール上でのエピタキシー成長により、アルミナ同素体の形成が殆ど即座に促進される。クロムを加えないと、アルミナ同素体の形成によって下地皮膜の酸化が始まる。このアルミナ同素体は極めて大きな応力を有し、下側の金属に殆ど密着しない。次いで、熱力学的に安定な同素体も形成されるが、不連続で密着性が殆どない酸化物下地皮膜上であるため、酸化物層全体の密着性は制限される。また、この変態 Al_2O_3 Al_2O_3 には、結晶の単位格子量の大きな変化が伴い、そのため酸化物層中に大きな応力が発生する。これは、下側の金属への密着にとって好ましいものではない。これら二つの現象は全体的に、このような下地皮膜上に付着された遮熱コーティングの寿命に極めて有害である。

10

【0042】

逆に、クロムを加えるとアルミナの同素体が即座に生成されるため、酸化物層の密着が強化される。アルミナの同素体の生成を促進する別の金属、例えば鉄及び/又はマンガンも使用し得る。以下の説明では、具体例を、コーティングの高温耐食性を改善する利点も有するクロムに限定する。白金鉍金属で改質したアルミニドからなる下地皮膜中に導入したクロムがアルミナ同素体の生成を効果的に促進できるためには、前記クロムが、界面アルミナ層が生成される下地皮膜上部に十分な割合で存在していなければならない。

【0043】

下地皮膜上部へのクロムの導入は種々の方法で実施し得る。超合金からなる基材が十分な量のクロムを含んでいる場合には、クロムを基材から下地皮膜の表面に向けて拡散させる適当な熱処理によって、下地皮膜にクロムを添加することができる。

20

【0044】

この場合は基材を、白金鉍金属を含む改質層(couche modificatrice)、例えばニッケル-パラジウム付着物で予め被覆し、該付着物を拡散焼きなまし操作にかける。この操作の温度及び時間は、基材中の前記金属の拡散が深くないように、そしてクロムを基材から改質層の表面に向かって拡散させるように決定する。そのためには、白金又はパラジウムのような貴金属を拡散させる活性化エネルギー遮断(barriere energetique d'activation)がクロムより大きいため、拡散焼きなましを限界温度、即ちそれを超えると前記貴金属がクロムより速く拡散することになる温度、より低い温度で実施する。拡散焼きなまし温度は1100未満、好ましくは900未満にすると有利である。拡散焼きなましの操作時間は、選択した焼きなまし温度と、下地皮膜上部の所望のクロム濃度とに応じて調整する。典型的には、焼きなまし時間は1時間を超え、好ましくは2時間以上である。

30

【0045】

拡散焼きなましの次はアルミナイジング操作を行う。

【0046】

超合金からなる基材が十分な量のクロムを含んでいないか、又は基材に含まれるクロムの易動度が不十分な場合には、下地皮膜中へのクロム添加をクロマイジング操作によって実施し得る。この場合は、クロマイジング操作をアルミナイジング操作の直前又は最中に実施しなければならない。これは、クロムを最終コーティングの最も外側の部分に存在させると共に、クロムが連続層状に付着した場合に、下地皮膜の元素全体の拡散を遮断する障壁が形成されないようにするためである。

40

【0047】

【実施例】

下記の実施例1～4は本発明の下地皮膜の種々の製造方法を説明するものであり、下地皮膜の組成と製造方法との関係及び下記のような固有特性を明らかにする：

- 高温での酸化物層の成長速度が遅い。

【0048】

- 下地皮膜の硬度が制限されており亀裂が発生しないため、コーティングが脆弱にならない。

50

【0049】

- この下地皮膜で被覆した超合金は繰返し酸化で耐性を示す。これは、下地皮膜に対するアルミナ層の密着性を示すものである。

【0050】

- この下地皮膜で被覆した超合金は高温耐食性を有する。

【0051】

これらの実施例のいずれでも、下地皮膜はニッケル基超合金、例えばIN100、AM3、AM1、DS200、PD21、C1023及びN5からなる基材上に形成する。これらの超合金の組成は図1の表1に示す通りである。

【0052】

実施例1

図1に示す組成を有する合金の中から選択したニッケルベースの基材に、ニッケル20質量%のパラジウム-ニッケル合金を電気分解により約10 μ mの厚さで付着させた。次いで該試料を、10⁻⁵トル以下の空気圧下、850で2時間の拡散熱処理にかけた。この熱処理は、電着層を基材により良く密着させるほかに、前記基材中に含まれているクロムの一部を前記電着層の表面に向けて拡散させる。例えば、IN100からなる基材を使用した場合には、パラジウム-ニッケル合金の電着層の表面で2.5質量%に等しいクロム濃度が得られた。次いで該試料上に、標準低活性(basse activite standard)型ニッケルアルミニドの皮膜を箱内活性化セメンテーション(cementation active en caisse)により形成した。この操作が終わった時点で、試料は光沢のあるバラ色の良好な表面を有していた。表面と直角に金属を切断すると、形成された皮膜が約60 μ mの厚さを有し、単相であり、厚さの異なる三つの領域に分割された構造を有することを示している。皮膜の最上部に位置する第一の領域は厚さが約30 μ mであり、マイナスのパラジウム濃度勾配を有する(パラジウム濃度が皮膜の最上部から基材方向に向かって減少している)。この領域の組成は式 $(Ni_x, Pd_{1-x})Al$ [但し、0.4 x 0.9である] で表すことができる。第二の領域は厚さが約20 μ mであり、少量のパラジウムを固溶状態で含む $NiAl$ 型ニッケルアルミニドからなる。これら二つの領域は更に、クロムを0.5~5質量%含む。クロムが下地皮膜中、特に下地皮膜の上部に存在すると、下側の金属に極めて良く密着するアルミナ同素体が即座に形成される。第三の領域は厚さが約10 μ mであり、拡散によって得られる皮膜に特徴的なものである。尚、この皮膜を微小硬さ測定にかけたところ、単純アルミニド皮膜の測定値と同等の値が得られた。これは、本発明の下地皮膜が脆弱さを殆どもたず、作動中に亀裂を生じにくいことを意味する。

【0053】

同じ種類の基材上に形成した同じ皮膜を、1100の酸化試験と、溶融硫酸ナトリウムの存在下850の腐食試験とにかけた。これら2種類の試験は繰返し実施した。1サイクルは、約200(あるいは最初のサイクルの場合は室温)の試験試料を約5分間で試験温度(酸化の場合は1100、腐食の場合は850)にし、次いでこの温度に1時間維持し、空気の強制対流により5分以下で約200に冷却することからなる。腐食試験の場合は更に50サイクルおきに、約50 μ g/cm²の硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)付着物で試料を汚染する。いずれの場合も、1時間にわたる1000サイクルまでの試験の終わりには、Chromalloy U.K.社から市販されているRT22のような、白金の予備堆積物(pre-deposit)で改質したニッケルアルミニドの皮膜について確認されたものと同じ耐酸化性及び高温耐食性が確認された。

【0054】

次に、同じ種類の基材上に形成した同じ皮膜を、今度は100時間にわたり1100の定温酸化にかけた。この試験の目的は、例えば基材を遮熱コーティングできるように準備することにある。この基材は、酸化及び高温腐食に対して耐性の下地皮膜で予備被覆する。この試験の終わりに、0.3mg/cm²の質量が測定された。これは、約1.7 μ mのアルミナの厚さに対応する。得られたアルミナ層の顕微鏡検査は、この層が緻密で連続

10

20

30

40

50

的で密着していることを示している。比較として、単純なニッケルアルミニド上に得られるアルミナの厚さは、同じ条件で100時間の定温酸化後に5 μ mに達し得る。また、このような成長速度の速い層の構造は極めて混乱しており、遮熱コーティングの十分な密着にとって有害な落屑の危険がある。

【0055】

ニッケルベースの基材上に形成した種々の皮膜を1100の定温酸化に100時間かけた後に同じ条件で得られた質量測定値及びアルミナの厚さを図2に示す。

【0056】

図2は、本発明の下地皮膜 - (Ni, Pd)Alが、所与の酸化時間及び酸化条件で、最も良質な、即ち成長速度が最も遅い酸化物層を有することを明らかにしている。これは、遮熱コーティングの下地皮膜としての該皮膜の基本的資質の一つ、即ち成長速度がより遅い酸化物の界面層を形成させて、遮熱コーティングにより大きい熱疲労耐性を与えるという資質を示すものである。

10

【0057】

実施例2

箱内低活性アルミナイジングの代わりに気相低活性アルミナイジング (aluminisation basse activite en phase vapeur、APVSとして知られている)を用いて、実施例1と同様に操作した。そのために、ニッケルベースの基材を約10 μ m厚さのパラジウム - ニッケル予備堆積物で被覆し、次いで、10⁻⁵トル未満の空気圧下、850で2時間焼きなまし、1重量%の二フッ化アンモニウム (NH₄F, HF)で活性化したクロム - アルミニウム合金の粗大粒子からなるアルミニウム供与セメントを入れた半密封箱内に導入した。次いで、全体をアルゴン下で15分間、1050に加熱した。この操作の終わりに、試料は光沢のあるバラ色の良質な表面を有していた。表面と直角に金属を切断したところ、得られた皮膜が約60 μ mの厚さを有し、単相であり、厚さの異なる三つの領域に分割された構造を有することを明らかにしている。これら三つの各領域の厚さ及び組成は実施例1で得られた領域と同じである。

20

【0058】

高温酸化、高温腐食及び1100定温酸化の試験では実施例1と同様の結果が得られた。但し、この種の皮膜は粗度が例外的に低いため (Raは1 μ mのオーダー)、高温腐食に対する有利な性質も加わって、物理的蒸着により形成される微細柱状コーティング用の極めて高性能の遮熱下地皮膜を形成するのに特に適している。

30

【0059】

実施例3

箱内低活性アルミナイジングの代わりに塗布による高活性アルミナイジング (aluminisation huate activite deposee par peinture)を用いて、実施例1と同様に操作した。そのために、ニッケルベースの基材を約10 μ mのパラジウム - ニッケル予備堆積物で被覆し、次いで10⁻⁵トル未満の空気圧下、850で2時間焼きなまし、Societe Sermatech Inc.から市販されているSermaloy J型アルミナイジング塗料で被覆した。付着した塗料層の厚さは約100 μ mであった。製造業者による適用基準に従い、80で30分間の風乾操作及び空気中350で30分間の予備拡散操作を実施した後、全体をアルゴン下で4時間1020に加熱した。この操作が終わった時点で、試料は黒い良質な表面を有していた。この種のアルミナイジングに固有のスラグを除去するためのマイクロサンドブラスト (micro-sablage)操作を行った後の試料は、パラジウムの予備堆積によって改質した皮膜に特有のくすんだバラ色の表面を有していた。表面と直角に金属を切断したところ、得られた皮膜が約60 μ mの厚さを有し、単相であり、厚さの異なる三つの領域に分割された構造を有することを明らかにしている。皮膜の最上部に位置する第一の領域は厚さが約30 μ mであり、マイナスのパラジウム濃度勾配を有する (パラジウム濃度が皮膜の最上部から基材の方向に向かって減少している)。この領域の組成は式 - (Ni_x, Pd_{1-x})Al [但し、0.4 x 0.9である]で表すことができる。第二

40

50

の領域は厚さが約20 μm であり、少量のパラジウムを固溶状態で含む - Ni Al 型ニッケルアルミニドからなる。これら二つの領域は更に、クロムを0.5~5質量%含む。第三の領域は厚さが約10 μm であり、拡散によって形成された皮膜に特徴的なものである。この皮膜は更に、ケイ素（作動中に形成される酸化物層の良好な密着性にとって好ましい）、シリカ及び微量のリンといったような分子も含む。尚、この皮膜の微小硬さの測定値も、単純アルミニドの皮膜と同等であった。

【0060】

高温酸化、高温腐食及び1100 定温酸化の試験では、実施例1と同様の結果が得られた。

【0061】

実施例4

パラジウム - ニッケル予備堆積物を改質して、実施例2と同様に操作した。そのために、ニッケルベースの基材を実施例2のように、但し厚さを約15 μm にしてパラジウム - ニッケル予備堆積物で被覆した。次いで、一般的な硬質クロム浴から2 μm の電解クロムを堆積させた。このクロム堆積物は、アルミナの 同素体の形成を促進する金属の供給源を構成し得る。次いで全体を10⁻⁵未満の空気圧下850 で2時間焼きなまし、実施例1と同様にアルミナイジングする。この操作の終わりに、試料は光沢のあるバラ色の良好な表面を有していた。表面と直角に金属を切断したところ、得られた皮膜が約60 μm の厚さを有し、二相であり、厚さの異なる三つの領域に分割された構造を有している。皮膜の最上部に位置する第一の領域は厚さが約30 μm であり、マイナスのパラジウム濃度勾配を有する（皮膜の最上部から基材方向に向かう）。この領域の組成は式 $(\text{Ni}_x, \text{Pd}_{1-x})\text{Al}$ [但し、0.4 x 0.9である] で表すことができる。この領域では更に、クロムで改質したアルミナイジングの特徴である - Cr の微細沈殿物が観察される。第二の領域は厚さが約20 μm であり、少量のパラジウムを固溶体形態で含む - Ni Al 型ニッケルアルミニドからなる。第三の領域は厚さが約10 μm であり、拡散によって形成した皮膜に特徴的なものである。しかしながらこの領域は、前掲の実施例の場合より構造の乱れが少ないと思われる。その原因は、基材のクロムが改質用予備付着物中に存在していたために、形成中に皮膜方向に拡散した量がより少なかったことにある。

【0062】

この皮膜の微小硬さ測定値は、クロムで改質した単純なアルミニドの皮膜と同等であった（460HV₅₀）。高温酸化、高温腐食及び1100 定温酸化の試験では実施例1と同様の結果が得られ、高温腐食の場合はそれを更に上回っていた。

【0063】

下記の実施例5~8は、上述の実施例1~4に記載の下地皮膜を含む遮熱型セラミック皮膜を説明するものである。

【0064】

実施例5

パラジウムで改質したアルミニドの皮膜を、実施例1に記載の方法で、直径25mm、厚さ6mmの合金N5製ディスク上に形成した。合金N5は図1に示す組成を有し、タービンの羽根及び分配器の製造に使用されている単結晶超合金である。次いで、前記ディスクの片面に、厚さ約125 μm のイットリウム含有ジルコニア（ZrO₂ - 6~8質量%のY₂O₃）からなる遮熱皮膜を形成した。この皮膜は、例えば米国特許明細書第5,087,477号に記載の方法で、約850 の温度で、電子ボンバード下の蒸着により形成した。これと平行して、減圧プラズマ溶射で形成した合金MCrAlYの下地皮膜、又は電子ボンバード蒸着（EBPVD）で形成した合金MCrAlYの下地皮膜で予め被覆した同じ合金のディスク上にも前記セラミック皮膜を形成した。前記2種類の下地皮膜は、米国特許明細書第4,321,311号及び第4,401,697号に記載のものに対応する。同じ種類の試料を、例えば米国特許明細書第5,238,752号に記載のように、単純アルミニドNiAl及び白金で改質したアルミニドの下地皮膜を用いて形成した。

【0065】

10

20

30

40

50

これらの試料を炉内で繰返し酸化試験にかけた。そのために、実験室雰囲気 1135 に予備加熱した炉内に試料を導入した。試料は約 10 分間で前記温度に到達した。試料を前記温度に 1 時間維持し、次いで炉から取り出し、表面温度が約 4 分間で 200 になるように強制空気対流で冷却して熱衝撃を生起させた。次いで試料を炉内に再導入して新たなサイクルにかけた。このようにして、遮熱コーティングで被覆された表面の約 10% が剥離するまで、試料を繰返し操作した。

【 0066 】

種々の試料の剥離発生前のサイクル数を図 3 に示す。

【 0067 】

この試験から明らかのように、本発明のパラジウム改質下地皮膜は、かなり低い製造コストで、従来の下地皮膜より著しく優れており且つ白金改質アルミニドの下地皮膜と類似の耐剥離性を遮熱コーティングに与える。

【 0068 】

実施例 6

実施例 5 に記載のものと同じ試料を、実施例 5 と同じ炉内繰返し試験にかけた。但し、試験温度は 1100 にし、定温期間を使用するサイクルの実施時間は 24 時間にした。

【 0069 】

種々の試料の剥離発生前のサイクル数を図 4 に示す。

【 0070 】

この試験でも、本発明のパラジウム改質下地皮膜が極めて優れた耐剥離性を遮熱コーティングに与えることが明らかである。

【 0071 】

実施例 7

実施例 6 に記載のものと同じ試料を、オキシプロパン炎への暴露により試料表面を $10 \sim 20$ 秒で 1135 に加熱する方法で、繰返し酸化試験にかけた。試料を前記温度に 6 分間維持し、次いで極めて急速に冷却した。この種の試験は、遮熱コーティングのレベルに極めて大きい熱衝撃を発生させる。この試験で得られた剥離までのサイクル数を図 5 に示す。

【 0072 】

この試験でも、本発明の下地皮膜が極めて優れた耐剥離性を遮熱コーティングに与えることが明らかである。

【 0073 】

実施例 8

実施例 7 の試料を、超合金 $IN100$ のような異なる合金を基材に用いて製造した。これらの試料を、それぞれ実施例 5 、 6 、 7 に記載の 3 種類の方法で試験した。いずれの場合でも、本発明の下地皮膜を用いて形成した遮熱コーティングの寿命は、 $MCrAlY$ 型、又は単純アルミニド型の下地皮膜を用いて形成したコーティングより著しく長いことが明らかにされた。

【 0074 】

本発明は上述の実施例には限定されない。特に、下地皮膜の厚さは実施例で選択したものと異なっていてよい。但し、好ましくは $10 \mu m \sim 500 \mu m$ の範囲にする。

【 0075 】

白金族金属の量、及びアルミナの同素体からなる酸化物層の形成を促進する金属の量は、実施例で選択したものと異なってもよい。

【 0076 】

本発明では、前記貴金属としてパラジウムだけを使用するのではなく、白金族金属全体、特に白金自体及びルテニウム並びにこれらの金属の組合わせも使用し得る。本発明ではまた、アルミナの同素体の形成を促進する金属としてクロムだけを使用するのではなく、マンガン、鉄及びこれらの金属の組合わせを使用することもできる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【図1】種々の合金の組成を質量%で示す表である。

【図2】合金AM1上に形成した種々のコーティングの100時間にわたる1100での定温酸化後の質量測定値と、本発明の対応するアルミナの厚さとを示す表である。

【図3】本発明で同一条件で実施した繰返し酸化試験で、種々の下地皮膜が剥離するまでの平均サイクル数を示す表である。

【図4】本発明で図3と別の条件で実施した繰返し酸化試験で、種々の下地皮膜が剥離するまでの平均サイクル数を示す表である。

【図5】本発明で図3、図4と別の条件で実施した繰返し酸化試験で、種々の下地皮膜が剥離するまでの平均サイクル数を示す表である。

【図1】

合金	Ni	Co	Cr	Ti	W	Ta	Mo	Re	Hf	C	Al
AM1	ベース	6.5	7.5	1.2	5.5	8	2	≤0.2	≤100ppm	5.3	5.3
N5	ベース	7.5	7	≤0.02	5	6.5	1.5	3	0.15	500ppm	6.2
IN100	ベース	15	10	4.5		3				0.13	5.5
C1023	ベース	9.75	15.5	3.5	≤0.2	8.5				0.15%	4.2
AM3	ベース	5.5	8	2	5	3.5	2.25		≤100ppm	5.95	
PD21	ベース	1	6	11	2				0.1		6
DS100	ベース	10	9	2	12.5				1.75	0.11%	5

図: 1

【図2】

図: 2

皮膜	質量測定値 (mg/cm ²)	アルミナの厚さ (μm)
β-NiAl	0.9	5.0
β-(Ni, Pt)Al	0.6	3.3
β-(Ni, Pd)Al	0.3	1.7
NiCoCrAlY	0.4	2.2
NiCoCrAlYHf	1.0	5.4

【図3】

図: 3

下地皮膜の種類	剥離までの平均サイクル数
MCrAlY 真空下プラズマ	80
MCrAlY EBPVD	150
単純アルミニド	150
プラチナで改質したアルミニド	380
パラジウムで改質したアルミニド	350

【 図 4 】

図: 4

下地皮膜の種類	剥離までの平均サイクル数
MCrAlY 真空下プラズマ	5
MCrAlY EBPVD	12
単純アルミニド	12
プラチナで改質したアルミニド	20
パラジウムで改質したアルミニド	18

【 図 5 】

図: 5

下地皮膜の種類	剥離までの平均サイクル数
MCrAlY 真空下プラズマ	250
MCrAlY EBPVD	650
単純アルミニド	600
プラチナで改質したアルミニド	900
パラジウムで改質したアルミニド	850

フロントページの続き

- (74)代理人 100080403
弁理士 中村 至
- (74)代理人 100094776
弁理士 船山 武
- (74)代理人 100105393
弁理士 伏見 直哉
- (72)発明者 セルジユ・アレクサンドウル・アルペリーヌ
フランス国、75004・パリ、リュ・ポルトウレイイ・1
- (72)発明者 ジャン・ポール・フルネ
フランス国、91490・ダンヌモワ、リュ・ドウ・ラ・メス・17
- (72)発明者 ピエール・ジヨソ
フランス国、92130・イシー・レ・ムリノー、リュ・デルバン・44
- (72)発明者 ジャック・ルイ・レジエール
フランス国、77380・コム・ラ・ビル、リュ・ドユ・マレシヤル・フオツシュ・37
- (72)発明者 アンドレ・ユベール・ルイ・マリ
フランス国、86100・タルジユ、リュ・ロベール・デスノス・17
- (72)発明者 ドウニ・ジヨルジユ・マネセ
フランス国、86100・シャテルロー、リュ・ドユ・キヤトルジエム・エール・テー・アー・1
4

審査官 真々田 忠博

- (56)参考文献 特開平02-301572(JP,A)
特開平02-277784(JP,A)
特開平06-184767(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 24/00-30/00