

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年10月6日(06.10.2022)



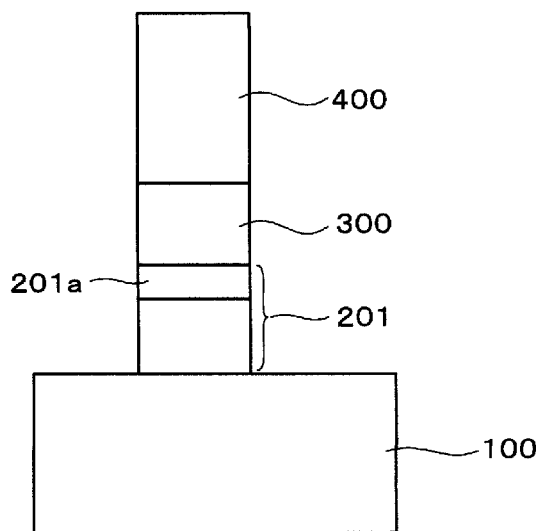
(10) 国際公開番号

WO 2022/208861 A1

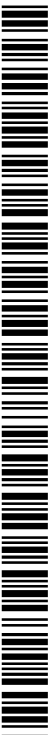
- (51) 国際特許分類:  
C23C 10/48 (2006.01) C25D 5/50 (2006.01)  
C23C 28/00 (2006.01) F02C 7/00 (2006.01)  
C25D 5/02 (2006.01) F01D 5/28 (2006.01)  
C25D 5/12 (2006.01) C23C 4/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/014268
- (22) 国際出願日: 2021年4月2日(02.04.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社ディ・ビー・シー・システム研究所(DBC SYSTEM R&D CO. LTD.) [JP/JP]; 〒0010901 北海道札幌市北区新琴似1条9丁目7番8号 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者: 成田 敏夫(NARITA Toshio); 〒0010901 北海道札幌市北区新琴似1条9丁目7番8号 株式会社ディ・ビー・シー・システム研究所内 Hokkaido (JP). 加藤 泰道(KATO Yasumichi); 〒0010901 北海道札幌市北区新琴似1条9丁目7番8号 株式会社ディ・ビー・シー・システム研究所内 Hokkaido (JP). 成田 拓郎(NARITA Takuro); 〒0010901 北海道札幌市北区新琴似1条9丁目7番8号 株式会社ディ・ビー・シー・システム研究所内 Hokkaido (JP). 大塚 元博(OTSUKA Motohiro); 〒0010901 北海道札幌市北区新琴似1条9丁目7番8号 株式会社ディ・ビー・シー・システム研究所内 Hokkaido (JP). 荒 真由美(ARA Mayumi); 〒0010901 北海道札幌市北区新琴似

(54) Title: HEAT-RESISTANT ALLOY MEMBER AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND HIGH TEMPERATURE DEVICE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 耐熱合金部材およびその製造方法ならびに高温装置およびその製造方法



(57) Abstract: A heat-resistant alloy member comprising: a heat-resistant alloy substrate; Re-based, W-based, or Cr-based multipurpose alloy layer provided on the surface thereof in a region that comprises at least a region where thermal insulation should be carried out; a bond layer comprising an Al-containing alloy provided thereon in a region that comprises at least a region where thermal insulation should be carried out; and a top layer comprising a thermally insulating ceramic provided thereon only in a region where thermal insulation should be carried out. An alloy comprising a Fe-based alloy, a Co-based alloy, a Ni-based alloy with a Cr content of not more than 20 atom%, etc. can be used for the heat-resistant alloy substrate. Particularly when using a Cr-based multipurpose alloy layer, a layer comprising a Ni-based alloy containing greater than 24.5 atom% total of one or more kinds of metal selected from the group consisting of Cr, Mo, Nb, and W and comprising at least Cr is used.



WO 2022/208861 A1

1 条 9 丁 目 7 番 8 号 株 式 会 社 デ ィ ・ ビ ー ・ シ  
ー ・ シ ス テ ム 研 究 所 内 Hokkaido (JP).

- (74) 代理人: 森 幸一 (MORI Koh-ichi); 〒1940012 東  
京 都 町 田 市 金 森 1 丁 目 1 2 番 8 号 グ レ ー  
ス マ ン シ ョ ン 1 0 6 号 Tokyo (JP).
- (81) 指 定 国 (表 示 の 不 可 能 な 限 り、 全 て の 種 類 の 国 内 保  
護 が 可 能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指 定 国 (表 示 の 不 可 能 な 限 り、 全 て の 種 類 の 広 域 保  
護 が 可 能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), ユ ー ラ シ ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), ヨ ー ロ ッ パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,  
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添 付 公 開 書 類 :

一 国 際 調 査 報 告 (条 約 第 21 条 (3))

(57) 要 約 : 耐 熱 合 金 部 材 は、 耐 熱 合 金 基 材 と、 そ の 表 面 の 遮 熱 を 行 う べ き 領 域 を 少 なく とも 含 む 領 域 に 設  
け ら れ た R e 系、 W 系 ま た は C r 系 の 多 目 的 合 金 層 と、 そ の 上 の 遮 熱 を 行 う べ き 領 域 を 少 なく とも 含 む  
領 域 に 設 け ら れ た A l 含 有 合 金 か ら な る ボ ン ド 層 と、 そ の 上 の 遮 熱 を 行 う べ き 領 域 の み に 設 け ら れ た 遮  
熱 性 セ ラ ミ ッ ク ス か ら な る ト ッ プ 層 と を 有 す る。 耐 熱 合 金 基 材 は、 F e 基 合 金、 C o 基 合 金、 C r 含 有 量  
が 2 0 原 子 % 以 下 の N i 基 合 金、 等 か ら な る も の を 用 い る こ と が 可 能。 特 に C r 系 の 多 目 的 合 金 層 を  
用 い る 場 合 に は、 C r、 M o、 N b お よ び W か ら な る 群 よ り 選 ば れ た 少 なく とも C r を 含 む 一 種 ま た は  
二 種 以 上 の 金 属 を 総 和 で 2 4 . 5 原 子 % よ り 多 く 含 有 す る N i 基 合 金 か ら な る も の を 用 い る。

## 明 細 書

発明の名称：

### 耐熱合金部材およびその製造方法ならびに高温装置およびその製造方法 技術分野

[0001] この発明は、耐熱合金部材およびその製造方法ならびに高温装置およびその製造方法に関し、特に、高温酸化性雰囲気において加熱および冷却が繰り返される環境下で使用される、焼却炉、ボイラー、ガスタービン、ジェットエンジン、排ガス系部材、等に適用して好適なものである。

### 背景技術

[0002] 各種燃焼機器、タービン、ジェットエンジン、等に使用される耐熱合金基材には遮熱コーティング皮膜 (Thermal Barrier Coating: TBC) が施工されている。代表的なTBCとして、耐熱合金基材の表面全体に、ボンド層として例えばMCrAlY (M=Co, Ni) が、トップ層としてセラミックス遮熱層 (例えば、イットリア (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 安定化ジルコニア (ZrO<sub>2</sub>) (Yttria Stabilized Zirconia: YSZ)) が、溶射、電子ビーム蒸着、等で施工される。トップ層とボンド層との界面にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主体の熱酸化物 (Thermally Grown Oxides: TGO) を形成して、耐熱合金基材の酸化を抑制する。なお、トップ層とボンド層とを含めて、遮熱層 (TBC) と呼ばれることもある。

[0003] しかしながら、耐熱合金基材では、使用中に基材の元素がボンド層側に、ボンド層のAlが基材側にそれぞれ拡散するため、ボンド層のAl濃度は低下し、非保護的TGOを形成および成長することによって早期にトップ層 (YSZ) の剥離が発生することから、その解決が求められている。

[0004] 従来、発電用ガスタービン翼において、上述の元素の相互拡散を抑制するために、C、B、Hf、Cr、Mo、W、Re、Ta、NbおよびCoに加えてAlを重量で4.9%以上5.2%以下含有し、残部がNiであるNi基単結晶超合金からなる翼基材の表面全体にRe等を含む拡散バリア層

を形成した後、その表面全体にボンド層およびトップ層を順次積層する技術が提案されている（特許文献1～3参照。）。拡散バリア層の詳細については特許文献4～7に記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特許第5905336号公報  
特許文献2：特許第5905354号公報  
特許文献3：特許第5905355号公報  
特許文献4：特許第3857689号公報  
特許文献5：特許第3857690号公報  
特許文献6：特許第3910588号公報  
特許文献7：特許第4753720号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献1～3に記載された発電用ガスタービン翼においては、使用中に基材の元素がボンド層側に、ボンド層のAlが基材側にそれぞれ拡散するのを拡散バリア層により防止することができ、非保護的TGOの形成および成長を抑制することができることによりトップ層（YSZ）の剥離を防止することができることに加えて、翼基材がAlを重量で4.9%以上5.2%以下含有するNi基単結晶超合金からなるため、高温酸化中に翼基材の表面に保護的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成され、耐酸化性を確保することもできる。しかしながら、耐熱合金基材としてAlを含有しないものやAlを含有しても低Al濃度のものを用いる場合には、この技術をそのまま適用しても耐酸化性の確保とトップ層（YSZ）の剥離防止とを同時に達成することはできない。
- [0007] そこで、この発明が解決しようとする課題は、Alを含有しないか低Al濃度の耐熱合金基材を用いた場合においても、高温酸化性雰囲気において加熱および冷却サイクルが付加された環境下で使用された場合に、拡散バリア

機能および遮熱層のトップ層の耐剥離性に加えて優れた耐高温酸化性を得ることができ、さらには耐熱合金基材の機械的強度の向上を図ることができ、耐熱合金基材の有する高温特性を長期に亘って維持することができ、さらにはトップ層を必要最小限の領域に設けることで足りる耐熱合金部材およびその製造方法ならびにそのような耐熱合金部材を含む高温装置およびその製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題を解決するために、この発明は、  
耐熱合金基材と、  
上記耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域に設けられたR e系、W系またはC r系の多目的合金層と、  
上記多目的合金層上の上記遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域に設けられたA l含有合金からなるボンド層と、  
上記ボンド層上の上記遮熱を行うべき領域のみに設けられた遮熱性セラミックスからなるトップ層と、  
を有する耐熱合金部材である。
- [0009] この発明において、R e系、W系またはC r系の多目的合金層 (Multi-Purpose Layer; MPL) は、拡散バリア能に加えて、耐酸化性、耐熱合金基材の機械的特性の改善、トップ層の耐剥離性の向上、等の多機能性を有し、多目的に使用できる合金層を意味する。R e系、W系またはC r系の多目的合金層はそれぞれR e、W、C rを含有する。
- [0010] 例えば、多目的合金層がR e系またはW系である場合、この多目的合金層、ボンド層およびトップ層は耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域のみに設けられる。典型的な一つの例では、R e系またはW系の多目的合金層、ボンド層およびトップ層は耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域のみに設けられ、遮熱を行うべき領域以外の部分の耐熱合金基材の表面を覆うようにA l含有合金皮膜が設けられる。この場合、高温での酸化中にはこのA l含有合金皮膜の酸化により保護的A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜が形成され、耐熱合金基材の

高温耐酸化性を確保することができる。Al含有合金皮膜は、一般的にはAl濃度は50原子% (at%) 以下、30%原子以上のNi基合金であり、Al濃度は好適には40原子%以下である。Al含有合金皮膜は、典型的にはβ-NiAlからなるが、これに限定されるものではない。多目的合金層は、Re系の多目的合金層およびW系の多目的合金層から選ばれた互いに異なる2層が積層されたものからなるものであってもよい。他の例では、耐熱合金基材の表面全体を覆うようにCr系の多目的合金層および当該多目的合金層上のAl含有合金皮膜が設けられ、ボンド層およびトップ層はこのAl含有合金皮膜上の遮熱を行うべき領域のみに設けられる。あるいは、多目的合金層、ボンド層およびトップ層は耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域のみに設けられ、遮熱を行うべき領域以外の部分の耐熱合金基材の表面を覆うように多目的合金層および当該多目的合金層上のAl含有合金皮膜が設けられる。あるいは、耐熱合金基材の表面全体を覆うようにCr系の多目的合金層および当該多目的合金層上の、ボンド層を兼用するAl含有合金皮膜が設けられ、トップ層はこのAl含有合金皮膜上の遮熱を行うべき領域のみに設けられる。

[0011] 耐熱合金基材は、必要に応じて選択され、特に限定されない場合もあるし、限定される場合もある。特に限定されない場合、耐熱合金基材は、例えば、Fe基合金、Co基合金、Cr含有量が20原子%以下のNi基合金、等の従来公知の合金からなる。Cr系の多目的合金層を用いる場合には、耐熱合金基材は、好適には、Cr、Mo、NbおよびWからなる群より選ばれた少なくともCrを含む一種または二種以上の金属を総和で24.5原子%より多く含有するNi基合金からなる。この場合、より好適には、Ni基合金はCrを18.7原子%以上含有し、Mo、NbおよびWからなる群より選ばれた一種または二種以上の金属を総和で5.7原子%以上19.2原子%以下含有し、FeおよびNbを総和で13.1原子%以下含有する。また、Re系の多目的合金層を用いる場合には、耐熱合金基材はNi基単結晶超合金からなる場合もある。耐熱合金基材の形状は特に限定されず、用途等に応

じて選ばれるが、例えば、平板状、棒状（角棒、丸棒、等）、管状、箱状、等である。

[0012] ボンド層を構成するAl含有合金は、典型的にはMCrAlY（M=Co, Ni）であるが、これに限定されるものではなく、例えば、 $\beta$ -NiAl、 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al、 $\gamma$ -Ni（Al, Cr）、等であってもよい。

[0013] トップ層を構成する遮熱性セラミックスは、例えば、ジルコニウムとイットリウムと酸素とを含有する酸化物セラミックス（典型的にはYSZ）、アルミニウムとイットリウムと酸素とを含有する酸化物セラミックス、アルミニウムとランタンと酸素とを含有する酸化物セラミックス、アルミニウムとサマリウムと酸素とを含有する酸化物セラミックス、セリウムと酸素とを含有する酸化物セラミックスおよびトリウムと酸素とを含有する酸化物セラミックスからなる群より選ばれた少なくとも一種からなる。

[0014] 耐熱合金部材は、特に限定されないが、具体的には、例えば、ガスタービンの部材、ジェットエンジンの部材、排ガス系部材、等が挙げられる。

[0015] また、この発明は、

耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域にRe系、W系またはCr系の多目的合金層を形成する工程と、

上記多目的合金層上の上記遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域にAl含有合金からなるボンド層を形成する工程と、

上記ボンド層上の上記遮熱を行うべき領域のみに遮熱性セラミックスからなるトップ層を形成する工程と、

を有する耐熱合金部材の製造方法である。

[0016] この発明においては、例えば、耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域のみに多目的合金層を形成した後、多目的合金層上にボンド層およびトップ層を順次形成する。ボンド層およびトップ層の形成には、例えば、溶射法、電子ビーム蒸着法、等を用いることができる。あるいは、耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域のみに多目的合金層を形成し、Al拡散処理を施すことにより遮熱を行うべき領域以外の部分の耐熱合金基材の表面を覆うよう

に A l 含有合金皮膜を形成した後、多目的合金層上にボンド層およびトップ層を順次形成する。ここで、耐熱合金基材が C r、M o、N b および W からなる群より選ばれた少なくとも C r を含む一種または二種以上の金属を総和で 24.5 原子%より多く含有する N i 基合金からなる場合には、ボンド層およびトップ層を順次形成した後、高温で酸化を行うことにより耐熱合金基材と A l 含有合金皮膜との反応により耐熱合金基材と A l 含有合金皮膜との間に C r 系の多目的合金層を形成する。あるいは、耐熱合金基材は C r、M o、N b および W からなる群より選ばれた少なくとも C r を含む一種または二種以上の金属を総和で 24.5 原子%より多く含有する N i 基合金からなり、A l 拡散処理を施すことにより耐熱合金基材の表面全体に A l 含有合金皮膜を形成し、遮熱を行うべき領域のみにボンド層およびトップ層を順次形成した後、高温での加熱処理を行う。高温に加熱することにより耐熱合金基材と A l 含有合金皮膜との反応により耐熱合金基材と A l 含有合金皮膜との間に C r 系の多目的合金層を形成する。さらには、耐熱合金基材は C r、M o、N b および W からなる群より選ばれた少なくとも C r を含む一種または二種以上の金属を総和で 24.5 原子%より多く含有する N i 基合金からなり、A l 拡散処理を施すことにより耐熱合金基材の表面全体にボンド層を兼用する A l 含有合金皮膜を形成し、A l 含有合金皮膜上の遮熱を行うべき領域のみにトップ層を形成した後、高温での加熱処理を行う。高温に加熱することにより耐熱合金基材と A l 含有合金皮膜との反応により耐熱合金基材と A l 含有合金皮膜との間に C r 系の多目的合金層を形成する。ボンド層およびトップ層の形成には、例えば、溶射法、電子ビーム蒸着法、等を用いることができる。

[0017] この発明においては、上記以外のことについては、その性質に反しない限り、上記の耐熱合金部材の発明に関連して説明したことが成立する。

[0018] また、この発明は、

耐熱合金基材と、

上記耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域に設



けられた R e 系、W 系または C r 系の多目的合金層と、

上記多目的合金層上の上記遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域に設けられた A l 含有合金からなるボンド層と、

上記ボンド層上の上記遮熱を行うべき領域のみに設けられた遮熱性セラミックスからなるトップ層と、を有する耐熱合金部材を有する高温装置である。

[0019] 高温装置は、上記の耐熱合金部材を一部または全部に含む各種のものであってよいが、具体的には、例えば、ガスタービン、ジェットエンジン、排ガス装置、等である。

[0020] また、この発明は、

耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域に R e 系、W 系または C r 系の多目的合金層を形成する工程と、

上記多目的合金層上の上記遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域に A l 含有合金からなるボンド層を形成する工程と、

上記ボンド層上の上記遮熱を行うべき領域のみに遮熱性セラミックスからなるトップ層を形成する工程と、を実行することにより耐熱合金部材を製造する工程を有する高温装置の製造方法である。

[0021] 上記の高温装置の発明および高温装置の製造方法の発明においては、上記以外のことは、特にその性質に反しない限り、上記の耐熱合金部材の発明および耐熱合金部材の製造方法の発明に関連して説明したことが成立する。

### 発明の効果

[0022] この発明によれば、A l を含有しないか低 A l 濃度の耐熱合金基材を用いた場合においても、高温酸化性雰囲気において加熱および冷却サイクルが付加された環境下で使用された場合に、拡散バリア機能および遮熱層のトップ層の耐剥離性に加えて優れた耐高温酸化性を得ることができ、さらには耐熱合金基材の機械的強度の向上を図ることができ、耐熱合金基材の有する高温特性を長期に亘って維持することができ、さらにはトップ層を必要最小限の領域に設けることで足りる。

## 図面の簡単な説明

- [0023] [図1]この発明の第1の実施の形態による耐熱合金部材を示す断面図である。
- [図2]この発明の第2の実施の形態による耐熱合金部材を示す断面図である。
- [図3]この発明の第3の実施の形態による耐熱合金部材を示す断面図である。
- [図4]この発明の第4の実施の形態による耐熱合金部材を示す断面図である。
- [図5]この発明の第5の実施の形態による耐熱合金部材を示す断面図である。
- [図6]この発明の第6の実施の形態による耐熱合金部材を示す断面図である。
- [図7]この発明の第7の実施の形態による耐熱合金部材を示す断面図である。
- [図8]高温サイクル酸化試験に用いる試験片を示す斜視図である。
- [図9]クリープ試験に用いる試験片を示す断面図である。
- [図10]実施例1の試験片の構造を示す断面図である。
- [図11]実施例1の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図12]実施例2の試験片の構造を示す断面図である。
- [図13]実施例2の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図14]実施例3の試験片の構造を示す断面図である。
- [図15]実施例3の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図16]実施例4の試験片の構造を示す断面図である。
- [図17]実施例5の試験片の構造を示す断面図である。
- [図18]実施例6の試験片の構造を示す断面図である。
- [図19]実施例6の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図20]実施例7の試験片の構造を示す断面図である。
- [図21]実施例8の試験片の構造を示す断面図である。
- [図22]比較例の試験片の構造を示す断面図である。
- [図23]比較例の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図24]加熱および冷却サイクル酸化を行った実施例1～8および比較例の試験片の酸化量のサイクル数依存性を示す略線図である。
- [図25]実施例1～8および比較例の試験片のボンド層のA | 濃度のサイクル数依存性を示す略線図である。

[図26A] A L L O Y X 基材に A I 拡散を行った後の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図26B] A L L O Y 6 0 1 基材に A I 拡散を行った後の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図26C] A L L O Y 2 0 基材に A I 拡散を行った後の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図26D] A L L O Y 8 2 5 基材に A I 拡散を行った後の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図26E] A L L O Y 8 0 0 H T 基材に A I 拡散を行った後の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図27A] A L L O Y 6 2 5 基材に A I 拡散を行った後の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図27B] A L L O Y 7 1 8 基材に A I 拡散を行った後の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図27C] A L L O Y B 2 基材に A I 拡散を行った後の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図27D] A L L O Y 2 2 基材に A I 拡散を行った後の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図27E] A L L O Y C 2 7 6 基材に A I 拡散を行った後の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図28A] 4 サイクル酸化後の A L L O Y 2 2 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図28B] 4 サイクル酸化後の A L L O Y 6 2 5 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図28C] 4 サイクル酸化後の A L L O Y C 2 7 6 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図28D] 4 サイクル酸化後の A L L O Y X 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

- [図28E] 4 サイクル酸化後の A L L O Y 7 1 8 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図29A] 4 サイクル酸化後の A L L O Y 8 2 5 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図29B] 4 サイクル酸化後の A L L O Y 2 0 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図29C] 4 サイクル酸化後の A L L O Y 6 0 1 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図29D] 4 サイクル酸化後の A L L O Y 8 0 0 H T 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図29E] 4 サイクル酸化後の A L L O Y B 2 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図30A] 1 0 0 サイクル酸化後の A L L O Y 2 2 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図30B] 1 0 0 サイクル酸化後の A L L O Y 6 2 5 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図30C] 1 0 0 サイクル酸化後の A L L O Y C 2 7 6 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図30D] 1 0 0 サイクル酸化後の A L L O Y X 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図30E] 1 0 0 サイクル酸化後の A L L O Y 7 1 8 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図31A] 1 0 0 サイクル酸化後の A L L O Y 8 2 5 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図31B] 1 0 0 サイクル酸化後の A L L O Y 2 0 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。
- [図31C] 1 0 0 サイクル酸化後の A L L O Y 6 0 1 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図31D] 100サイクル酸化後のALLOY 800HT 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図31E] 100サイクル酸化後のALLOY B2 基材の試験片の断面組織を示す図面代用写真である。

[図32] 各種多目的合金層を形成したALLOY X 基材の試験片のクリープ挙動の調査結果を示す略線図である。

[図33A] Re系多目的合金層を形成したALLOY X 基材の試験片のクリープ曲線（歪）を示す略線図である。

[図33B] Re系多目的合金層を形成したALLOY X 基材の試験片のクリープ曲線（歪速度）を示す略線図である。

[図34A] Re系多目的合金層を形成したALLOY X 基材の試験片の表面を観察した結果を示す図面代用写真である。

[図34B] 図34Aの一部を拡大して示す図面代用写真である。

[図34C] 図34Aに示す試験片の断面組織を観察した結果を示す図面代用写真である。

[図35A] 図34Cに示す断面組織においてRe系多目的合金層/ $\beta$ -NiAl 皮膜の部分を拡大して示す図面代用写真である。

[図35B] 図35Aの点線で示す方向の各元素の濃度分布を示す略線図である。

[図36] Re系多目的合金層を形成したSUS310 基材の試験片のクリープ挙動を示す略線図である。

[図37A] SUS310 基材の試験片のクリープ試験後の断面組織を観察した結果を示す図面代用写真である。

[図37B] 図37Aに示す断面組織の一部を拡大して示す図面代用写真である。

[図37C] 厚さ10 $\mu$ mのRe系多目的合金層を形成したSUS310 基材の試験片のクリープ試験後の断面組織を観察した結果を示す図面代用写真である。

[図37D] 図37Cに示す断面組織の一部を拡大して示す図面代用写真である。

[図37E] 厚さ20 $\mu$ mのRe系多目的合金層を形成したSUS310 基材の試

験片のクリープ試験後の断面組織を観察した結果を示す図面代用写真である。

[図37F]図37Eに示す断面組織の一部を拡大して示す図面代用写真である。

### 発明を実施するための形態

[0024] 以下、発明を実施するための形態（以下、単に「実施の形態」という。）について説明する。

[0025] 〈第1の実施の形態〉

[耐熱合金部材]

図1は第1の実施の形態による耐熱合金部材を示す。図1に示すように、この耐熱合金部材においては、耐熱合金基材100の表面の遮熱を行うべき特定の領域のみにRe系多目的合金層201、ボンド層300およびトップ層400が順次積層されており、その他の領域は耐熱合金基材100の表面が露出している。Re系多目的合金層201はReを含有する合金層からなり、典型的には上部がNi-Cr合金層201aからなる。Reを含有する合金層については特許文献4等に記載されているものが用いられる。ボンド層300はMCrAlY (M=Ni, Co)、 $\beta$ -NiAl、 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al、 $\gamma$ -Ni (Al, Cr)等のAl含有合金からなる。トップ層400はYSZ等の遮熱性セラミックスからなる。この耐熱合金部材においては、使用開始前または使用開始後の状態で、ボンド層300とトップ層400との間にTGO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が形成される。このTGO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の厚さは例えば数 $\mu$ m程度である。

[0026] 耐熱合金基材100は必要に応じて選ばれ、例えば、既に挙げたものの中から選ばれるが、具体的には、例えば、Ni基合金、Fe基合金、Co基合金、取り分けこれらの中でもCr含有量が20原子%以上のもの等からなるもの、さらには、Cr、Mo、NbおよびWからなる群より選ばれた少なくともCrを含む一種または二種以上の金属を総和で24.5原子%より多く含有するNi基合金からなるもの、Ni基単結晶超合金からなるもの、等である。

[0027] ボンド層300の厚さは、例えば50 $\mu$ m以上150 $\mu$ m以下である。トップ層400の厚さは、例えば、200 $\mu$ m以上500 $\mu$ m以下である。

[0028] [耐熱合金部材の製造方法]

この耐熱合金部材の製造方法について説明する。

[0029] 耐熱合金基材100がNi基合金、Fe基合金、Co基合金、等からなる場合を考える。まず、耐熱合金基材100の表面の遮熱を行うべき特定の領域以外の部分を絶縁テープで被覆したり、絶縁塗膜を形成したりすることによりマスキングした後、その特定の領域のみにめっきによりRe含有層を形成する。具体的には、例えば、Niめっき→Re-(30~40)原子%Niめっき→Niめっき→Crめっきの順またはNiめっき→Re-(30~40)原子%Niめっき→Ni(Co)めっき→Crめっきの順に行う。次に、真空中または不活性ガス雰囲気、好適にはAr+3vol%H<sub>2</sub>雰囲気中において例えば900℃以上1100℃以下の温度で1~10時間、熱処理を行う。これによって、耐熱合金基材100とRe含有層との反応によりRe系多目的合金層201が形成される。このとき、Re系多目的合金層201の上部にはNi-Cr層201aが形成される。次に、溶射、電子ビーム蒸着、等によりRe系多目的合金層201の上にボンド層300およびトップ層400を順次形成する。ボンド層300とトップ層400との間のTGO-AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は、一般的には耐熱合金部材を高温酸化性雰囲気で使用の際に形成されるが、予め形成しておく場合は、例えば、ボンド層300を形成した後、低酸素分圧雰囲気での酸化処理する。

[0030] 以上により、目的とする耐熱合金部材が製造される。

[0031] 以上のように、この第1の実施の形態によれば、耐熱合金基材100の表面の遮熱を行うべき特定の領域にのみRe系多目的合金層201を介してボンド層300およびトップ層400が設けられていることにより、この耐熱合金部材を高温酸化性雰囲気において加熱および冷却が繰り返される環境下で使用した場合、Re系多目的合金層201によりボンド層300のAlの耐熱合金基材100への拡散および耐熱合金基材100の元素のボンド層3

00への拡散を防止することができ、ボンド層300のAl濃度を十分に高く、例えば13原子%以上に維持することができ、ボンド層300とトップ層400との間に長期間に亘ってTGO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を維持することができ、それによって優れた耐高温腐食性を得ることができるだけでなく、TGO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層以外の非保護的酸化物の形成を抑えることができることによりトップ層400の剥離を効果的に防止することができ、それによって優れた耐剥離性を得ることができ、さらには耐熱合金基材100の機械的強度の向上を図ることができる。この耐熱合金部材は、例えば、近年、高出力化を狙って動作温度が上昇する傾向にあるガスタービン、ジェットエンジン、排ガス系部材、等の高温用部材としての要求特性を十分に満足するものである。

[0032] 〈第2の実施の形態〉

[耐熱合金部材]

図2は第2の実施の形態による耐熱合金部材を示す。図2に示すように、この耐熱合金部材においては、耐熱合金基材100の表面の遮熱を行うべき特定の領域のみにRe系多目的合金層201、ボンド層300およびトップ層400が順次積層されている。Re系多目的合金層201は第1の実施の形態と同様である。耐熱合金基材100の表面の遮熱を行うべき特定の領域以外の部分はAl含有合金皮膜150で被覆されている。Al含有合金皮膜150は典型的にはβ-NiAlまたはFe-Alからなる。耐熱合金基材100、ボンド層300およびトップ層400は第1の実施の形態と同様である。

[0033] [耐熱合金部材の製造方法]

この耐熱合金部材の製造方法について説明する。

[0034] 耐熱合金基材100がNi基合金、Fe基合金、Co基合金、等からなる場合を考える。まず、第1の実施の形態と同様にして耐熱合金基材100の表面の遮熱を行うべき特定の領域にRe系多目的合金層201を形成する。次に、Al拡散処理を行うことによりRe系多目的合金層201以外の部分の耐熱合金基材100の表面にAl含有合金皮膜150を形成する。Al拡



散処理は、耐熱合金基材100を、例えば(AI+NH<sub>4</sub>Cl+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に埋設させ、Ar雰囲気中において700~800℃の温度で30分~1.5時間加熱することにより行う。あるいは、耐熱合金基材100を、(FeAl+NH<sub>4</sub>Cl+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)または(AI+Ni+NH<sub>4</sub>Cl+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に埋設させ、Ar+3vol%H<sub>2</sub>雰囲気中において900~1100℃の温度で1~10時間加熱することにより行う。次に、溶射、電子ビーム蒸着等によりRe系多目的合金層201上にボンド層300およびトップ層400を順次形成する。ボンド層300とトップ層400との間のTGO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は、一般的には耐熱合金部材を高温酸化性雰囲気中使用する際に形成されるが、予め形成しておく場合は、例えば、ボンド層300を形成した後、低酸素分圧雰囲気中で酸化処理する。

[0035] 以上により、目的とする耐熱合金部材が製造される。

[0036] この第2の実施の形態によれば、第1の実施の形態と同様な利点を得ることができるとともに、Re系多目的合金層201以外の部分の耐熱合金基材100の表面がAl含有合金皮膜150で被覆されていることにより高温酸化時に保護的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜が形成されて保護されるため優れた高温耐酸化性を確保することができるという利点を得ることができる。

[0037] 〈第3の実施の形態〉

[耐熱合金部材] (6~7行目のβ-AINiをβ-NiAlと修正しました)

図3は第3の実施の形態による耐熱合金部材を示す。図3に示すように、この耐熱合金部材においては、耐熱合金基材100の表面の遮熱を行うべき特定の領域のみにW系多目的合金層202、ボンド層300およびトップ層400が順次積層されている。W系多目的合金層202はWを含有する合金層からなり、典型的には上部がNi(Cr, Si)層202aからなる。耐熱合金基材100の表面の遮熱を行うべき特定の領域以外の部分はAl含有合金皮膜150で被覆されている。Al含有合金皮膜150は典型的にはβ-NiAlまたはFe-Alからなる。耐熱合金基材100、ボンド層300

0およびトップ層400は第1の実施の形態と同様である。

[0038] [耐熱合金部材の製造方法]

この耐熱合金部材の製造方法について説明する。

[0039] 耐熱合金基材100がNi基合金、Fe基合金、Co基合金、等からなる場合を考える。まず、耐熱合金基材100の表面の遮熱を行うべき特定の領域にスラリー塗布によりW含有層を形成する。具体的には、例えば、(25~50重量%) W粉末と(15~25重量%) Cr粉末と(15~30重量%) Mo粉末と残部Ni基自溶合金(公称組成(重量%); Ni-15Cr-3Si-2B-5Fe)とをスラリー液に溶解したスラリーを用いる。次に、真空中または不活性ガス雰囲気(例えば、Ar+3vol%H<sub>2</sub>)中において例えば1100℃以上1200℃以下の温度で1~10時間熱処理を行う。これによって、耐熱合金基材100とW含有層との反応によりW系多目的合金層202が形成される。このとき、W系多目的合金層202の上にはNi(Cr, Si)層202aが形成される。次に、Al拡散処理を行うことによりW系多目的合金層202以外の部分の耐熱合金基材100の表面にAl含有合金皮膜150を形成する。Al拡散処理は、耐熱合金基材100を例えば(AI+NH<sub>4</sub>Cl+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に埋没させ、Ar雰囲気中において700~800℃の温度で1~1.5時間加熱することにより行う。あるいは、(FeAl+NH<sub>4</sub>Cl+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)または(AI+Ni+NH<sub>4</sub>Cl+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に埋没させ、Ar+3vol%H<sub>2</sub>雰囲気中において900~1100℃の温度で1~10時間加熱することにより行う。次に、溶射、電子ビーム蒸着等によりW系多目的合金層202上にボンド層300およびトップ層400を順次形成する。ボンド層300とトップ層400との間のTGO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は、一般的には耐熱合金部材を高温酸化性雰囲気で使用する際に形成されるが、予め形成しておく場合は、例えば、ボンド層300を形成した後、低酸素分圧雰囲気中で酸化処理する。

[0040] 以上により、目的とする耐熱合金部材が製造される。

[0041] この第3の実施の形態によれば、第1の実施の形態と同様な利点を得るこ

とができるとともに、W系多目的合金層202以外の部分の耐熱合金基材100の表面がAl含有合金皮膜150で被覆されていることにより高温酸化時に保護的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜が形成されて保護されるため優れた高温耐酸化性を確保することができるという利点を得ることができる。

[0042] 〈第4の実施の形態〉

[耐熱合金部材]

図4は第4の実施の形態による耐熱合金部材を示す。図4に示すように、この耐熱合金部材においては、耐熱合金基材100の表面の遮熱を行うべき特定の領域のみに、Re系多目的合金層201、ボンド層300およびトップ層400が順次積層されている。耐熱合金基材100は、好適には、Cr、Mo、NbおよびWからなる群より選ばれた少なくともCrを含む一種または二種以上の金属を総和で24.5原子%より多く含有するNi基合金からなる。耐熱合金基材100の表面の遮熱を行うべき特定の領域以外の部分はCr系多目的合金層203およびその上のAl含有合金皮膜150で覆われている。Cr系多目的合金層203はα-Crを含有する合金層からなり、典型的には耐熱合金基材100の構成元素、例えばMo、NbおよびWからなる群より選ばれた一種または二種以上の金属を含有する。Al含有合金皮膜150は典型的にはβ-NiAlからなる。ボンド層300およびトップ層400は第1の実施の形態と同様である。必要に応じて、Re系多目的合金層201とボンド層300との間にCr系多目的合金層が設けられてもよい。

[0043] [耐熱合金部材の製造方法]

この耐熱合金部材の製造方法について説明する。

[0044] 図4に示すように、まず、耐熱合金基材100の表面の遮熱を行うべき特定の領域に第1の実施の形態と同様にしてRe系多目的合金層201を形成する。次に、Al拡散処理を行うことによりRe系多目的合金層201以外の部分の耐熱合金基材100の表面にAl含有合金皮膜150を形成する。このとき、耐熱合金基材100とAl含有合金皮膜150との間にCr系多

目的合金層 203 が形成される。次に、溶射、電子ビーム蒸着等により Re 系多目的合金層 201 上にボンド層 300 およびトップ層 400 を順次形成する。ボンド層 300 とトップ層 400 との間の TGO-AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層は、一般的には耐熱合金部材を高温酸化性雰囲気中使用する際に形成されるが、予め形成しておく場合は、例えば、ボンド層 300 を形成した後、低酸素分圧雰囲気で酸化処理する。

[0045] 以上により、目的とする耐熱合金部材が製造される。

[0046] この第 4 の実施の形態によれば、第 3 の実施の形態と同様な利点を得ることができる。

[0047] 〈第 5 の実施の形態〉

[耐熱合金部材]

図 5 は第 5 の実施の形態による耐熱合金部材を示す。図 5 に示すように、この耐熱合金部材においては、耐熱合金基材 100 の表面の遮熱を行うべき特定の領域のみに、W 系多目的合金層 202、ボンド層 300 およびトップ層 400 が順次積層されている。耐熱合金基材 100 は、好適には、Cr、Mo、Nb および W からなる群より選ばれた少なくとも Cr を含む一種または二種以上の金属を総和で 24.5 原子% より多く含有する Ni 基合金からなる。耐熱合金基材 100 の表面の遮熱を行うべき特定の領域以外の部分は Cr 系多目的合金層 203 およびその上の Al 含有合金皮膜 150 で覆われている。Cr 系多目的合金層 203 は第 4 の実施の形態と同様である。Al 含有合金皮膜 150 は典型的には  $\beta$ -NiAl からなる。ボンド層 300 およびトップ層 400 は第 1 の実施の形態と同様である。必要に応じて、W 系多目的合金層 202 とボンド層 300 との間に Cr 系多目的合金層が設けられてもよい。

[0048] [耐熱合金部材の製造方法]

この耐熱合金部材の製造方法について説明する。

[0049] まず、耐熱合金基材 100 の表面の遮熱を行うべき特定の領域に第 2 の実施の形態と同様にして W 系多目的合金層 202 を形成する。次に、第 3 の実

施の形態と同様に、A l 拡散処理を行うことによりW系多目的合金層202以外の部分の耐熱合金基材100の表面にCr系多目的合金層203およびA l 含有合金皮膜150を形成する。次に、溶射、電子ビーム蒸着、等によりW系多目的合金層202上にボンド層300およびトップ層400を順次形成する。ボンド層300とトップ層400との間のTGO-A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は、一般的には耐熱合金部材を高温酸化性雰囲気中使用する際に形成されるが、予め形成しておく場合は、例えば、ボンド層300を形成した後、低酸素分圧雰囲気で酸化処理する。

[0050] 以上により、目的とする耐熱合金部材が製造される。

[0051] この第5の実施の形態によれば、第4の実施の形態と同様な利点を得ることができる。

[0052] 〈第6の実施の形態〉

[耐熱合金部材]

図6は第6の実施の形態による耐熱合金部材を示す。図6に示すように、この耐熱合金部材においては、耐熱合金基材100の表面の全体にCr系多目的合金層203およびその上のA l 含有合金皮膜150が設けられている。耐熱合金基材100は、好適には、Cr、Mo、NbおよびWからなる群より選ばれた少なくともCrを含む一種または二種以上の金属を総和で24.5原子%より多く含有するNi基合金からなる。A l 含有合金皮膜150は典型的にはβ-NiAlからなる。Cr系多目的合金層203は第4の実施の形態と同様である。耐熱合金基材100の遮熱を行うべき特定の領域のみのA l 含有合金皮膜150上にボンド層300およびトップ層400が順次積層されている。この遮熱を行うべき特定の領域の部分のA l 含有合金皮膜150はボンド層300の一部を構成する。トップ層400は第1の実施の形態と同様である。

[0053] [耐熱合金部材の製造方法]

この耐熱合金部材の製造方法について説明する。

[0054] まず、第4の実施の形態と同様に、A l 拡散処理を行うことにより耐熱合

金基材100の表面全体にCr系多目的合金層203およびAl含有合金皮膜150を形成する。次に、溶射、電子ビーム蒸着、等によりAl含有合金皮膜150上にボンド層300およびトップ層400を順次形成する。ボンド層300とトップ層400との間のTGO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は、一般的には耐熱合金部材を高温酸化性雰囲気中使用する際に形成されるが、予め形成しておく場合は、例えば、ボンド層300を形成した後、低酸素分圧雰囲気酸化処理する。

[0055] 以上により、目的とする耐熱合金部材が製造される。

[0056] この第6の実施の形態によれば、第4の実施の形態と同様な利点を得ることができる。

[0057] 〈第7の実施の形態〉

図7は第7の実施の形態による耐熱合金部材を示す。図7に示すように、この耐熱合金部材においては、耐熱合金基材100の表面の全体にCr系多目的合金層203およびその上のAl含有合金皮膜150が設けられている。耐熱合金基材100は、好適には、Cr、Mo、NbおよびWからなる群より選ばれた少なくともCrを含む一種または二種以上の金属を総和で24.5原子%より多く含有するNi基合金からなる。Al含有合金皮膜150は典型的にはβ-NiAlからなる。Cr系多目的合金層203は第6の実施の形態と同様である。耐熱合金基材100の遮熱を行うべき特定の領域のみのAl含有合金皮膜150上にトップ層400が積層されている。この遮熱を行うべき特定の領域の部分のAl含有合金皮膜150はボンド層300を兼用する。トップ層400は第1の実施の形態と同様である。

[0058] [耐熱合金部材の製造方法]

この耐熱合金部材の製造方法について説明する。

[0059] まず、第6の実施の形態と同様に、Al拡散処理を行うことにより耐熱合金基材100の表面全体にCr系多目的合金層203およびAl含有合金皮膜150を形成する。次に、溶射、電子ビーム蒸着、等によりAl含有合金皮膜150上にトップ層400を形成する。ボンド層300を兼用するAl

含有合金皮膜150とトップ層400との間のTGO- $Al_2O_3$ 層は、一般的には耐熱合金部材を高温酸化性雰囲気中使用する際に形成されるが、予め形成しておく場合は、例えば、Al含有合金皮膜150を形成した後、低酸素分圧雰囲気で酸化処理する。

[0060] 以上により、目的とする耐熱合金部材が製造される。

[0061] この第7の実施の形態によれば、第6の実施の形態と同様な利点を得ることができる。

[0062] 実施例について説明する。

[0063] 耐熱合金基材100として下記の(1)、(2)を用いた。

(1) 表1 (株式会社オーサカステンレスのカタログより抜粋) に示すNi基耐熱合金からなる基材

[0064] [表1]

合金名 (at%)	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Mo	W	Co	Nb	Al	Ti
ALLOY X	47.1	24.4	19.3	0.5	0.5	1.0	0.0	5.5	0.2	1.5	0.0	0.0	0.0
ALLOY 601	57.2	24.5	13.1	0.2	0.8	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8	0.5
ALLOY 20	36.0	21.8	35.3	0.0	1.5	0.7	3.1	1.5	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
ALLOY 825	40.5	23.4	29.9	0.1	0.5	0.5	2.0	1.8	0.0	0.0	0.0	0.2	1.1
ALLOY 800HT	29.1	21.7	45.3	0.4	1.0	0.9	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.5
ALLOY 201	98.8	0.0	0.3	0.1	0.3	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
ALLOY 625	62.5	24.8	2.7	0.2	0.3	0.5	0.0	5.6	0.0	0.5	2.3	0.4	0.2
ALLOY 718	51.8	21.2	18.4	0.2	0.2	0.4	0.1	1.8	0.0	0.5	3.2	1.1	1.1
ALLOY B2	76.2	0.9	2.1	0.0	0.6	0.1	0.3	19.2	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0
ALLOY 22	59.2	25.1	4.4	0.0	0.3	0.1	0.0	8.6	1.0	1.3	0.0	0.0	0.0
ALLOY C276	61.3	18.7	6.2	0.0	0.6	0.1	0.0	10.5	1.3	1.3	0.0	0.0	0.0

[0065] 表1中、ALLOY 201はNi (工業用) に相当する。その他の合金はNi基合金と言える。

[0066] (2) SUS310基材 (組成 (重量%) はCr: 25, Ni: 20, Fe: 残部)

[0067] 遮熱コーティング皮膜のボンド層300としてはNiCrAlY (公称組成 (wt%) ; Ni-25Cr-10Al-0.5Y) からなるものを用い

た。NiCrAlY層はHVOF (High Velocity Oxy-Fuel) の溶射プロセス (高速フレイム溶射法) で製膜した。NiCrAlY層の厚さは100 $\mu$ mとした。トップ層400としてはYSZ (公称組成 (mol%) ; 8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 92ZrO<sub>2</sub>) からなるものを用いた。YSZ層は大気プラズマ (APS) 溶射プロセスで製膜した。YSZ層の厚さは300 $\mu$ mとした。

[0068] 耐熱合金基材100として(1)、(2)を用いた場合のサイクル酸化試験用の試験片およびクリープ試験用の試験片の形状およびサイズをそれぞれ図8および図9に示す。図8に示すように、試験片は直径20mm、高さ10mmの円柱状の基材の上端面に多目的合金層、ボンド層およびトップ層 (多目的合金層をMPL、ボンド層およびトップ層をTBCと表示している) を形成したものであり、基材の円周面はそのままの場合とAl含有合金皮膜が形成されている場合とがある。これらの試験片では、便宜上、基材の上端面を遮熱を行うべき特定の領域としている。

[0069] (実施例1)

実施例1は第6の実施の形態に対応するものである。

[0070] 耐熱合金基材100として表1に示すALLOY Xからなる基材を用いてサイクル酸化試験用の試験片を作製した。この試験片の表面 (上面、下面、円周面) の全体にAl拡散処理を施した。すなわち、この試験片をAl : Ni : NH<sub>4</sub>Cl : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3 : 2.5 : 2 : 60 (重量比) の混合粉末に埋没させ、Ar + 3vol% H<sub>2</sub> 雰囲気中において1000°Cで4時間加熱することによりAl拡散処理を施した。次に、Ar + 3vol% H<sub>2</sub> 雰囲気中において1000°Cで4時間加熱することにより熱処理を行った。その結果、図10に示すように、耐熱合金基材100の表面にCr系多目的合金層203およびAl含有合金皮膜150 ( $\beta$ -NiAl膜) が形成された。

[0071] 次に、図10に示すように、試験片の上端面にHVOF溶射によりボンド層300としてNiCrAlY層を形成した後、その上にAPS溶射でトップ層400としてYSZ層を形成し、このYSZ層の形成時にNiCrAlY層とYSZ層との間にTGO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成した。こうして、試験片



を作製した。

[0072] 試験片の基材100/Cr系多目的合金層203/ボンド層300/トップ層400施工面の一部を切断し、その断面組織観察と各元素の濃度分布の測定とをSEM-EDX装置（走査型電子顕微鏡-エネルギー分散分光装置）で行った。図11に断面SEM写真を示す。

[0073] （実施例2）

実施例2は第7の実施の形態に対応するものである。

[0074] 耐熱合金基材100としてALLOY X基材を用いてサイクル酸化試験用の試験片を作製した。まず、実施例1と同様にして、図12に示すように、試験片の表面全体にCr系多目的合金層203およびAl含有合金皮膜150（ $\beta$ -NiAl膜）を形成した。

[0075] 次に、試験片の上端面にAPS溶射でトップ層400としてYSZ層を形成し、このYSZ層の形成時に $\beta$ -NiAl膜とYSZ層との間にTGO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成した。

[0076] 試験片の基材100/Cr系多目的合金層203/Al含有合金皮膜150（ $\beta$ -NiAl膜）/トップ層400施工面の一部を切断し、その断面組織観察と各元素の濃度分布の測定とをSEM-EDX装置で行った。図13に断面SEM写真を示す。

[0077] （実施例3）

実施例3は第1の実施の形態に対応するものである。

[0078] 耐熱合金基材100としてALLOY X基材を用いてサイクル酸化試験用の試験片を作製した。まず、試験片の表面を平滑研磨し、脱脂を行った。次に、試験片の下端面および円周面を絶縁テープで被覆し、マスキングを行った。次に、（Niストライクめっき 1 $\mu$ m）→（Niワットめっき 1 $\mu$ m）→（Re-Ni合金めっき 8 $\mu$ m）→（Niワットめっき 15 $\mu$ m）→（Crめっき 7 $\mu$ m）を順に行い、合計の厚さ32 $\mu$ mのめっき層を形成した。次に、真空中において1000°Cで5時間熱処理を行った。その結果、図14に示すように、試験片の

上端面にRe系多目的合金層201が形成された。Re系多目的合金層201の上部にはNi-Cr層201aが形成された。

[0079] 次に、実施例1と同様にして、Re系多目的合金層201上にボンド層300としてNiCrAlY層を形成した後、その上にAPS溶射でトップ層400としてYSZ層を形成し、このYSZ層の形成時にNiCrAlY層とYSZ層との間にTGO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成し、試験片を作製した。

[0080] 試験片の基材100/Re系多目的合金層201/ボンド層300/トップ層400施工面の一部を切断し、その断面組織観察と各元素の濃度分布の測定とをSEM-EDX装置で行った。図15に断面SEM写真を示す。

[0081] (実施例4)

実施例4は第2の実施の形態に対応するものである。

[0082] 耐熱合金基材100としてALLOY X基材を用いてサイクル酸化試験用の試験片を作製した。実施例3と同様の処理を経て試験片の上端面にRe系多目的合金層201を形成した後、Al拡散処理を施すことにより試験片の下端面および円周面にAl含有合金皮膜150を形成した。Re系多目的合金層201の上部にはNi-Cr層201aが形成された。

[0083] 次に、実施例1と同様にして、Re系多目的合金層201上にボンド層300としてNiCrAlY層を形成した後、その上にAPS溶射でトップ層400としてYSZ層を形成し、このYSZ層の形成時にNiCrAlY層とYSZ層との間にTGO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成した。こうして作製された試験片を図16に示す。

[0084] (実施例5)

実施例5は第4の実施の形態においてRe系多目的合金層201とボンド層300との間にCr系多目的合金層203が設けられたものに対応する。

[0085] 耐熱合金基材100としてALLOY X基材を用いてサイクル酸化試験用の試験片を作製した。実施例3と同様の処理を経て試験片の上端面にRe系多目的合金層201を形成した後、実施例1と同様にしてCr系多目的合金層203およびAl含有合金皮膜150を形成した。

[0086] 次に、実施例1と同様にして、Cr系多目的合金層203上にボンド層300としてNiCrAlY層、トップ層400としてYSZ層を形成した。こうして作製された試験片を図17に示す。

[0087] (実施例6)

実施例6は第1の実施の形態においてRe系多目的合金層201の代わりにW系多目的合金層202を用いたものに対応する。

[0088] 耐熱合金基材100としてALLOY X基材を用いてサイクル酸化試験用の試験片を作製した。Ni基自溶合金（公称組成（wt%）；Ni-15Cr-3Si-2B-5Fe）に25重量%W粉末を添加したスラリーを作製し、試験片の表面に塗布した後、Ar+3vol%H<sub>2</sub>雰囲気中において1150℃で6時間熱処理を施した。その結果、耐熱合金基材100の表面にW系多目的合金層202が形成された。W系多目的合金層202の上部にはNi(Cr, Si)層202aが形成された。

[0089] 次に、実施例1と同様にして、試験片の上端面のW系多目的合金層202上にボンド層300としてNiCrAlY層、トップ層400としてYSZ層を形成した。こうして作製された試験片を図18に示す。

[0090] 試験片の基材100/W系多目的合金層202/ボンド層300/トップ層400施工面の一部を切断し、その断面組織観察と各元素の濃度分布の測定とをSEM-EDX装置で行った。図19に断面SEM写真を示す。

[0091] (実施例7)

実施例7は第3の実施の形態に対応するものである。

[0092] 耐熱合金基材100としてALLOY X基材を用いてサイクル酸化試験用の試験片を作製した。実施例6と同様にして耐熱合金基材100の表面にW系多目的合金層202を形成した後、実施例1と同様にして試験片の下端面および円周面にAl含有合金皮膜150を形成した。

[0093] 次に、実施例1と同様にして、試験片の上端面のW系多目的合金層202上にボンド層300としてNiCrAlY層、トップ層400としてYSZ層を形成し、試験片を作製した。こうして作製された試験片を図20に示す

。

[0094] (実施例 8)

実施例 8 は第 5 の実施の形態において W 系多目的合金層 202 とボンド層 300 との間に Cr 系多目的合金層 203 が設けられたものに対応する。

[0095] 耐熱合金基材 100 として ALLOY X 基材を用いてサイクル酸化試験用の試験片を作製した。実施例 6 と同様にして試験片の上端面に W 系多目的合金層 202 を形成した後、試験片の表面全体に Cr 系多目的合金層 203 を形成するとともに、試験片の下端面および円周面に Al 含有合金皮膜 150 を形成した。

[0096] 次に、実施例 1 と同様にして、Cr 系多目的合金層 203 上にボンド層 300 として NiCrAlY 層、トップ層 400 として YSZ 層を形成した。こうして作製された試験片を図 21 に示す。

[0097] (比較例)

耐熱合金基材 100 として ALLOY X 基材を用いてサイクル酸化試験用の試験片を作製した。耐熱合金基材 100 上に直接、ボンド層 300 として NiCrAlY 層、トップ層 400 として YSZ 層を形成し、試験片を作製した。こうして作製された試験片を図 22 に示す。

[0098] 試験片の基材 100 / ボンド層 300 / トップ層 400 施工面の一部を切断し、その断面組織観察と各元素の濃度分布の測定とを SEM-EDX 装置で行った。図 23 に断面 SEM 写真を示す。

[0099] [高温酸化試験]

高温酸化試験は、加熱および冷却繰り返しの条件下で、大気中で行った。具体的には、水平移動式試料台（アルミナ棒）に試験片を載せ、1100℃ に制御した電気炉内に挿入し、45 分経過後、大気中で 15 分間冷却した後、再び電気炉に挿入する、いわゆるサイクル酸化試験である。

[0100] 実施例 1 ~ 8 および比較例の試験片の酸化量のサイクル数依存性とトップ層の YSZ の剥離が起こるサイクル数（剥離サイクル数）とをまとめて図 24 に示す。

- [0101] 所定のサイクル数経過後、試験片の重量変化を室温で測定したが、MPL/TBC施工面とその他の面では酸化挙動は異なる。本件では、酸化量は試験片全体の面積で除した値として測定し、その結果、得られた酸化量はその他の面（TBC未施工面）の結果を強く反映したものとなっている。
- [0102] 図24には、比較のため、ALLOY X基材の酸化量のサイクル数依存性を示す。酸化量は200サイクル前後から減少に転じ、その後サイクル数に比例して減少する。
- [0103] 比較例では、酸化量は200サイクル前後から減少に転じ、ALLOY X基材の酸化量のサイクル数依存性と類似している。遮熱層YSZは600～700サイクル数で剥離した。
- [0104] 実施例3、6では、酸化量は比較例と類似のサイクル数依存性に従って減少し、遮熱層YSZは1600～1800サイクルで剥離した。
- [0105] これらの結果から、従来の基材/TBC（比較例）に比較して、Re系多目的合金層を用いる実施例3～5およびW系多目的合金層を用いる実施例6～8では、YSZの耐剥離性は2倍以上に増大していることがわかる。
- [0106] 実施例3、6では、MPL/TBCが未施工の部分ではALLOY X基材の酸化が進行し、サイクル数に比例して、酸化量の減少が観察される。これは、本実験の酸化条件（1100℃；45分⇔室温；15分、大気中）下では、ALLOY X基材に形成したCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化蒸発（CrO<sub>3</sub>（g））と酸化物皮膜の剥離が重畳することによる。
- [0107] 実施例1、2、4、5、7、8では、ALLOY X基材にAl含有合金皮膜150を形成した後、その特定の領域にMPL/TBCを形成した。サイクル酸化では、TBCを施工していない基材表面には保護皮膜としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成されていることから、サイクル数による酸化量の低下は僅少である。そして、遮熱層YSZの剥離は1600～1800サイクルであり、実施例3、6で観察された剥離数とほぼ同じである。
- [0108] 以上の結果から、本発明で提案した基材/MPL/TBCでは、Re系多目的合金層201、W系多目的合金層202およびCr系多目的合金層20

3のいずれにおいても、トップ層400の耐剥離性は改善され、耐熱合金基材100の表面に形成したAl含有合金皮膜150による保護的酸化物皮膜の形成により、耐高温酸化性もまた同時に向上させることができる、ことが明らかになった。

[0109] [YSZ層の亀裂および剥離のその場観察]

電気炉から取り出して冷却する際の試験片の表面を写真撮影によって、観察した。その結果、YSZ層の破壊は、試験片の周辺角部から層間剥離として開始し、中心部に向かって進展している様子が観察される（層間剥離した個所は、より早期に暗黒化することで判別できる）。

[0110] 比較例の試験片（基材/TBC）を1サイクル、217サイクル、380サイクル、450サイクル、593サイクル後の各冷却後に写真撮影によって観察した。その結果、217サイクルではYSZ層の剥離が試験片の周辺から発生し、サイクル数とともに中心に向かって進展している様子が見られた。593サイクル後の冷却の過程でYSZ層は全面剥離した。

[0111] 実施例1の試験片（基材/Cr系MPL層203/TBC）を1サイクル、656サイクル、1002サイクル、1476サイクル、1674サイクル、1791サイクル、1850サイクル後の各冷却後に写真撮影によって観察した。その結果、サイクル数が1000サイクルを超えると、試験片の周辺からYSZ層の部分剥離が始まり、サイクル数とともに中心に向かって進展している様子が見られた。1850サイクル終了後、室温に保持中にYSZ層は全面剥離した。

[0112] 同様の結果は実施例2～8の試験片においても観察された。

[0113] すなわち、耐熱合金基材100とTBCとの間にRe系多目的合金層201、W系多目的合金層202またはCr系多目的合金層203を挿入することによって、YSZ層の剥離が抑制されていることがわかる。

[0114] 比較例の試験片（基材/TBC）と実施例1～8の試験片（基材/MPL/TBC）を所定のサイクル終了後に切断し、断面の組織観察と各元素の濃度分布の測定とを行った。図25はボンド層300のAl濃度（原子%）の

サイクル数依存性を示す。図25より、比較例の基材/TBCでは、ボンド層300のAl濃度は初期の約18原子%から200サイクル後には数原子%に低下し、その後徐々に1原子%以下に減少して、約600サイクルでYSZ層は剥離した。一方、実施例1~8の基材/MPL/TBCでは、Al濃度はサイクル数の増加に対して徐々に低下し、1600~1800サイクル前後で1原子%以下に低下し、YSZ層は剥離した。

[0115] ボンド層300のAl濃度が数原子% (図25の破線で示す) 以下になると、TGOは $Al_2O_3$ のほかにも $Cr_2O_3$ 、 $NiAl_2O_4$ の酸化物が観察されるようになり、これら酸化物はボンド層300の周辺から形成し、中心側に進展して、TGO全体に形成されたとき、YSZ層は全面に亘って剥離する。

[0116] 実施例1~8の基材/MPL/TBCでは、MPL層によってボンド層300のAl濃度が高く維持され、 $Al_2O_3$ 主体のTGOが形成および維持され、1000サイクル前後から、 $Cr_2O_3$ 、 $NiAl_2O_4$ 等が周辺に形成されるようになり、YSZ層の剥離は周辺から始まり、中心側へと伝播し、1850サイクルで全面剥離した。

[0117] 表1に記載の、ALLOY Xを含む各種Ni基耐熱合金からなる基材を用いた場合におけるAl拡散処理によるCr系多目的合金層203の形成について検討した。続いて、4サイクル、100サイクルの酸化試験を行い、試験片の断面組織観察と各元素の濃度分布の測定とを行った。得られた結果を以下に説明する。

[0118] 各試験片のAl拡散処理後の断面組織を図26A (ALLOY X)、図26B (ALLOY 601)、図26C (ALLOY 20)、図26D (ALLOY 825)、図26E (ALLOY 800HT)、図27A (ALLOY 625)、図27B (ALLOY 718)、図27C (ALLOY B2)、図27D (ALLOY 22) および図27E (ALLOY C276) に示す。これらの図より、Al拡散処理後では、いずれの試験片においても、Cr系多目的合金層203に相当する層の形成は認めら

れない。

[0119] 上記のA I拡散処理後の各試験片を4サイクル酸化した後の断面の組織を図28A (ALLOY 22、34.7原子%)、図28B (ALLOY 625、32.7原子%)、図28C (ALLOY C276、30.5原子%)、図28D (ALLOY X、30.1原子%)、図28E (ALLOY 718、26.2原子%)、図29A (ALLOY 825、25.2原子%)、図29B (ALLOY 20、23.4原子%)、図29C (ALLOY 601、24.5原子%)、図29D (ALLOY 800HT、21.7原子%)および図29E (ALLOY B2、20.1原子%)に示す(各図番の後ろの括弧内には基材の種類および基材に含まれる元素(Cr+Mo+Nb+W)の総和(原子%)を示す)。これらの組織写真は基材に含まれる元素(Cr+Mo+Nb+W)の総和(原子%)順に示している(図29Bおよび図29Cは例外)。

[0120] 上記のA I拡散処理後の各試験片を100サイクル酸化した後の断面の組織を図30A (ALLOY 22、34.7原子%)、図30B (ALLOY 625、32.7原子%)、図30C (ALLOY C276、30.5原子%)、図30D (ALLOY X、30.1原子%)、図30E (ALLOY 718、26.2原子%)、図31A (ALLOY 825、25.2原子%)、図31B (ALLOY 20、23.4原子%)、図31C (ALLOY 601、24.5原子%)、図31D (ALLOY 800HT、21.7原子%)および図31E (ALLOY B2、20.1原子%)に示す。これらの組織写真は基材に含まれる元素(Cr+Mo+Nb+W)の総和(原子%)順に示している(図31Bおよび図31Cは例外)。

[0121] 上記の各試験片について、A I拡散処理後、それに続く大気中での4サイクル酸化後、100サイクル酸化後の各元素の濃度分析を行った。Cr系多目的合金層203の内層を構成する元素と濃度をまとめて表2に示す。

[0122]



[表2]

		O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Nb	Mo
ALLOY 20	(Alバック)	0.0	4.3	0.6	24.7	1.1	15.5	0.4	53.4	0.1	0.1
ALLOY 20	(4cyc)	0.0	2.5	0.1	80.6	3.0	7.2	0.3	5.5	0.0	0.3
ALLOY 20	(100cyc)	0.0	0.0	0.5	86.2	3.4	5.6		4.3	0.0	0.1
ALLOY 800HT	(Alバック)	0.0	1.6	0.4	21.6	0.7	47.5	1.0	27.1	0.0	0.1
ALLOY 800HT	(4cyc)	0.0	6.5~15.7	0.7~1.0	23.3~30.1	0.4~0.5	41.7~53.9	0.7~1.1	7.4~17.2	0.1~0.2	0.~0.3
ALLOY 800HT	(100cyc)	0.0	1.9	0.4	68.8	1.6	22.1		4.7	0.0	0.5
ALLOY 601	(Alバック)	0.0	0.6	0.7	21.2	0.0	42.8	1.2	30.0	0.1	1.4
ALLOY 601	(4cyc)	0.0	4.7~10.3	1.1~1.2	27.8~30.7	0.1~0.5	45.3~50.7	0.6~1.3	8.8~12.3	0.1	1.8~1.9
ALLOY 601	(100cyc)	0.0	8.4	1.1	21.3	0.0	38.9		27.1	0.2	1.3
ALLOY 825	(Alバック)	0.0	0.8	0.5	25.1	0.6	32.3	0.3	36.6	0.0	2.1
ALLOY 825	(4cyc)	0.0	4.0	0.9	40.3	0.7	39.4	0.6	10.3	0.0	3.6
ALLOY 825	(100cyc)	0.0	2.2	0.8	44.7	1.1	32.6		11.8	0.0	6.7
ALLOY X	(Alバック)	0.0	0.9	1.3	23.9	1.1	20.2	2.5	44.8	0.0	5.2
ALLOY X	(4cyc)	0.0	5.2~7.2	0.2~0.7	65.2~65.9	2.5~3.1	7.9~8.9	0.3~0.8	6.4~6.6	0.0	9.2~9.8
ALLOY X	(100cyc)	0.0	1.1	0.9	43.7	0.8	19.3		16.5	0.0	17.8
ALLOY 201	(Alバック)	0.0	0.4~65.2	0.1~0.3	0.0	0.0~0.3	0.2	0.3~0.8	34.1~97.8		0.1
ALLOY 201	(4cyc)	0.0	16.1~33.0	0.0~0.4	0.0~0.1	0.0~0.2	0.1~0.5	0.4~0.7	57.9~82.3	0.0	0.1~0.2
ALLOY 201	(100cyc)	0.7	21.2~28.6	0.0~0.1	0.0	0.1~0.2	0.2~0.3	0.6~0.8	69.7~96.7	0.0	0.0~0.1
ALLOY 625	(Alバック)	0.0	0.7~67.0	0.2~0.6	6.9~25.0	0.3~0.9	1.5~5.0	0.3~0.7	22.4~61.9		1.3~5.2
ALLOY 625	(4cyc)	0.0	1.9~3.8	1.2~0.5	48.0~67.8	1.4~2.5	4.0~6.7	0.1~0.2	8.0~25.4		13.4~15.2
ALLOY 625	(100cyc)	1.6	1.7	0.8	45.5	1.7	5.1	0.1	27.2	0.4	15.8
ALLOY 718	(Alバック)	0.0	1.7	0.1	22.2	0.7	19.9	1.0	53.7		0.8
ALLOY 718	(4cyc)	0.0	4.6	2.2	34.1	1.2	28.6	1.6	25.3		2.4
ALLOY 718	(100cyc)	1.4	10.5	0.4	23.3	0.4	19.4	1.4	39.5	1.4	1.8
ALLOY B2	(Alバック)	0.0	1.2	0.2	1.0	0.9	2.2	0.9	75.4		18.2
ALLOY B2	(4cyc)	3.4	6.6	0.0	1.6	0.6	0.8	0.1	11.2		75.6
ALLOY B2	(100cyc)	7.4	0.1	0.2	0.5	0.5	0.3	0.2	2.8	0.0	87.3
ALLOY 22	(Alバック)	0.0	0.6	0.2	26.3	1.3	2.7	0.3	60.0		8.6
ALLOY 22	(4cyc)	0.0	2.2	1.0	47.1	1.1	4.1	0.5	21.5		22.4
ALLOY 22	(100cyc)	0.8	1.2	0.9	41.5	1.5	2.9	0.5	29.4	0.0	21.4
ALLOY C276	(Alバック)	0.0	0.6	0.3	19.5	1.2	6.7	1.0	60.1		10.7
ALLOY C276	(4cyc)	0	1.5~7.2	0.3~1.5	20.5~40.3	1.1~1.4	6.0~7.9	0.9~1.8	21.1~53.7		7.2~24.8
ALLOY C276	(100cyc)	1.5~4.4	1.3~1.9	0.6~1.0	30.9~33.4	0.9~2.1	6.7~7.2	1.1~1.5	21.6~21.7		26.6~30.8

[0123] 以上の組織観察の結果と各元素の濃度分布の分析結果から、Cr系多目的合金層203の形成について、基材中の各元素の濃度と以下のような関係が求められる。

[0124] 以下に、基材中のCr+Mo+Nb+Wの元素の濃度の総和とCr系多目的合金層との関係について、表3に示す。以下のように要約される。

[0125] [表3]

Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Nb	Mo	
0.9~7.2	23.9~65.9	0.8~3.1	7.9~20.2	0.3~2.5	16.5~44.8	0	5.3~17.8	(at%)

[0126] (1) Al拡散処理後では、Cr系多目的合金層の形成は、明瞭には観察されない。

(2) 4サイクル酸化後では、Cr系多目的合金層は以下の合金の基材で明瞭に観察される。

ALLOY 22、ALLOY 625、ALLOY C276、ALLOY X、

ALLOY 718、ALLOY 825、ALLOY 20

これらの合金のCr+Mo+Nb+Wの濃度の総和は23.4原子%以上である。

(ALLOY B2はMoが多く、Cr含有量が少ない)

(3) 4サイクル酸化後では、Cr系多目的合金層の形成は以下の合金では確認できない。

ALLOY 601、ALLOY 800HT

これらの合金のCr+Mo+Nb+Wの濃度の総和は24.5原子%以下である。

(4) 100サイクル酸化後では、Cr系多目的合金層の連続層を形成している合金は下記の通りである。

ALLOY 22、ALLOY 625、ALLOY C276

これらの合金のCr+Mo+Nb+Wの濃度の総和は30.5原子%以上である。

Cr系多目的合金層が不連続に形成されている合金は下記の通りである。

ALLOY X、ALLOY 718、ALLOY 825、ALLOY 20

これらの合金のCr+Mo+Nb+Wの濃度の総和は23.4原子%以上30.1原子%以下である。

Cr系多目的合金層が形成されていない合金基材は下記の通りである。

ALLOY 601、ALLOY 800HT

これらの合金のCr+Mo+Nb+Wの濃度の総和は24.5原子%以下である。

[0127] 以上の結果から、Cr系多目的合金層の形成には、合金基材中のCr、Mo、Nb、Wが効果的である。しかし、ALLOY B2の結果にみられるように、多量のMoはCr系多目的合金層を脆性にすることから、また、耐

酸化性の視点から、CrとMoとの複合添加が有効である。

[0128] 100サイクル酸化後の上記の各試験片の基材に含まれるFe(+Nb)の効果について説明する。基材に含まれる元素(Fe+Nb)の総和(原子%)順に示すと、図31D(ALLOY 800HT、45.3原子%)、図31B(ALLOY 20、35.4原子%)、図31A(ALLOY 825、29.9原子%)、図30E(ALLOY 718、21.6原子%)、図30D(ALLOY X、19.3原子%)、図31C(ALLOY 601、13.1原子%)、図30C(ALLOY C276、6.2原子%)、図30B(ALLOY 625、5原子%)、図30A(ALLOY 22、4.4原子%)および図31E(ALLOY B2、2.1原子%)となる(各図番の後ろの括弧内に基材に含まれる元素(Fe+Nb)の総和(原子%)を示す)。これらの図より、Fe(+Nb)の濃度が高いほど、Cr系多目的合金層203の形成は認められない。Cr系多目的合金層203の形成と維持に対しては、Fe(+Nb)の濃度は29.9原子%以下が望ましい。

[0129] 表1に示す各合金からなる耐熱合金基材100上に形成したRe系多目的合金層201の元素および濃度(原子%)を表4および表5に示す。表4および表5中、A1パックはA1拡散処理後、25cyc等は25サイクル酸化後等を意味する。

[0130]

[表4]

		Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Re	Nb	Mo	(Re+Cr+ Nb+Mo)
ALLOY X	(Alバック)	0	16.9	0.8	3.8	0.6	18.9	46.8	0	5.1	68.8
	(25 cyc)	0.1	18.1	1	6.7	0.1	13.6	46.8	0	4.6	69.5
	(100 cyc)	0	21.9	1.4	6.5	0	14.4	43.9	0	7.7	73.5
ALLOY 601	(Alバック)	0	20.2	0.8	3.9	0.6	18.9	48.6	0	0	68.8
	(25 cyc)	0.7	21.3	1.1	5.4	0.7	14.8	40.6	0	0	61.9
	(100 cyc)	0	25.6	0.8	5.9	0.4	15.9	45.5	0	0	71.1
ALLOY 20	(Alバック)	0	17.9	0.3	12.2	1	15.8	51.3	0	1.4	70.6
	(25 cyc)	0.6	19.7	1	13.9	0.4	9.2	44.8	0	1.3	65.8
	(100 cyc)	0	24.1	0.8	16.9	1	11.9	40.5	0	1.5	66.1
ALLOY 825	(Alバック)	0	17.3	0.4	8.9	0.4	14.4	48	0	2	67.3
	(25 cyc)	1.6	23.9	1.3	11.1	0.5	12.5	43.1	0	2.6	69.6
	(100 cyc)	0.3	19.7	0.3	10.6	0	13.7	44.4	0	1.9	66.0
ALLOY 800HT	(Alバック)	0	19.1	0.2	15	0	12.8	44.2	0	0	63.3
	(25 cyc)	0.7	20.3	0.2	16.4	0.2	8.2	42.7	0	0	63.0
	(100 cyc)	0	25.2	0.7	19.5	0	8.6	38.5	0	0	63.7
ALLOY 201	(Alバック)	0	0	0.5	0.4	0.2	24	70.1	0	0	70.1
	(4 cyc)	0	0.1	0.6	0.4	0.7	18.9	70.7	0	0	70.8
	(100 cyc)	Re含有層なし									
ALLOY 625	(Alバック)	0	16.4	0	2.4	0.5	20.4	50.9	2.3	0	69.6
	(4 cyc)	0	20.3	1.4	2.2	0.5	19.6	45.7	0	5.4	71.4
	(100 cyc)	0	19.9	0.8	1.8	0	18.8	49.4	0	3.1	72.4
ALLOY 718	(Alバック)	7.2	10.7	0	6	1.1	17.5	42.7	0	4.4	57.8
	(4 cyc)	0	19.3	0.3	5.8	0.2	17.5	48.8	0	1.2	69.3
	(100 cyc)	0	27.8	0.8	8.5	0	15.1	39.9	0	3.1	70.8
ALLOY B2	(Alバック)	0	0.6	0.6	0.8	1	29.3	49.5	0	10.4	60.5
	(4 cyc)	10.1	0.4	0.7	0.4	0	20.8	56.1	0	1.6	58.1
	(100 cyc)	Re含有層なし									
ALLOY 22	(Alバック)	0	18.5	1.3	1.4	0	22.3	45.9	0	5.4	69.8
	(4 cyc)	0	9.7	0.4	1.1	0.3	21	58.7	0	2.4	70.8
	(100 cyc)	0	11.1	0.7	0	0	24.3	46	0	12.4	69.5
ALLOY C276	(Alバック)	0	3.6	0.7	1.3	0.3	25.1	58.5	0	2	64.1
	(4 cyc)	0	15.5	0.6	3.3	0.8	19	45.7	0	9.4	70.6
	(100 cyc)	0	16.3	1.3	2.5	0.3	19.3	48.2	0	7.7	72.2

[表5]

Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Re	Nb	Mo
0~0.1	16.9~21.9	0.8~1.4	3.8~6.7	0~0.6	13.6~18.9	43.9~46.8	0	5.1~7.7 (at%)

[0131] 表4、5に示す結果は、以下のように要約される。

[0132] Re系多目的合金層201は、Al拡散処理後、4サイクル酸化後、25サイクル酸化後、100サイクル酸化後において、全ての合金基材で観察される。Re系多目的合金層201に含まれる元素(Re+Cr+Nb+Mo)の濃度の総和は、51.8原子%~73.5原子%である。しかし、100サイクル酸化後では、ALLOY B2とALLOY 201ではRe系多目的合金層201が消失している。これは、ALLOY 201は工業純度のNiであり、ALLOY B2のCr濃度は0.2原子%と極めて低い

ことによる。

[0133] [クリープ強度]

三種類の多目的合金層（R e系、W系、C r系）を形成したA L L O Y X基材のクリープ挙動を970℃、大気中、応力20～50MP aで調査した。その結果のラーソンミラーパラメータ（Larson Miller Parameter）プロットを図32に示す。ラーソンミラーパラメータは $P = T (C + \log t_r)$ で定義される。ただし、Tは絶対温度、 $t_r$ は破断時間（h）、Cは材料定数である。

[0134] 図32より、C r系多目的合金層203を形成したA L L O Y X基材の破断時間はA L L O Y X基材と同等であり、R e系多目的合金層201またはW系多目的合金層202を施工したA L L O Y X基材の破断時間は長時間側に位置している。すなわち、三種類の多目的合金層（R e系、W系、C r系）を形成したA L L O Y X基材では、強度低下は見られず、逆に、R e系多目的合金層201およびW系多目的合金層202では高強度化に寄与していることが明らかとなった。

[0135] R e系多目的合金層201を形成したA L L O Y X基材のクリープ曲線（970℃；大気中、応力22.5MP a、27.5MP a、40MP a）を図33Aおよび図33Bに示す。ここで、図33Aは歪の経時変化、図33Bは歪速度の経時変化を示す。図33Aおよび図33Bより、応力27.5MP aで比較すると、A L L O Y X基材の破断時間が220時間であるのに対して、基材/R e系多目的合金層201では380時間となっている。定常クリープ速度は、A L L O Y X基材に比較して、基材/R e系多目的合金層201では低下していることが明らかとなった。

[0136] 図33Aおよび図33Bに示したクリープ試験において、応力22.5MP aでのクリープ試験を歪3.5%、190時間で中断し、試験片の表面と断面組織を観察した結果を図34A、図34Bおよび図34Cに示す。図34Aは試験片全体、図34Bは図34Aの破線で囲んだ領域の拡大図、図3

4 Cは試験片の断面の組織を示す。図3 4 A、図3 4 Bおよび図3 4 Cより、試験片の表面には $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成され、縦クラック（応力軸に垂直）と部分的剥離が観察される。試験片の断面観察から、Re系多目的合金層2 0 1 /  $\beta$ -Ni Al皮膜が連続的に残存し、亀裂、剥離、等は観察されない。すなわち、基材と一緒にRe系多目的合金層2 0 1 /  $\beta$ -Ni Al皮膜はクリープ変形していることが分かる。

[0137] 図3 5 Aおよび図3 5 Bはそれぞれ、図3 4 Cに示した断面組織において、Re系多目的合金層2 0 1 /  $\beta$ -Ni Al皮膜の拡大写真および各元素の濃度分布を示す。図3 5 Aおよび図3 5 Bより、Re系多目的合金層2 0 1の組成（原子%）は2 5原子%Re - 3 5原子%Cr - 1 6原子%Ni - 1 0原子%Fe - 1 0原子%Moである。試験片の表面に形成された $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の一部が剥離しているが、Re系多目的合金層2 0 1および $\beta$ -Ni Al皮膜には、亀裂等の欠陥は見られない。 $\beta$ -Ni Al皮膜のAlは基材側への拡散浸透は見られず、クリープ変形にもかかわらず、Re系多目的合金層2 0 1はAlの拡散バリアとして機能している。

[0138] Re系多目的合金層2 0 1を形成したSUS3 1 0基材のクリープ挙動を9 0 0℃、大気中、応力2 2. 5 MPaで調査した結果を図3 6に示す。図3 6には、比較のために、SUS3 1 0基材のクリープ挙動を調査した結果も示す。図3 6より、例えば、クリープ時間2 0 0時間での歪（%）を比較すると、SUS3 1 0基材は2 1%であるのに対して、1 0  $\mu$ m、2 0  $\mu$ mの厚さのRe系多目的合金層2 0 1を形成したSUS3 1 0基材ではそれぞれ1 1%、8. 5%である。Re系多目的合金層2 0 1を形成することによって、SUS3 1 0基材の耐クリープ特性が改善されていることが分かる。

[0139] 図3 7 A、図3 7 B、図3 7 C、図3 7 D、図3 7 Eおよび図3 7 Fは、図3 6に示したクリープ試験の破断後の試験片の断面組織を示す。ここで、図3 7 Aおよび図3 7 BはSUS3 1 0基材のクリープ試験後の断面組織を示し、図3 7 Bは図3 7 Aの一部を拡大したものである。図3 7 Cおよび図3 7 Dは厚さ1 0  $\mu$ mのRe系多目的合金層2 0 1を形成したSUS3 1 0

基材のクリープ試験後の断面組織を示し、図37Dは図37Cの一部を拡大したものである。図37Eおよび図37Fは厚さ20 $\mu$ mのRe系多目的合金層201を形成したSUS310基材のクリープ試験後の断面組織を示し、図37Fは図37Eの一部を拡大したものである。これらの図より、SUS310基材では多数の微細な粒界割れが見られるのに対して、基材/Re系多目的合金層201では、粒界破壊の頻度は少ない。

[0140] ALLOY X基材にCr系多目的合金層203またはRe系多目的合金層201を形成し、それらの耐疲労特性を表6に示した条件で調査した。

[0141] 表6 疲労試験条件

試験波形	三角波
試験規格	ASTM E606/E606M-12
温度	760 $^{\circ}$ C
歪範囲	0.4%
歪速度	0.4%/sec

[0142] その結果、疲労破断サイクル数は、合金基材に対する相対値として、基材/Cr系多目的合金層203では1.16~1.24、基材/Re系多目的合金層201では2.59~2.75であった。

[0143] 以上の結果から、耐疲労特性は、基材/Cr系多目的合金層203では基材とほぼ同等であり、基材/Re系多目的合金層201では2倍以上に改善されていることが分かる。

[0144] 以上、この発明の実施の形態および実施例について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施の形態および実施例に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

### 符号の説明

- [0145] 100 耐熱合金基材  
 150 Al含有合金皮膜  
 201 Re系多目的合金層  
 202 W系多目的合金層

203 Cr系多目的合金層

300 ボンド層

400 トップ層



## 請求の範囲

- [請求項1] 耐熱合金基材と、  
上記耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域に設けられた R e 系、W系または C r 系の多目的合金層と、  
上記多目的合金層上の上記遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域に設けられた A l 含有合金からなるボンド層と、  
上記ボンド層上の上記遮熱を行うべき領域のみに設けられた遮熱性セラミックスからなるトップ層と、  
を有する耐熱合金部材。
- [請求項2] R e 系または W 系の上記多目的合金層、上記ボンド層および上記トップ層は上記耐熱合金基材の表面の上記遮熱を行うべき領域のみに設けられている請求項 1 記載の耐熱合金部材。
- [請求項3] 上記多目的合金層、上記ボンド層および上記トップ層は上記耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域のみに設けられ、上記遮熱を行うべき領域以外の部分の上記耐熱合金基材の表面を覆うように A l 含有合金皮膜が設けられている請求項 1 記載の耐熱合金部材。
- [請求項4] 上記多目的合金層は、R e 系の多目的合金層、W 系の多目的合金層および C r 系の多目的合金層から選ばれた互いに異なる 2 層が積層されたものからなる請求項 1 記載の耐熱合金部材。
- [請求項5] 上記耐熱合金基材の表面全体を覆うように C r 系の上記多目的合金層および当該多目的合金層上の A l 含有合金皮膜が設けられ、上記ボンド層および上記トップ層は上記 A l 含有合金皮膜上の上記遮熱を行うべき領域のみに設けられている請求項 1 記載の耐熱合金部材。
- [請求項6] 上記多目的合金層、上記ボンド層および上記トップ層は上記耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域のみに設けられ、上記遮熱を行うべき領域以外の部分の上記耐熱合金基材の表面を覆うように上記多目的合金層および当該多目的合金層上の A l 含有合金皮膜が設けられている請求項 3 記載の耐熱合金部材。

- [請求項7] 上記耐熱合金基材の表面全体を覆うようにCr系の上記多目的合金層および当該多目的合金層上の、上記ボンド層を兼用するAl含有合金皮膜が設けられ、上記トップ層は上記Al含有合金皮膜上の上記遮熱を行うべき領域のみに設けられている請求項3記載の耐熱合金部材。
- [請求項8] 上記耐熱合金基材はCr、Mo、NbおよびWからなる群より選ばれた少なくともCrを含む一種または二種以上の金属を総和で24.5原子%より多く含有するNi基合金からなり、上記多目的合金層はCr系である請求項1記載の耐熱合金部材。
- [請求項9] 上記Ni基合金はCrを18.7原子%以上含有し、Mo、NbおよびWからなる群より選ばれた一種または二種以上の金属を総和で5.7原子%以上19.2原子%以下含有し、FeおよびNbを総和で13.1原子%以下含有する請求項8記載の耐熱合金部材。
- [請求項10] 上記耐熱合金基材はNi基単結晶超合金からなり、上記多目的合金層はRe系である請求項1記載の耐熱合金部材。
- [請求項11] 上記ボンド層を構成する上記Al含有合金はMCrAlY (M=Co, Ni)、 $\beta$ -NiAl、 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Alまたは $\gamma$ -Ni (Al, Cr) からなる請求項1~10のいずれか一項記載の耐熱合金部材。
- [請求項12] 上記トップ層を構成する上記遮熱性セラミックスは、ジルコニウムとイットリウムと酸素とを含有する酸化物セラミックス、アルミニウムとイットリウムと酸素とを含有する酸化物セラミックス、アルミニウムとランタンと酸素とを含有する酸化物セラミックス、アルミニウムとサマリウムと酸素とを含有する酸化物セラミックス、セリウムと酸素とを含有する酸化物セラミックスおよびトリウムと酸素とを含有する酸化物セラミックスからなる群より選ばれた少なくとも一種からなる請求項1~11のいずれか一項記載の耐熱合金部材。
- [請求項13] 耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域に

R e系、W系またはC r系の多目的合金層を形成する工程と、

上記多目的合金層上の上記遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域にA l含有合金からなるボンド層を形成する工程と、

上記ボンド層上の上記遮熱を行うべき領域のみに遮熱性セラミックスからなるトップ層を形成する工程と、

を有する耐熱合金部材の製造方法。

[請求項14] 上記耐熱合金基材の表面の上記遮熱を行うべき領域のみに上記多目的合金層を形成した後、上記多目的合金層上に上記ボンド層および上記トップ層を順次形成する請求項13記載の耐熱合金部材の製造方法。

[請求項15] 上記耐熱合金基材の表面の上記遮熱を行うべき領域のみに上記多目的合金層を形成し、A l拡散処理を施すことにより上記遮熱を行うべき領域以外の部分の上記耐熱合金基材の表面を覆うようにA l含有合金皮膜を形成した後、上記多目的合金層上に上記ボンド層および上記トップ層を順次形成する請求項13記載の耐熱合金部材の製造方法。

[請求項16] 上記耐熱合金基材はC r、M o、N bおよびWからなる群より選ばれた少なくともC rを含む一種または二種以上の金属を総和で24.5原子%より多く含有するN i基合金からなり、上記ボンド層および上記トップ層を順次形成した後、高温で酸化を行うことにより上記耐熱合金基材と上記A l含有合金皮膜との反応により上記耐熱合金基材と上記A l含有合金皮膜との間にC r系の上記多目的合金層を形成する請求項15記載の耐熱合金部材の製造方法。

[請求項17] 上記耐熱合金基材はC r、M o、N bおよびWからなる群より選ばれた少なくともC rを含む一種または二種以上の金属を総和で24.5原子%より多く含有するN i基合金からなり、A l拡散処理を施すことにより上記耐熱合金基材の表面全体にA l含有合金皮膜を形成し、上記遮熱を行うべき領域のみに上記ボンド層および上記トップ層を順次形成した後、高温で酸化を行うことにより上記耐熱合金基材と上

記A I含有合金皮膜との反応により上記耐熱合金基材と上記A I含有合金皮膜との間にC r系の上記多目的合金層を形成する請求項15記載の耐熱合金部材の製造方法。

[請求項18]

上記耐熱合金基材はC r、M o、N bおよびWからなる群より選ばれた少なくともC rを含む一種または二種以上の金属を総和で24.5原子%より多く含有するN i基合金からなり、A I拡散処理を施すことにより上記耐熱合金基材の表面全体に上記ボンド層を兼用するA I含有合金皮膜を形成し、上記A I含有合金皮膜上の上記遮熱を行うべき領域のみに上記トップ層を形成した後、高温で酸化を行うことにより上記耐熱合金基材と上記A I含有合金皮膜との反応により上記耐熱合金基材と上記A I含有合金皮膜との間にC r系の上記多目的合金層を形成する請求項15記載の耐熱合金部材の製造方法。

[請求項19]

耐熱合金基材と、

上記耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域に設けられたR e系、W系またはC r系の多目的合金層と、

上記多目的合金層上の上記遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域に設けられたA I含有合金からなるボンド層と、

上記ボンド層上の上記遮熱を行うべき領域のみに設けられた遮熱性セラミックスからなるトップ層と、を有する耐熱合金部材を有する高温装置。

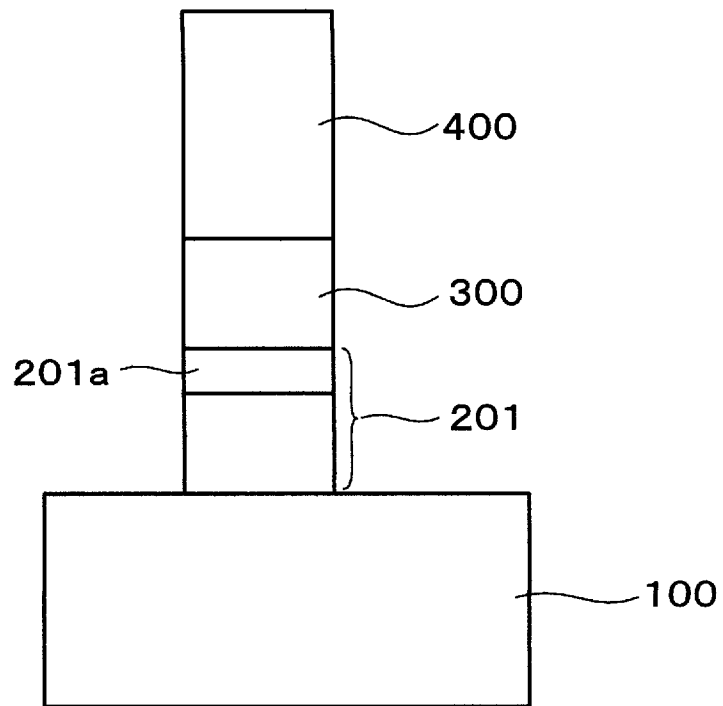
[請求項20]

耐熱合金基材の表面の遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域にR e系、W系またはC r系の多目的合金層を形成する工程と、

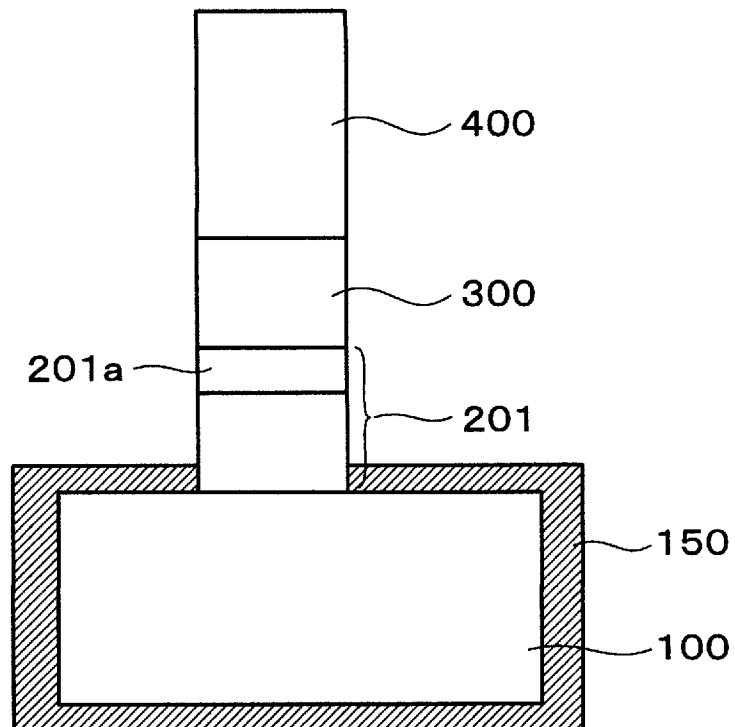
上記多目的合金層上の上記遮熱を行うべき領域を少なくとも含む領域にA I含有合金からなるボンド層を形成する工程と、

上記ボンド層上の上記遮熱を行うべき領域のみに遮熱性セラミックスからなるトップ層を形成する工程と、を実行することにより耐熱合金部材を製造する工程を有する高温装置の製造方法。

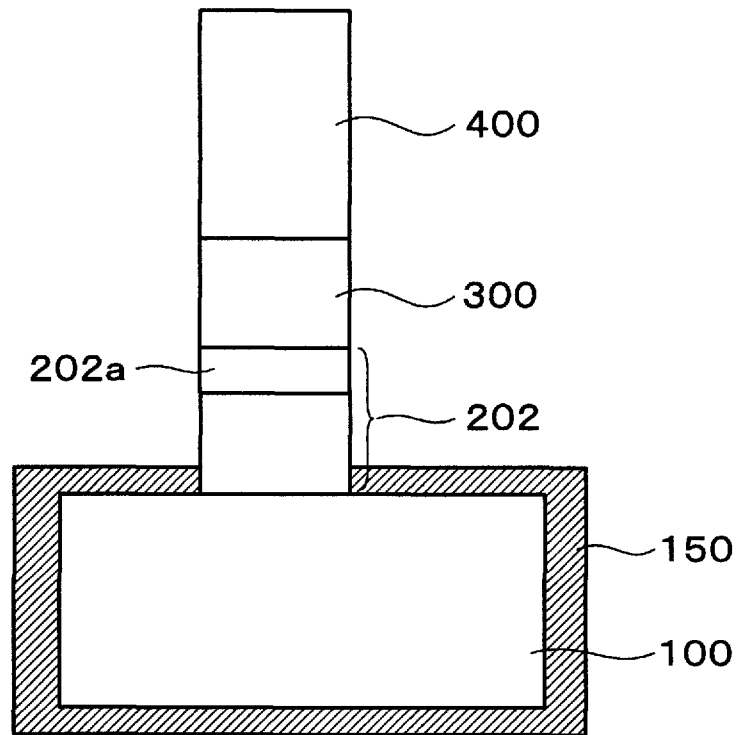
[図1]



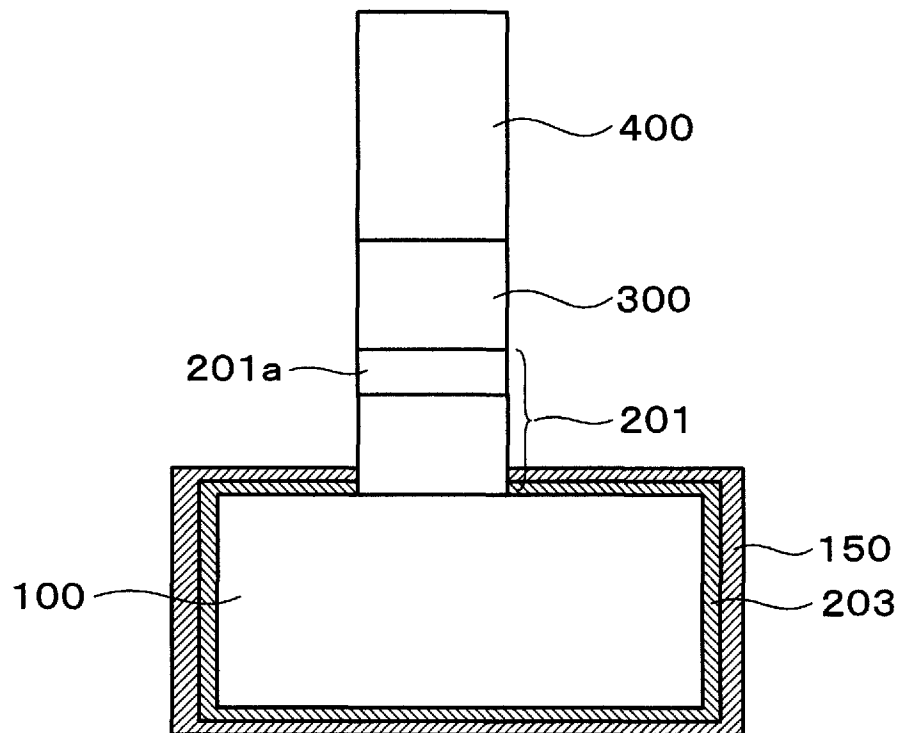
[図2]



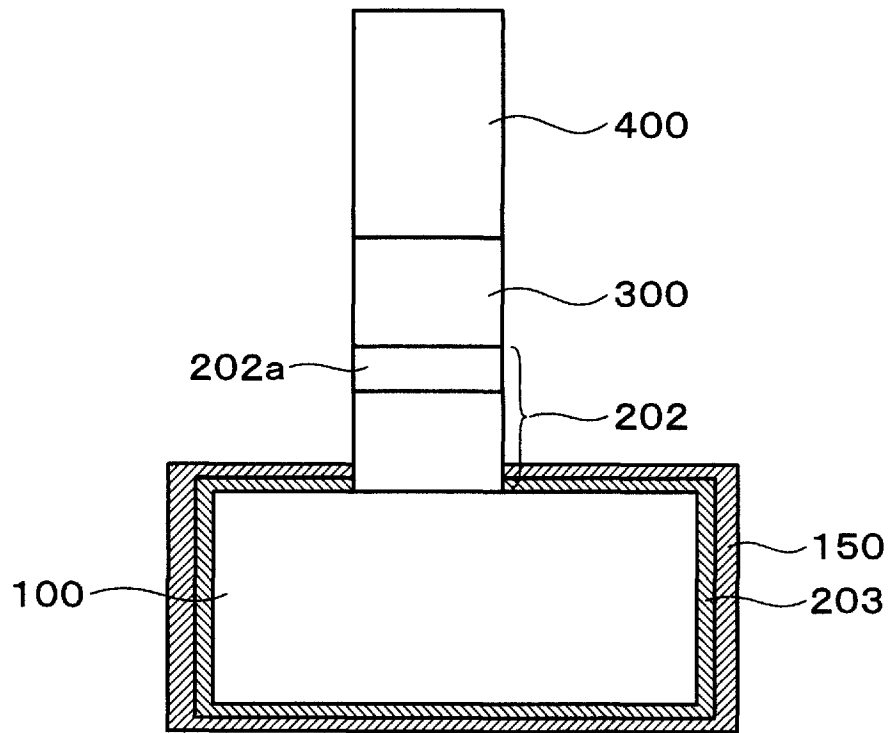
[図3]



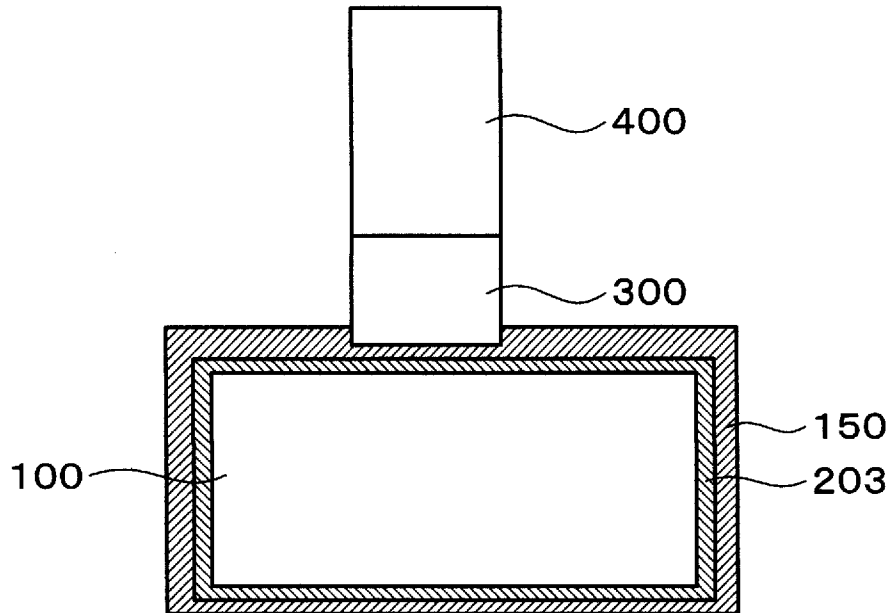
[図4]



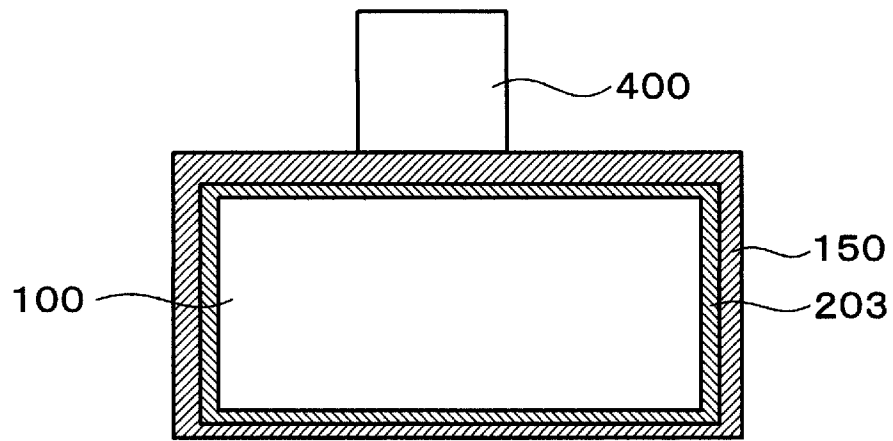
[図5]



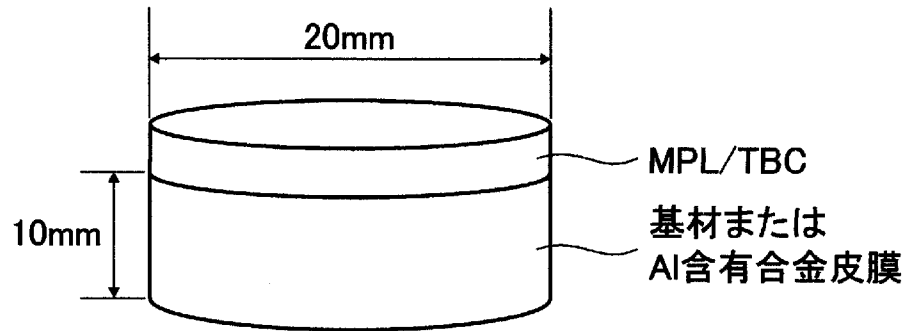
[図6]



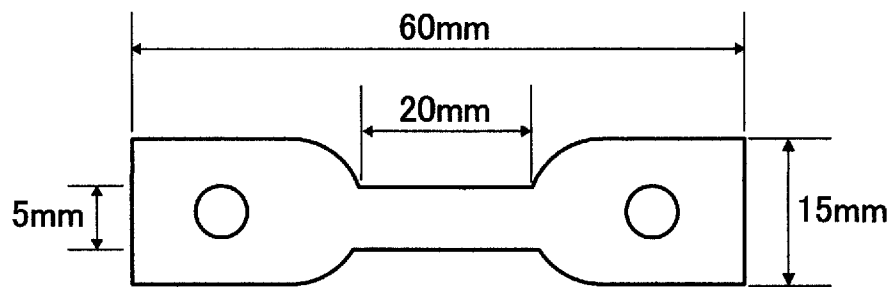
[図7]



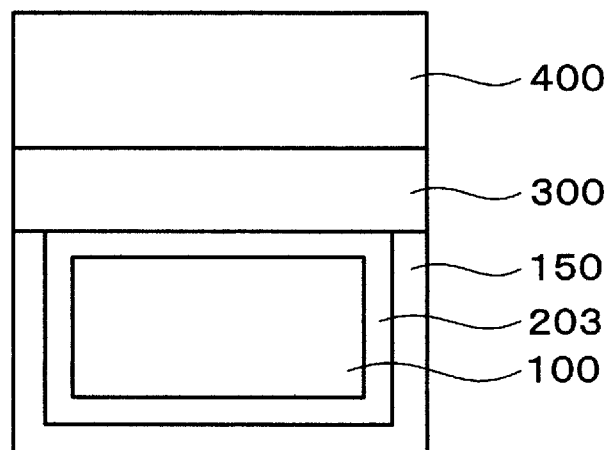
[図8]



[図9]

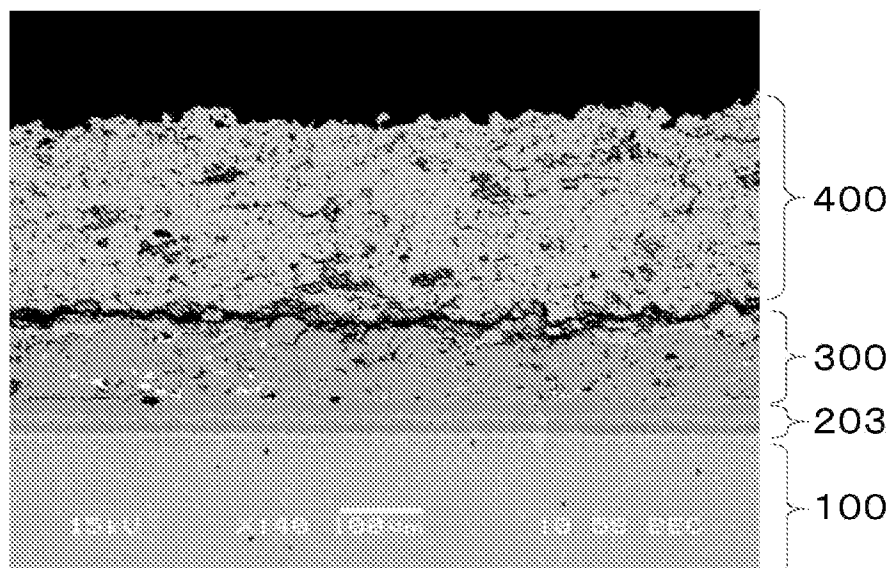


[図10]

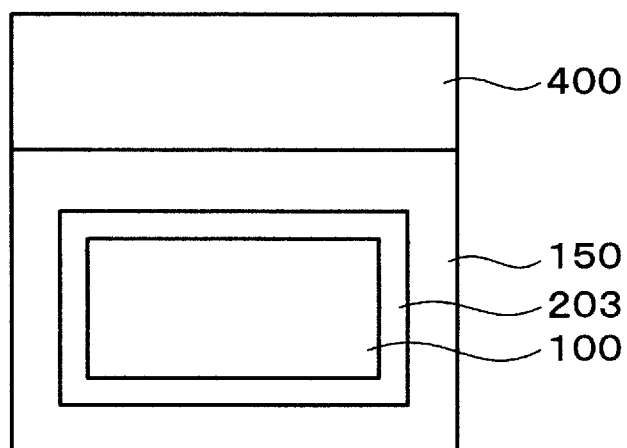




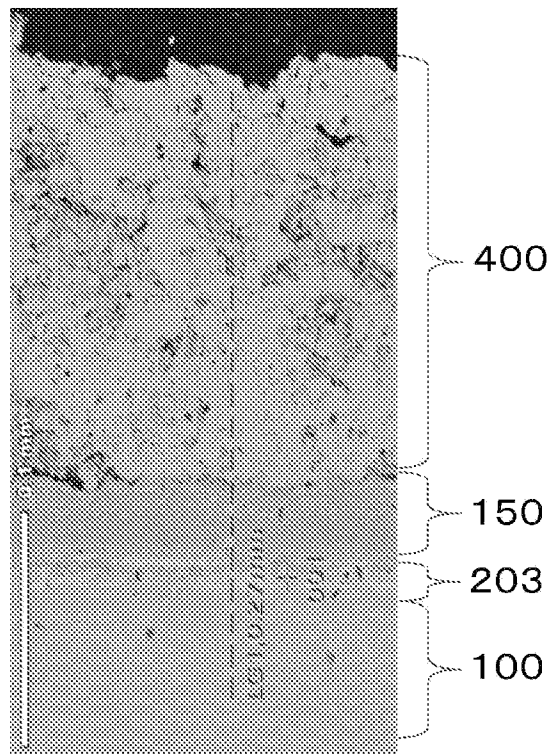
[図11]



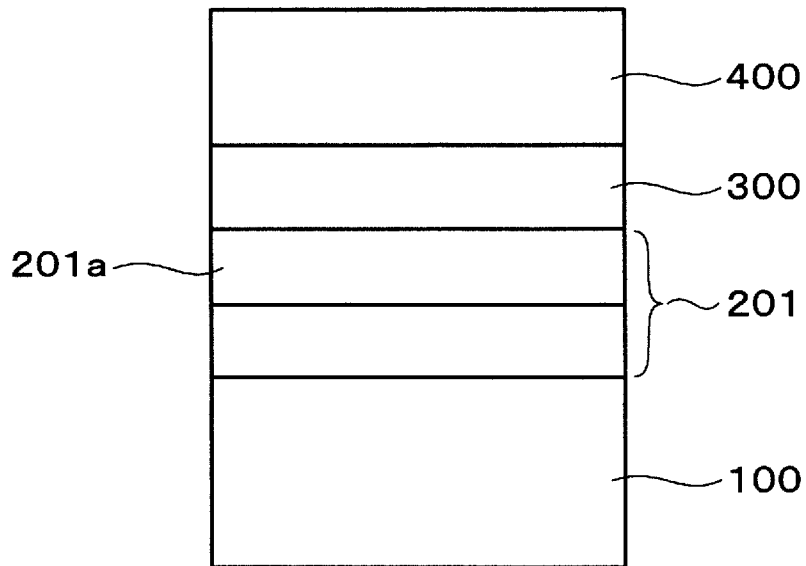
[図12]



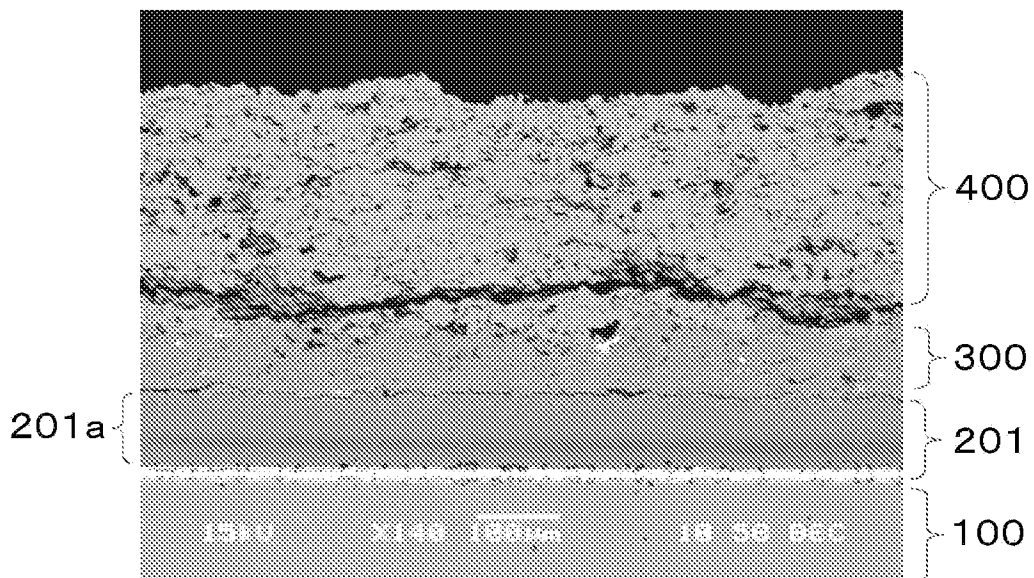
[図13]



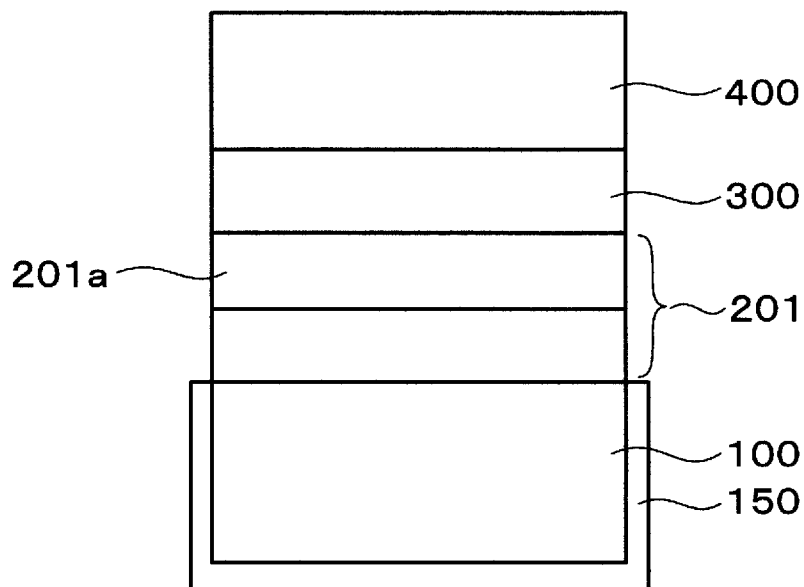
[図14]



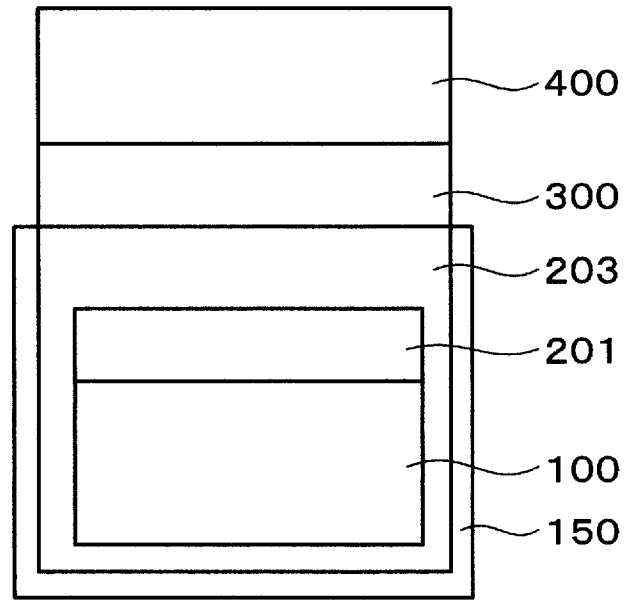
[図15]



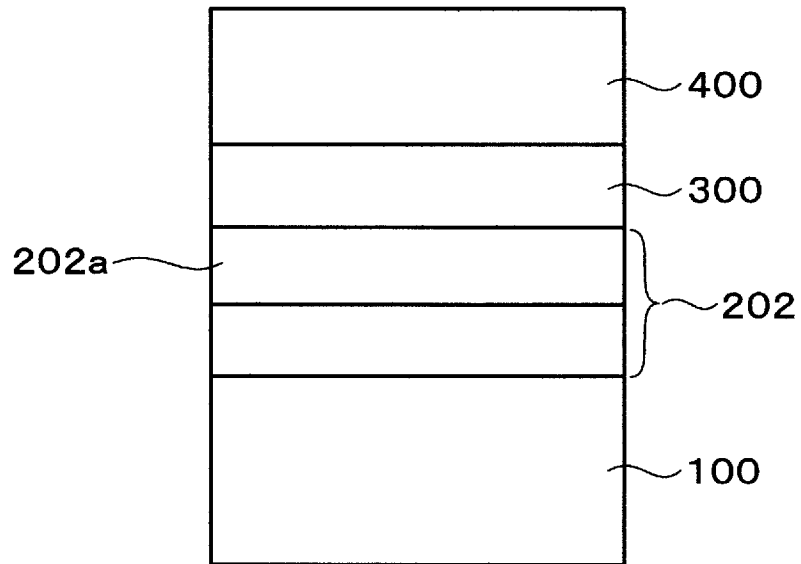
[図16]



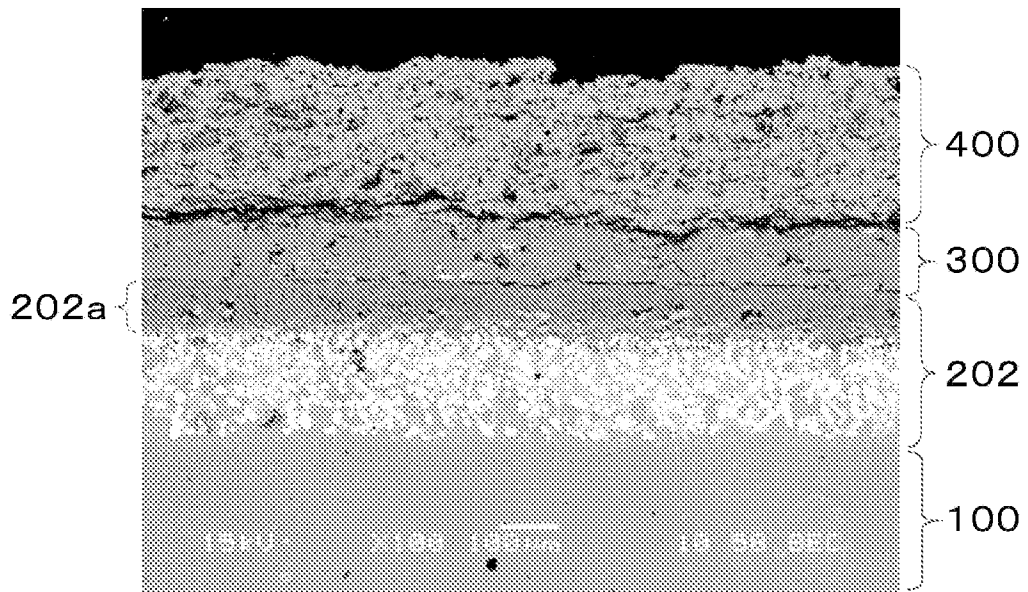
[図17]



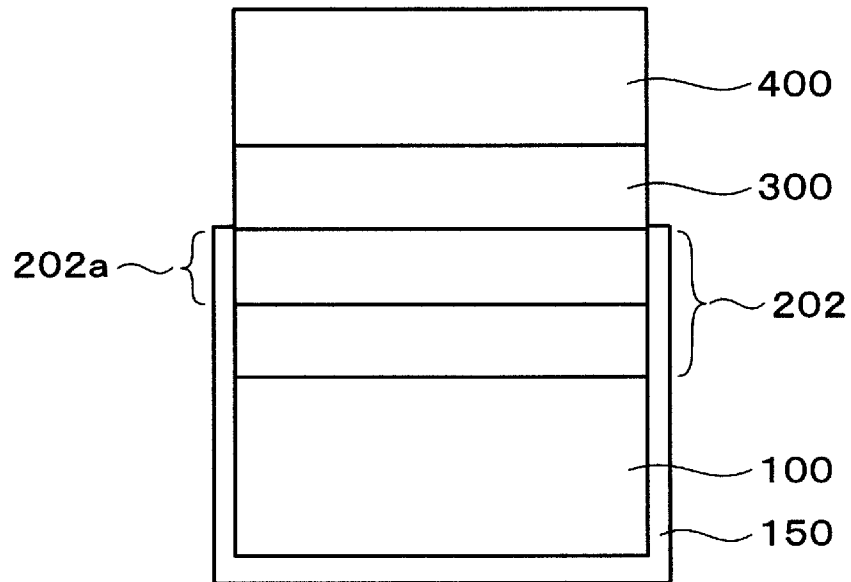
[図18]



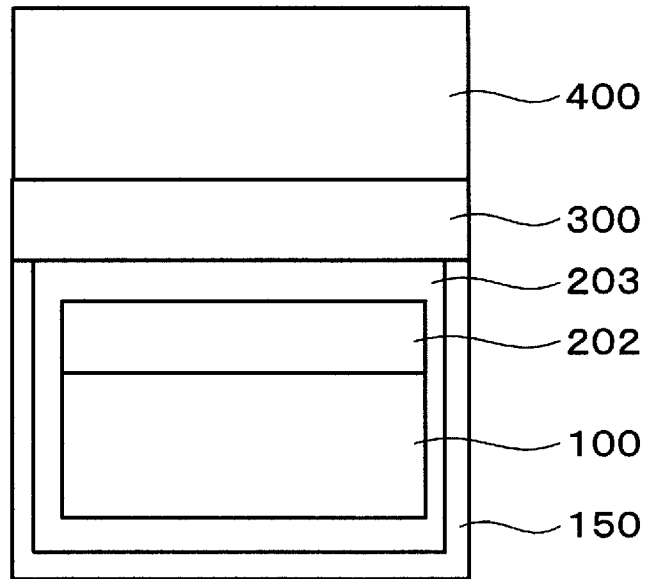
[図19]



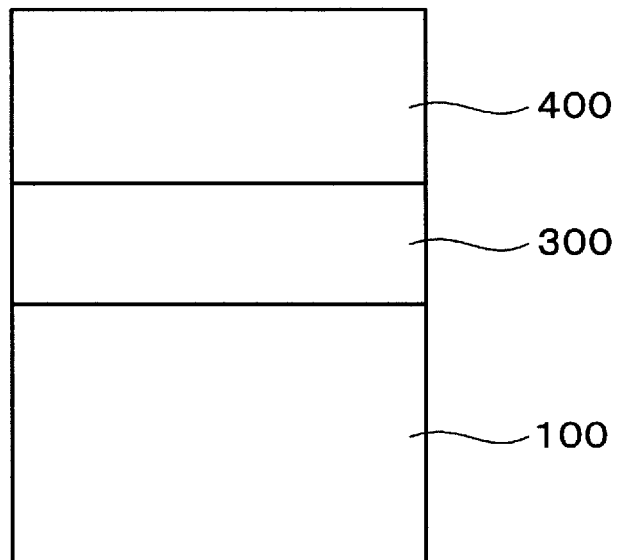
[図20]



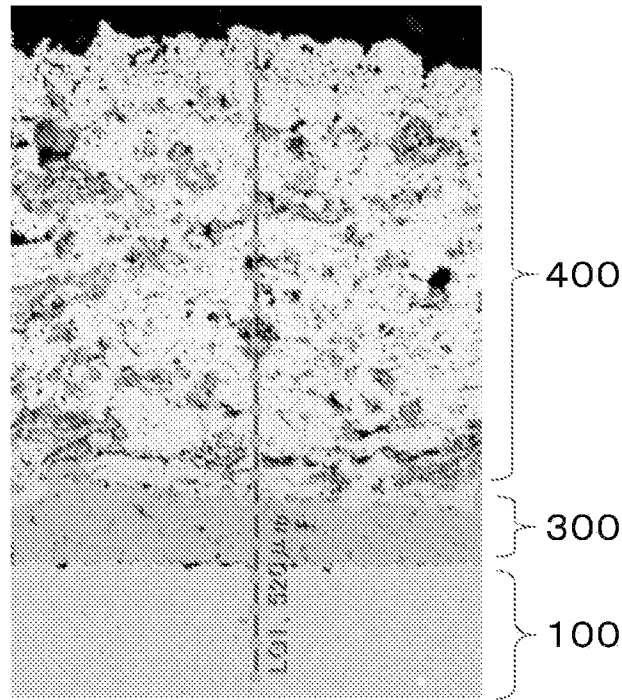
[図21]



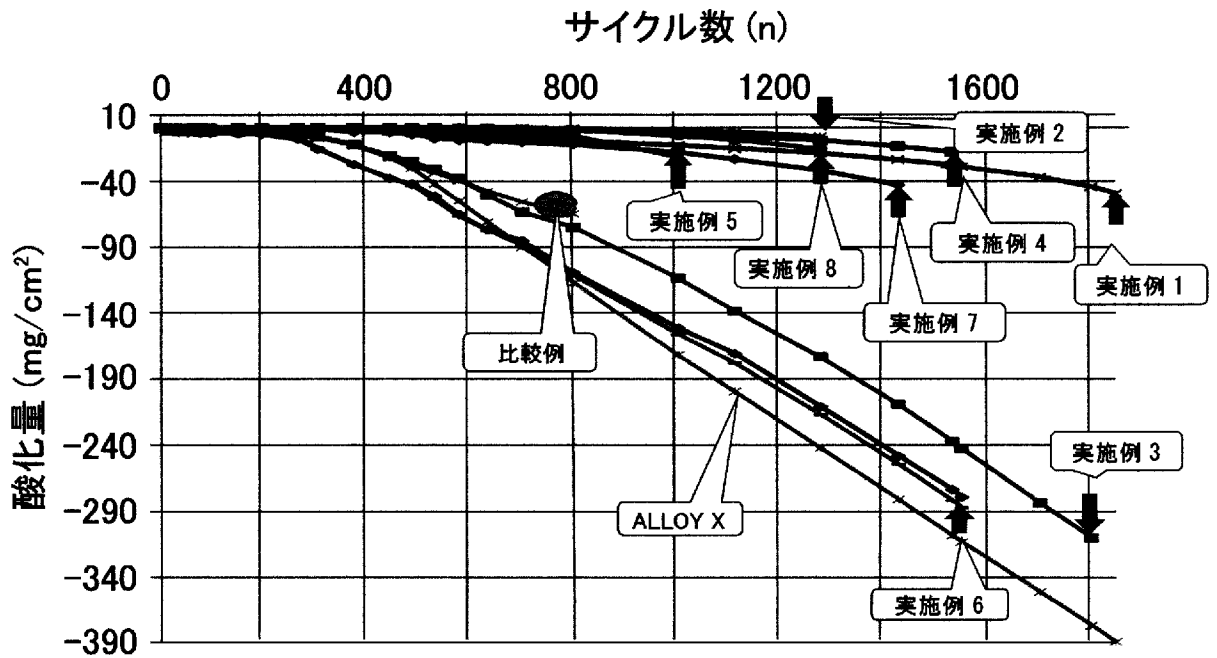
[図22]



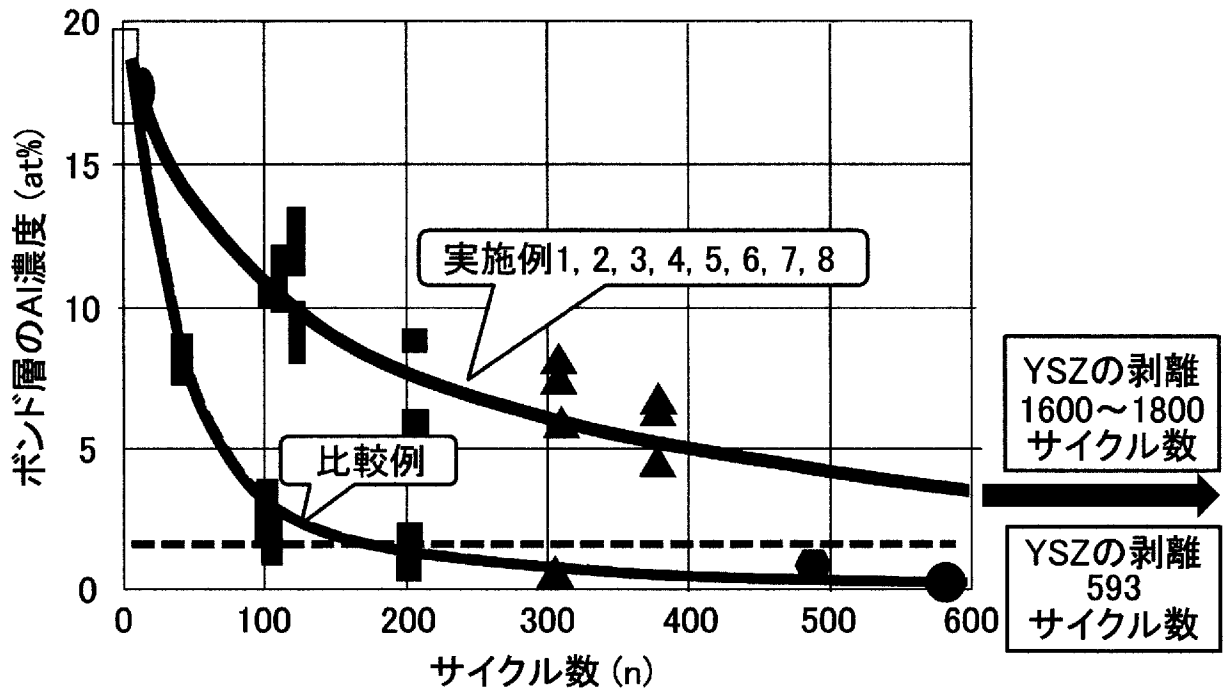
[図23]



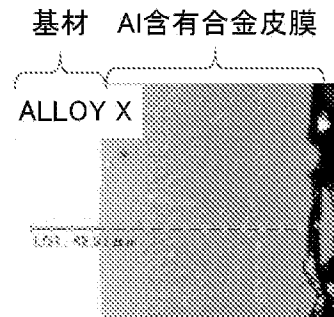
[図24]



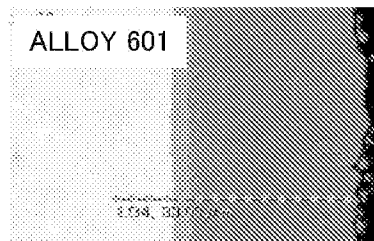
[図25]



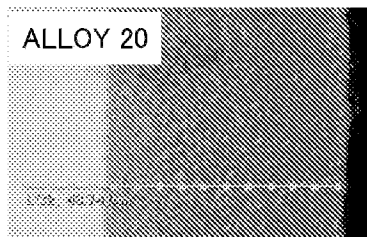
[図26A]




[図26B]

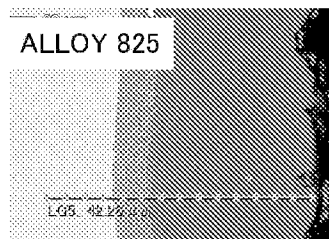



[図26C]

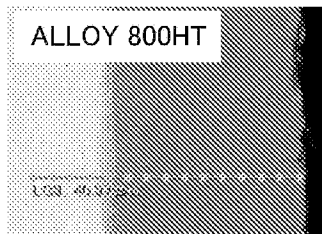





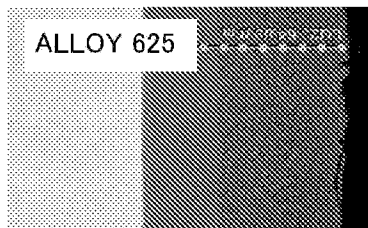
[26D]




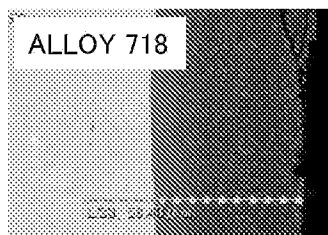
[26E]




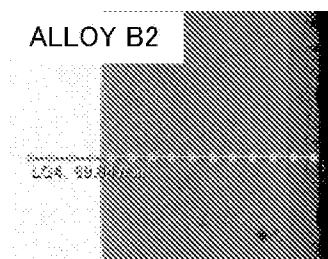
[27A]




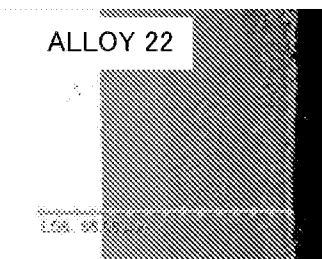
[27B]




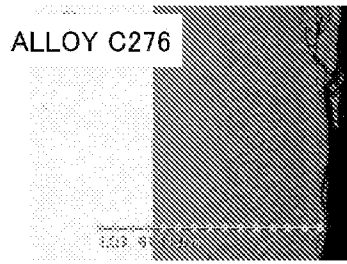
[27C]




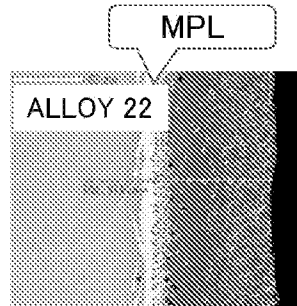
[27D]




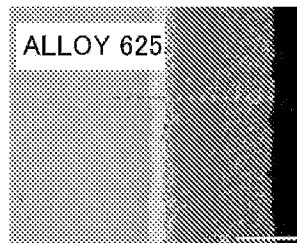
[27E]




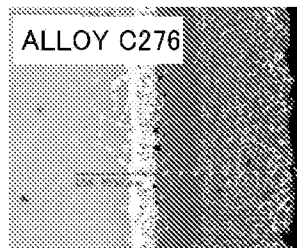
[28A]




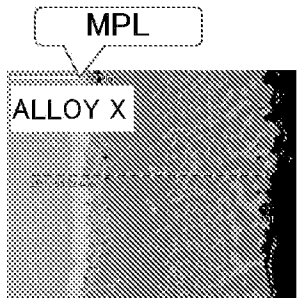
[28B]




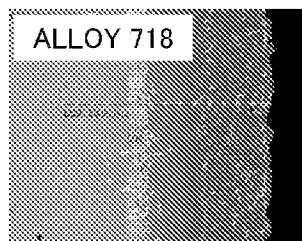
[28C]




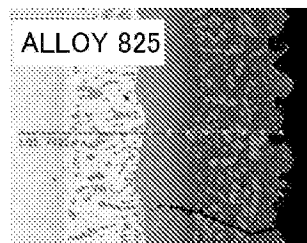
[28D]




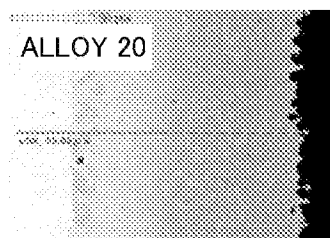
[28E]




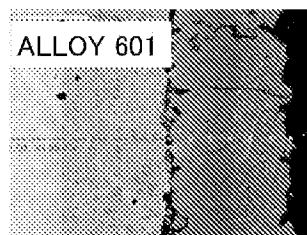
[29A]




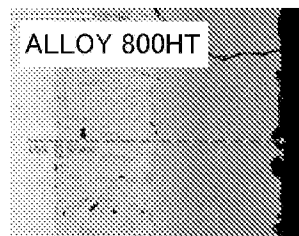
[29B]




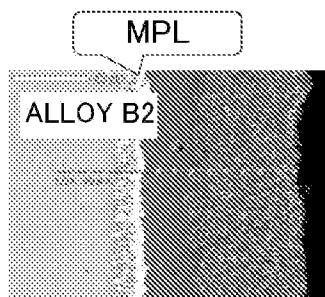
[29C]



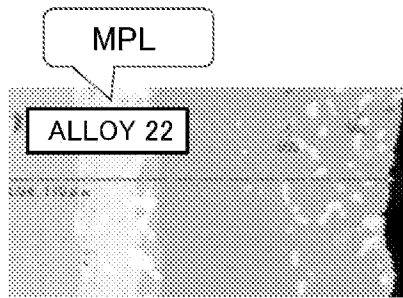
[29D]



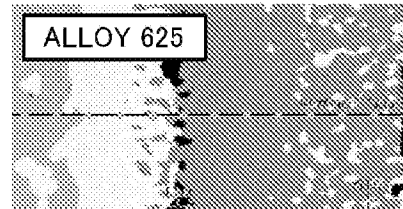
[29E]



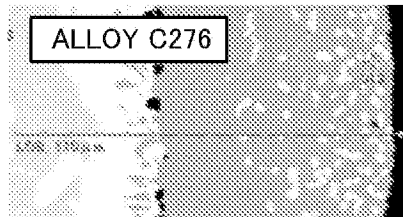
[図30A]



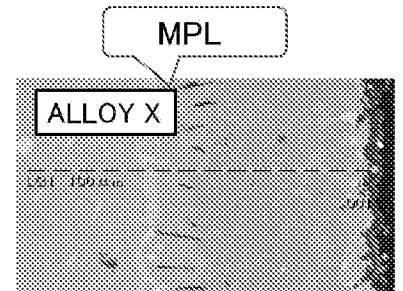
[図30B]



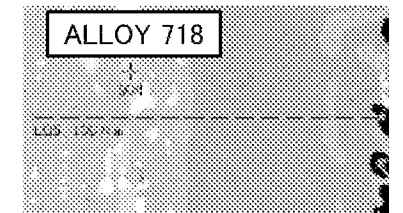
[図30C]



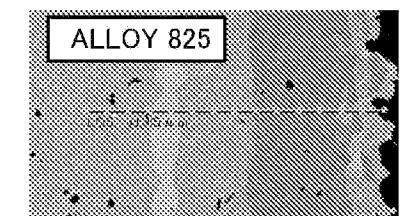
[図30D]


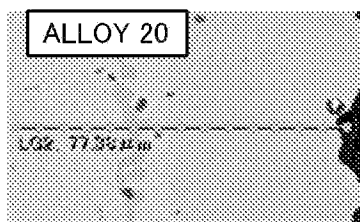

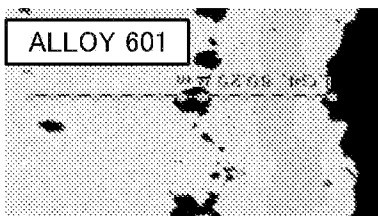

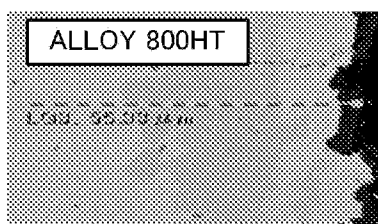

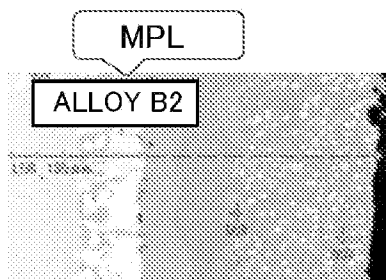


[図30E]

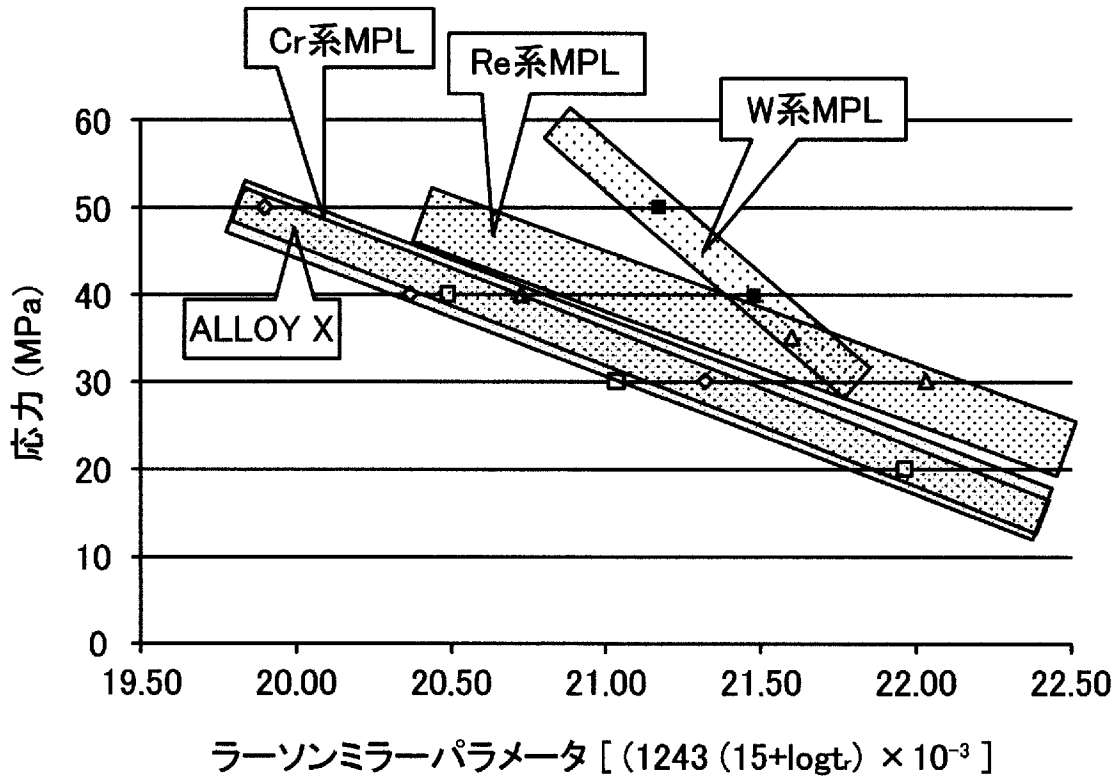


[図31A]

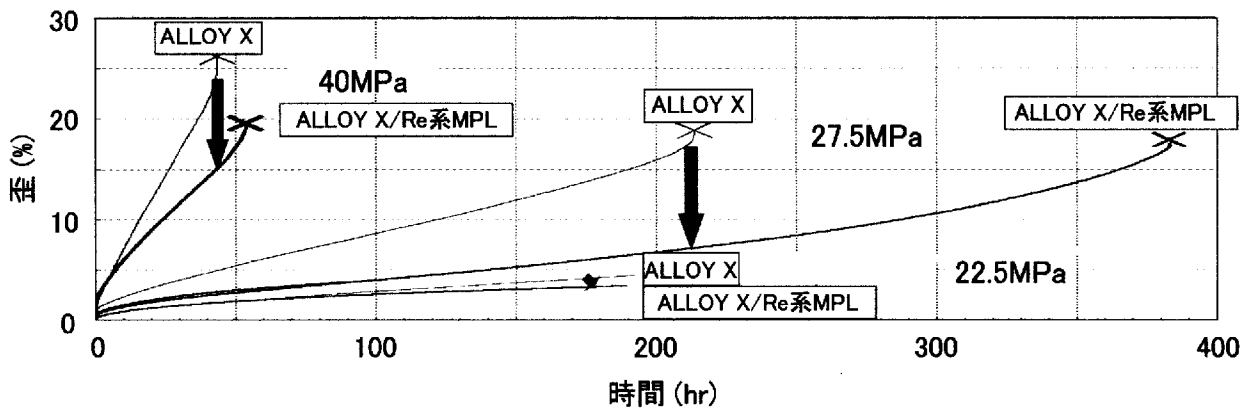


[31B][31C][31D][31E]

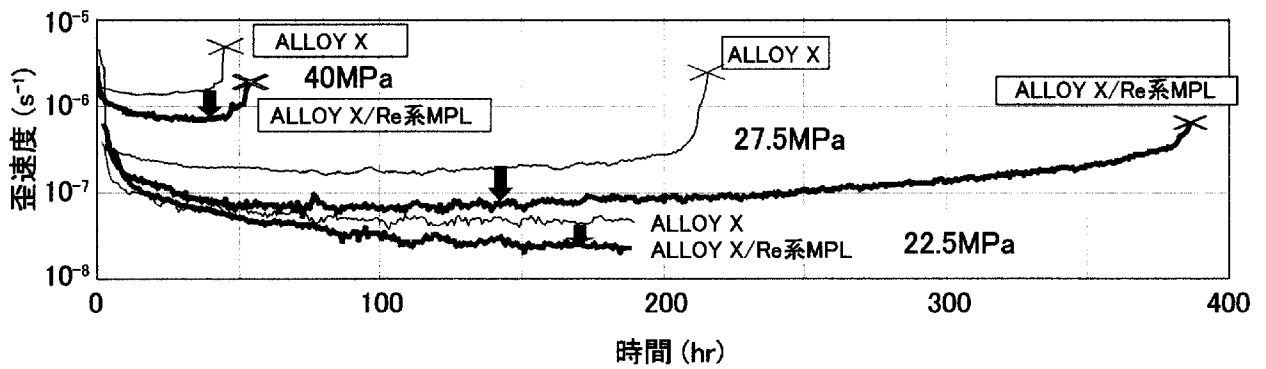
[図32]



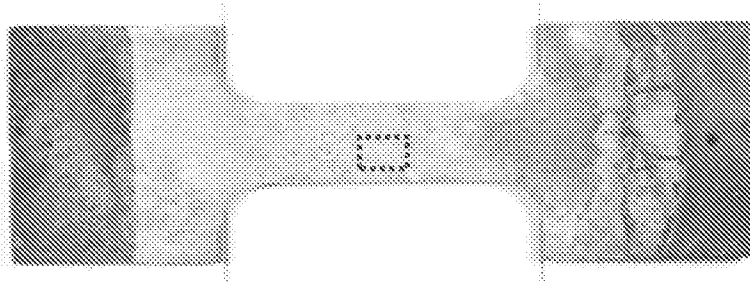
[図33A]



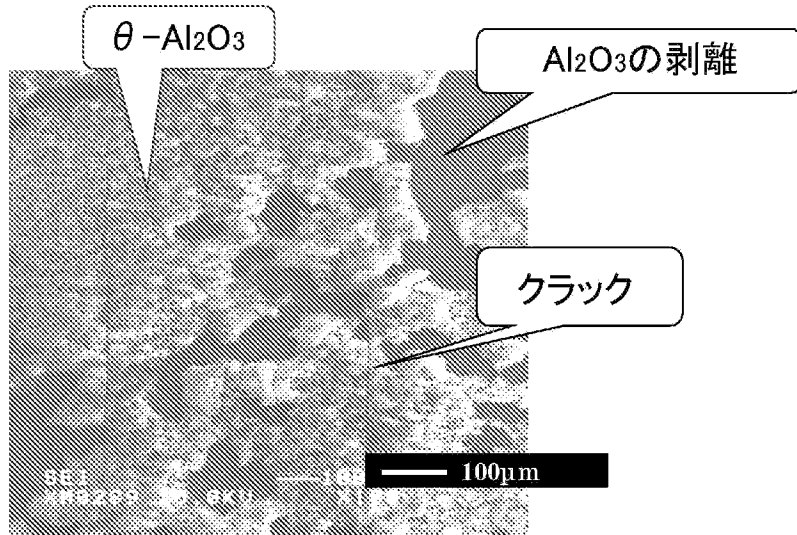
[図33B]



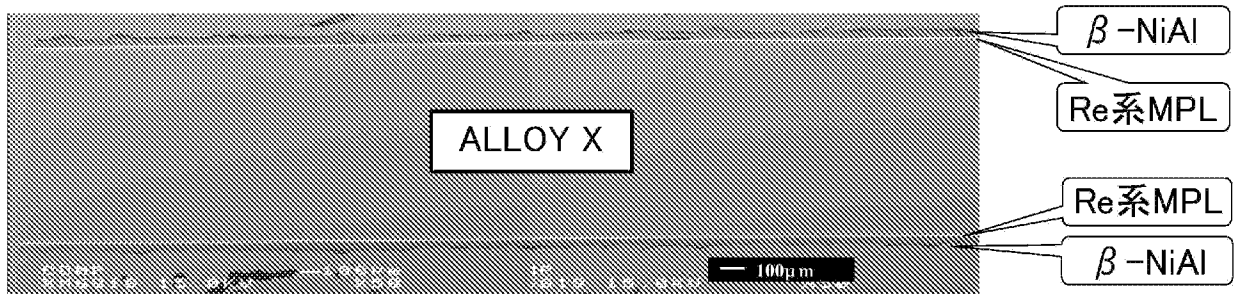
[図34A]



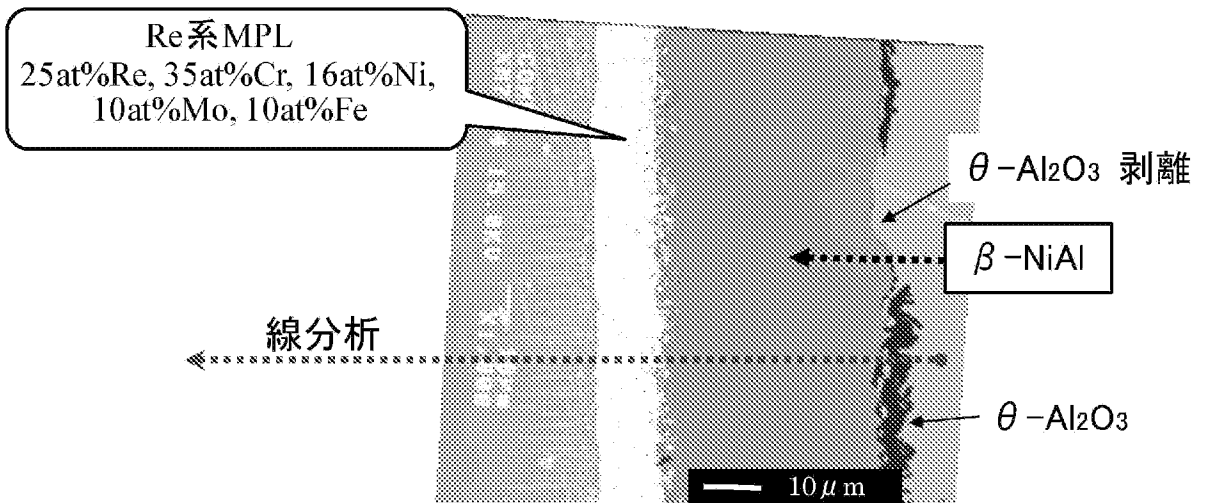
[図34B]



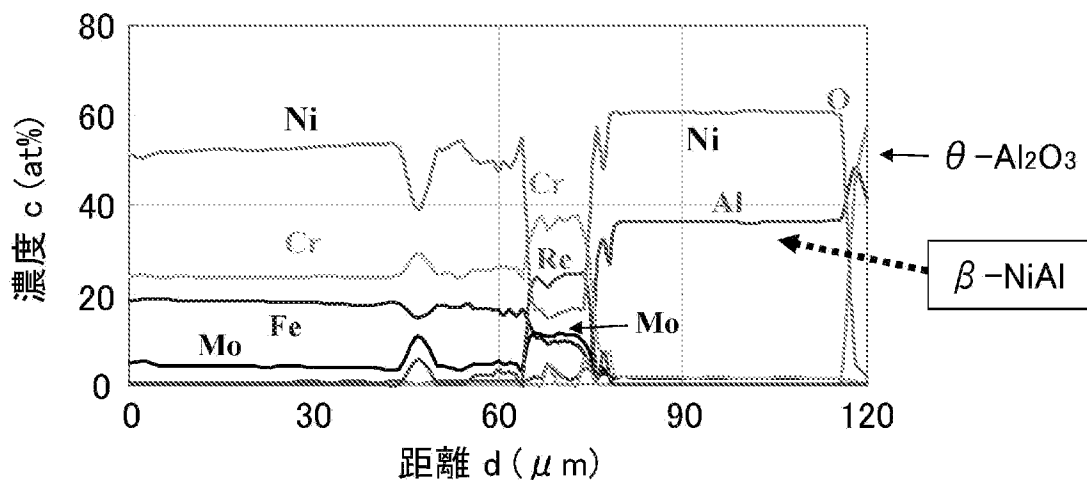
[図34C]



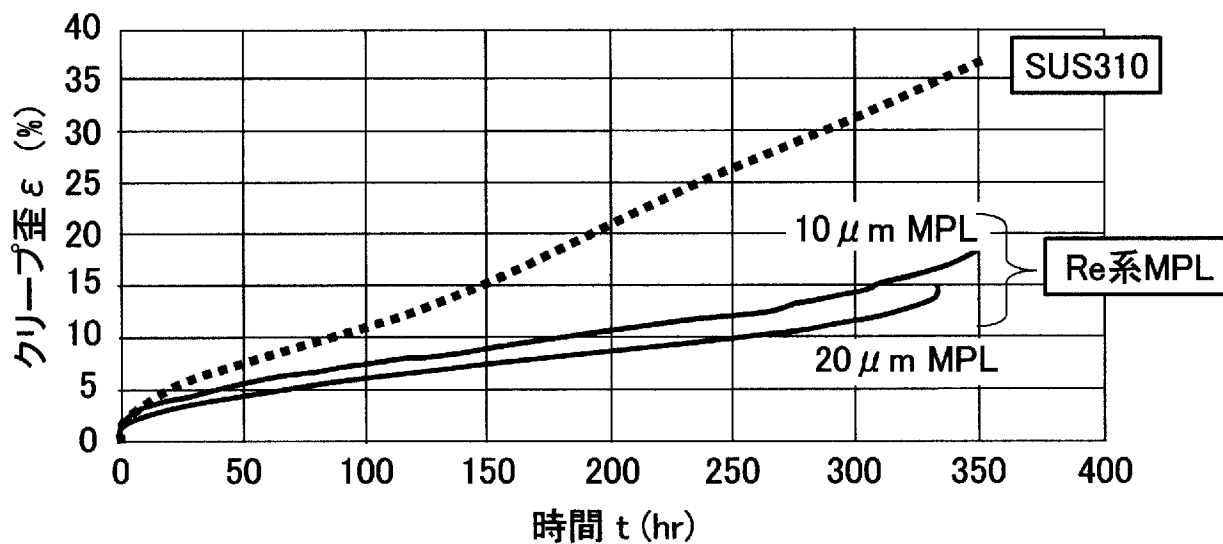
[図35A]



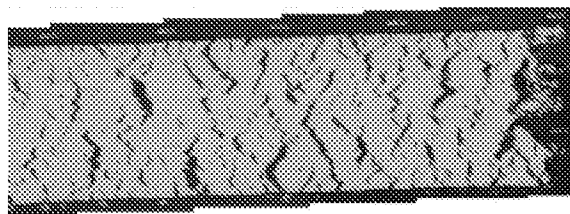
[図35B]



[図36]



[図37A]

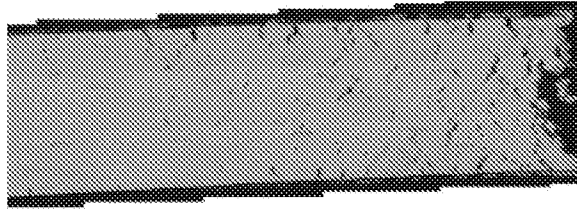


[図37B]

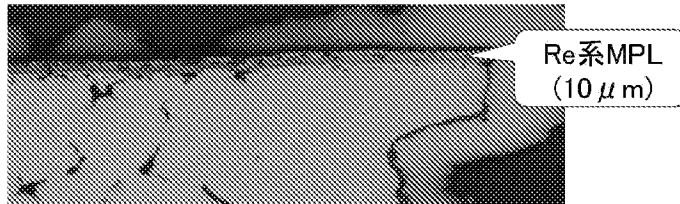




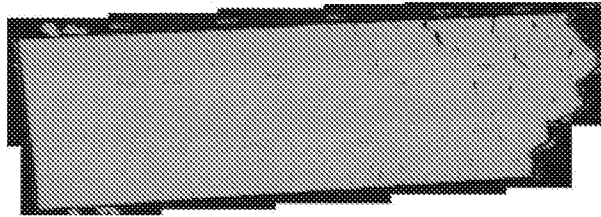
[図37C]



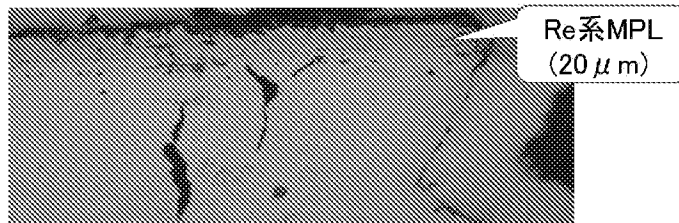
[図37D]



[図37E]



[図37F]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2021/014268

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C23C 10/48(2006.01)n; C23C 28/00(2006.01)i; C25D 5/02(2006.01)n; C25D 5/12(2006.01)n; C25D 5/50(2006.01)n; F02C 7/00(2006.01)n; F01D 5/28(2006.01)n; C23C 4/04(2006.01)n

FI: C23C28/00 B; F01D5/28; F02C7/00 C; C23C4/04; C23C10/48; C25D5/12; C25D5/50; C25D5/02 B

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C10/48; C23C28/00; C25D5/02; C25D5/12; C25D5/50; F02C7/00; F01D5/28; C23C4/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 5905336 B2 (MITSUBISHI HITACHI POWER SYSTEMS, LTD.) 20 April 2016 (2016-04-20) claims, paragraph [0047], example 1, fig. 2	1-4, 10-14, 19-20 5-9, 15-18
X A	JP 3857690 B2 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) 13 December 2006 (2006-12-13) claims, example 1, fig. 2, 4	1-3, 6-10, 12- 14, 19-20 4-5, 11, 15-18
X A	JP 4753720 B2 (EBARA CORPORATION) 24 August 2011 (2011-08-24) claims, paragraphs [0070]-[0079], [0088]-[0097], [0103], fig. 1-3, 6-13	1-3, 6-14, 19- 20 4-5, 15-18
A	JP 2004-35911 A (JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP) 05 February 2004 (2004-02-05)	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 June 2021 (14.06.2021)

Date of mailing of the international search report  
22 June 2021 (22.06.2021)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/014268

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-526907 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 08 September 2005 (2005-09-08)	1-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/014268

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 5905336 B2	20 Apr. 2016	US 2013/0323069 A1 claims, paragraph [0057], example 1, fig. 2	
JP 3857690 B2	13 Dec. 2006	US 2005/0064227 A1 claims, examples 1, fig. 2, 4	
JP 4753720 B2	24 Aug. 2011	US 2008/0081214 A1 claims, paragraphs [0118]-[0134], [0148]-[0157], [0164], fig. 1-3, 6-13	
JP 2004-35911 A	05 Feb. 2004	(Family: none)	
JP 2005-526907 A	08 Sep. 2005	US 2005/0181222 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 10/48(2006.01)n; C23C 28/00(2006.01)i; C25D 5/02(2006.01)n; C25D 5/12(2006.01)n; C25D 5/50(2006.01)n; F02C 7/00(2006.01)n; F01D 5/28(2006.01)n; C23C 4/04(2006.01)n FI: C23C28/00 B; F01D5/28; F02C7/00 C; C23C4/04; C23C10/48; C25D5/12; C25D5/50; C25D5/02 B		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C23C10/48; C23C28/00; C25D5/02; C25D5/12; C25D5/50; F02C7/00; F01D5/28; C23C4/04 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 5905336 B2（三菱日立パワーシステムズ株式会社）20.04.2016（2016-04-20） 特許請求の範囲，段落 [0047]，実施例1，図2	1-4, 10-14, 19-20  5-9, 15-18
X A	JP 3857690 B2（独立行政法人科学技術振興機構）13.12.2006（2006-12-13） 特許請求の範囲，実施例1，図2，図4	1-3, 6-10, 12-14, 19-20  4-5, 11, 15-18
X A	JP 4753720 B2（株式会社荏原製作所）24.08.2011（2011-08-24） 特許請求の範囲，[0070] - [0079]，[0088] - [0097]， [0103]，図1-3，図6-13	1-3, 6-14, 19-20  4-5, 15-18
A	JP 2004-35911 A（科学技術振興事業団）05.02.2004（2004-02-05）	1-20
A	JP 2005-526907 A（シーメンス アクチエンゲゼルシャフト）08.09.2005（2005-09-08）	1-20
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日  14.06.2021	国際調査報告の発送日  22.06.2021	
名称及びあて先  日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  瀧口 博史 4E 3032  電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2021/014268

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 5905336 B2	20.04.2016	US 2013/0323069 A1 特許請求の範囲, 段落 [0 0 5 7], 実施例 1, 図 2	
JP 3857690 B2	13.12.2006	US 2005/0064227 A1 特許請求の範囲, 実施例 1, 図 2, 図 4	
JP 4753720 B2	24.08.2011	US 2008/0081214 A1 特許請求の範囲, [0 1 1 8] - [0 1 3 4], [0 1 4 8] - [0 1 5 7], [0 1 6 4], 図 1 - 3, 図 6 - 1 3	
JP 2004-35911 A	05.02.2004	(ファミリーなし)	
JP 2005-526907 A	08.09.2005	US 2005/0181222 A1	