

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-68157

(P2004-68157A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/06	C 2 3 C 14/06	3 G 0 0 2
C 2 3 C 28/00	C 2 3 C 28/00	4 K 0 2 9
F 0 1 D 5/28	F 0 1 D 5/28	4 K 0 4 4
F 0 2 C 7/00	F 0 2 C 7/00	C
	F 0 2 C 7/00	D
審査請求 有 請求項の数 29 O L (全 11 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-286795 (P2003-286795)	(71) 出願人	590005449
(22) 出願日	平成15年8月5日 (2003.8.5)		ユナイテッド テクノロジーズ コーポレーション
(31) 優先権主張番号	10/212, 928		UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION
(32) 優先日	平成14年8月5日 (2002.8.5)		アメリカ合衆国, コネチカット 06101, ハートフォード, ユナイテッド テクノロジーズ ビルディング
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100099324
			弁理士 鈴木 正剛
		(72) 発明者	スーダンシュ ボーゼ
			アメリカ合衆国 コネチカット 06040, マンチェスター, パトリオット レーン 28
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オーバレイコーティング

(57) 【要約】

【課題】 改良された強度特性を有するオーバレイボンドコートを提供する。

【解決手段】 オーバレイコーティングは、離散された窒化物粒子を含んだM C r A l Y材料よりなる堆積ないしされた層を有してなる。窒化物粒子は0.1%から15.0%の範囲の体積分率で存在し、0.1ミクロンから10.0ミクロンまでの範囲の粒子の大きさを有する。コーティングはまた分散された酸化物粒子も有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板材料に施されるオーバーレイコーティングであって、複数の離散した窒化物粒子を含む堆積されたM C r A l Yオーバーレイコーティングを有してなる、ことを特徴とするオーバーレイコーティング。

【請求項 2】

前記窒化物粒子が窒化アルミニウム粒子を有してなる、ことを特徴とする請求項 1 記載のオーバーレイコーティング。

【請求項 3】

前記窒化物粒子が、体積分率で、0.1%以上で15.0%までの範囲、好ましくは0.5%以上で15.0%までの範囲の量だけ存在する、ことを特徴とする請求項 1 記載のオーバーレイコーティング。

10

【請求項 4】

前記窒化物粒子が0.1ミクロンから10.0ミクロンまでの範囲、好ましくは0.3ミクロンから0.5ミクロンまでの範囲の大きさを有している、ことを特徴とする請求項 1 記載のオーバーレイコーティング。

【請求項 5】

前記コーティングが複数の分散した酸化物粒子を更に含んでなる、ことを特徴とする請求項 1 記載のオーバーレイコーティング。

【請求項 6】

前記分散した酸化物粒子が酸化アルミニウム粒子を有してなる、ことを特徴とする請求項 5 記載のオーバーレイコーティング。

20

【請求項 7】

前記分散した窒化物粒子と酸化物粒子が、体積分率で、0.1%以上で15.0%までの範囲、好ましくは0.5%以上で15.0%までの範囲で存在する、ことを特徴とする請求項 6 記載のオーバーレイコーティング。

【請求項 8】

前記堆積されたM C r A l Yコーティングが、N i C o C r A l Yコーティングである、ことを特徴とする請求項 1 記載のオーバーレイコーティング。

【請求項 9】

分散強化された金属オーバーレイコーティングを基板材料の上に堆積する方法であって、
前記基板材料上にM C r A l Yコーティングを堆積するステップ、および
前記コーティング内に分散された、離散した窒化物粒子を形成するステップを有してなる、ことを特徴とする方法。

30

【請求項 10】

前記窒化物粒子の形成ステップが、前記堆積ステップの間に窒素を導入するステップを有してなる、ことを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記ガスの導入ステップが、1時間当たり2.0ミクロン以上の流量、好ましくは1時間当たり5.0ミクロンから1時間あたり100ミクロンまでの範囲の流量で、窒素を導入するステップを有してなる、ことを特徴とする請求項 10 記載の方法。

40

【請求項 12】

前記窒化物粒子に加えて酸化物粒子を形成するステップを更に有してなる、ことを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 13】

前記窒化物粒子と酸化物粒子の形成ステップが、前記形成ステップが起こるチャンバから窒素および酸素を導入することを有してなる、ことを特徴とする請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

50

前記ガスの導入ステップが前記チャンバから空気を導入するステップを有してなる、ことを特徴とする請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

前記堆積ステップが、アルゴン含有雰囲気において、環境温度以上の温度で、2 分間以上の時間で、0.005 Torr 以上の圧力で実施される陰極アーク法を用いて、前記 MCrAlY コーティングを堆積することを有してなる、ことを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 16】

前記温度が 300 °F (148.9) から 1000 °F (537.8) までの範囲であり、また 30 分から 60 分までの範囲の時間で、0.01 から 0.02 Torr の範囲の圧力で行われる、ことを特徴とする請求項 15 記載の方法。

10

【請求項 17】

前記堆積ステップが、1600 °F (871.1) から 1900 °F (1037.8) までの範囲の温度で、5 分間程度の時間で、30 から 40 トールの圧力で実施される低圧プラズマ溶射法を用いて、前記 MCrAlY コーティングを堆積させることを有してなる、ことを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 18】

コーティングを滑らかにするために前記コーティングを表面仕上げするステップと、前記表面仕上げステップの前においてコーティングを 1900 °F (1037.8) から 2100 °F (1148.9) の範囲の温度で 1 時間から 4 時間の時間だけ熱処理するステップを、さらに有してなる、ことを特徴とする請求項 9 記載の方法。

20

【請求項 19】

基板材料、および

前記基板材料の上に堆積された MCrAlY コーティングを有してなり、

前記コーティングが内部に分散された窒化物粒子を有する、ことを特徴とする物品。

【請求項 20】

前記窒化物粒子が、体積分率において、0.1% 以上で 15.0% までの範囲、好ましくは 0.5% 以上で 15.0% までの範囲の量で存在する、ことを特徴とする請求項 19 記載の物品。

【請求項 21】

前記窒化物粒子が、0.1 ミクロンから 10.0 ミクロンの範囲、好ましくは 0.3 ミクロンから 10.0 ミクロンの範囲の大きさを有している、ことを特徴とする請求項 19 記載の物品。

30

【請求項 22】

前記コーティングが前記窒化物粒子に加えて、分散された酸化物粒子を含んでなる、ことを特徴とする請求項 19 記載の物品。

【請求項 23】

前記窒化物粒子および酸化物粒子が、体積分率において、0.1% 以上で 15.0% までの範囲、好ましくは 0.5% 以上で 15.0% までの範囲で存在する、ことを特徴とする請求項 22 記載の物品。

40

【請求項 24】

前記 MCrAlY コーティングが NiCoCrAlY コーティングからなり、および前記基板材料がニッケル基合金とコバルト基合金とからなる群から選択される材料からなる、ことを特徴とする請求項 19 記載の物品。

【請求項 25】

前記 MCrAlY コーティング上に堆積された熱バリアコーティングを更に有してなる、ことを特徴とする請求項 19 記載の物品。

【請求項 26】

前記物品がガスタービンエンジン用の部品である、ことを特徴とする請求項 19 記載の物品。

50

【請求項 27】

物品を形成するための方法であって、
基板材料を用意するステップ、
前記基板材料上に M C r A l Y コーティングを堆積するステップ、および
前記コーティング内に分散された、離散された窒化物粒子を形成するステップ、を有してなる、ことを特徴とする方法。

【請求項 28】

前記分散された窒化物粒子を有した前記 M C r A l Y コーティング上に熱バリアコーティングを形成することを更に有してなる、ことを特徴とする請求項 27 記載の方法。

【請求項 29】

前記窒化物粒子の形成ステップが、前記窒化物粒子に加えて、前記コーティング内に酸化粒子を形成することを更に有してなる、ことを特徴とする請求項 27 記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は最新のガスタービンエンジンの高温部において使用される材料に適用ないし施される、改良されたオーバーレイコーティングないしボンドコーティングに関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

基板合金上の熱バリアコーティングは、通常は、金属ボンドコートの上に堆積ないし蒸着された断熱セラミック層を含んでいる。従来より熱バリアコーティングは、低圧プラズマ噴射、エアプラズマ、あるいは物理蒸着法などによる M C r A l Y の如きボンドコート上にイットリア部分安定化ジルコニア (yttria partially stabilized zirconia) を使用する。回転エアフォイルに適用するための典型的な熱バリアコーティングは、ニッケル基合金の単結晶鑄造物の上の金属ボンドコートよりなるものである。このボンドコートの上では、典型的には、電子ビーム蒸着法によって断熱層が蒸着される。セラミックは、薄い、アルミニウム酸化物よりなる熱成長した酸化物スケールの形成によって、ボンドコートに接着する。エンジン運転の間において熱成長した酸化物が成長する。酸化物スケールの成長に伴い、熱成長酸化物の残留応力が増加すると共にボンドコートのクリープが生じる。

30

【0003】

従って、強度、具体的にはクリープ強さが改善され、また熱バリアコーティング寿命の改善をもたらすオーバーレイボンドコートが必要とされている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、本発明の目的は改良された強度特性を有するボンドコートを提供することにある。

40

本発明の更なる目的は、改良された強度特性を有する、改良されたオーバーレイボンドコートを形成するための手段を提供することにある。

上述した各目的は、本発明のオーバーレイコーティングおよび堆積法ないし蒸着法によって達成される。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、改良されたオーバーレイコーティングが提供される。このオーバーレイコーティングは、離散した (離散的な) 窒化物粒子を内部に含む、M C r A l Y 材料よりなる堆積層ないし蒸着層を有してなるものである。本発明のオーバーレイコーティングはまた、分散ないし離散した窒化物粒子に加え、分散ないし離散した酸化物粒子もまた含

50

んでいる。

【0006】

ガスタービンエンジンの高温部において使用される部品の如き基板材料の上にオーバーレイコーティングを形成するための本方法は、概略的には、基板材料の上にM C r A l Yコーティングを堆積ないし蒸着すると共に、コーティング内に複数の離散した窒化物粒子を形成することを有してなるものである。この窒化物粒子は、好ましくは、堆積ないし蒸着ステップの間において、窒素を制御ないし調整しながら導入することで、形成される。また、窒化物粒子に加えて、分散ないし離散した酸化物粒子を形成しても良い。このような窒化物粒子や酸化物粒子を形成する場合は、例えば、これら形成の形成を行うチャンバ（チェンバー）、つまりこれら形成ステップが起こるチャンバ内に窒素および酸素、あるいは空気を導入することで行うことができる。拡散した粒子を有するオーバーレイないしボンドコーティングが形成された後、このオーバーレイコーティングないしボンドコーティング上に熱バリアコーティングが形成される。

10

【0007】

本発明に係わる拡散強化ないし分散強化された金属ボンドの適用による熱バリアコーティング、その形成方法の詳細、並びにこれらに付随する各目的および各特長は、以下の詳細な説明および添付図面に説明されている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、M C r A l Y型の系統のオーバーレイコーティングの、改良されたオーバーレイコーティングないしボンドコーティングを提供するものであり、これらコーティングは、最新のガスタービンエンジンの高温部（タービンおよび燃焼器部分）において使用されるブレードやペーンの如き部品に施した場合には特に有用である。本発明のオーバーレイコーティングないしボンドコーティングは、オーバーレイコーティングないしボンドコーティング内に粒子の拡散を組み込むことで、強度特性、特にクリープ強さを改良したものだ。粒子は窒化物粒子、または窒化物と酸化物の混合物である。

20

【0009】

本発明によれば、所望のセットの各強度特性を有するオーバーレイコーティングないしボンドコーティングは、基板材料を用意するステップ、基板材料の上にM C r A l Yタイプのコーティング材料の層を堆積ないし蒸着するステップ、およびコーティング内に複数の離散した窒化物粒子を形成するステップ、によって形成される。本発明のコーティングは、単結晶のニッケル基合金あるいはコバルト基合金の如き、最新のガスタービンエンジンの高温部（タービンおよび燃焼器部分）に使用される部品を形成するために使用されるいずれかの基板合金に施すことができる。堆積ないし蒸着されるオーバーレイコーティング材料は、いずれかの適切なM C r A l Yコーティングを有してなり、Mはニッケル、コバルト、鉄、およびこれらの混合物よりなる群より選択される。ガスタービンエンジン部品において使用される基板材料の上に堆積ないし蒸着される、特に有用なM C r A l Yタイプのコーティングは、N i C o C r A l Yコーティングである。この例示した、施されるN i C o C r A l Yコーティングは、20～24重量%までのコバルト、15～19重量%までのクロム、10～15重量%までのアルミニウム、0.1～0.4重量%までのハフニウム、0.4～1.25重量%までのイットリウム、および残部の必須的なニッケルからなる組成を有している。

30

40

【0010】

M C r A l Yコーティングは物理蒸着法あるいは低圧プラズマ溶射（噴射）法のいずれか一方を用いて堆積ないし蒸着される。陰極アーク法（cathodic arc process）などの物理蒸着法が用いられる場合は、処理はチャンバ内で実施される。チャンバは基板材料および蒸着される各材料を含んでなり、周囲温度（68°F：20）以上、好ましくは300°F（約148.9）から1000°F（約537.8）までの温度で、2分以上、好ましくは30分から60分間までの範囲において、0.005 Torr以上の圧力、好ましくは0.01から0.02 Torrの圧力で、実施される。この物理蒸着法は、

50

純アルゴン雰囲気やアルゴンとヘリウムの雰囲気のような、アルゴン含有雰囲気において実施される。低圧プラズマ溶射法が用いられる場合は、コーティングを形成するために使用された基板および各材料がチャンバ内に再度配置され、好ましくは1600°F(約871.1)から1900°F(約1037.8)までの範囲の温度で、およそ5分間程度の時間で、典型的に圧力が30から40 Torrの真空で、処理が実施される。

【0011】

MCrAlYコーティングを強化するため、複数の離散された窒化物粒子がコーティング内に組み込まれる。窒化物粒子は、好ましくは、窒素をチャンバ内に導入することで形成される。350リットルの容量を有するチャンバに対し、窒素は1時間あたり2ミクロン以上、好ましくは1時間あたり5.0ミクロンから100ミクロンの流量で導入される。コーティング工程の間にこうして形成された窒化物粒子は、体積分率ないし体積含有率(volume fraction)で0.1%以上で15.0%まで、好ましくは0.5%以上で15.0%までの体積分率で存在し、0.1ミクロンから10.0ミクロンまでの範囲の大きさ、好ましくは0.3ミクロンから0.5ミクロンまでの範囲の大きさを有する。この窒化物粒子は典型的にはコーティング全体に均一に分散ないし拡散されるが、勾配をもたせたり、あるいは他の用途の特定の微細構造をもたせるために調整しても良い。

10

【0012】

必要に応じて、このMCrAlYコーティングは、窒化物粒子に加えて酸化物粒子をコーティング内に組み込むことで強化される。窒化物粒子と酸化物粒子の混合物は、空気の如き酸素と窒素とを含有するガスをチャンバから導入することで形成される。窒化物粒子と酸化物粒子が形成された場合、これらは典型的にはコーティング全体に均一に分散ないし拡散されるが、勾配をもたせたり、あるいは他の用途の特定の微細構造をもたせるために、調整されてもよい。この窒化物粒子と酸化物粒子は、それぞれ、典型的には0.1ミクロンから10.0ミクロンまでの範囲、好ましくは0.3ミクロンから0.5ミクロンまでの範囲の大きさを有する。窒化物粒子と酸化物粒子は、0.1%以上で15.0%まで、好ましくは0.5%以上で15.0%までの体積分率だけ存在する。

20

【0013】

オーバーレイコートが堆積ないし蒸着されたならば、オーバーレイボンドコーティングを滑らかにするために、コーティングは表面仕上げされるか、ピーニングされる。オーバーレイコーティングは、堆積ないし蒸着された場合、90%以上の密度を有する。表面仕上げやピーニングステップを実行するために、いずれかの適切な従来技術が使用される。表面仕上げあるいはピーニングステップの前に、分散ないし拡散された窒化物粒子、あるいは分散ないし拡散された窒化物粒子と酸化物粒子は、1900°F(約1037.8)から2100°F(約1148.9)の温度で、1時間から4時間の範囲の時間で熱処理される。

30

【0014】

オーバーレイコーティングの形成後、セラミック熱バリアコーティングが、オーバーレイコーティングの上に堆積ないし蒸着される。セラミック熱バリアコーティングは、従来公知のいずれかの適切な熱バリアコーティングであってよく、また従来のものである技術を用いて堆積ないし蒸着される。

40

【0015】

本発明における分散ないし拡散は、以上説明した技術に加え、機械的または化学的な手法で達成される。

【0016】

本明細書に説明した発明を実証するため、以下の例が実施された。いくつかの第1段の高圧タービンブレードが、陰極アーク法を用いて形成された拡散強化されたボンドコートと同様に、従来のものであるボンドコートでコーティングが施された。各タービンブレードは、5重量%のクロム、10重量%のコバルト、5.65重量%のアルミニウム、1.9重量%のモリブデン、5.9%のタングステン、0.10重量%のハフニウム、8.7重量%のタンタル、および3.0重量%のレニウム、並びに残部の必須的なニッケルを含んでなる組

50

成を有するニッケル基合金から形成された。また、15から19重量%までのクロム、20から24重量%までのコバルト、11.8から13.2重量%までのアルミニウム、0.1から0.4重量%までのハフニウム、0.4から0.8重量%までのイットリウム、および0.2から0.6重量%までのシリコンを含んでなる組成を有したコーティングが施された。コーティング処理はチャンバ内において、1000°F(約537.8)以下の温度で、65分間、0.01 Torrから0.02 Torrの圧力で実施された。ボンドコート処理の間、1時間あたり2ミクロン以上の流量で、350リットルの容量を有したチャンバに対して空気が導入された。拡散された窒化物粒子を有したコーティングを形成するための処理が完了した後、ブレードは表面仕上げされ、断熱セラミック層がボンドコーティング上に形成された。この層は電子ビーム蒸着法によって蒸着された。コーティングは7重量%のイットリアが部分的に安定化されたジルコニアコーティングであった。

10

【0017】

上述した方法により作られた分散強化されたボンドコートを有する、コーティングされたブレードの微細構造が図1に示されており、またこれは、図2に示されたボンドコート内における分散を含まないベースラインと比較される。ボンドコートの組成の解析から、分散は大部分が窒化アルミニウムであることが判る。硬度測定により、強化が実際に起きていることが示された。コーティングされたブレードには、エンジンの爆発をシミュレートするために、周期的なバーナーリグ(burner rig)テストが行われた。金属の最高温度である2100°F(約1148.9)において行われたこの周期的なバーナーリグテスト(燃焼6分、強制空冷3分)の結果から、分散ボンドコーティングを有したコーティングは分散なしのものに比べて破砕寿命(spall life)が約3.6倍向上したことが示された。図3の棒グラフ10は分散なしのボンドコーティングを有した熱バリアコーティングの破砕寿命を示し、また棒グラフ12は本発明に係わる分散ボンドコーティングを有した熱バリアコーティングの破砕寿命を示している。

20

【0018】

以上の通り、本発明によれば、上述した各目的、各手段および各特長を完全に満足する、熱バリアコーティングが、分散強化された金属ボンドを適用ないし応用することで提供できることは明らかである。なお、以上の説明においては本発明をその特定の実施例を例にとって説明したが、その他の代替、改良および変更は当業者には自明である。よって、本発明は、添付の特許請求の範囲内のこれらの代替、改良および変更を含むものである。

30

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】窒化アルミニウムが微細に分散したボンドコートを有する、熱バリアコーティングされたブレードの断面の顕微鏡写真である。

【図2】窒化アルミニウムが微細に分散していないボンドコートを有した、熱バリアコーティングされたブレードの断面の顕微鏡写真である。

【図3】サイクルにおける熱バリアコーティングの破砕寿命を示したグラフである。

【符号の説明】

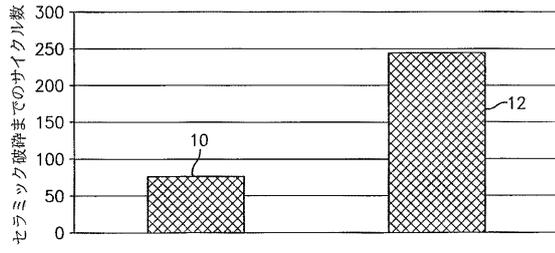
【0020】

10 棒グラフ

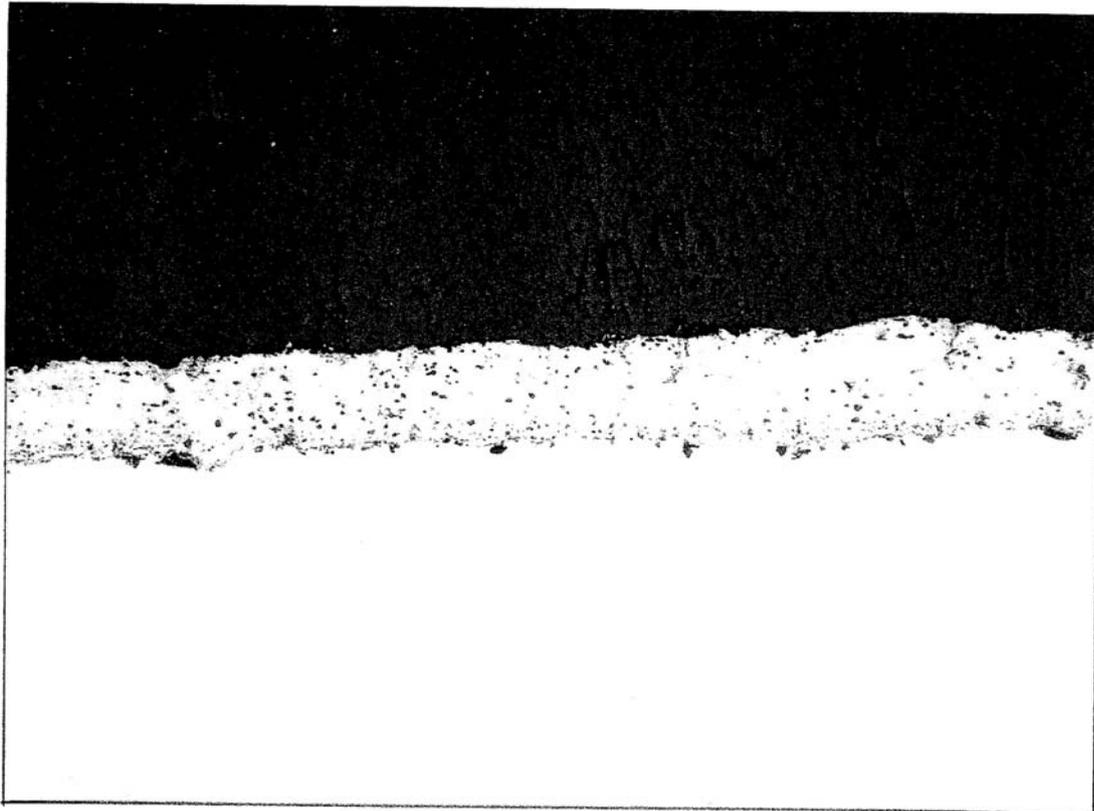
12 棒グラフ

40

【 図 3 】



【 図 1 】



【 図 2 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成 15 年 9 月 16 日 (2003.9.16)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 請求項 1 3

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 請求項 1 3 】

前記窒化物粒子と酸化物粒子の形成ステップが、前記形成ステップが起こるチャンバ内に窒素および酸素を導入することを有してなる、ことを特徴とする請求項 1 2 記載の方法。

【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 請求項 1 4

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 請求項 1 4 】

前記導入ステップが前記チャンバ内に空気を導入するステップを有してなる、ことを特徴とする請求項 1 3 記載の方法。

【 手続補正 3 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 1 2

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 1 2 】

必要に応じて、この M C r A l Y コーティングは、窒化物粒子に加えて酸化物粒子をコーティング内に組み込むことで強化される。窒化物粒子と酸化物粒子の混合物は、空気の

如き酸素と窒素とを含有するガスをチャンバ内に導入することで形成される。窒化物粒子と酸化物粒子が形成された場合、これらは典型的にはコーティング全体に均一に分散ないし拡散されるが、勾配をもたせたり、あるいは他の用途の特定の微細構造をもたせるために、調整されてもよい。この窒化物粒子と酸化物粒子は、それぞれ、典型的には0.1ミクロンから10.0ミクロンまでの範囲、好ましくは0.3ミクロンから0.5ミクロンまでの範囲の大きさを有する。窒化物粒子と酸化物粒子は、0.1%以上で15.0%まで、好ましくは0.5%以上で15.0%までの体積分率だけ存在する。

フロントページの続き

- (72)発明者 ダニエル エイ . ベールズ
アメリカ合衆国 コネチカット 06001, エイボン, スコンセット ブラフ 2
- (72)発明者 マーク ティー . ユーカセ
アメリカ合衆国 コネチカット 06457, ミドルタウン, リッジフィールド ドライブ 109
- (72)発明者 メリット ダブル . ホワイト
アメリカ合衆国 コネチカット 06118, イースト ハートフォード, カヤン ロード 69
- (72)発明者 スティーブン エム . バーンズ
アメリカ合衆国 コネチカット 06107, ウェスト ハートフォード, ナンバー 101, ファーミントン アベニュー 1248
- (72)発明者 タイルス イー . ロイヤル
アメリカ合衆国 コネチカット 06109, ウェザーズフィールド, リッジ ロード 962
- Fターム(参考) 3G002 EA05 EA06 EA08 EA09
4K029 AA02 BA43 BA64 BB02 BC10 BD03 CA03 CA04 EA03
4K044 AA06 AB10 BA01 BA02 BA06 BA10 BA18 BB03 BB11 BC11
CA13 CA41