

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3862774号
(P3862774)

(45) 発行日 平成18年12月27日(2006.12.27)

(24) 登録日 平成18年10月6日(2006.10.6)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 28/00 (2006.01) C 2 3 C 28/00 B
F O 1 D 5/28 (2006.01) F O 1 D 5/28

請求項の数 42 (全 28 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平7-337424 (22) 出願日 平成7年12月25日(1995.12.25) (65) 公開番号 特開平8-225959 (43) 公開日 平成8年9月3日(1996.9.3) 審査請求日 平成14年12月19日(2002.12.19) (31) 優先権主張番号 9426257.3 (32) 優先日 平成6年12月24日(1994.12.24) (33) 優先権主張国 英国(GB) (31) 優先権主張番号 9516422.4 (32) 優先日 平成7年8月10日(1995.8.10) (33) 優先権主張国 英国(GB)</p>	<p>(73) 特許権者 591005785 ロールズ・ロイス・ピーエルシー ROLLS-ROYCE PUBLIC LIMITED COMPANY イギリス国ロンドン、エスタブリッシュメント ・6エイティーン、バッキンガム・ゲート 65</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超合金物品への断熱被膜の被覆方法及び断熱被膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

超合金物品への多層型断熱被膜の被覆方法であって：

白金族金属の層を超合金物品上に施し、

該超合金物品を、1100 を超え1200 以下の範囲の温度で、白金族金属に富む外層が白金族金属に富む 相と白金族金属に富む ' 相を含むようになるのに十分な時間熱処理して白金族金属を超合金物品中に拡散させ、それにより超合金物品上に白金族金属に富む外層を生ぜしめ、そして、

セラミック被膜を該超合金物品上に施す

各工程を含む方法。

【請求項2】

熱処理を6時間以下の時間にわたって実施する請求項1に記載の方法。

【請求項3】

超合金の白金族金属に富む外層上に薄い接着性の酸化物層を形成し、そして酸化物層上にセラミック被膜を施す請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

超合金の白金族金属に富む外層上にアルミニウム含有合金被膜を施し、アルミニウム含有合金被膜上に薄い接着性の酸化物層を形成し、そして酸化物層上にセラミック被膜を施す請求項1又は2に記載の方法。

【請求項5】

アルミニウム含有合金被膜はM C r A l Y合金（MはN i、C o及びF eの一種以上）を含むものである請求項4に記載の方法。

【請求項6】

白金族金属は電気メッキ方法で施す請求項1乃至5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

白金族金属は白金である請求項1乃至6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

熱処理前に施される白金層の厚さが3ミクロンを超え且つ12.5ミクロン未満の範囲にある請求項7に記載の方法。

【請求項9】

熱処理前に施される白金層の厚さが5ミクロン以上である請求項8に記載の方法。

10

【請求項10】

熱処理を1時間にわたって実施する請求項1乃至9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

薄い接着性の酸化層は白金族金属に富む外層を酸素含有雰囲気で加熱することにより形成される請求項3に記載の方法。

【請求項12】

薄い接着性の酸化層はアルミニウム含有合金被膜を酸素含有雰囲気で加熱することにより形成される請求項4に記載の方法。

【請求項13】

20

セラミック被膜は電子ビームを利用した物理蒸着により施される請求項1乃至12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

薄い接着性の酸化層は、電子ビームを利用した物理蒸着の処理中に形成される請求項13に記載の方法。

【請求項15】

0.8重量%以下のハフニウム又は0.8重量%以下のイットリウムを白金族金属層と共に又は白金族金属層へ施す請求項1乃至14のいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】

ハフニウム又はイットリウムは物理蒸着又は化学蒸着により施す請求項15に記載の方法。

30

【請求項17】

0.5重量%以下のハフニウムが添加される請求項16に記載の方法。

【請求項18】

超合金物品が4.5重量%を超えるアルミニウム、1.5重量%未満のハフニウム及び1.5重量%未満のチタンを含む請求項3に記載の方法。

【請求項19】

白金族金属を超合金物品に施す前に、超合金物品にコバルト又はクロムを含む追加層を施す請求項1乃至18のいずれか1項に記載の方法。

【請求項20】

40

超合金物品を熱処理して白金族金属を超合金物品中に拡散させる前に、白金族金属層にコバルト又はクロムを含む追加層を施す請求項1乃至18のいずれか1項に記載の方法。

【請求項21】

白金族金属層を超合金物品に施す前に、超合金物品を1000~1100の範囲の温度で熱処理して追加層を超合金物品中に拡散させる請求項19に記載の方法。

【請求項22】

コバルト又はクロムを含む追加層を超合金物品の白金族金属に富む外層に施し、超合金物品を熱処理して追加層を超合金物品の白金族金属に富む外層中に拡散させる請求項1に記載の方法。

【請求項23】

50

追加層は、物理蒸着、化学蒸着又は電気メッキ方法により施される請求項 19 乃至 22 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 24】

熱処理の前に施される追加層の厚さが 8 ミクロン以下である請求項 19 乃至 23 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 25】

熱処理時間は超合金物品の白金族金属に富む外層が白金に富む 相と白金に富む 相を含むのに十分なものである請求項 1 乃至 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 26】

白金族金属の追加層を超合金物品の白金族金属に富む外層に施し、超合金を熱処理して白金族金属の追加層を超合金物品中に拡散させ、かつこの熱処理は 900 ~ 1100 の範囲の温度で且つ超合金物品の白金族金属に富む外層が少なくとも 1 の白金族金属に富む相及び白金族金属、ニッケル及びアルミニウムの規則相を含む上層を白金族金属に富む相及び白金族金属に富む 相を含む下層上に含むよう十分な時間にわたって行い、超合金物品の白金族金属に富む外層上に薄い接着性の酸化物層を形成し、そして、薄い接着性の酸化物層上にセラミック被膜を施す請求項 25 に記載の方法。

10

【請求項 27】

熱処理前に施される白金族金属層の厚さが 3 ミクロンを超え且つ 12.5 ミクロン未満の範囲にあり、熱処理前に施される白金族金属の追加層の厚さが 3 ミクロンを超え且つ 8 ミクロン未満の範囲にある請求項 26 に記載の方法。

20

【請求項 28】

熱処理前に施される白金族金属層の厚さが 7 ミクロンであり、熱処理前に施される白金族金属の追加層の厚さが 5 ミクロンである請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

超合金物品用の多層型断熱被膜であって：

超合金物品上の白金族金属に富む 相及び白金族金属に富む 相を含む白金族金属に富む外層、

超合金物品の白金族金属に富む外層上の薄い接着性のアルミナ含有酸化物層、及び、薄い接着性の酸化物層上のセラミック被膜とを含む断熱被膜。

30

【請求項 30】

超合金物品用の多層型断熱被膜であって：

超合金物品上の白金族金属に富む 相及び白金族金属に富む 相を含む白金族金属に富む外層、

超合金物品の白金族金属に富む外層上のアルミニウム含有合金被膜、アルミニウム含有合金被膜上の薄い接着性のアルミナ含有酸化物層、及び薄い接着性の酸化物層上のセラミック被膜とを含む断熱被膜。

【請求項 31】

超合金物品の白金族金属に富む外層が少なくとも 1 の白金族金属に富む 相、白金族金属に富む 相及び白金族金属、ニッケル及びアルミニウムの規則相を含む上層と、白金族金属に富む 相及び白金族金属に富む 相を含む下層とを含み、

40

薄い接着性の酸化物層が上層上にある請求項 29 に記載の断熱被膜。

【請求項 32】

超合金物品の白金族金属に富む外層が、少なくとも 1 の白金族金属に富む 相及びコバルト - 白金相を含む上層と、白金族金属に富む 相及び白金族金属に富む 相を含む下層とを含み、

薄い接着性の酸化物層が上層上にある請求項 29 に記載の断熱被膜。

50

【請求項 3 3】

上層がいくらかの白金に富む 相を含む請求項 3 2 に記載の断熱被膜。

【請求項 3 4】

白金族金属、ニッケル及びアルミニウムからなる規則相が、4 4 ~ 5 0 原子%の白金、2 5 ~ 2 8 原子%のニッケル、1 3 ~ 1 7 原子%のアルミニウム、6 ~ 8 原子%のクロム、4 ~ 5 原子%のコバルト、0 . 3 ~ 0 . 5 原子%のチタン及び0 . 1 原子%以下のタンタルを含む請求項 3 1 に記載の断熱被膜。

【請求項 3 5】

セラミック被膜がイットリウム安定化ジルコニアを含む請求項 2 9 乃至 3 4 のいずれか 1 項に記載の断熱被膜。

10

【請求項 3 6】

セラミック被膜が柱状構造である請求項 2 9 乃至 3 5 のいずれか 1 項に記載の断熱被膜。

【請求項 3 7】

超合金物品がニッケル基超合金を含む請求項 2 9 乃至 3 6 のいずれか 1 項に記載の断熱被膜。

【請求項 3 8】

超合金物品が、4 . 5 重量%を超えるアルミニウム、1 . 5 重量%未満のハフニウム及び 1 . 5 重量%未満のチタンを含む請求項 2 9 乃至 3 7 のいずれか 1 項に記載の断熱被膜。

20

【請求項 3 9】

白金族金属に富む外層が 0 . 8 重量%以下のハフニウム又は 0 . 8 重量%以下のイットリウムを含む請求項 3 8 に記載の断熱被膜。

【請求項 4 0】

白金族に富む外層がコバルト又はクロムに富む請求項 2 9 乃至 3 9 のいずれか 1 項に記載の断熱被膜。

【請求項 4 1】

白金族金属が白金である請求項 2 9 乃至 4 0 のいずれか 1 項に記載の断熱被膜。

【請求項 4 2】

白金族金属に富む 相及び白金族金属に富む 相が遷移金属元素の超合金物品からセラミック被膜への移行を阻止又は減少させる請求項 2 9 乃至 4 1 のいずれか 1 項に記載の断熱被膜。

30

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の技術分野】

本発明は、断熱被膜を超合金物品、例えば、ガスタービンエンジンのタービンブレードの表面に施す方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ガスタービンエンジンの操業温度を上げたいとの絶え間無い要求には、最初は、タービンブレードの空気冷却及びタービンブレードの材料となる超合金の開発による実用寿命の延長により対応できた。更なる温度の上昇の要求に答えて、タービンブレードを燃焼チャンバから排出されるガスに含まれる熱からタービンブレードを断熱できるセラミック被膜の開発が求められた。そして、タービンの操業寿命は再び延びた。しかしながら、寿命の延長の程度は限定されていた。セラミック被膜の超合金基体への接着性が不十分だったからである。この理由の一つは、超合金基体とセラミック被膜との間の熱膨張係数の不均衡にある。被膜の接着性は、セラミック被膜を施す前に種々のタイプのアルミニウム含有合金接着被膜を超合金基体に溶射又はその他の方法で施すことにより改善された。そのような接着被膜は、典型的には、アルミナイド(拡散)すなわち " M C r A l Y " 型 (M はコバルト、ニッケル及び鉄の一種以上を表す) からなる。

40

50

【0003】

接着被膜は、操業の間、断熱被膜の大規模な破碎を阻止するのに有効であった。しかし、セラミックの局所的な破碎は依然として起きており、接着被膜とセラミック層との間の接着性を破壊している。この結果として、接着被膜が燃焼ガスの全部の熱を露出させ、タービンブレードの早期の破損をもたらす。

【0004】

アルミナイド(拡散)タイプの接着被膜は、例えば、米国特許第4,880,614号明細書、米国特許第4,916,022号明細書及び米国特許第5,015,502号明細書に開示されている。このタイプの接着被膜は、アルミニウムと超合金基体を反応させて、拡散アルミナイド接着被膜を生成させることによって作製する。アルミニウムは超合金基体と、アルミニウム蒸気又はアルミニウムに富む合金粉末、例えば、バックアルミナイジング、化学蒸着、スパッタリング、電気泳動などを利用した種々の商業的に利用可能なアルミナイジング方法のいずれかを用いて反応させ、その後拡散熱処理を実施する。これらの特許明細書には、白金アルミナイドの接着被膜を超合金基体上に施すことも開示されている。

10

【0005】

MCrAlYの接着被膜は、米国特許第4,321,311号明細書、米国特許第4,401,697号明細書及び米国特許第4,405,659号明細書に開示されている。このタイプの接着被膜は、MCrAlY合金を超合金基体上に付着させることにより作製する。

20

【0006】

更に、上述の3つの米国特許第4,880,614号明細書、米国特許第4,916,022号明細書及び米国特許第5,015,502号明細書には、アルミナイド被膜をMCrAlY被膜と組み合わせて使用することも開示されている。より詳細には、それらには、基体をまず上述のようにアルミナイド化し、そして、その後、MCrAlY被膜をアルミナイド化された超合金基体上に施すことも開示されている。

【0007】

同様に、国際特許出願No. WO93/18199にも、接着被膜としてアルミナイド被膜をMCrAlY被膜と組み合わせて使用することが開示されている。より詳細には、それらには、超合金上にMCrAlY被膜を備えその上に上層としてアルミナイド被膜を備えたものと、超合金上にアルミナイド被膜を備えその上に上層としてMCrAlY被膜を備えたものとが開示されている。

30

【0008】

更に、米国特許第4,399,199号明細書から、超合金基体上にセラミックの断熱被膜用の接着被膜として白金族金属の層を設けることが知られている。それらには、白金族金属を700で熱処理して該白金族金属を超合金基体に接合させることが開示されている。

【0009】

同様に、米国特許第5,427,866号明細書からも、超合金基体上にセラミックの断熱被膜用の接着被膜として白金族金属の層を設けることが知られている。それらには、白金族金属を980~1095で熱処理して、超合金基体と白金族金属との間に白金族金属アルミナイドの相互拡散領域を形成することが開示されている。

40

【0010】

超合金基体上への白金アルミナイドの生成に伴う問題は、慣用的なアルミナイジング方法、例えば、酸化アルミニウム粉末をハロゲン化アルミニウムを収容したバックを用いるバックアルミナイジングを利用すると、アルミニウム蒸気が生成され、超合金基体上に付着している白金と反応してしまうことである。このバックは、また、望ましくない元素、すなわち不純物を含有するが、それらは超合金基体上の白金と同様に反応し、アルミニウム化白金とセラミック被膜との間の接着性を劣化させる。

【0011】

50

白金と超合金基体との間に白金アルミナイドの相互拡散領域を形成することに伴う問題は、接着被膜が不安定でセラミック被膜と接着被膜との間の接着性を劣化させることにある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的の一つは、多層型断熱被膜を超合金基体に施して接着性を改善することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明は、超合金物品への断熱被膜の被覆方法であって：

白金族金属の層を超合金物品上に施し、

該超合金物品を、1000～1200 の範囲のその超合金物品に適した溶体化処理温度で熱処理して、該白金族金属を該超合金物品中に拡散させ、それにより、該超合金物品上に白金族金属に富む外層を生ぜしめ、そして、

セラミック被膜を該超合金物品上に施す

各工程を含む方法を提供するものである。

【0014】

該熱処理時間は、該超合金物品の該白金族金属に富む外層に白金に富む相と白金に富む相とを含ませるのに十分な時間である。

【0015】

好ましくは、熱処理は、1100 を超え且つ1200 以下の範囲の温度で実施する。

【0016】

熱処理は、6時間以下の時間にわたって、好ましくは、1時間実施する。

【0017】

好ましくは、上記の方法は、該超合金の該白金族金属に富む外層上に、接着性の薄い酸化物層を形成し、そしてその後に、該酸化物層上に該セラミック被膜を施す。

【0018】

本発明の方法は、該超合金物品の該白金族金属に富む外層上にアルミニウム含有合金被膜を施し、アルミニウム含有合金被膜上に酸化物の薄い接着性層を形成させ、そして該酸化物層にセラミック被膜を施してもよい。該アルミニウム含有被膜は、M Cr A l Y合金 (MはNi、Co及びFeの一種以上)を含むものでもよい。

【0019】

好ましくは、白金族金属は電気メッキ方法で施す。

【0020】

好ましくは、熱処理前に施される白金層の厚さは3ミクロンを超える。より好ましくは、熱処理前に施される白金層の厚さは5ミクロン以上である。好ましくは、熱処理前に施される白金層の厚さは12.5ミクロン未満である。

【0021】

好ましくは、該接着性の薄い酸化物層は、該白金族金属に富む外層を酸素含有雰囲気で加熱することにより形成する。好ましくは、該接着性の薄い酸化物層は、該アルミニウム含有合金被膜を酸素含有雰囲気で加熱することにより形成する。

【0022】

好ましくは、該セラミック被膜は電子ビームを利用した物理蒸着により施す。

【0023】

好ましくは、該接着性の薄い酸化物層は、電子ビームを利用した物理蒸着の処理中に形成される。

【0024】

好ましくは、調節量のハフニウム又はイットリウムを該白金族金属層と共に又は該白金族金属層上に施す。好ましくは、該ハフニウム又はイットリウムは物理蒸着、例えばスパッタリング、又は化学蒸着により施す。好ましくは、0.8重量%以下のハフニウム又は0

10

20

30

40

50

． 8 重量%以下のイットリウムを添加する。

【 0 0 2 5 】

好ましくは、該超合金物品が 4 . 5 重量%を超えるアルミニウム、 1 . 5 重量%未満のハフニウム及び 1 . 5 重量%未満のチタンを含むものである。

【 0 0 2 6 】

本発明の方法では、該白金族金属を該超合金物品に施す前に、該超合金物品に追加層、例えば、コバルト又はクロムの層を施してもよい。別法として、本発明の方法は、該超合金物品を熱処理して該白金族金属に該超合金物品中に拡散させる前に、該白金族金属層に追加層、例えば、コバルト又はクロムの層を施してもよい。好ましくは、追加層は、最新の技術、例えば、物理蒸着 (P V D)、電気メッキ方法又は化学蒸着 (C V D) により施す

10

【 0 0 2 7 】

本発明の方法では、該白金族金属を該超合金物品に施す前に、該超合金物品を 1 0 0 0 ~ 1 1 0 0 の範囲の温度で熱処理して該追加層を該超合金物品中に拡散させてもよい。

【 0 0 2 8 】

本発明の方法では、追加層を該超合金物品の該白金族金属に富む外層に施し、該超合金を熱処理して該追加層を該超合金物品の該白金族金属に富む外層中に拡散させてもよい。

【 0 0 2 9 】

好ましくは、該白金族金属は白金である。

【 0 0 3 0 】

本発明の方法では、白金族金属の追加層を該超合金物品の該白金族金属に富む外層に施し、該超合金を、 9 0 0 ~ 1 1 0 0 の範囲の温度で且つ該超合金物品の該白金族金属に富む外層が白金族金属に富む 相及び白金族金属、ニッケル及びアルミニウムからなる規則相のいずれか一相を含む上層を白金族金属に富む 相及び白金族金属に富む 相を含む下層上に含むよう十分な時間にわたって熱処理して該白金族金属の追加層を該超合金物品中に拡散させてもよい。

20

【 0 0 3 1 】

好ましくは、熱処理前に施される白金族金属層の厚さは 3 ミクロンを超え且つ 1 2 . 5 ミクロン未満の範囲にあり、熱処理前に施される白金族金属の追加層の厚さが 3 ミクロンを超え且つ 8 ミクロン未満の範囲にある。

30

【 0 0 3 2 】

好ましくは、熱処理前に施される白金族金属層の厚さは 7 ミクロンであり、熱処理前に施される白金族金属の追加層の厚さは 5 ミクロンである。

【 0 0 3 3 】

本発明によれば、超合金物品用の多層型断熱被膜であって、該超合金物品上の白金族金属に富む外層と該超合金物品の該白金族金属に富む外層上のセラミック被膜とを含み、該超合金物品の該白金族金属に富む外層が白金族金属に富む 相、白金族金属に富む 相を含み、接着性の薄いアルミナ含有酸化物層該超合金物品の該白金族金属に富む外層上に設けられ、更に該酸化物層上にセラミック被膜が設けられていることを特徴とする断熱被膜が提供される。

40

【 0 0 3 4 】

更に、本発明によれば、超合金物品用の多層型断熱被膜であって、該超合金物品上の白金族金属に富む外層、及び該超合金物品の該白金族金属に富む外層上のセラミック被膜を含み、該超合金物品上の白金族金属に富む外層が白金族金属に富む 相及び白金族金属に富む 相を含み、アルミニウム含有合金被膜が該超合金物品の該白金族金属に富む外層上にも設けられ、更に該酸化物層上にセラミック被膜が設けられていることを特徴とする断熱被膜が提供される。

【 0 0 3 5 】

好ましくは、超合金物品の該白金族金属に富む外層が、白金族金属に富む 相、白金族金

50

属に富む 相及び白金族金属、ニッケル及びアルミニウムからなる規則相のいずれか一相を含む上層と、白金族金属に富む 相及び白金族金属に富む 相を含む下層とを含み、該接着性の薄い酸化物層が該上層上にある。

【0036】

該超合金物品の該白金族金属に富む外層は、白金族金属に富む 相及びコバルト - 白金相を含む上層と、白金族金属に富む 相及び白金族金属に富む 相を含む下層とを含み、該接着性の薄い酸化物層が該上層上にあるものでもよい。

【0037】

該上層は幾らかの白金に富む 相を含むものでもよい。

【0038】

該白金族金属、ニッケル及びアルミニウムからなる規則相は、44～50原子%の白金、25～28原子%のニッケル、13～17原子%のアルミニウム、6～8原子%のクロム、4～5原子%のコバルト、0.3～0.5原子%のチタン及び0～0.1原子%のタンタルを含むものでもよい。

【0039】

好ましくは、該セラミック被膜はイットリウム安定化ジルコニアを含む。

【0040】

好ましくは、該セラミック被膜は柱状構造である。

【0041】

好ましくは、該超合金物品はニッケル基超合金を含む。

【0042】

好ましくは、該超合金物品は、4.5重量%を超えるアルミニウム、1.5重量%未満のハフニウム及び1.5重量%未満のチタンを含む。

【0043】

好ましくは、該白金族金属に富む外層は0.8重量%以下のハフニウム又は0.8重量%以下のイットリウムを含む。

【0044】

該白金族に富む外層はコバルト又はクロムに富むものでもよい。

【0045】

好ましくは、該白金族金属は白金である。

【0046】

好ましくは、該白金族金属に富む 相及び該白金族金属に富む 相は遷移金属元素の該超合金物品から該セラミック被膜への移行を阻止又は減少させることのできるものである。

【0047】

【実施例】

本発明は、実施例の形態で図面を引用しながら以下においてより詳細に説明する。

【0048】

図1に言及すると、その図には、多層型断熱被膜12を備えた超合金物品10が示されている。"製造されたままの"状態が表されている。断熱被膜12は、超合金物品10の基体表面上白金族金属に富む外層14を、白金族金属に富む該外層14上にM Cr A l Y合金接着被膜層16を、M Cr A l Y合金接着被膜層16上に薄い酸化物層18を、そして、薄い酸化物層18上にセラミック層20を含むものである。M Cr A l Yは、一般的には、Ni Cr A l Y、Co Cr A l Y、Ni Co Cr A l Y又はFe Cr A l Yであり、このことは当業者にはよく知られている。

【0049】

被膜12の基体を形成している超合金物品10は、ニッケル基超合金又はコバルト基超合金からなるものであった。

【0050】

この実施例においては、M Cr A l Y接着被膜合金16は、以下の表1に示した公称組成

10

20

30

40

50

を有している。

【0051】

【表1】

元素	重量% (最小)	重量% (最大)
ニッケル	31.0	33.0
クロム	29.0	22.0
アルミニウム	7.0	9.0
イットリウム	0.35	0.65
炭素	0.0	0.025
酸素	0.0	0.050
窒素	0.0	0.010
水素	0.0	0.010
他元素総量	0.0	0.5
コバルト	残部	

【0052】

表1で特定された合金は、米国のインディアナポリスにあるPraxair Surface Corporation Inc. (前の名称は、Union Carbide Coating Service Corporation) から、LC022の商標で販売されている。

【0053】

被膜を形成するために、以下の手順で実施される。超合金物品10の表面を作製し、その表面をアルミナの微小グリットを用いたグリットブラスト処理及び脱脂処理により清浄化した後に、厚さが実質的に約8ミクロンで一定の白金の層を該超合金基体に施した。該白金層の厚さは、約3ミクロン以上の範囲で、多くの要因、例えば、使用した基体及び接着被膜、拡散温度、使用状態などにより変えることができる。該白金層は電気メッキにより施されたが、その他の手段も、材料の特性に悪影響を及ぼすことなく十分に実質的に均一な厚さを得ることができるものであれば、利用できる。

【0054】

その後、該白金層を該超合金基体10に結合させるため、拡散加熱処理工程を実施した。この処理によって、白金に富む外層14が超合金基体10上に形成された。拡散は、超合金物品10を1190に真空チャンバ内で加熱しその温度で1時間保持することにより達成された。本発明を実施するに際しては、熱処理の温度は、超合金物品10の通常の溶体化熱処理温度により1100~1200の範囲で行うことができる。この実施例においては、1190は、使用した超合金基体に行われる溶体化処理温度よりは高いが、この温度は後述する拡散温度範囲として用いた。種々の拡散時間を採用でき、例えば6時間までの拡散時間が使用できるが、白金をこの温度範囲で超合金物品10を早期に老化させることなく超合金物品10に適正に結合させるには、1時間で十分であると判断した。約1時間を超える時間にわたって拡散処理をしても、有意的な利得は得られないことを見いだした。

【0055】

該超合金基体のミクロ構造には、2つの相が含まれる。相と'相である。'相は、相マトリックス中に強化材として形成される。超合金基体上の白金層を熱処理すると、超合金基体中のアルミニウムが超合金基体の表面上の白金相に向かって外方に拡散する。これにより、超合金物品の外層として白金に富む相と白金に富む'相とが形成される。熱処理後に、表面を、粒径が120~220ミクロンのアルミナ乾燥粉末を用いてグリットブラスト処理して、拡散残留物を除去した。

【0056】

M Cr A l Y合金粉末の混合物を真空チャンバ内でプラズマガンを用いて既知の方法で超合金物品10の白金に富む層14上に溶射して、M Cr A l Y接着被膜相16を形成した。別法として、M Cr A l Yは、その他の適切な方法、例えば、電子ビームを利用した物

10

20

30

40

50

理蒸着 (EBPVD) により施してもよい。

【0057】

M Cr A l Y 接着被膜層 16 を超合金物品 10 の白金に富む外層 14 に確実に接合させるために、M Cr A l Y 被覆超合金物品 10 を 1100 で 1 時間にわたって拡散熱処理した。この処理により、M Cr A l Y 合金接着被膜層 16 は 3 つの相からなる合金のミクロ構造となった。M Cr A l Y 合金接着被膜層 16 は大まかに 3 つの相を含む。相、相及び少量のイットリウムに富む相である。相は、ニッケル、コバルト、クロム、イットリウム及びアルミニウムからなる固溶体を含む。相は、アルミニウム化コバルト、アルミニウム化ニッケル、アルミニウムを含み、更に、クロム及びその他の上記アルミナイドに固溶する金属元素をその溶解度限まで含む。

10

【0058】

グリットブラスト処理及び脱脂処理により拡散残留物を除去した後に、部分安定化ジルコニア (この場合には、8 重量 % のイットリアを含有するジルコニア) を、電子ビームを利用した物理蒸着 (EBPVD) により施した。この被膜は、米国のデラウェアにある Chromalloy Gas Turbine Corporation から販売されている。

【0059】

EBPVD 処理のために、まず、物品を予熱チャンバ内に保持し、約 10^{-5} トルの圧力で約 1000 の温度まで予熱した。その後、直ちに、物品を電子ビームによる被覆用チャンバに移送した。そこで、被覆するために、1000 で $10^{-2} \sim 10^{-3}$ トルの圧力下アルゴン及び酸素からなる雰囲気中で保持した。

20

【0060】

被覆用チャンバの雰囲気中に、幾らかの遊離酸素が、被覆用チャンバ内でジルコニアが電子ビームにより気化するにつれて解離して生じることには留意されたい。該セラミックの解離した成分は、上記が該物品に蒸着すると共に再びお互いに結合する。しかしながら、促進されなければ、この再結合は不完全になり易い。即ち、遊離酸素はジルコニウムを準化学量論的割合で結合して、セラミック中に酸素の欠損と被覆用チャンバに遊離酸素をもたらすことになる。セラミックの化学量論的割合での再結合は、過剰の酸素を供給し、被覆用チャンバ内の酸素量を増やすことによって、促進できる。

【0061】

EBPVD 中に高温の酸素が存在すると、M Cr A l Y 接着被膜層 16 の表面に酸化物層 18 が不可避免的に形成される。酸化物層 18 は、セラミック層 20 で覆った。該酸化物層は、アルミナ、クロミア及びその他のスピネルからなる混合物を含む。

30

【0062】

実施例 1

図 1 に示した幾つかの試料のバッチを、米国メリーランド州の Bethesda にある Martin Marietta Corporation から商標名 MAR - M 002 で販売されているニッケル基超合金を使用して作製した。その公称組成は、以下の表 2 に示す通りであった。

【0063】

【表 2】

元素	重量 %
タングステン	10
コバルト	10
クロム	9
アルミニウム	5.5
タンタル	2.5
チタン	1.5
ハフニウム	1.5
炭素	0.15

40

50

ニッケル 残部

【0064】

幾つかの試料を標準的な接着性試験に供した。この試験では、セラミック層と超合金基体上の白金に富む外層との間の接合の強度を測定した。それを超えるとセラミックが超合金基体から破壊して離れる臨界的な荷重は、平均して約8ニュートンであることを見いだした。

【0065】

その後、残りの試料をガスタービンエンジンのタービンの寿命の期間をシミュレーションするために、促進 (aging) 処理に供した。該促進処理は、1050 で100時間にわたって、1100 で100時間にわたって、及び、1150 で100時間にわたって、実施した。それを超えるとセラミックが超合金基体から破壊して離れる臨界的な荷重は、平均すると、1050 で100時間にわたって処理した場合には約65ニュートンであり、1100 で100時間にわたって処理した場合には約40ニュートンであり、そして、1150 で100時間にわたって処理した場合には約0ニュートンであることを見いだした。

10

【0066】

図2に言及すると、その図には、多層型断熱被膜22を備えた超合金物品20が示されている。"製造されたままの"状態が表されている。断熱被膜22は、超合金物品20の基体表面上に白金族金属に富む外層24を、白金族金属に富む該外層24上に薄い酸化物層26を、薄い酸化物層26上にセラミック層28を含むものである。

20

【0067】

被膜22の基体を形成している超合金物品20は、ニッケル基超合金又はコバルト基超合金からなるものであった。

【0068】

被膜22を形成するために、以下の手順で実施される。超合金物品20を作製し、その表面をアルミナの微小グリットを用いたグリットブラスト処理及び脱脂処理により清浄化した後に、厚さが実質的に約8ミクロンで一定の白金の層を該超合金基体に施した。該白金層の厚さは、約3ミクロン以上の範囲で、多くの要因、例えば、使用した基体、拡散温度、使用状態などにより変えることができる。該白金層は電気メッキにより施されたが、その他の手段も、材料の特性に悪影響を及ぼすことなく十分に実質的に均一な厚さを得ることができるものであれば、利用できる。

30

【0069】

その後、該白金層を該超合金基体20に結合させるため、拡散加熱処理工程を実施した。この処理によって、白金に富む外層24が超合金基体20上に形成された。拡散は、超合金物品20を1150の温度まで真空チャンパ内で加熱しその温度で1時間保持することにより達成された。本発明を実施するに際しては、熱処理の温度は超合金物品20に使用される通常の溶体化熱処理温度により1100~1200の範囲で行うことができる。種々の拡散時間、例えば、6時間までの拡散時間を採用することができる。しかしながら、この温度範囲で超合金物品20を早期に老化させることなく白金を超合金物品20に適正に結合させるには1時間で十分であると判断した。

40

【0070】

超合金基体20のミクロ構造には、一般的に、2つの相が含まれる。これは、図3においてより明確に示されている。2つの相は、相マトリックス30とその中に含まれる相32である。相32は、相マトリックス中に強化材として形成される。超合金基体20上の白金層を熱処理すると、超合金基体20中のアルミニウムが超合金基体20の表面上の白金相34に向かって外方に拡散する。これにより、超合金物品20の外層に白金に富む相36と白金に富む相38とが形成される。超合金物品20の白金に富む外表層24に含まれるアルミニウムはアルミナ26の形成に利用可能である。白金に富む外層の表面層24の直下の超合金物品20の領域40は全く相が含まれないことに着目されたい。アルミニウムが白金に対して化学的親和性がより高いために、熱処理によ

50

り、この γ 相に含まれるアルミニウムが白金層 3 4 に向けて移動し、その結果として、 γ 相が破壊される。

【0071】

白金に富む外表層 2 4 に含まれる白金に富む γ 相領域 3 8 の一部には、超合金物品 2 0 の領域 4 0 中の内方に向けて成長した突起又は楔が含まれることに着目されたい。これらの白金に富む γ 相の楔 4 2 は超合金物品中に成長して、超合金物品 2 0 の γ 相領域からアルミニウムが取られたものとも考えられる。従って、白金層に含まれる白金が、連続した白金の帯としてよりむしろ、これらの分離した白金に富む γ 相の楔 4 2 として、超合金物品 2 0 中に拡散するものであることが分かる。白金に富む γ 相の楔 4 2 の成長の程度は、以下において検討されるが、白金相の厚さと拡散温度に影響される。

10

【0072】

白金に富む γ 相 3 8 中の白金の濃度レベルは、白金に富む γ 相 3 6 中の白金の濃度レベルと略等しい。これらの相の両方とも、等しく促進されたことを示している。

【0073】

超合金物品中に十分なアルミニウムが含まれるならば、白金に富む γ 相を含有する白金に富む γ 相マトリックス上に連続した白金に富む γ 相が形成されることにも着目されたい。更に、白金に富む γ 相が破壊されて白金に富む γ 相になるので、それがアルミニウムに代えてアルミナを形成するときには、アルミナ相の直下には常に白金に富む γ 相が存在する。

【0074】

超合金物品 2 0 への断熱被膜の接着性を向上させるためには、白金に富む γ 相 3 6 及び白金に富む γ 相 3 8 に相安定性を確実にもたすことが望ましい。安定性は、1100 を超え且つ 1200 以下の範囲の特定された熱処理温度範囲において適切な白金の厚さを選択することにより達成される。加えて、ガスタービンエンジンにおいて、操業の際に生ずる相変化は如何なるものでも少量の変化に抑えることが重要である。これは、白金に富む γ 相 3 6 及び白金に富む γ 相 3 8 の組成を調節することにより達成できる。白金に富む γ 相 3 6 及び白金に富む γ 相 3 8 の組成のバランスをとる。即ち、それらの組成をできるだけ合わせて、白金に富む γ 相と白金に富む γ 相との間には少量の変化しかないようにする。

20

【0075】

熱処理後に、表面を、粒径が 120 ~ 220 ミクロンのアルミナ乾燥粉末を用いてグリットブラスト処理して、拡散残留物を除去した。

30

【0076】

グリットブラスト処理及び脱脂処理により拡散残留物を除去した後に、部分安定化ジルコニア（この場合には、8 重量%のイットリアを含有するジルコニア）を、電子ビームを利用した物理蒸着（EBPVD）により施した。この被膜は、米国のデラウエアにある Chromalloy Gas Turbine Corporation から販売されている。

【0077】

EBPVD 処理のために、まず、物品を予熱チャンバ内に保持し、約 10^{-5} トルの圧力で約 1000 の温度まで予熱した。その後、直ちに、物品を電子ビームによる被覆用チャンバに移送した。そこで、被覆するために、1000 で $10^{-2} \sim 10^{-3}$ トルの圧力下アルゴン及び酸素からなる雰囲気中で保持した。

40

【0078】

EBPVD による被覆工程において高温の酸素が存在すると、白金に富む γ 相 3 6 及び白金に富む γ 相 3 8 を含む超合金物品 2 0 の白金に富む外表層 2 4 の表面上に薄い酸化物層 2 6 が不可避免的に形成される。酸化物層 2 6 はセラミック層 2 8 で覆った。酸化物層はアルミナを含むものである。

【0079】

実施例 2

50

図2に示した幾つかの試料のバッチを、米国ミシガン州(2875 Lincoln Street, Muskegon, Michigan, MI 49443-0506)にあるCannon-Muskegon Corporationから商標名CMSX-4で販売されているニッケル基超合金を使用して作製した。その公称組成は、以下の表3に示す通りであった。

【0080】

【表3】

元素	重量%
タングステン	6.4
コバルト	9.5
クロム	6.5
レニウム	3.0
アルミニウム	5.6
タンタル	6.5
チタン	1.0
ハフニウム	0.1
モリブデン	0.6
炭素	0.006
ニッケル	残部

10

【0081】

幾つかの試料を標準的な接着性試験に供した。この試験では、セラミック層と超合金基体上の白金に富む外層との間の接合の強度を測定した。それを超えるとセラミックが超合金基体から破壊されて離れる臨界的な荷重は、平均して約30ニュートンであることを見いだした。

20

【0082】

その後、残りの試料をガスタービンエンジンのタービンの寿命の期間をシミュレーションするために、促進(ageing)処理に供した。該促進処理は、1100で25時間にわたって、1150で25時間にわたって、及び、1170で25時間にわたって、実施した。それを超えるとセラミックが超合金基体から破壊して離れる臨界的な荷重は、平均すると、3種類の試験温度全てで、約10ニュートンであることを見いだした。

30

【0083】

実施例3

図2に示した幾つかの試料のバッチを、米国ミシガン州(2875 Lincoln Street, Muskegon, Michigan, MI 49443-0506)にあるCannon-Muskegon Corporationから商標名CMSX-10で販売されているニッケル基超合金を使用して作製した。その公称組成は、以下の表4に示す通りであった。超合金物品の試料は、全て、7ミクロンの厚さの白金で被覆した。

【0084】

【表4】

元素	重量%
タングステン	5.5
コバルト	3.3
クロム	2.2
レニウム	6.2
アルミニウム	5.8
タンタル	8.3
チタン	0.2
モリブデン	0.4
ニオブ	0.1
ニッケル	残部

40

50

【0085】

幾つかの試料を標準的な接着性試験に供した。この試験では、セラミック層と超合金基体上の白金に富む外層との間の接合の強度を測定した。それを超えるとセラミックが超合金基体から破壊されて離れる臨界的な荷重は、平均して約25ニュートンであることを見いだした。

【0086】

その後、残りの試料をガスタービンエンジンのタービンの寿命の期間をシミュレーションするために、促進 (aging) 処理に供した。該促進処理は、1100 で25時間にわたって、1150 で25時間にわたって、及び、1170 で25時間にわたって、実施した。それを超えるとセラミックが超合金基体から破壊して離れる臨界的な荷重は、平均すると、3種類の試験温度全てで、約10ニュートンであることを見いだした。

【0087】

実施例 4

図2に示した幾つかの試料のバッチを、米国メリーランド州のBethesdaにあるMartin Marietta Corporationから商標名MAR-M 002で販売されているニッケル基超合金を使用して作製した。その公称組成は、上述の表2に示す通りであった。超合金物品の試料は、7ミクロンの厚さの白金で被覆した。

【0088】

幾つかの試料を標準的な接着性試験に供した。この試験では、セラミック層と超合金基体上の白金に富む外層との間の接合の強度を測定した。それを超えるとセラミックが超合金基体から破壊して離れる臨界的な荷重は、平均して約20ニュートンであることを見いだした。

【0089】

その後、残りの試料をガスタービンエンジンのタービンの寿命の期間をシミュレーションするために、促進 (aging) 処理に供した。該促進処理は、1100 で25時間にわたって、1150 で25時間にわたって、及び、1170 で25時間にわたって、実施した。それを超えるとセラミックが破壊して超合金基体から離れる臨界的な荷重は、平均すると、3種類の試験温度全てで25時間にわたる促進処理では、約0ニュートンであった。

【0090】

図4は、ある範囲の促進処理に供したときの、実施例1、2、3及び4の被膜に関する接着強度を比較した図である。実施例2、3及び4から、白金を施したり白金メッキした超合金物品を熱処理しても、必ずしも、超合金物品とセラミック被膜との間に満足できる接着をつくりだせるわけではないことが分かる。我々は、これは超合金物品に含まれる成分によるものと考え。例えば、本発明の方法は、CMSX-4及びCMSX-10に関して満足できる接着をつくりだせるが、MAR-M 002に関しては満足できる接着をつくりだすことはできなかった。これは、ハフニウム及びチタンが特にMAR-M 002においては多く含まれているからである。

【0091】

超合金物品の白金に富む外層24に含まれる白金は、アルミナ26の生成を促進する。これは、超合金物品20に対するセラミック層28の接合の鍵となるものであると考えられる。白金に富む外層24に含まれる白金により、アルミニウムが超合金基体から超合金物品20の白金に富む外層24中に拡散する。同様に、超合金物品20の白金に富む外層24に含まれる白金が超合金物品20からセラミック層28のベースへの遷移金属の移行のバリアーとして作用し、それにより、アルミナと適合しない格子構造のスピネル又はその他の混合酸化物の成長を阻止する。しかしながら、白金に富む層24は、比較的大量のチタンとハフニウムの超合金物品20からセラミック層28へのベースへの移行を阻止するには十分ではない。これは、白金に富む層24が白金に富む相と白金に富む相とを含み、その結果として、ハフニウムとチタンの移行に対する連続した相バリアーが存在しないからである。チタンとハフニウムは白金に富む相マトリックスを通過して移

10

20

30

40

50

行できる。我々は、超合金物品に含まれるハフニウムの割合が約 1.5 重量%未満ならば、白金に富む層 24 はハフニウムがセラミック層に移行するのを阻止できることを見いだした。我々は、超合金物品に含まれるチタンの割合が約 1.5 重量%未満ならば、白金に富む層 24 はチタンがセラミック層に移行するのを阻止できることも見いだした。

【0092】

更に、超合金物品に含まれるアルミニウムの濃度レベルとハフニウムの濃度レベル及びチタンの濃度レベルとの間には臨界的な関係がある。アルミニウムのハフニウム及び/又はチタンに対する割合が約 3 未満であるときには、白金に富む層 24 はハフニウム及び/又はチタンがセラミック層に移行するのは阻止されない。

【0093】

チタンは超合金物品中に炭化物として含まれるときには、例えば、炭化チタン又はチタン/タンタル炭化物として含まれるときには、該酸化物接着層に移行するのは自由ではない。しかしながら、チタンが超合金中に炭化物として化合していないときには、セラミック層に自由に移行できる。従って、約 1.5 重量%を超える遊離チタンが超合金に含まれるときには、白金に富む層 24 はチタンがセラミック層に移行するのを阻止できない。例えば、CMSX-4 超合金であって、1.0 重量%チタンを含有し、炭化物を形成するには常に少ない炭素しか含まれないためにそのチタンが全て遊離チタンであるものは、セラミック層に満足すべき接着性で接着される。白金が遊離チタンと共に強力な複合分子 (complex molecules) を形成し、チタンがセラミック層に移行するのを阻止したものと考えられる。我々は、CMSX-4 超合金の白金に富む外層上に形成した酸化物層を分析して、その酸化物がアルミナを含むことを見いだした。しかしながら、CMSX-4 超合金上に、白金に富む層を介在させることなく、直接酸化物層を形成した場合には、アルミナ及びチタン/タンタル酸化物の混合物を含む。従って、白金に富む層がチタンのセラミック層への移行を阻止することが分かった。

【0094】

超合金物品中に含まれるアルミニウムの濃度レベルが約 4.5 重量%未満のときには、超合金物品中に含まれるアルミニウムが白金に富む層 24 中に拡散して連続したアルミナ層を形成するのは不十分である。しかしながら、ハフニウムは、ある濃度レベル未満での調節量でアルミナの形成及び接合に対して利得をもたらす。我々は、調節量のハフニウム及び/又はイットリウムを白金層に添加することを好む。ハフニウム及び/又はイットリウムは、白金層に、物理蒸着 (PVD) 又は化学蒸着 (CVD) により添加される。ハフニウムは、白金層に、0.8 重量%以下の濃度レベルで添加される。イットリウムは、白金層に、0.8 重量%以下の濃度レベルで添加される。本発明の別の実施の形態では、コバルト又はクロムの層を、電気メッキにより、超合金物品上に施す。続いて、白金の層を、コバルト又はクロムの層上に、電気メッキにより、施す。その後、コバルト又はクロム及び白金の層を上に乗せた超合金物品を、1100~1200 の範囲の温度で熱処理して白金に富む外層を超合金物品上に形成する。これにより、再び、白金に富む層と白金に富む相とが形成される。コバルト又はクロムは、相及び相中に入り、複合体 (complex) を形成する。コバルト又はクロムは、また、アルミナの形成を促進する。熱処理工程の後に、セラミック層をふたたび酸化物層上に蒸着させる。この酸化物層は、セラミック層の電子ビームを利用した物理蒸着の際に又はその前に、白金に富む層上に形成される。コバルト又はクロムは、5 ミクロン以下の厚さで蒸着する。別法として、先ず白金を超合金物品上に施し、その後、コバルト又はクロムを蒸着させることは可能である。しかしながら、前記の手法が好ましい。

【0095】

断熱被膜の良好な接着性に対する良好の接着被膜の特質は、接着被膜が遷移金属元素のセラミック断熱被膜への移行を阻止又は減少することにある。遷移金属の移行は、好ましくは、接着被膜中に含まれる連続層によりブロックされ、又は、接着被膜中に含まれる層付近に安定な化合物が形成されることにより緩慢にされる。この特質により、結果として得られた接着被膜上で熱成長により形成された酸化物を非常に純粋なアルミナとすることが

10

20

30

40

50

可能となる。接着被膜は、高温での促進処理に対して安定で、遷移金属元素の移行を依然として阻止又は減少させて、接着被膜上にアルミナの形成による更なる酸化物の成長をもたらすものであるはずである。これらの特質は、接着被膜とセラミック断熱被膜との間に熱成長により形成された酸化物境界面に近接して安定な層が形成されることにより促進される。

【0096】

セラミック層を超合金物品の白金に富む外層上に直接用いると、M Cr A l Y接着被膜上にセラミック層を用いた場合及びM Cr A l Y接着被膜の白金に富む外層上にセラミック層を用いた場合に比べて、重量が減り、それにより航空用ガスタービンエンジンにとりより受け入れ易いものとなり且つ費用が易くなる利点がある。更に、被膜は、より良好な航空用熱 (a e r o t h e r m a l) 特性を有する。しかしながら、M Cr A l Y接着被膜上のセラミックもM Cr A l Y接着被膜の白金に富む外層上のセラミックも接着性が良くなり、温度能力も高くないことが欠点である。それにもかかわらず、断熱被膜の温度能力は約1170 までの温度までは十分である。

10

【0097】

実施例5

幾つかの試料のバッチを、米国ミシガン州 (2 8 7 5 L i n c o l n S t r e e t , M u s k e g o n , M i c h i g a n , M I 4 9 4 4 3 - 0 5 0 6) にある M u s k e g o n C o r p o r a t i o n から商標名 C a n n o n - M u s k e g o n C o r p o r a t i o n で販売されているニッケル基超合金 C M S X - 4 を使用して作製した。その公称組成は、上述の表3に示す通りであった。超合金物品の試料の幾つかは、断熱被膜の耐久性に対する白金被膜の影響を測定するために、3、7、12.5、17.5ミクロンと種々の厚さの白金で被覆した。これらの試料は、その後、1150 で熱処理した。幾つかの超合金物品試料は、7ミクロンの厚さの白金で被覆した。これらの試料は、種々の温度で熱処理して断熱被膜の耐久性に対する熱処理温度の影響を測定した。採用した温度は、1000、1100、1150 及び1190 であった。既述のように、試料は、白金がメッキされ、熱処理されたものであるが、セラミックは施されていないかった。白金をメッキし熱処理をした後に、超合金物品の外表面をX線回折分析した。

20

【0098】

外面層のX線回折分析は、超合金物品の表面から3~5ミクロンの深さまで侵入させることができる。

30

【0099】

7ミクロンの厚さの白金を施し1000 で熱処理した試料 (米国特許明細書5, 427, 866号明細書で教示された先行技術方法に対応している) を分析すると、白金に富む相と白金に富む相が生成したことが分かった。しかし、未知の相も検出された。顕微鏡写真によれば、図3に示した構造は生成されずに、むしろ、図5に示した構造が生成されていた。すなわち、白金に富む相と白金に富む相と共に、未知の相がそれらの相の外表面上に直接生成されていた。未知の相は、白金に富む相及び白金に富む相に比べて、アルミニウムの濃度レベルが低く、僅か3.3重量%であった。この未知の相は、アルミナを形成して超合金基体上のセラミックにそれを接合するのに十分なアルミニウムを含まないものと考えられる。

40

【0100】

超合金基体50のミクロ構造は、一般的に、2つの相を含む。これは、図5においてより明確に示されている。2つの相は、相マトリックス62とその中に含まれる相64である。相64は、相マトリックス62中に強化材として形成される。7ミクロンの厚さの白金層66を上に乗せた超合金基体を熱処理すると、超合金基体50中のアルミニウムが超合金基体50の表面上の白金層66に向かって外方に拡散する。これにより、超合金物品50の外表面層上に白金に富む相68と白金に富む相70とが形成され、その上に、未知の相56が形成される。超合金物品50の外表面層上の未知の相56に含まれるアルミニウムはセラミック層60へ接着するアルミナ58を形成するのに利用される

50

。

【0101】

使用中には、図5に示した構造は不安定である。ガスタービンエンジンの使用温度は、アルミナ及びセラミツラの下方に相変化をもたらすからである。未知の相が白金に富む相又は白金に富む相に変化するときには、結晶構造の大きさが白金に富む相又は白金に富む相と未知の相とでは有意的に異なるので、特に、有意的な体積変化が起こる。従って、図5に示した構造を使用することはセラミック層を超合金物品に接合させるのに適切ではない。なぜなら、このような相転移に伴う体積変化により、セラミック層が剥離するからである。

【0102】

7ミクロンの厚さの白金を施し1100で熱処理した試料を分析すると、白金に富む相と白金に富む相が生成したことが分かった。顕微鏡写真によれば、図3に示した構造が生成されたことが分かった。白金に富む相と白金に富む相の組成は、1150で熱処理した場合には、略同じである。

【0103】

7ミクロンの厚さの白金を施し1150で熱処理した試料を分析すると、白金に富む相と白金に富む相が生成したことが分かった。顕微鏡写真によれば、図3に示した構造が生成されたことが分かった。白金に富む相の一つの組成は、Pt：約53.7重量%、Ni：29.5重量%、Ta：2.5重量%、Ti：1.0重量%、Al：4.8重量%、Re：0.35重量%、W：1.6重量%、Mo：0.2重量%、Co：3.6重量%、Cr：3.0重量%である。白金に富む相の一つの組成は、Pt：48.6重量%、Ni：29.7重量%、Ta：0.8重量%、Ti：0.3重量%、Al：2.75重量%、Re：1.2重量%、W：2.6重量%、Mo：0.5重量%、Co：6.7重量%、Cr：6.9重量%である。7ミクロンの厚さの白金を施し1190で熱処理した試料を分析すると、白金に富む相と白金に富む相が生成したことが分かった。顕微鏡写真によれば、図3に示した構造が生成されたことが分かった。白金に富む相と白金に富む相の組成は、1150で熱処理した場合には、略同じである。

【0104】

3ミクロンの厚さの白金を施し1150で熱処理した試料を分析すると、白金に富む相と白金に富む相が生成したことが分かった。顕微鏡写真によれば、図3に示した構造が生成されたことが分かった。しかしながら、7ミクロンの白金層を備えた試料より白金の量が少なく、その結果として、白金に富む相と白金に富む相とが異なる組成で生成されたことが分かった。これは、白金に富む外表層が連続して存在していないことを示す。

【0105】

12.5ミクロンの厚さの白金を施し1150で熱処理した試料を分析すると、白金に富む相と白金に富む相が生成されたことが分かった。しかしながら、更に、追加的な未知の相も検出された。顕微鏡写真によれば、図3に示した構造は生成されずに、むしろ、図5に示した構造が生成されていた。すなわち、白金に富む相と白金に富む相とが生成され、未知の相がそれらの相の外面上に直接生成されていた。未知の相は、白金に富む相及び白金に富む相に比べて、アルミニウムの濃度レベルが低く、僅か3.3重量%であった。この未知の相は、アルミナを形成して超合金基体上のセラミックにそれを接合するのに十分なアルミニウムを含まないものと考えられる。

【0106】

17.5ミクロンの厚さの白金を施し1150で熱処理した試料を分析すると、12.5ミクロンの厚さの白金を施したものと同じく未知の相が検出された。顕微鏡写真によれば、未知の相と共に、白金に富む相と白金に富む相とが生成されていた。そして、構造は、図5に示したものが生成されていた。すなわち、白金に富む相と白金に富む相とが生成され、未知の相がそれらの相の外面上に直接生成されていた。未知の相は非常に厚く、そのため、X線は白金に富む相と白金に富む相中に侵入できない。未知

10

20

30

40

50

の相は、白金に富む相及び白金に富む相に比べて、アルミニウムの濃度レベルが低く、僅か3.3重量%であった。この未知の相は、本質的に純粋なアルミナを形成して超合金基体上のセラミックにそれを接合するのに十分なアルミニウムを含まないものと考えられる。

【0107】

未知の相は、白金、ニッケル及びアルミニウムからなる規則層の形態をとるものと考えられる。未知の相の組成は、Pt:79重量%、Ni:12.6重量%、Al:3.0重量%、Ti:0.11重量%、Co:2.3重量%、Cr:2.7重量%を含み、更に、痕跡量のRe、W、Mo及びTaを含むものであった。

【0108】

1100、1150及び1190の温度における厚さ7ミクロンの白金の構造の違いは、白金に富む相の楔が温度が増大するにつれて粗くなったことである。

【0109】

幾つかの試料を標準的な接着性試験に供した。この試験では、セラミック層と超合金基体上の白金に富む外層との間の接合の強度を測定した。結果は、図6及び図7に示した通りであった。

【0110】

厚さが7ミクロンの白金層を施し1000で熱処理したものは、如何なる促進処理もない(処理されたままの)条件において、臨界荷重が10ニュートンであった。厚さが7ミクロンの白金層を施し1100で熱処理したものは、如何なる促進処理もない(処理されたままの)条件において、臨界荷重が15ニュートンであった。厚さが7ミクロンの白金層を施し1150で熱処理したものは、如何なる促進処理もない(処理されたままの)条件において、臨界荷重が25ニュートンであった。厚さが7ミクロンの白金層を施し1190で熱処理したものは、如何なる促進処理もない(処理されたままの)条件において、臨界荷重が10ニュートンであった。

【0111】

厚さが3ミクロンの白金層を施し1150で熱処理したものは、如何なる促進処理もない(処理されたままの)条件において、臨界荷重が10ニュートンであった。厚さが12.5ミクロンの白金層を施し1150で熱処理したものは、如何なる促進処理もない(処理されたままの)条件において、臨界荷重が35ニュートンであった。厚さが17.5ミクロンの白金層を施し1150で熱処理したものは、如何なる促進処理もない(処理されたままの)条件において、臨界荷重が25ニュートンであった。

【0112】

その後、残りの試料をガスタービンエンジンのタービンの寿命の期間をシミュレーションするために、促進処理に供した。該促進処理は、1100で25時間にわたって、1150で25時間にわたって、1170で25時間にわたって、及び、1210で25時間にわたって実施し、その後、種々の接着被膜の相対的な接着強度を測定した。被膜が接着強度の試験機の台で破損した場合には、強度は5ニュートンとした。

【0113】

厚さが7ミクロンの白金層を施し1000で熱処理したものは、1100で臨界荷重が5ニュートン、1150で臨界荷重が10ニュートンであったが、1170、1190及び1210では臨界荷重が5ニュートンであった。7ミクロンの白金層を施し1100で熱処理したものは、1100、1150及び1190で臨界荷重が10ニュートン、1170及び1210で臨界荷重が5ニュートンであった。厚さが7ミクロンの白金層を施し1150で熱処理したものは、1190以下で臨界荷重が10ニュートンであり、1210で臨界荷重が5ニュートンであった。厚さが7ミクロンの白金層を施し1190で熱処理したものは、1100及び1150で臨界荷重が10ニュートンであり、1170、1190及び1210で臨界荷重が5ニュートンであった。種々の熱処理温度の接着強度に対する影響の結果は、厚さが7ミクロンの白金層を施したものに関しては、図6においてより明確に示した。

10

20

30

40

50

【0114】

厚さが3ミクロンの白金層を施して1150 で熱処理したものは、1100 及び1150 で臨界荷重が5ニュートンであったが、1170 、1190 及び1210 では被膜が剥離したため臨界荷重が0ニュートンであった。厚さが12.5ミクロンの白金層を1150 で熱処理したものは、1100 、1150 及び1190 で臨界荷重が10ニュートンであったが、1170 及び1210 では臨界荷重が5ニュートンであった。厚さが17.5ミクロンの白金層を施し1150 で熱処理したものは、1150 以下の温度で臨界荷重が10ニュートンであったが、1170 、1190 及び1210 では臨界荷重が5ニュートンであった。1150 の熱処理温度のときに、種々の被膜の厚さの接着強度に対する影響の結果は、図7においてより明確に示した。

10

【0115】

従って、試験結果から、7ミクロンの厚さの白金層に関しては1100 ~1200 での熱処理が、1000 での熱処理よりも良好な結果をもたらすことが分かる。実際、破損が起こる前に、40 の温度能力改善がある。白金層の厚さが3ミクロン以下の場合には、受け入れられるセラミックの断熱被膜接着性は得られなかった。厚さが7ミクロンの白金層を1100 で1時間熱処理したものと、厚さが12.5ミクロンの白金層を1150 で1時間熱処理したものとでは、接着強度において不一致の点があった。厚さが12.5ミクロンの白金層を備えたものは1150 でより長い時間にわたって熱処理して、白金がすべて白金に富む 相及び白金に富む '相とを形成して未知の相が形成されないようにすることができる。厚さが17.5ミクロンの白金層を備えたものはより長い時間

20

にわたって熱処理してもよいが、何ら利得は与えられなく、しかも高価につく。

【0116】

ハフニウム、チタン及びタンタルは、白金に富む 相が形成されるのを促進する傾向がある。白金に富む 相に含まれるこれらの遷移金属の濃度レベルが臨界的レベルに達したときには、断熱被膜の接着性が減少することが仮定される。これは、これらの遷移金属元素が高い濃度レベルで含まれるときには、白金に富む '相の固溶温度の低下が起こるか、又は、白金に富むことに起因した何らかの利得が失われた、例えば、白金に富む '相が遷移金属元素の濃度の増大と共に遷移金属元素を解放し、これらの解放された遷移金属元素が酸化物層に影響が及ぼされたためなどと理論付けられる。

【0117】

白金に富む 相と白金に富む '相は、元素をそれらの相に引きつけることにより成長し、周知の割合で分配が起こる。例えば、白金に富む '相では、割合は Ni_3X または Pt_3X (X はAl、Ti、Ta、Hf、Crなど、但し、白金に富む 相の組成に何ら制限をもたらさないもの)である。

30

【0118】

遷移金属元素は白金に富む '相においては好ましい元素と考えられるため、チタン、タンタル、ハフニウムなどがこれらの相中で固定される。白金に富む 相においては、チタン、タンタル、ハフニウムなどの安定度は減少し、それ故これら遷移金属元素はこれらの相においてはより易動性になる。

【0119】

我々は、図5で示される超合金基体物品の外表層は、一般的に、我々が"O"相と呼ぶ未知の相を含むが、幾つかの場合においては、それは白金に富む 相であることを見いだした。外表層が"O"相であるときには、チタン及びタンタルの濃度レベルは低くなる傾向がある。これらの遷移金属元素は、白金に富む '相中に固定されるからである。それ故、"O"相上に形成される酸化物は比較的純粋なアルミナとなる。"O"相は、白金を高い濃度レベルで含有する。これは、アルミナが形成されると考えられるときにはアルミニウムのより低くなる濃度レベルに対して幾分か補償するものと仮定される。外表層が白金に富む 相であるときには、チタンの濃度レベルは"O"相のものより高い。タンタルの濃度レベルは"O"相のものより高い。白金に富む '相に含まれるアルミニウムの濃度レベルは、"O"相のものより低い、"O"相に対して相対的に含まれる追加的

40

50

なクロムがアルミナの形成を促進できる。

【0120】

白金に富む¹相は、チタン及びタンタルを比較的高い濃度レベルで含有するが、白金に富む²相のより高い安定性によりバランスが取られている。チタン及びタンタルを固定してそれらがセラミック断熱被膜の接着性に影響を及ぼすのを阻止しているものと仮定される。

【0121】

これらのすべての場合において、白金が劣る保護酸化物スケールの形成を、アルミナの活性を増大してより好ましいアルミナを形成することにより、又は、強力な化合物を形成し若しくは遷移金属元素に対する化学的影響により接着被膜を通過する遷移金属元素の移動を減少することにより、抑制している。

【0122】

実施例 6

図2に示した幾つかの試料のバッチを、米国ミシガン州(2875 Lincoln Street, Muskegon, Michigan, MI 49443-0506)にあるCannon-Muskegon Corporationから商標名CMSX-4で販売されているニッケル基超合金を使用して作製した。その公称組成は、上述の表3に示す通りであった。超合金物品の試料は、5ミクロンの厚さのハフニウムを含有する白金合金をスパッタリングにより被覆した。ハフニウムは、約0.8重量%以下で含まれていた。好ましくは、0.5重量%以下で含まれていた。その後、ハフニウム含有白金層を1100~1200 で、この実施例では1150 で、6時間以下の時間にわたって、好ましくは1時間にわたって、熱処理を行ってハフニウムと白金を拡散して白金に富む¹相と白金に富む²相を形成した。両方の相ともハフニウムを含有していた。試料のハフニウム含有量は0.75重量%であり、これをハフニウムを含有しない白金層の厚さが5ミクロンの試料及び白金を含まない試料と比較した。

【0123】

幾つかの試料を標準的な接着性試験に供した。この試験では、セラミック層と超合金基体上の白金に富む外層との間の接合の強度を測定した。

【0124】

厚さが5ミクロンのハフニウム含有白金層を備えた試料は、(処理したままの)促進処理なしの状態では、臨界荷重が25ニュートンであった。厚さが5ミクロンの白金層を備えた試料は、(処理したままの)促進処理なしの状態では、臨界荷重が15ニュートンであった。白金を含有しない試料、すなわち、セラミック相が超合金基体上の酸化物層に直接結合しているものは、処理したままの状態では、臨界荷重が15ニュートンであった。

【0125】

その後、残りの試料をガスタービンエンジンのタービンの寿命の期間をシミュレーションするために、促進(ageing)処理に供した。該促進処理は、1100 で25時間にわたって、1150 で25時間にわたって、及び、1170 で25時間にわたって、実施した。その後、種々の接着被膜の相対的な接着強度を測定した。

【0126】

厚さが5ミクロンの白金層を備えた試料は、1100、1150及び1170で25時間にわたって促進処理したときには、臨界荷重が0ニュートンであった。厚さが5ミクロンのハフニウム含有白金層を備えた試料は、1100及び1150で25時間にわたって促進処理したときには、臨界荷重が5ニュートンであったが、1170で25時間にわたって促進処理したときには、臨界荷重が0ニュートンであった。白金層を備えない試料は、1100、1150及び1170で25時間にわたって促進処理したときには、臨界荷重が0ニュートンであった。これらの結果は図8に示した。

【0127】

以上より、ハフニウムを白金層に添加すると、断熱被膜の温度能力を増大させるという点において利得が得られることが分かる。これは、厚さが7ミクロンの白金層を用いた場合

10

20

30

40

50

に増大することは明らかである。

【0128】

コバルト又はクロムの層を、超合金基体と白金族金属の間又は白金族金属の頂部上に施すことも可能である。この追加層は、厚さは、一般に8ミクロン以下であり、典型的には5～8ミクロンである。追加層は、PVD、CVD又は電気メッキ方法により施せる。

【0129】

コバルトの追加層を設けると、コバルトは白金に富む相と白金に富む相を含有する層上の酸化物スケールの接着性を改善するので有利である。クロムの追加層を設けると、クロムはアルミニウムの活性を増大して酸化物の接着を促進し、また、白金に富む相と白金に富む相の酸化挙動をも改善しうるので有利である。

10

【0130】

実施例7

図2に示した幾つかの試料のバッチを、米国ミシガン州(2875 Lincoln Street, Muskegon, Michigan, MI 49443-0506)にあるCannon-Muskegon Corporationから商標名CMSX-4で販売されているニッケル基超合金を使用して作製した。その公称組成は、上述の表3に示す通りであった。超合金物品の試料の幾つかは、10ミクロンの厚さの白金層で被覆し、1100で1時間にわたって熱処理し、その後、7ミクロンの厚さの白金層で被覆し、1150で1時間にわたって熱処理した。その後、その試料は、電子ビームを利用した物理蒸着によりセラミックを被覆した。また、幾つかの試料は、2.5ミクロン又は7.5ミクロンの厚さのコバルト層を被覆し、その後、1000又は1100で1時間にわたって熱処理を行い、続いて、10ミクロンの厚さの白金層を被覆し、1000又は1100で1時間にわたって熱処理を行った。その試料は、その後、電子ビームを利用した物理蒸着によりセラミックを被覆した。

20

【0131】

最良の結果が、厚さが7ミクロンのコバルト層を1000又は1100で拡散したものと厚さが10ミクロンの白金層を1150で拡散したものの組み合わせから得られた。接着被膜の外層は白金に富む相及び/又はコバルト白金相の上層を含み、一方接着被膜の下層は白金に富む相と白金に富む相を含む下層とを含み、遷移金属元素が白金に富む相中に保持されていることが理論上想定される。下層をX線回折分析してこの相を同定することは不可能である。この相は表面から深いところに存在するからである。

30

【0132】

1100で拡散した厚さが7ミクロンのコバルト層と1150で拡散した厚さが10ミクロンの白金層の接着被膜の上層と下層の相の組成は以下の通りである。上相は、Pt:76.9重量%、Ni:10.3重量%、Co:7重量%、Al:3.4重量%、Cr:2.3重量%、Ti:0.12重量%、Re:0.03重量%の組成の第1相を有する。上相は、Pt:71.4重量%、Ni:13.1重量%、Co:11重量%、Cr:3.3重量%、Al:1.06重量%、Ti:0.09重量%の組成の第2相を有する。下層の白金に富む相は、Pt:72.4重量%、Ni:12.7重量%、Ta:5.1重量%、Co:3.9重量%、Al:3重量%、Cr:1.1重量%、Ti:0.9重量%、W:0.77重量%、Re:0.07重量%の組成である。下層の白金に富む相は、Pt:65重量%、Ni:16.7重量%、Co:11.9重量%、Cr:3.6重量%、Al:1.44重量%、Ta:0.5重量%、W:0.45重量%、Ti:0.27重量%、Re:0.15重量%、Mo:0.07重量%の組成である。

40

【0133】

対照的に、厚さが2.5ミクロンのコバルト層を1100で熱処理し厚さが10ミクロンの白金層を1150で熱処理したものは、その上層のチタンの濃度レベルが高い。1135でのサイクル試験では、この被膜は140サイクル後に破損した。

【0134】

50

図9は、厚さが7ミクロンのコバルト層を1100 で熱処理し厚さが10ミクロンの白金層を1150 で熱処理したものの試験結果を示したものである。図9から、コバルト層と白金層とを組み合わせると、単一の白金層を備えたものや、白金層を二層として備えたものや、白金をメッキし800~950 でアルマイジングすることによりアルミニウム化白金接着被膜を備えたものに比べて、1135 でのサイクル寿命が良いことは明らかである。

【0135】

実施例8

幾つかの試料のバッチを、米国ミシガン州(2875 Lincoln Street, Muskegon, Michigan, MI 49443-0506)にあるCannon-Muskegon Corporationから商標名CMSX-4で販売されているニッケル基超合金を使用して作製した。その公称組成は、上述の表3に示す通りであった。超合金物品の試料は、全て、7ミクロンの厚さの白金層で被覆し、1150 で1時間にわたって熱処理した。その後、幾つかの超合金物品試料は、5ミクロンの厚さの白金層を被覆し、その後、900 で1時間にわたって熱処理を行った。幾つかの超合金物品試料は、5ミクロンの厚さの白金層を被覆し、その後、1000 で1時間にわたって熱処理を行った。その後、幾つかの試料は、5ミクロンの厚さの白金層を被覆し、その後、1100 で1時間にわたって熱処理を行った。全ての超合金物品試料に対して、電子ビームを利用した物理蒸着によりセラミックを蒸着した。

【0136】

これらの実施例の意図は、第1白金層として白金を施しそれを1150 で熱処理することにより、安定な白金に富む相と白金に富む相を含む下層を生成し、この下層中にチタン又はその他の遷移金属元素を保持し、且つ、第2白金層として白金を施しそれを900、1000 及び1100 と種々の温度で熱処理することにより、遷移金属元素の濃度レベルの(下層に比べて)低い上層を生成することにある。チタン及びその他の遷移金属元素は白金に富む相及び白金に富む相中に保持される。これらの相は、CMSX-4超合金物品に含まれる相より安定である。

【0137】

第2白金層を900 で熱処理した超合金物品試料は、上層が白金に富む相及び"O"相を含有することが分かった。"O"相は、ゲルマニウムニッケル白金(GeNiPt₂)を含む親近構造であり、斜方晶の変形した立方体を含む。ゲルマニウムニッケル白金(GeNiPt₂)の組成は、Pt:50原子%、Ni:25原子%、Ge:25原子%であり、これは厚さが15ミクロンの白金層を1150 で拡散処理して形成した"O"相(組成は、Pt:49原子%、Ni:26原子%、Al:14原子%、Cr:5原子%、Co:5原子%)に匹敵する。

【0138】

第2白金層を1000 と1100 で熱処理した試料を分析したところ、上層に含まれるチタンの量が熱処理温度を上げると増大することが分かった。上層において形成された相は、1000 で熱処理した場合には、白金に富む相と"O"相であった。また、上層において形成された相は、1100 で熱処理した場合には、白金に富む相と白金に富む相であった。

【0139】

実施例8の試料と実施例5で作製した試料とを等温で試験に供した。実施例8の試料は2つの白金層を備え上層を900 で熱処理したものであり、実施例5の試料は白金層が単一のものであった。サイクル試験では、両方とも、破損までのサイクル数は略同じであった。すなわち、図9に示されるように、100~150サイクルであった。

【0140】

被膜をサイクル試験に供した結果、白金に富む相と白金に富む相を含む下層の上の上層中に"O"相を含む被膜は、白金に富む相と白金に富む相を含む単一層と略等しい良好な結果を示した。

10

20

30

40

50

【0141】

”O”相はアルミナを形成するのには不十分な量のアルミニウムしか含まないと元々考えられている。しかしながら、”O”相はアルミニウムを比較的少ない重量%でしか含まない。だが、アルミニウムの原子%は比較的高い。白金の単一層を拡散処理することにより生成された白金に富む相と白金に富む’相と”O”相の組成は原子%で以下の通りである。

【0142】

白金に富む相は、Ni：43～47原子%、Pt：22～33原子%、Cr：11～13原子%、Co：7～10原子%、Al：6～9原子%、Ti：0.4～0.8原子%、Ta：0.2～0.6原子%の組成を有する。また、白金に富む’相は、Ni：37～45原子%、Pt：25～34原子%、Al：14～16原子%、Cr：4～8原子%、Co：4～5原子%、Ti：1～2原子%、Ta：0.4～2原子%の組成を有する。”O”相は、Pt：44～50原子%、Ni：25～28原子%、Al：13～17原子%、Cr：6～8原子%、Co：4～5原子%、Ti：0.3～0.5原子%、Ta：0～0.1原子%の組成を有する。

【0143】

本発明は、チタン又はその他の遷移金属元素を低い濃度レベルで含有する接着被膜又は、遷移金属元素が含まれるならば、それらの安定な化合物又は相の形成によりアルミナ層及びセラミック断熱被膜への移行を阻止できる断熱被膜を提供する。

【0144】

本発明は、遷移金属元素のセラミック断熱被膜及び酸化物層への移行を緩慢にする断熱被膜を提供する。その断熱被膜は遷移金属元素の移行をブロックする連続層は含まない。それ故、接着被膜は、遷移金属元素のセラミック断熱被膜及び酸化物層への移行を阻止するのに完全に有効であるわけではない。

【0145】

それでも、接着被膜上に形成された酸化物は非常に純粋なアルミナであり、ルチル型(TiO₂)又は(Ti, Ta)O₂のような遷移金属の酸化物には殆ど又は全く悪影響を及ぼさない。

【0146】

白金層が単一の薄層であるものが高温熱処理により超合金物品中に拡散された場合には、結果として得られる単一の外層は、白金に富む相と白金に富む’相とを含む。白金層が単一の薄層であるものが低温熱処理により超合金物品中に拡散された場合には、結果として得られる外層は、白金に富む相、白金に富む’相又は”O”相の上層を下層上に有する。下層は、白金に富む相及び白金に富む’相を含む。2つの白金層があり超合金物品中に拡散した場合には、結果として得られる外層は、白金に富む相、白金に富む’相及び”O”相のうちの2種以上を含む上層を下層上に有する。下層は、白金に富む相及び白金に富む’相を含む。コバルト層と白金層の両方を備えたものが超合金物品中に拡散された場合には、結果として得られる外層は、白金に富む相とコバルト白金相とを組み合わせたものか又は白金に富む’相を含む白金に富む相若しくはコバルト白金相のいずれかを含む上層を下層上に有する。下層は、白金に富む相と白金に富む’相を含む。

【0147】

熱処理は 10^{-4} ～ 10^{-5} トルの範囲の高真空度下又は(例えば 10^{-2} トルの)アルゴンの分圧下実施してもよい。

【0148】

我々は、白金に富む相、白金に富む’相及び”O”相の結晶構造の測定から、8の白金に富む相の結晶の立方体は 403 \AA^3 であり、8の白金に富む’相の結晶の立方体は 414 \AA^3 であり、1の”O”相の結晶の立方体は 425 \AA^3 であることを見いだした。従って、”O”相から白金に富む相に変化するに際して体積が5%程度しか変化しないことが分かる。このような小さな変化は接着被膜の接着性には影響をもたらさない

10

20

30

40

50

。

【0149】

本発明の利点の主要なものは、熱処理が白金族金属と超合金基体との間に完全な拡散をもたらし、白金に富む相と白金に富む相を形成することにある。2つの相はその組成が非常に良くにており、該2つの相の間の如何なる違いも上層の断熱被膜を邪魔するものではない。使用中には、そのような相の違いは、従来技術の拡散が殆どない又は全くない場合に比べれば、体積の違いは大きなものではないからである。

【0150】

上述の実施例のように、白金のみを超合金物品に施しそれを熱処理して超合金物品の外層中に白金を拡散させてもよいが、他の白金族金属、例えば、パラジウム、ロジウムなどを代用してもよい。

10

【0151】

本発明の更なる利点は、1100 を超える温度での熱処理が1000 で熱処理したものに比較して、被覆超合金物品の歩留まりを上首尾なものとする事ができることである。

。

【0152】

本発明をタービンブレード又はタービン羽根に適用する場合には、セラミック層の正確な厚さは実験及び/又は計算により決定できるが、使用中に要素部品が受ける腐食成分及び使用温度により変わる。例えば、セラミック層は300ミクロン($300 \times 10^{-6} \text{m}$)までの厚さにできる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法により作製された断熱被膜を備えた金属物品の断面を概略的に示す。

。

【図2】本発明の方法により作製された断熱被膜を備えた金属物品の断面を概略的に示す。

。

【図3】図2で示した断熱被膜の拡大断面図である。

【図4】種々の超合金基体に作製された4種類の被膜の相対的な性能の試験結果を示す棒グラフである。

【図5】従来技術の方法により作製された断熱被膜を備えた金属物品の拡大断面図である。

30

【図6】種々の熱処理温度を用いて作製された4種類の被膜の相対的な性能の試験結果を示す棒グラフである。

【図7】種々の白金層の厚さで作製された3種類の被膜の相対的な性能の試験結果を示す棒グラフである。

【図8】ハフニウム含有白金を用いたときと白金を用いたときと白金なしのときの、3種類の被膜の相対的な性能の試験結果を示す棒グラフである。

【図9】本発明と従来技術による被膜を1135のサイクル試験、1135での保持及び1190での保持に供したときの剥離時間を比較した棒グラフである。

【符号の説明】

(図1)

10：超合金物品、12：断熱被膜、14：白金族金属に富む外層、16：M Cr A l Y合金接着被膜層、18：薄い酸化物層、20：セラミック層

(図2)

20：超合金物品、22：多層型断熱被膜、24：白金族金属に富む外層、26：薄い酸化物層、28：セラミック層

(図3)

20：超合金物品、30：相マトリックス、32：相、34：白金相、36：白金に富む相、38：白金に富む相、40：領域、42：楔、

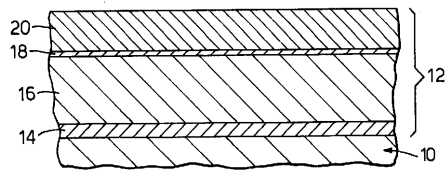
(図5)

50：超合金物品、52：断熱被膜、54：56：未知の相、58：アルミナ、60：セ

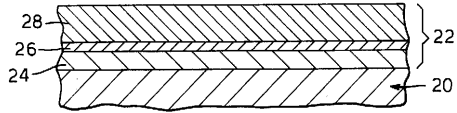
50

ラミック層、62：相マトリックス、64：相、66：白金層、68：白金に富む相、70：白金に富む相

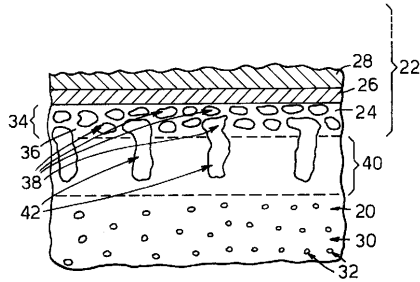
【図1】



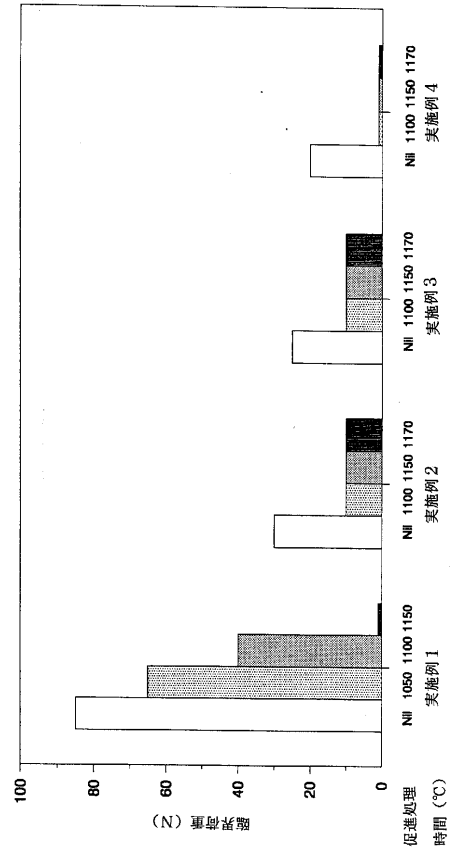
【図2】



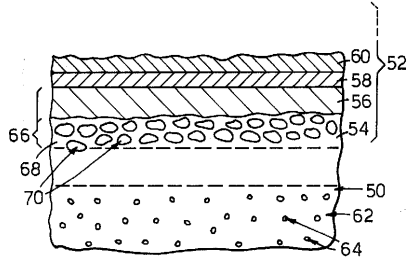
【図3】



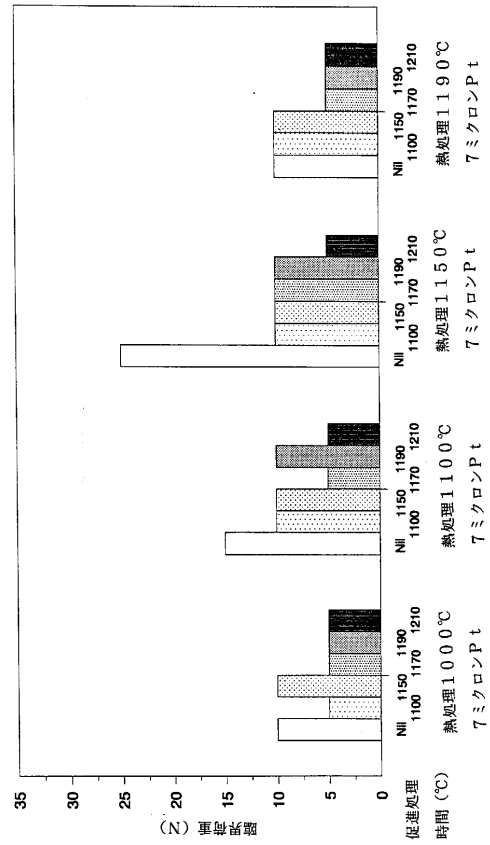
【図4】



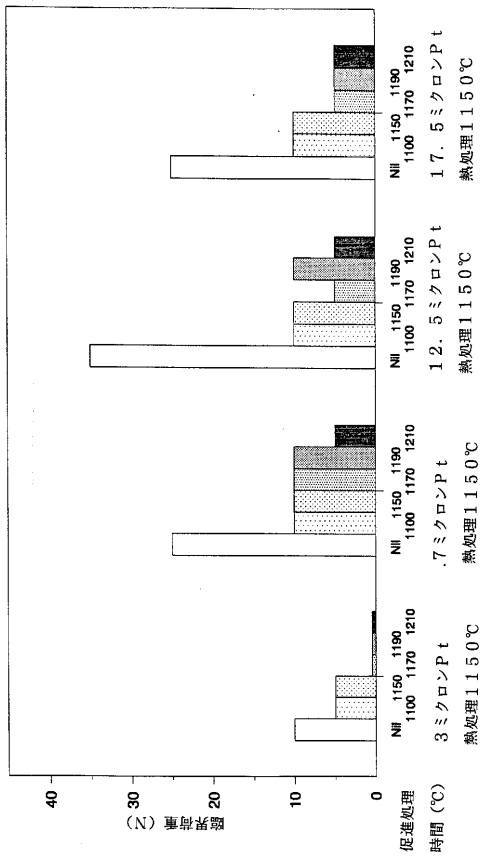
【 図 5 】



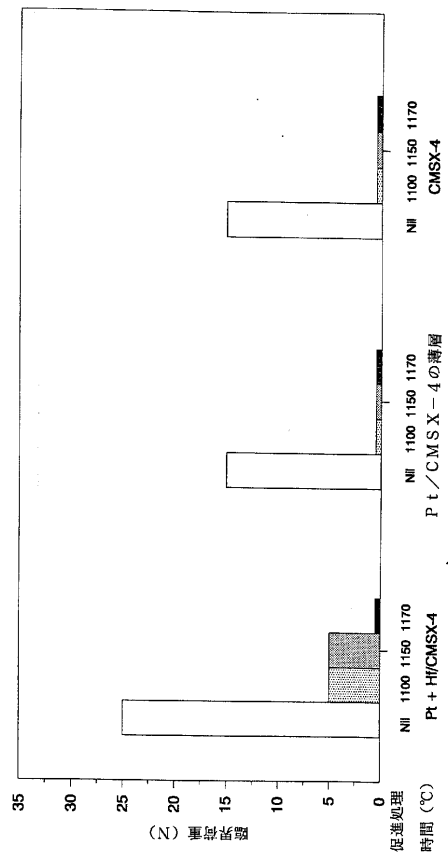
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(73)特許権者 595181151

クロマロイ・ユナイテッド・キングダム・リミテッド
Chromalloy United Kingdom Limited
イギリス国ノッティンガム エヌジー16・3アールズイー, イーストウッド, リンクメル・ロード 1
1 Linkmel Road, Eastwood, Nottingham NG16 3RZ,
England

(74)代理人 100089705

弁理士 社本 一夫

(74)代理人 100071124

弁理士 今井 庄亮

(74)代理人 100076691

弁理士 増井 忠三

(74)代理人 100075236

弁理士 栗田 忠彦

(74)代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(72)発明者 デーヴィッド・スタフォード・リッカービー

イギリス国ダービー ディーイー6・4ディーエス, ダフィールド, チェヴィン・ロード 11

(72)発明者 スタンリー・ラッセル・ベル

イギリス国 エイエル5・4ピーエイチ, ハートフォードシャー, ハーペンデン, オックス・レーン 57

(72)発明者 ロドニー・ジョージ・ウィング

イギリス国ノッティンガム エヌジー8・2エヌエム, ウォラトン, パークサイド 6

審査官 瀬良 聡機

(56)参考文献 特開平06-220607(JP, A)

特開平06-010082(JP, A)

特開平05-132751(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 24/00-30/00

C23C 8/00-12/02

F01D 1/00-11/10