

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

|  |                                     |  |
|--|-------------------------------------|--|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup><br>F01D 11/12 | (45) 공고일자<br>(11) 등록번호<br>(24) 등록일자 | 2005년11월25일<br>10-0527685<br>2005년11월03일 |
|--|-------------------------------------|--|

|             |                   |             |                 |
|-------------|-------------------|-------------|-----------------|
| (21) 출원번호   | 10-2000-7010756   | (65) 공개번호   | 10-2001-0042230 |
| (22) 출원일자   | 2000년09월27일       | (43) 공개일자   | 2001년05월25일     |
| 번역문 제출일자    | 2000년09월27일       |             |                 |
| (86) 국제출원번호 | PCT/US1999/003111 | (87) 국제공개번호 | WO 1999/48837   |
| 국제출원일자      | 1999년02월11일       | 국제공개일자      | 1999년09월30일     |

(81) 지정국

    국내특허 : 캐나다, 중국, 스페인, 일본, 대한민국,

    EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

(30) 우선권주장      09/049,369      1998년03월27일      미국(US)

(73) 특허권자      지멘스 웨스팅하우스 파워 코퍼레이션  
    미국 플로리다주 32826-2399 올랜도 엠씨 301 알라파야 트레일 4400

(72) 발명자      모리슨제이알란  
    미국플로리다32765올랜도턴베리드라이브2423

    메릴게리브리앙  
    미국펜실베니아15146먼로에빌옥스포드드라이브100아파트먼트212

    루드만에반맥닐  
    미국뉴햄프셔03070뉴보스턴튼튼로드118

    래인제이에드가  
    미국펜실베니아15668머리스빌메이플드라이브4468

(74) 대리인      장용식  
    정진상  
    박종혁

심사관 : 정경훈

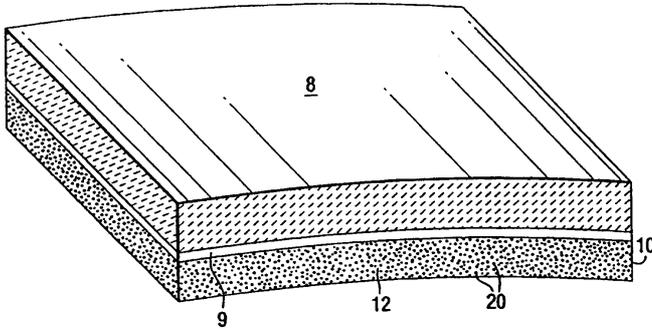
(54) 가스 터빈의 세라믹 매트릭스 복합체에 대한 고온절연물의 사용

요약

세라믹 매트릭스 복합체로 만들어진 가스 터빈의 절연 성분들을 위한 세라믹 조성물이 제공된다. 조성물은 다양한 크기의 여러 중공 산화물계 구상체, 인산염 바인더, 및 적어도 하나의 산화물 필러 파우더를 포함하며, 그것에 의해 특히 인산

염 바인더는 구상체와 필러 파우더 사이의 틈을 채운다. 구상체는 각각의 구상체가 적어도 하나의 다른 구상체와 접촉하도록 인산염 바인더와 필러 파우더에 위치하며 구상체의 배열은 조성물이 치수적으로 안정하고 약 1600℃의 온도에서 화학적으로 안정하도록 된다. 베인의 외표면에 결합된 본 발명의 조성물을 포함하는 가스터빈의 정지 베인이 제공된다. 연소기의 내표면에 결합된 조성물을 포함하는 연소기가 제공된다. 전이부의 내표면에 결합된 절연 도막을 포함하는 전이덕트가 제공된다. 조성물의 마모성질 때문에, 조성물을 포함하는 가스 터빈 블레이드 팁 밀봉부가 또한 제공된다. 조성물은 블레이드 팁이 터빈 블레이드 팁에 맞는 밀봉부를 제조하기 위해 조성물에 흠을 새기도록 슈라우드의 내표면에 결합된다.

**대표도**



**색인어**

가스 터빈, 세라믹 매트릭스 복합체, 인산염 바인더, 필러 파우더

**명세서**

**기술분야**

**관련 출원**

본 발명은 1998년 3월 27일에 출원한 "세라믹 매트릭스 복합체에 대한 고온 절연물"(Attorney Docket No. RDM-97-005), 출원번호 09/049,328의 일반적으로 양도된 출원에 개시된 발명에 관한 것이다.

**발명의 분야**

본 발명은 일반적으로 세라믹 매트릭스 복합체에 대한 고온 절연물에 관한 것이며, 좀더 구체적으로는 가스 터빈에서의 그것의 적용에 관한 것이다.

**배경기술**

연소 터빈은 압축부, 연소부 및 터빈부를 수용하는 케이싱 또는 실린더를 포함한다. 압축부는 입구단부와 배출단부를 포함한다. 연소부 또는 연소기는 입구단부와 연소기 전이부를 포함한다. 연소기 전이부는 연소부의 배출단부에 근접해 있으며 터빈부의 입구단부로 작업유체를 유도하는 유로를 한정하는 벽을 포함한다.

공기의 공급은 압축부에서 압축되고 연소부로 유도된다. 연료는 노즐을 통해 연소부로 들어간다. 압축된 공기는 연소부 입구로 들어가서 연료와 함께 섞인다. 공기/연료 혼합물은 그 후 연소되어 고온 및 고압가스를 생성해낸다. 그 후 이 작업 가스는 연소기 전이부를 통과해서 터빈부로 주입되어 터빈을 움직인다.

터빈부는 작업 가스를 터빈 블레이드의 날개부로 유도하는 여러 열의 베인을 포함한다. 작업 가스는 터빈 블레이드를 회전시키는 터빈부를 통과해 흘러가고, 그것에 의해 전기를 생산하는 발전기에 연결된 로터를 회전시킨다.

당업자라면 알 수 있듯이, 연소 터빈의 최대 출력은 연소부를 통과해 흐르는 가스를 가열하여 온도를 가능한 높게 함으로써 달성된다. 그러나, 뜨거운 가스는 터빈을 통과해 흘러갈때 다양한 터빈 성분들, 즉 연소기, 전이덕트, 베인 및 링 부분을 가열한다.

따라서, 연소 소성온도를 증가시키는 능력은 터빈성분들이 증가된 온도에 견디는 능력에 의해 제한된다. 결과적으로, 다양한 냉각방법이 터빈의 뜨거운 부품들을 냉각시키기 위해 개발되어 왔다. 이들 방법은 개방루프 공기 냉각기술 및 폐쇄루프 냉각 시스템을 포함한다. 그러나, 두 기술은 상당히 복잡한 설계를 필요로 하며, 상당한 장비와 운전비가 들게하며 때때로 터빈 효율면에서 필연적 손실을 야기시킨다.

더욱이, 상승된 온도에 대해 터빈 핵심 성분들의 저항을 강화시키기 위해 다양한 절연재료가 개발되어 왔다. 성분들이 상승된 온도에 노출되기 때문에 생기는 때이른 파손으로부터 핵심 부품들을 보호하기 위해 열 배리어 도포법(TBC)이 보통 사용된다. 일반적으로, TBC는 산화에 의해 금속 폐기물의 비율을 감소시킴으로써(스폴링을 통해) 핵심 성분의 수명을 연장시킨다.

그러나, 개선된 터빈 시스템(ATS)에서는, 운전시 요구되는 온도, ATS 최신재료의 한계가 TBC를 실패하게 한다. 이것은 교대로 핵심 성분을 일찍 파손시키며, 그래서 터빈의 파손을 일으키고, 전력공급을 중단시키며 비싼 보수비용을 들게한다. 그러므로, 열 배리어 코팅의 사용없이 고온에 견디며 냉각의 필요가 감소하는 터빈성분을 제공하는 것이 바람직하다.

상업적으로 이용가능한 세라믹 매트릭스 복합체(CMC)는 가스 터빈에서 많은 잠재적 적용을 할 수 있으나, 전력 발생에 사용되는 가스 터빈에 대해 긴 시간, 즉 10,000 시간을 초과하여 약 1200°C의 온도에 노출시에는 제한된다. 더욱이, CMC는 비교적 낮은 열 전도도 때문에 그리고 복잡한 냉각로를 제조할 수 없기 때문에, 고온 조건(>1400°C) 또는 고열 플럭스 조건하에서 효과적으로 냉각될 수 없다.

연료/공기 혼합물의 연소는 금속 연소기 라이너의 용융점 보다 훨씬 더 큰 온도에서 일어난다. 이러한 이유로 인해, 라이너는 비연소 냉각 공기로 냉각되어야 하며 보통 열 배리어 도포법으로 도포된다. 금속 라이너를 냉각시키는 가장 일반적인 방법은 막 냉각에 의한 것이며, 그것은 표면에 예각으로 뚫린 작은 홀을 통해 라이너의 벽을 통과하는 냉각공기를 도입하는 것이다. 이 공기는 교대로 연소기 라이너의 내표면에 냉각 경계층을 형성시켜서, 뜨거운 연소 가스로부터 그것을 보호한다. 막 냉각의 문제점중 하나는 냉각공기가 뜨거운 가스와 혼합할때 바람직하지 않은 연소 부산물(일산화탄소(CO) 및 비연소 탄화수소(UHC))이 발생한다는 것이다. 막 냉각에 기인한 희석에 앞서서, 연료/공기 혼합물은 결과적으로 바람직할 것 이상으로 더 진해지고, 과도하게 NOx를 배출한다. 실제의 뜨거운 벽 연소기는 막 냉각을 필요로 하지 않으며(결과적으로 CO 및 UHC 배출이 적어짐), 라이너 연소를 허용하며(결과적으로 NOx 배출이 적어짐), 향상된 불꽃 안정성을 제공한다(결과적으로 내구성 및 신뢰성이 좋아짐).

전이 덕트는 뜨거운 연소 가스를 포함하며 그것을 터빈 입구로 유도하는 크고 복잡한 구조로 되어있다. 큰 표면적 및 높은 내부온도는 이들 부품을 효과적으로 냉각하는 것을 상당히 어렵게 만든다. 종래의 전이부는 열 배리어 도료로 내부를 코팅한 니켈계 초합금으로 만들어졌다. 최근의 고 효율 유틸리티 엔진은 이들 부품이 활동적으로 냉각되고, 내부벽 냉각로를 필요로하며, 복잡하고 값비싼 구조를 필요로한다. 훨씬 간단한 구조를 가진, 저 비용의 성분이 절연된 CMC 개념을 사용할때 가능하다. 수동적 냉각방법이 재유도된 연소기 입구 가스를 사용하여 사용될 수 있으며, 순수 효율을 얻게된다.

터빈 베인의 제1단계는 연소배출가스를 회전하는 터빈 블레이드의 제1열의 날개 부분으로 유도한다. 이들 베인은 고압 조건하에서 고속, 고온의 가스에 영향을 받는다. 더욱이, 이것은 높은 표면적을 갖는 복잡한 부품이며, 그래서 허용온도로 냉각하기가 어렵다. 전형적인 최신 1열 터빈 베인은 적용된 복잡한 냉각로 및 외부 열 배리어 도막을 가진 단일 결정 초합금 캐스팅으로부터 제조된다. 이들 성분은 제조하는데 비싼뿐만 아니라 가스로 온도가 상승하기 때문에, 효과적으로 냉각하는 능력에 한계가 있다. 더 높은 온도의 재료는 복잡성에 대한 필요를 제거하며, 그래서 비용을 최소화하고, 또한 냉각공기에 대한 필요를 최소화하며, 그것에 의해 엔진 효율을 향상시키고 운전비용을 감소시킨다.

회전 터빈 또는 축선 흐름 가스 터빈의 로터는 로터 디스크에 부착된 다수의 블레이드로 이루어져 있다. 운전시에, 축과 블레이드는 슈라우드 안에서 회전한다. 바람직하게는, 슈라우드 내벽의 내표면은 마모성 재료와 함께 코팅된다. 로터 블레이드의 초기 배치는 블레이드 틈이 도막에 가능한한 가깝게 오도록 한다.

제어된 방식으로 쉽게 마모되는 재료가 다양한 적용에서 사용된다. 한가지 상기 재료가 유럽 특허 출원 EP 0 751 104 A2에 개시되어 있다. 여기에서는 400-1800 마이크로미터 사이의 직경을 갖는 30중량% 내지 50중량%의 중공 구상체가 인산 알루미늄 매트릭스에 포함된다. 구상체는 도 2 및 도 3에 접촉하지 않는 것으로 도시되어 있다. 회전하는 부품과 고정된 마모성 밀봉부 사이의 접촉은 접촉영역에서 이동성 부품과 가까이에서 짝을 이루고 이동성 부품에 맞도록 하는 형태로 마모성 재료를 닦게 한다. 이동성 부품은 밀봉부가 이동성 부품에 정확히 맞는 기하학적 모양, 즉 근접한 틈새 겹을 갖도록 마모성 밀봉부의 한 부분을 닦게한다. 이것은 상당히 좁은 공차를 갖는 밀봉부를 효과적으로 형성시킨다. 이 분야에서의

다른 공개는 U.S. Patent No. 4,177,308(Bealer)이고, 소량의 실리카 또는 유리 미세구상체를 갖는 인산 알루미늄을 포함하는 제트엔진에 대한 마모성 밀봉재 조성물이 10과 300 마이크로미터 사이의 직경을 가지며, 1.5중량% 내지 10중량%의 범위에서 존재한다.

당업자라면 이해할 수 있듯이, 축선 흐름 가스 터빈에서 누출을 줄여서 터빈 효율을 최대로 하는 것이 중요하다. 이것은 블레이드 팁과 슈라우드의 내벽 사이의 틈새를 최소화함으로써 달성된다. 그러나, 터빈 블레이드가 회전할때, 그것은 터빈에 의해 발생하는 열때문에 약간 팽창한다. 그래서 회전하는 블레이드의 팁은 마모성 재료에 접촉하게 되고 슈라우드 자체와 접촉하지 않은채 도막에 정확하게 한정된 홈을 판다. 이들 홈은 블레이드가 회전하여 터빈 블레이드에 대해 맞추어진 밀봉재를 제공한다. 그러므로, 블레이드 팁을 닳게 하지 않고 비교적 쉽게 마모될 수 있는 마모성 재료를 제공하는 것이 바람직하다.

고온 절연을 위한 마모성 재료가 또한 사용될 수 있다. 마모성은 보통 미세 공극률을 도입하는 것에 의해 재료의 밀도를 바꾸으로써 달성된다. 그러나, 이것은 마모성 도막의 부식 저항성을 감소시킨다. 다른 방법으로, 도막은 허용될 수 있는 부식 저항성에 대해 더 높은 밀도를 가지며 제조될 수 있다. 이것은 교대로 마모성을 희생하고, 마모 블레이드 팁 처리를 사용할 필요가 있다. 비교적 낮은 열 전도도 및 비교적 높은 부식 저항성은 고온 절연물에 대해 요구되는 마모성 재료의 두 성질이다. 이들 성질들은 ATS 환경에서 특히 중요하며, 온도는 1600°C까지 접근될 수 있다. 그러므로, 특히 상승된 온도에서 비교적 낮은 열 전도도 및 비교적 높은 부식 저항성을 갖는 마모성 재료를 제공하는 것이 바람직하다.

유럽 특허청 공개번호 007,511,04는 세라믹 터빈 성분을 밀봉하는데 사용될 수 있는 세라믹 마모성 재료를 개시한다. 그러나, 이 재료는 단지 1300°C의 고온능력을 가지며, ATS 터빈에 사용되기에는 적당하지 않은 것으로 알려져 있다. 그러므로, ATS 터빈에서 사용될 수 있는 세라믹 마모성 재료를 제공하는 것이 바람직하며, 여기서 온도는 1600°C까지 접근할 수 있다.

### 발명의 상세한 설명

가스터빈에 적용하는 세라믹 매트릭스 복합체로 이루어진 절연 성분과 같은 세라믹 조성물이 제공된다. 적용은 세라믹 재료의 독특한 특성, 즉 그것의 절연성질, 고온 안정성, 부식 저항성, 마모성, 및 세라믹 매트릭스 복합체에 대한 결합 적합성을 이용한다. 각각의 적용은 세라믹 재료를 독특하고 혁신적인 방법으로 이용한다. 재료는 특히 가스 터빈의 특정 성분의 구체적 필요와 바람직한 이득을 만족시킬 수 있게 적용된다.

조성물은 다양한 크기의 여러 증공 산화물계 구상체, 인산염 바인더, 및 적어도 하나의 산화물 필러 파우더를 포함하며, 그것에 의해 특히 인산염 바인더는 구상체와 필러 파우더 사이의 틈을 채운다. 구상체는 각각의 구상체가 적어도 하나의 다른 구상체와 접촉하도록 인산염 바인더와 필러 파우더에 위치하며 구상체의 배열은 조성물이 치수적으로 안정하고 약 1600°C의 온도에서 화학적으로 안정하도록 된다.

베인의 외표면에 결합된 본 발명의 조성물을 포함하는 가스터빈의 정지 베인이 제공된다. 베인은 절연도막으로 작용하는 조성물을 사용한다. 조건에 의존하여, 특정 베인의 도막의 두께는 내부 냉각 및 외부 가열패턴에서 변화를 일으키도록 변화된다. 본 발명에 따른 베인의 설계는 허용될 수 있는 스트레스를 유지하는 동안 최소 냉각을 달성하도록 되어있다.

연소기 라이너로서 작용하는 연소기의 내표면에 결합된 절연 도막을 포함하는 연소기가 제공된다. 연소기의 혼합구조의 설계는 연소를 안정시키고 원치않는 방출을 최소화하기 위해 최대 내표면 온도를 달성하도록 되어있다.

전이부의 내표면에 결합된 절연 도막을 포함하는 전이 덕트가 제공된다. 도막은 뜨거운 연소배출 가스가 절연 도막과만 접촉하도록 절연 배리어로서 작용한다.

본 발명의 조성물은 또한 가스터빈의 블레이드 팁을 밀봉하기 위해 마모될 수 있다. 가스터빈 블레이드 팁 밀봉재가 제공되고, 그것은 터빈 블레이드 팁, 블레이드 팁이 회전하는 슈라우드의 내표면, 및 본 발명의 조성물을 포함한다. 조성물은 터빈 블레이드 팁에 맞춘 밀봉재를 만들기 위해 블레이드 팁이 조성물에 홈을 만들도록 슈라우드의 내표면에 결합된다. 각각의 블레이드 팁 밀봉을 위해, 터빈의 슈라우드가 세라믹 매트릭스 복합체로 이루어진다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 세라믹 도막의 구체예의 광대 사시도이다;

도 2는 작은 구상체 접촉부를 갖는 세라믹 도막의 구체예의 단면을 묘사하는 광대 사시도이다;

도 3은 본 발명의 세라믹 도막을 가진 정지된 베인의 단면도이다;

도 4는 본 발명의 세라믹 도막으로 이루어진 연소기의 재단 사시도이다.

삭제

삭제

**실시예**

본 발명은 고 강도의 절연체로서의 고온 세라믹 재료, 고온 환경에 적용하기 위한 저온 세라믹 매트릭스 복합체를 사용하는 재료 조성물을 제공한다. 도면을 참고하면, 본 발명에 따르는 세라믹 마모/절연 조성물(10)(또는 도막(10))의 구체예의 광대 사시도를 도 1에 도시하고 있다. 이 도면은 또한 세라믹 매트릭스 복합체의 기재(8)위에 놓여 있으며 접촉층(9)과 함께 놓여있는 세라믹 절연 도막(10)의 단면을 도시한다.

도 2는 세라믹 마모 도막(10)의 단면을 묘사하는 광대 사시도를 도시한다. 도막(10)은 인산염 바인더와 다양한 산화물 필러 파우더의 조합물(12)에서, 작은 구상체 접촉부를 갖는 다양한 크기의 중공 산화물계 구상체(20)를 포함한다. 인산염 바인더는 구상체(20)와 산화물 필러 파우더 사이의 틈을 "이어준다". 구상체(20)는 1600°C에서 구상체를 안정하게 하기에 충분히 높은 온도에서 제조되며, 도막(10)의 특정 조성물에 의존한다. 1600°C 이하의 소성 온도가 도막을 제조하는데 사용되며, 그것은 치수적으로 안정하고, 화학적으로 안정하며 부식 저항성이 있다.

치수 안정성은 주로 구상체(20)에 의해 조절된다. 도막(10)은 비교적 조밀한 구상체(20) 배열을 가진 거시규모의 폐쇄 공극률을 도입함으로써 향상된 부식 저항성을 달성한다. 도시된 바와 같이, 구상체 접촉에 대한 약 12 내지 15개의 예가 있다. 바람직하게는, 본 발명에서 도 2의 구상체(20)는 각각의 구상체(20)가 적어도 하나의 다른 구상체(20)와 접촉하도록 배열된다. 좀더 바람직하게는, 구상체(20)는 각각의 구상체(20)가 몇개의 다른 구상체(20), 즉 적어도 3 또는 4개의 구상체(20)와 접촉하도록 배열된다. 이것은 특히 약 1600°C의 상승된 온도에서 향상된 치수 안정성을 제공한다. 구상체는 도막(10) 내에 존재하는 것처럼 접촉하고 결과적인 치수 안정성은 종래의 코팅기술로는 달성되지 않는다.

인산염 바인더와 조합한 산화물 필러 파우더는 도막(10)의 제어성질에 대해 변화될 수 있다. 특정 코팅 시스템은 열팽창 계수(CTE)의 범위를 포함하도록 제조될 수 있다. 도막(10)의 CTE는 도막(10)이 기재(8)위에 놓인채 유지되도록 기재(8)의 CTE에 실제적으로 가능한한 가까워야 한다. 예로서의 도막(10)의 다양한 성질 A와 B를 표 1에 나타내었다.

**[표 1]**

| 재료                              | A    | B    |
|---------------------------------|------|------|
| 사용온도 (°C)                       | 1200 | 1600 |
| CTE ( $\times 10^{-6}$ mm/mm°C) | 5.85 | 5.85 |
| 1400°C에서의 열전도도 (W/mK)           | 1.27 | 2.21 |
| 1100°C에서의 부식저항 (g/kg)           | 7.5  | 4.5  |

\*15<sup>N</sup> 충격각과 900 ft/s 부식속도에서의 테스트

열 전도도 및 부식 저항과 같은 재료의 성질은 필러 재료 또는 구상 조성물중의 특정 선택에 의해 재단될 수 있다. 본 발명의 도료의 중공 산화물계 구상체(20)는 물라이트, 알루미늄, 안정화된 지르코니아(보통 이트리아 안정화 지르코니아) 또는

그것의 조합물로 만들어진다. 플라이트 구상체 직경의 바람직한 범위는 약 0.4 내지 약 1.8mm, 좀더 바람직하게는 약 0.8 내지 약 1.4mm이다. 알루미나 구상체 직경의 바람직한 범위는 약 0.3 내지 약 1mm이다. 안정화 지르코니아 구상체 직경의 바람직한 범위는 약 0.6 내지 약 1.2mm, 좀더 바람직하게는 약 0.8 내지 약 1mm이다.

단지 플라이트 구상체만이 사용될때(즉, 영국 Keith Ceramics, Inc.에 의해 제조된 KCM Holospheres 7), 도막(10)내 구상체(20)의 바람직한 중량 퍼센트는 32%±10%, 좀더 바람직하게는 32% ±5%, 및 훨씬 더 바람직하게는 약 32%이다. 단지 알루미나 구상체만이 사용될때(Ceramic Fillers, Inc. of Atlanta, GA에 의해 제조됨), 도막(10)내 구상체(20)의 바람직한 중량 퍼센트는 63%±15%, 좀더 바람직하게는 63% ±10%, 및 훨씬 더 바람직하게는 63% ±5%이고, 가장 바람직하게는 약 63%이다. 단지 안정화 지르코니아 구상체만이 사용될때(즉, Keith Ceramics, Inc.에 의해 제조됨), 도막(10)내 구상체(20)의 바람직한 중량 퍼센트는 58%±15%, 좀더 바람직하게는 58% ±10%, 및 훨씬 더 바람직하게는 58% ±5%이고, 가장 바람직하게는 약 58%이다.

특정 CTE를 얻기위해 특정 도막을 재단하여 의도된 기재(8)의 CTE를 "맞추는 것"은 구상체(20)들의 조합을 변화시킴으로써 달성된다. 예를 들면, 모노리스 안정화 지르코니아 구상체는 가장 높은 CTE 값(약 10×10<sup>-6</sup> mm/mm°C)을 가지며, 모노리스 플라이트 구상체는 가장 낮은 값을(약 5.7×10<sup>-6</sup> mm/mm°C), 그리고 모노리스 알루미나 구상체는 중간값(약 8.0×10<sup>-6</sup> mm/mm°C)을 가진다.

구상체(20)들의 바람직한 조합은 20부피% 플라이트와 80부피% 알루미나이다. 표 2에 도시된 것처럼, 이 구상체 조성물은 0.5972의 %선변화를 일으키고, 그것은 복합체 A(산화물계 CMC 재료)에 대한 0.5934의 값과 복합체 B에 대한 0.6031의 값에 맞추어진다. 복합체 C(고 실리카 함유 산화물계 복합재료)에 대해서는, 모든 플라이트 구상체 조성물이 바람직하다.

[표 2]

| 구상체 조성물          | 부피비   | 1000°C에서의 % 선 변화 | 산화물/산화물 기재 조성 (1000°C에서의 % 선 변화) |
|------------------|-------|------------------|----------------------------------|
| 플라이트             | 100   | 0.5657           | 0.5631 (C)                       |
| 플라이트 및 안정화 지르코니아 | 50/50 | 0.5660           |                                  |
| 플라이트 및 알루미나      | 50/50 | 0.5763           |                                  |
| 플라이트 및 알루미나      | 20/80 | 0.5972           | 0.5934 (A) 및 0.6031 (B)          |
| 플라이트 및 알루미나      | 10/90 | 0.6210           |                                  |
| 플라이트 및 알루미나      | 5/95  | 0.6337           |                                  |
| 알루미나             | 100   | 0.6380           |                                  |
| 안정화 지르코니아        | 100   | 0.7325           |                                  |

산화물 필러 파우더는 알루미나, 플라이트, 세리아, 하프니아 또는 그것의 조합물일 수 있다. 우수한 고온특성 때문에, 바람직하게는, 알루미나 또는 플라이트가 필러 파우더로서 사용되며, 가장 바람직하게는 플라이트가 사용된다. 플라이트가 사용될때, 바람직하게는 도막(10)내의 산화물 필러 파우더의 중량 퍼센트가 32%±15%, 좀더 바람직하게는 32% ±10%, 및 훨씬 더 바람직하게는 32% ±5%이고, 가장 바람직하게는 약 32%이다. 바람직한 산화물 필러 파우더의 중량 퍼센트는 서로 다른 원자량과 각각의 입자크기 때문에 변하게 된다.

인산염 바인더는 바람직하게는 31중량%±15중량%, 좀더 바람직하게는 31중량% ±10중량%, 훨씬 더 바람직하게는 31중량% ±5중량%이고, 가장 바람직하게는 약 31중량%의 알루미늄 오르토인산염이다. 바람직하게는, 알루미늄 오르토인산염 바인더와 플라이트 필러 파우더의 조합물은 약 9,000센티포와즈의 점도를 가지며, 이것은 7의 스피들 번호와 20의 rpm을 가지는 Brookfield® RV 점도계로 측정하였다.

본 발명의 도막(10)을 제조하는 방법은 다음의 단계들, 즉, (1) 슬러리를 혼합하는 단계, (2) 슬러리를 캐스팅하는 단계, (3) 제어되는 건조단계, (4) "녹색"체의 제거단계, (5) 소성단계, 및 (6) 기계가공 단계를 포함한다. 혼합물은 CTE를 소유하는 최종 생성물이 CMC 기재(8)의 그것과 실제적으로 동일하게 되도록 제조된다.

방법은 원료를 혼합하여 점성 슬러리를 형성시키는 것으로 시작하여 두 단계로 달성된다.

먼저, 알루미늄 오르토 인산염과 필러 파우더를 알루미늄 오르토 인산염의 50% 수용액의 정확한 제형으로 혼합시키고 밀폐 저장시킨다(저장수명 2개월 이하). 다른 방법으로는, 알루미늄 오르토인산염 50% 수용액으로 시작할 수 있다.

주조를 실시할때, 정확한 양의 중공 구상체(20)를 슬러리에 첨가하고 슬러리 혼합물을 제조된지 약 24시간이내에 캐스팅시킨다. 중공 구상체(20)를 함유하는 슬러리를 미리 흡수시킨 몰드로 캐스팅시킨다. 캐스팅의 모세관 건조를 효과적으로 하기 위해 캐스팅전에 몰드를 탈이온화수로 미리 흡수시킨다. 슬러리가 건조 몰드로 캐스팅된다면, 캐스트로부터의 물이 너무 빨리 캐스팅위의 건조 표면을 만드는 몰드로 추출되는 것은 제어된 건조단계가 발생하지 않도록 막는다. 이 결과 비균일 최종 생성물이 생성된다. 캐스팅의 건조시 중요한 단계에서, 점도는 최소크기 비틀림 내에 몰드로부터 적출된 "녹색"체에 대해 충분히 높다("녹색"체는 소성 전의 조성물에 대해 사용되는 용어임).

몰드로부터 제거된 후, "녹색"체를 건조오븐(약 80℃)으로 이동시킨다. 바람직한 방법에서는, 건조하기 전의 "녹색"체를 교합 기재 표면의 윤곽을 따르도록 성형시킨다. 이 단계는 순수 성형능력에 가깝게 실시될 것이다. 건조 후에, "녹색"체를 소성 오븐으로 이동시킨다. 소성하는 동안, 느린 속도로 가열하여 이 단계에 의해 자유수가 모두 제거되도록 약 250℃에서 놔둔다.

약 250℃와 약 565℃ 사이에서, 인산염의 지속적인 탈수가 시작되고 이것은 이 온도범위를 통해 느린 속도로 가열함으로써 조절된다. 소성 사이클의 나머지는 인산염 구조에서의 화학적 변화에 기인한다. 이 재료 시스템으로부터 물을 제거하는 부정확한 방법은 결합이 있고 약한 미세구조를 야기할 것이다.

몰드는 "녹색"체가 제거된 후 재사용 된다. 이것은 물을 흘리면서 여과된 인산염을 세척하고 이어서 오븐을 건조시킴으로써 달성된다. 완전 건조시켰을때, 몰드가 다시 사용되도록 하기 위해 몰드의 건조중량은 원래의 건조중량의 약 1% 이내여야 한다. 몰드를 열두번까지 재사용할 수 있을 것으로 기대된다.

소성 제조단계에서는, "녹색"체를 로 공간을 최소화하도록 쌓아올릴 수 있다. 얻어진 단순화된 소성 사이클이 표 3에 나타나 있다.

[표 3]

| 단계 번호 | 시작 온도 (°C) | 상승 속도 (°C/분) | 유지 온도 (°C) | 체류 시간 (분) |
|-------|------------|--------------|------------|-----------|
| 1     | 80         | 1            | 250        | 60        |
| 2     | 250        | 3            | 1600       | 240       |
| 3     | 1600       | 10           | 주위 온도      | 종료        |

제조방법의 최종 단계는 절연도막(10)을 기계가공하는 것이다.

약 750℃ 이하의 온도에서, 인산염 바인더는 유리 형태로 존재할 수 있으며, 그것은 소성하는 동안 부드러워진다. 이것은 제1소성시 형태를 성형하기 위한 포텐셜을 제공할 수 있다. 약 1200℃ 이하 온도의 재료를 소성함으로써, 전이 형태 마모 밀봉재로서 사용될 수 있는 부드러운 매트릭스를 제공하는 인산염 "브릿지"가 생성된다.

약 1600℃ 이상으로 열처리 함으로써, 재료 시스템의 구성요소를 연결하는 인산염 "브릿지" 망상조직(입자 및 구상체)은 상당히 변형되어 미세구조내에 좀더 국부적이고 조밀한 인산염 덩어리를 형성시킨다. 1400℃에서 실온 강도의 80% 이하를 유지하는 이러한 변화로부터 야기되는 새로운 성질을 갖는 재료 시스템은 유사한 열 전도도 및 우수한 부식 저항성을 갖는다(금속기재에 사용되는 현재 이용가능한 TBC 시스템보다 약 2배 나은 성분요소).

재료를 단독으로 소성시키고 그 후 기재(8)에 결합되기 전에 갈아서 성형시킨다. 접착층(9)은 기재(8)를 따라 변할 것이다. 그러나, 기재에 직접 도포하는 것은 또한 기재(8) 및/또는 적용 환경에서의 원 위치에서의 경화를 이용할 수 있게한다.

본 발명의 세라믹 절연 도막(10)에 대한 잠재적 적용은 다양하다. 한가지 적용은 가스 터빈의 정지 베인을 절연시키는 것이다. 도 3은 본 발명의 도막(10)을 가진 정지 베인(30)의 단면도를 도시한다. 베인(30)은 내표면(28) 및 외부표면(32)을 가지며, 도막(10)이 그 위에 결합된다. 바람직한 구체예에서, 정지 베인(30)은 외부표면(32)에 조성물(10)을 결합하는 접착층(9)을 더 포함한다.

베인(30) 뿐만 아니라 본 발명의 조성물(10)을 이용하는 다른 터빈 성분도 적당한 스트레스(100MPa 이하)하의 적당한 온도(약 1200℃)에서 산화주위에서 살아날 수 있는 다양한 CMC로부터 만들어질 수 있다. 상기 재료는 산화물 매트릭스 복합체(예를 들면, 플라이트, 알루미늄노실리케이트 및 알루미늄), 탄화규소 매트릭스 복합체(화학증착 침투 또는 용융침투 등의 기술에 의해 제조됨), 질화규소 매트릭스 복합체(반응결합, 질화반응, 열 프레스 또는 무압력 소결)를 포함한다.

도막(10)의 적용이 약 800-1200℃의 중간온도에서 경화된 알루미늄 인산염계 접착층을 사용하여 기재(8)에 도막(10)을 따로 및 그 후에 형성함으로써 실시된다. 플라이트 또는 알루미늄의 도막이 경화하는 동안 섬유 손상을 방지하기 위해 및/또는 결합공정을 촉진하기 위해 결합하기 전에 기재(8)에 적용시킬 수 있다. 이들 도막은 비 산화물 기재(8)에 결합할때 특히 바람직하다. 본 발명의 가장 바람직한 구체예에서, 도막(10)은 그것의 복합체의 표면에 "녹색"(경화되지 않은) 상태에서 적용되며 원 위치에서 복합체와 공경화된다.

베인(30)의 구조는 도막(10)의 적용에 맞출 필요는 없으며 전체 플랫폼(날개 바깥쪽)을 가진 또는 갖지 않은, 및 내부에 단단한 리브(26)를 가진 또는 갖지 않은 날개 단면을 포함한다. 본 발명의 세라믹 절연물(10)의 열 전도도는 구상체 및 필러 파우더의 특정 조성물, 그것의 상대량, 및 사용된 최종 소성온도에 의존하여 1-2W/mK의 범위에서 변한다. 도막(10)은 1mm 보다 큰 두께, 바람직하게는 2-6mm, 좀더 바람직하게는 2-3mm의 두께로 사용된다. 베인(30)의 내벽(28)의 냉각은 대류, 예를 들면 압축기 출구로부터 유도되는 공기를 사용하여 베인(30)의 내부 챔버(27)에 위치하는 공급 방지재를 통해 직접 부딪치게 함으로써 달성된다.

도막(10)의 사용은 가스터빈의 정지 베인(30)을 냉각시키는데 필요한 냉각공기의 양을 효과적으로 줄인다. 바람직한 구체예에서, 베인(30)은 4mm 두께의 CMC 벽을 가진 2mm 두께의 절연도막(10)으로 이루어져 있다. 표 4는 최신의 얇은 벽과, 금속베인을 가진 고온(1600℃) 엔진환경에서의 본 바람직한 구체예와 종래의 열 배리어 도막을 일차원적으로 비교하고 있다. 본 예에서, 최대 기재온도가 1200℃인 반면에, 최대 도포온도는 1600℃의 고온환경에서 1579℃이다.

[표 4]

| 성질         | TBC-도막 금속 베인<br>(종래 기술) | 절연 CMC 베인<br>(본 발명)   |
|------------|-------------------------|-----------------------|
| 도막 두께      | 0.3 mm                  | 2 mm                  |
| 도막 열전도도    | 1.0 W/mK                | 1.0 W/mK              |
| 기재 두께      | 1.5 mm                  | 4 mm                  |
| 기재 열전도도    | 20 W/mK                 | 4.0 W/mK              |
| 최대 도막 온도   | 1411°C                  | 1579°C                |
| 최대 기재 온도   | 900°C                   | 1200°C                |
| 열 플럭스      | 1.7 MW/m <sup>2</sup>   | 190 kW/m <sup>2</sup> |
| 기재 열 스트레스  | 200 MPa                 | 62 MPa                |
| 요구되는 냉각 흐름 | 100%                    | 5%                    |

본 발명의 도막(10)으로 만든 연소기(50)가 도 4에 도시되어 있다. 연소기(50)는 본 발명의 절연 도막(10)으로 이루어진 축선 대칭 성분이며, 연소기 라이너로서 작용하며, CMC(8)의 외부구조부재의 내표면에 결합되어 있다. 연소기(50)는 전체 플랜지, 부착점, 원뿔형 부분 또는 다른 기하학적 특징부를 포함할 수도 또는 포함하지 않을 수도 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 연소기(50)는 조성물(10)을 연소기(50)(또는 실린더)의 내표면에 결합하기 위한 접착층(9)을 더 포함한다. 가장 바람직한 구체예에서, 절연도막(10)은 비경화 세라믹 복합체(8) 위에 직접 "녹색"상태에서 피복되고 그 두께가 공경화된다. 연소기(50)의 혼합구조의 설계는 최대 내표면 온도를 달성하여 연소기를 안정화시키고 원치 않는 배출을 최소화하도록 되어있다.

절연층(10)은 시스템의 온도 및 열 스트레스를 조절하기 위해 두께를 조절하여 형성 또는 침착될 수 있다. 도 4에 도시된 예에서, 절연층(10)은 연소기의 축선길이를 따라 두께면에서 경사져서 연소 불꽃 위치 및 내부온도 프로파일 일치한다. 약 1600°C의 온도를 견디는 절연 도막(10)의 능력은 열 벽 연소가 라이너 연소 혼합물, 총괄 저연소 온도 및 그 결과로서의 낮은 NOx 방출이 일어나도록 하는 것을 의미한다.

또한, 상기 열 벽 구조는 막 냉각 없이 달성될 수 있으며, 그래서 벽에서 불꽃이 덜 급랭되며, 결과적으로 일산화탄소와 연소되지 않은 탄화수소를 적게 배출시킨다. 비교에서 연소기(50)에 대한 최신의 금속성분냉각에 대한 냉각 요구치는 표 4에서 베인에 대해 나타난 것과 유사할 것이다.

당 업계에 잘 알려진 연소기 전이 덕트(또는 전이부)가 본 발명의 절연 도막을 가질 수 있다. 전이부는 뜨거운 연소배출 기체가 단지 절연도막과만 접촉하도록 세라믹 매트릭스 복합체의 외부구조부재의 내표면에 결합된 절연도막을 포함할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 전이부는 절연도막을 전이부의 내표면에 결합하기 위한 접착층을 더 포함할 수 있다. 가장 바람직한 구체예에서, 도막은 전이부의 내표면에 "녹색" 상태에서 적용되고 원래위치에서 복합체와 공경화될 수 있다.

약 1600°C의 온도를 견디는 절연부재의 능력은 수동적 냉각방법이 사용될 수 있으며, 그 결과 비용요소가 낮아지며 엔진 효율이 증가한다는 것을 의미한다. 절연 도막(10)의 두께는 냉각패턴면에서 수동적 냉각으로부터 변화하기 위해 성분 주위에서 변화할 수 있으며, 그래서 구조 성분의 온도를 균일하게 유지하며 스트레스를 최소화한다. 더 높은 벽 온도는 일산화탄소 및 연소되지 않은 탄화수소의 배출을 감소시키는데 또한 기여하는 전이부의 혼합구조에 의해 허용된다. 본 발명의 전이부에 대한 종래의 금속 설계에 비해 냉각흐름에서의 감소는 도 3의 베인(30)에 대해 표 4에 나타난 것과 유사하다.

조성물의 마모성질 때문에, 본 발명의 도막에의 또 다른 적용은 가스 터빈의 블레이드 틱을 봉하는 것이다. 당 업계에 잘 알려진 것처럼, 터빈 블레이드는 보통 로터 디스크에 장착되어 있다. 블레이드 틱은 터빈 슈라우드의 내벽 안쪽에 위치하며, 세라믹 마모성 도막이 거기에 결합될 수 있다. 조작하는 동안, 회전하는 블레이드의 틱은 슈라우드 그 자체와는 접촉하지 않으면서 마모성 도막과 접촉할 수 있으며 도막에 정확히 한정된 홈을 새길 수 있다.

정지된 베인(30)에 대한 절연층과 같이, 슈라우드는 적당한 스트레스(약 100MPa)하에서 적당한 온도, 즉 1200°C 보다 약간 크거나 또는 동일한 온도에서 산화환경에서 살아남을 수 있는 다양한 CMC로부터 만들어질 수 있다. 유사한 방법으

로, 도막(10)에의 적용도 정지된 베인(30)에 적용하기 위해 실시되는 것과 같은 방법으로 실시될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 블레이드 팁 밀봉부는 조성물을 슈라우드의 내표면에 결합시키기 위한 접착층을 더 포함할 수 있다. 가장 바람직한 구체예에서는, 슈라우드의 내표면에 "녹색"상태에서 코팅되며 원래위치에서 복합체와 공경화된다.

더욱이, 슈라우드의 내벽(42)의 구조 또한 모양은 본 발명의 도막(10)의 적용에 맞출 필요가 없다. 바람직하게는, 전형적인 내벽(42)은 3mm의 두꺼운 도막(10)을 이용하는 8mm의 두께를 가진다. 도막(10)의 사용은 그것의 마모성을 가진 터빈 블레이드 팁(40)에 대한 밀봉재를 공급할 뿐만 아니라, 1600°C 와 같은 상승온도에서 세라믹 슈라우드의 내벽(42)에 대한 절연층을 제공한다.

도막(10)의 사용은 도 3의 정지된 베인(30)과 같은 가스 터빈 성분을 냉각시키는데 필요한 냉매의 양을 효과적으로 줄여 준다. 그러므로, 본 발명의 도막은 성분이 열 배리어 도막을 사용하지 않고서도 약 1600°C의 온도를 견딜 수 있으며 냉각 방법에 대한 필요를 감소시켜주도록 적당한 온도의 세라믹 매트릭스 복합체로 이루어진 가스터빈 성분에 대한 절연층을 제공한다. 본 발명의 조성물은 바람직하게는 약 1300°C 보다 더 큰 온도에서 안정하며, 좀더 바람직하게는 약 1600°C 이하의 온도에서 안정하다. 대략 1600°C 보다 더 큰 온도에서 안정한 본 발명에 따른 조성물이 가능하다.

발명의 구조 및 기능을 함께 상세히 설명한, 상기 본 발명의 많은 특성 및 이점에도 불구하고, 상기 개시는 단지 예시적인 뿐이다. 따라서, 첨부된 청구항의 발명의 원칙내에서 용어를 일반적인 넓은 의미로 해석하여, 세부적으로, 특히 모양, 크기 및 부품의 배열을 변경시킬 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

세라믹 매트릭스 복합체로 이루어지고 조성물의 세라믹 마모층에 의해 절연되는 기재성분을 가지는 가스 터빈에 있어서, 조성물이

다수의 다양한 크기의 중공 산화물계 구상체;

인산염 바인더; 및

적어도 하나의 산화물 필터 파우더를 포함하고, 이로써 상기 인산염 바인더가 상기 구상체와 상기 적어도 하나의 필터 파우더 사이의 틈을 부분적으로 채우며;

상기 구상체가 상기 인산염 바인더 및 상기 적어도 하나의 필터 파우더에 각각의 구상체가 적어도 세개의 다른 구상체와 접촉하도록 위치하고, 기재 및 마모성 절연층이 유사한 열팽창계수를 가지는 것을 특징으로 하며, 조성물이 약 1600°C 이하의 온도에서 안정한 것을 추가의 특징으로 하는 가스 터빈.

**청구항 2.**

삭제

**청구항 3.**

삭제

**청구항 4.**

제 1 항에 있어서, 세라믹층이 성분의 표면에 결합되는 것을 특징으로 하는 가스 터빈.

**청구항 5.**

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, 성분이 터빈의 뜨거운 가스 흐름에 노출된 외표면을 갖는 베인이고, 상기 베인의 외표면에 결합된 제 1 항의 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 터빈.

### 청구항 6.

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, 성분이 연소기이고, 상기 연소기의 내표면에 결합된 제 1 항의 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 터빈.

### 청구항 7.

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, 성분이 연소기 배출 가스에 노출된 내표면을 갖는 전이 덕트이며, 상기 전이 덕트의 내표면에 결합된 제 1 항의 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 터빈.

### 청구항 8.

슈라우드 안에서 회전할 수 있는 블레이드 팁을 더 포함하는 제 1 항 또는 제 4 항의 가스 터빈에 있어서, 성분이 블레이드 팁이 회전하는 내표면에 결합된 제 1 항의 조성물을 가지는 슈라우드이며, 그래서 터빈 블레이드 팁에 맞는 밀봉부를 제조하기 위해 블레이드 팁이 조성물에 홈을 새기는 것을 특징으로 하는 가스 터빈.

### 청구항 9.

다수의 다양한 크기의 중공 산화물계 구상체;

인산염 바인더; 및

적어도 하나의 산화물 필터 파우더를 포함하고, 이로써 상기 인산염 바인더가 상기 구상체와 상기 적어도 하나의 필터 파우더 사이의 틈을 부분적으로 채우며;

상기 구상체가 상기 인산염 바인더 및 상기 적어도 하나의 필터 파우더에 각각의 구상체가 적어도 세개의 다른 구상체와 접촉하도록 위치하고, 제 1 항의 세라믹 매트릭스 복합체로 이루어진 가스 터빈의 성분들을 절연하기 위한 세라믹 절연 조성물로서, 조성물이 약 1600℃ 이하의 온도에서 안정한 것을 추가의 특징으로 하는 세라믹 절연 조성물.

### 청구항 10.

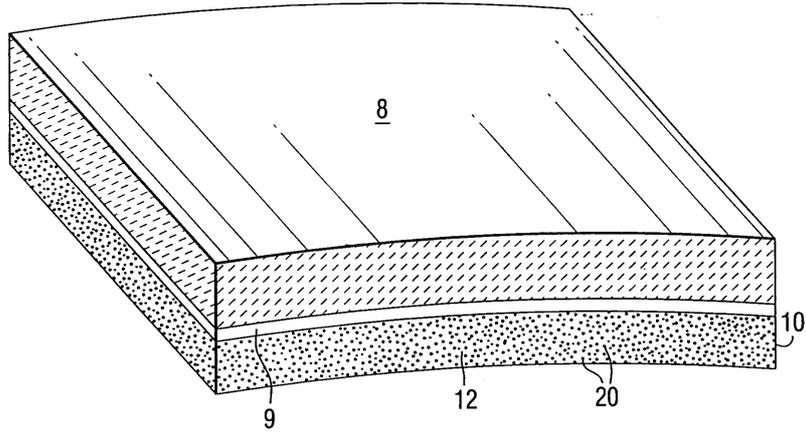
삭제

### 청구항 11.

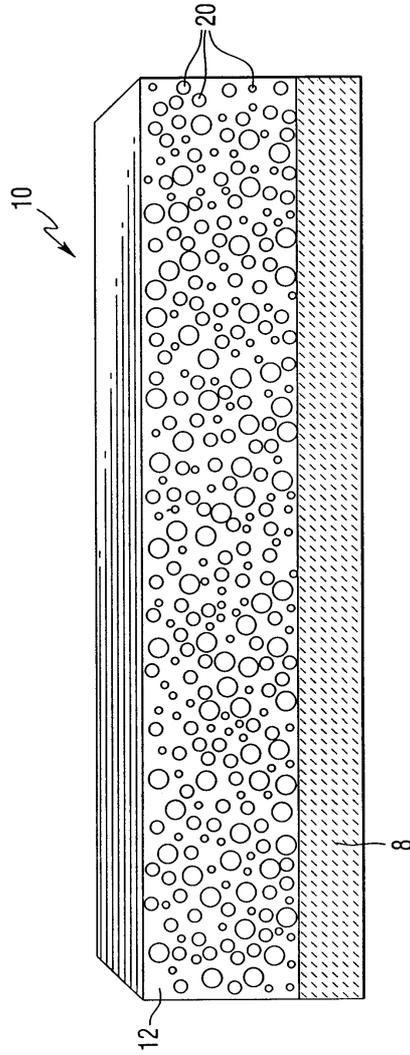
삭제

도면

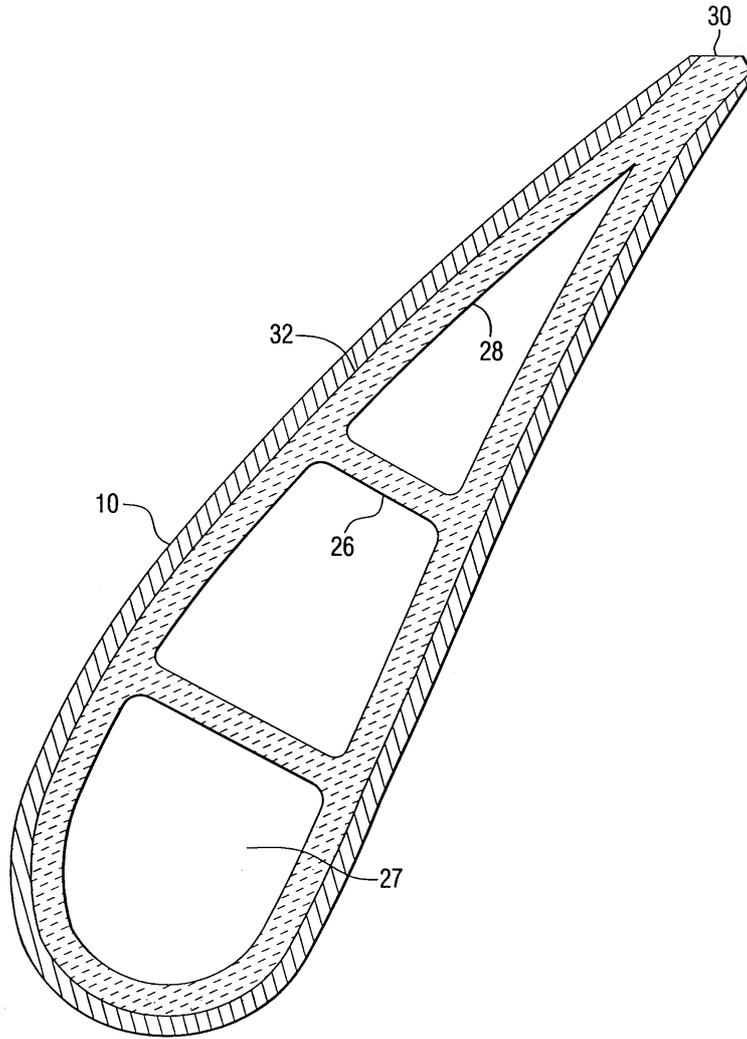
도면1



도면2



도면3



도면4

