

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-540887
(P2013-540887A)

(43) 公表日 平成25年11月7日(2013.11.7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C23C 26/00 (2006.01)	C 23 C 26/00	3 G 20 2
C23C 4/10 (2006.01)	C 23 C 4/10	4 F 10 0
C09D 1/00 (2006.01)	C 09 D 1/00	4 J 03 8
F02C 7/00 (2006.01)	F 02 C 7/00	4 K 03 1
F02C 7/24 (2006.01)	F 02 C 7/24	4 K 04 4

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-520810 (P2013-520810)	(71) 出願人	512182267 ロールス-ロイス コーポレイション アメリカ合衆国、インディアナ 46244 1、インディアナポリス、サウス ティップ ス アベニュー 2001
(86) (22) 出願日	平成23年7月19日 (2011.7.19)	(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成25年3月5日 (2013.3.5)	(72) 発明者	リー、カン、エヌ。 アメリカ合衆国、インディアナ、ザイオン ズヴィル、ヴァーデュア レイン 389 7
(86) 國際出願番号	PCT/US2011/044541	F ターム (参考)	3G202 BA08 BA09 BA10 BB00 CA13 CA14 CA15 CB07 EA05 EA08 EA09 GA10 GB03
(87) 國際公開番号	W02012/012431		
(87) 國際公開日	平成24年1月26日 (2012.1.26)		
(31) 優先権主張番号	61/367,067		
(32) 優先日	平成22年7月23日 (2010.7.23)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CMA S耐性遮熱コーティング層を含む遮熱コーティング

(57) 【要約】

物品は、超合金基材、及び該超合金基材の上に重なるカルシア - マグネシア - アルミナ - シリケート (CMA S) 耐性遮熱コーティング (TBC) 層を含むことができる。一部の実施形態において、CMA S耐性TBC層は、約50 wt % ~ 約90 wt %のTBC組成物、及び約10 wt % ~ 約50 wt %のCMA S耐性組成物を含む。一部の例において、TBC組成物は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも1つを含む。一部の例において、CMA S耐性組成物は、アルミナと、シリカと、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb又はLuの中の少なくとも1つの酸化物とを含む。

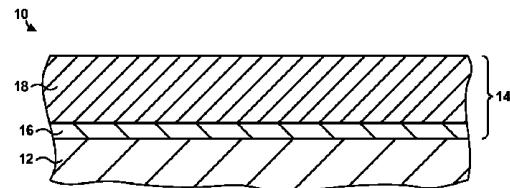


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

超合金基材と、前記超合金基材の上に重なるカルシア - マグネシア - アルミナ - シリケート (C M A S) 耐性遮熱コーティング (T B C) 層とを備える物品であって、前記C M A S 耐性T B C 層が、約 5 0 w t % ~ 約 9 0 w t % のT B C 組成物であって、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、及び少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも 1 つを含む前記T B C 組成物と、約 1 0 w t % ~ 約 5 0 w t % のC M A S 耐性組成物であって、アルミナと、シリカと、S c、Y、L a、C e、P r、N d、P m、S m、E u、G d、Y b、D y、H o、E r、T m、T b 又はL u の中の少なくとも 1 つの酸化物とを含む前記C M A S 耐性組成物とを含む、前記物品。

【請求項 2】

前記T B C 組成物が、少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたジルコニアを含み、前記少なくとも 3 つの希土類酸化物が、イットルピアと、サマリアと、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの中の少なくとも 1 つとを含む、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

前記T B C 組成物が、約 2 モル % ~ 約 4 0 モル % のイットルピアと、約 0 . 5 モル % ~ 約 2 0 モル % のサマリアと、約 0 . 5 モル % ~ 約 2 0 モル % の、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの中の少なくとも 1 つとを含む、請求項 2 に記載の物品。

【請求項 4】

前記T B C 組成物が、約 2 0 モル % ~ 約 4 0 モル % のイットルピアと、約 1 0 モル % ~ 約 2 0 モル % のサマリアと、約 1 0 モル % ~ 約 2 0 モル % の、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの中の少なくとも 1 つとを含む、請求項 3 に記載の物品。

【請求項 5】

前記T B C 組成物が、約 4 モル % ~ 約 1 0 モル % のイットルピアと、約 1 モル % ~ 約 5 モル % のサマリアと、約 1 モル % ~ 約 5 モル % の、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの中の少なくとも 1 つとを含む、請求項 3 に記載の物品。

【請求項 6】

前記T B C 組成物が、約 2 モル % ~ 約 5 モル % のイットルピアと、約 0 . 5 モル % ~ 約 3 モル % のサマリアと、約 0 . 5 モル % ~ 約 3 モル % の、ルテチア、スカンジア、セリア又はネオジミアの中の少なくとも 1 つとを含む、請求項 3 に記載の物品。

【請求項 7】

前記T B C 組成物が、少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたハフニアを含み、前記少なくとも 3 つの希土類酸化物が、イットルピアと、サマリアと、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの中の少なくとも 1 つとを含む、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 8】

前記T B C 組成物が、約 2 モル % ~ 約 4 0 モル % のイットルピアと、約 0 . 5 モル % ~ 約 2 0 モル % のサマリアと、約 0 . 5 モル % ~ 約 2 0 モル % の、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの中の少なくとも 1 つとを含む、請求項 7 に記載の物品。

【請求項 9】

前記T B C 組成物が、約 2 0 モル % ~ 約 4 0 モル % のイットルピアと、約 1 0 モル % ~ 約 2 0 モル % のサマリアと、約 1 0 モル % ~ 約 2 0 モル % の、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの中の少なくとも 1 つとを含む、請求項 8 に記載の物品。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

前記 TBC 組成物が、約 4 モル% ~ 約 10 モル% のイッテルビアと、約 1 モル% ~ 約 5 モル% のサマリアと、約 1 モル% ~ 約 5 モル% の、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの中の少なくとも 1 つとを含む、請求項 8 に記載の物品。

【請求項 11】

前記 TBC 組成物が、約 2 モル% ~ 約 5 モル% のイッテルビアと、約 0.5 モル% ~ 約 3 モル% のサマリアと、約 0.5 モル% ~ 約 3 モル% の、ルテチア、スカンジア、セリア又はネオジミアの中の少なくとも 1 つとを含む、請求項 8 に記載の物品。

【請求項 12】

前記 CMS 耐性 TBC 層が、酸化タンタル、酸化チタン、ケイ酸ハフニウム、アルカリ酸化物、又はアルカリ土類酸化物の中の少なくとも 1 つをさらに含む、請求項 1 から 11 までのいずれ一項に記載の物品。

【請求項 13】

前記 CMS 耐性 TBC 層が、約 0.5 ミル ~ 約 20 ミルの厚さを有する、請求項 1 から 12 までのいずれか一項に記載の物品。

【請求項 14】

前記 TBC 組成物が第 1 の TBC 組成物を含み、超合金基材の上に重なる第 2 の TBC 組成物を含有する層をさらに備え、前記 CMS 耐性 TBC 層が前記 TBC 組成物を含有する層の上に重なる、請求項 1 から 13 までのいずれか一項に記載の物品。

【請求項 15】

前記第 2 の TBC 組成物が、少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたハフニアを含み、前記少なくとも 3 つの希土類酸化物が、イッテルビアと、サマリアと、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの中の少なくとも 1 つとを含む、請求項 14 に記載の物品。

【請求項 16】

前記超合金基材の上に重なる結合層をさらに含み、前記第 1 の TBC 組成物を含有する層が、前記結合層の上に重なる、請求項 14 又は 15 に記載の物品。

【請求項 17】

前記第 2 の TBC 組成物を含有する層が第 1 の層を含み、前記 CMS 耐性 TBC 層の上に重なる第 3 の TBC 組成物を含む第 2 の層をさらに含み、前記第 3 の TBC 組成物が、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも 1 つを含む、請求項 14 から 16 までのいずれか一項に記載の物品。

【請求項 18】

第 1 の層が約 0.5 ミル ~ 約 20 ミルの厚さを有し、CMS 耐性 TBC 層が約 0.5 ミル ~ 約 20 ミルの厚さを有し、且つ第 2 の層が約 0.5 ミル ~ 約 20 ミルの厚さを有する、請求項 17 に記載の物品。

【請求項 19】

超合金基材を覆うカルシア - マグネシア - アルミナ - シリケート (CMS) 耐性遮熱コーティング (TBC) 層を形成することを含む方法であって、前記 CMS 耐性 TBC 層が、約 50 wt% ~ 約 90 wt% の TBC 組成物であって、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも 1 つを含む前記 TBC 組成物と、約 10 wt% ~ 約 50 wt% の CMS 耐性組成物であって、アルミナと、シリカと、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb 又はLu の中の少なくとも 1 つの酸化物とを含む前記 CMS 耐性組成物とを含む、前記方法。

【請求項 20】

10

20

30

40

50

前記超合金基材を覆うCMA S耐性TBC層を形成することが、化学蒸着、プラズマ噴霧、物理蒸着、又はスラリー法の中の少なくとも1つを使用して、前記超合金基材を覆うCMA S耐性TBC層を堆積させることを含む、請求項19に記載の方法。

【請求項21】

前記遮熱コーティング(TBC)組成物が第1のTBC組成物を含み、更に、超合金基材を覆う第2のTBC組成物を含有する層を形成することを含み、前記第2のTBC組成物は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも1つを含むものであって、前記超合金基材を覆うカルシア-マグネシア-アルミナ-シリケート(CMA S)耐性TBC層を形成することが、前記第2のTBC組成物を含有する層を覆うCMA S耐性TBC層を形成することを含む、請求項19又は20に記載の方法。

10

【請求項22】

CMA S耐性TBC層を覆う第3のTBC組成物を含有する層を形成することをさらに含み、前記第3のTBC組成物が、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも1つを含む、請求項21に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、高温の機械システム用の遮熱コーティングに関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、ガスタービンエンジンなどの高温の機械システムの部品は、過酷な環境中で稼動しなければならない。例えば、市販航空エンジン中で高温気体に暴露される高圧タービンの動翼及び固定翼は、典型的には、約1000の金属表面温度に、短期的ピークでは1100もの高さになる。高温の機械システムの典型的な部品は、Ni又はCoをベースにした超合金基材を含む。基材が受ける温度を低下させるために、該基材を遮熱コーティング(TBC)で被覆することができる。遮熱コーティングは、その下にある金属結合層によって基材に結合される断熱性セラミックのトップコートを含むことができる。TBCは、通常、エアープラズマ噴霧又は電子ビーム物理蒸着のいずれかによって塗布され、多くは、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)からなる厚さが約100~500μmの層である。YSZの特性としては、低い熱伝導率、高い酸素透過性、及び比較的大きな熱膨張係数が挙げられる。YSZのTBCも、典型的には、多数の細孔及び/又は通路を含む構造を堆積させることによって、「歪み耐性」になり、且つ熱伝導性がさらに低下する。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

経済的及び環境的関心、すなわち、効率の向上及び放出の低減に関する要望が、より高い入口温度を有する高度なガスタービンエンジン開発を推進させ続けている。タービン入口温度が上昇し続けているので、温度安定性の向上したTBCが要求されている。

40

【課題を解決するための手段】

【0004】

一般に、本開示は、少なくとも1種のCMA S耐性TBC層を含む遮熱コーティング(TBC)を対象とする。CMA Sは、ガスタービンエンジンの空気の取入れに付随する、シリカ系鉱物(塵、砂、火山灰、滑走路屑など)の吸込みに由来するカルシア-マグネシア-アルミナ-シリケートの堆積物である。

【0005】

50

C M A S 耐性 T B C 層は、C M A S 耐性組成物と組み合わせた T B C 組成物を含むことができる。一部の実施形態において、T B C 組成物は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、及び少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも 1 つを含むことができる。C M A S 耐性組成物は、アルミナ、シリカ、及び少なくとも 1 つの希土類酸化物を含むことができる。付加的に又は代わりに、C M A S 耐性 T B C 層は、酸化タンタル (T a₂O₅)、二酸化チタン (T i O₂)、ケイ酸ハフニウム (H f S i O₄)、アルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物、又はこれらの組合せを含むことができる。

【0006】

一部の実施形態において、T B C は、単一のC M A S 耐性 T B C 層を、単独で又は結合層と組み合わせて含むことができる。 10

【0007】

他の実施形態において、T B C は、C M A S 耐性 T B C 層に加えて、T B C 組成物を含有する層などの少なくとも 1 つの他の層を含む。T B C 組成物を含有する層は、T B C に對してさらなるC M A S 耐性を提供しても、或いはしなくともよい。一部の実施形態において、T B C 組成物は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも 1 つを含む。

【0008】

一部の事例において、T B C は、T B C 組成物層とC M A S 耐性 T B C 層とを互い違いにした交互層型構造を含むことができる。例えば、T B C は、第 1 のT B C 組成物を含有する層、C M A S 耐性 T B C 層、及び第 2 のT B C 組成物を含有する層を含むことができる。このような交互層構造は、任意の数の層まで拡張することができ、T B C の外側層は、T B C 組成物を含有する層、又はC M A S 耐性 T B C 層を含むことができる。 20

【0009】

一態様において、本開示は、超合金基材、及び該超合金基材の上に重なるC M A S 耐性 T B C 層を含む物品を対象とする。本開示のこの態様によれば、C M A S 耐性 T B C 層は、約 5 0 w t % ~ 約 9 0 w t % のT B C 組成物、及び約 1 0 w t % ~ 約 5 0 w t % のC M A S 耐性組成物を含む。一部の実施形態において、T B C 組成物は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも 1 つを含む。一部の実施形態において、C M A S 耐性組成物は、アルミナと、シリカと、S c、Y、L a、C e、P r、N d、P m、S m、E u、G d、Y b、D y、H o、E r、T m、T b 又はL u の中の少なくとも 1 つの酸化物とを含む。 30

【0010】

別の態様において、本開示は、超合金基材、及び該超合金基材の上に重なるT B C を含む物品を対象とする。本開示のこの態様によれば、T B C は、基材の上に重なる第 1 のT B C 組成物を含有する層、及び該第 1 のT B C 組成物を含有する層の上に重なるC M A S 耐性 T B C 層を含む。一部の実施形態において、第 1 のT B C 組成物は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも 1 つを含む。本開示のこの態様によれば、C M A S 耐性 T B C 層は、第 2 のT B C 組成物及びC M A S 耐性組成物を含む。一部の実施形態において、第 2 のT B C 組成物は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも 1 つを含む。一部の実施形態において、C M A S 耐性組成物は、アルミナと、シリカと、S c、Y、L a、C e、P r、N d、P m、S m、E u、G d、Y b、D y、H o、E r、T m、T b 又はL u の中の少なくとも 1 つの酸化物とを含む。 40

【0011】

さらなる態様において、本開示は、超合金基材、該超合金基材の上に重なる複数の第 1

10

20

30

40

50

のTBC組成物を含有する層、及び該超合金基材の上に重なる複数のCMAS耐性TBC層を含む物品を対象とする。本開示のこの態様によれば、第1のTBC組成物は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも1つを含む。一部の実施形態において、複数のCMAS耐性TBC層は、第2のTBC組成物及びCMAS耐性組成物を含む。第2のTBC組成物は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも1つを含むことができる。CMAS耐性組成物は、アルミナと、シリカと、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb又はLuの中の少なくとも1つの酸化物とを含むことができる。さらに、本開示のこの態様によれば、複数のCMAS耐性TBC層のそれぞれの1つは、複数のTBC組成物を含有する層のそれぞれの1つと互い違いになっている。

10

20

30

【0012】

別の態様において、本開示は、超合金基材を覆うCMAS耐性TBC層を形成することを含む方法を対象とする。本開示のこの態様によれば、CMAS耐性層は、約50wt%～約90wt%のTBC組成物、及び約10wt%～約50wt%のCMAS耐性組成物を含む。一部の例において、TBC組成物は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも1つを含む。一部の例において、CMAS耐性組成物は、アルミナと、シリカと、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb又はLuの中の少なくとも1つの酸化物とを含む。

20

30

【0013】

さらなる態様において、本開示は、超合金基材を覆う第1のTBC組成物を含有する層を形成し、そして、その第1のTBC組成物を含有する層を覆うCMAS耐性TBC層を形成することを含む方法を対象とする。本開示のこの態様によれば、その第1のTBC組成物は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも1つを含む。さらに、本開示のこの態様によれば、CMAS耐性TBC層は、第2のTBC組成物及びCMAS耐性組成物を含む。一部の実施形態において、第2のTBC組成物は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも1つを含む。一部の実施形態において、CMAS耐性組成物は、アルミナと、シリカと、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb又はLuの中の少なくとも1つの酸化物とを含む。

30

【0014】

1つ又は複数の実施形態の詳細を、添付の図面及び以下の説明中に示す。本開示の他の特徴、目的及び利点は、該説明及び図面から、並びに特許請求の範囲から明らかであろう。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】基材、該基材の上に重なる結合層、及び該結合層の上に重なるCMAS耐性TBC層を備える物品例を説明する断面概念図を示す図である。

40

【0016】

【図2】基材、該基材の上に重なる結合層、該結合層の上に重なるTBC組成物を含有する層、及び該TBC組成物を含有する層の上に重なるCMAS耐性TBC層を備える物品例を説明する断面概念図を示す図である。

50

【0017】

【図3】基材、該基材の上に重なる結合層、該結合層の上に重なる第1のTBC組成物を含有する層、該第1のTBC組成物を含有する層の上に重なるCMAS耐性TBC層、及び該CMAS耐性TBC層の上に重なる第2のTBC組成物を含有する層を備える物品例を説明する断面概念図を示す図である。

【0018】

【図4】基材、該基材の上に重なる第1のTBC組成物を含有する層、該第1のTBC組成物を含有する層の上に重なる第1のCMAS耐性TBC層、該第1のCMAS耐性TBC層の上に重なる第2のTBC組成物を含有する層、及び該第2のTBC組成物を含有する層の上に重なる第2のCMAS耐性TBC層を備える物品例を説明する断面概念図を示す図である。

10

【0019】

【図5】基材、該基材の上に重なる結合層、該結合層の上に重なる複数のTBC組成物を含有する層、及び該結合層の上に重なる複数のCMAS耐性TBC層を備える物品例を説明する断面概念図を示す図であり、ここで、複数のTBC組成物を含有する層のそれぞれの層は、CMAS耐性TBC層のそれぞれの層と互い違いになっている。

【発明を実施するための形態】

【0020】

一般に、本開示は、少なくとも1つのCMAS耐性TBC層を含む遮熱コーティング(TBC)を対象とする。CMASは、ガスタービンエンジンの空気の取込みに付随する、シリカ系鉱物(塵、砂、火山灰、滑走路屑など)の吸込みに由来するカルシア-マグネシア-アルミナ-シリケートの堆積物である。

20

【0021】

ガスタービンエンジンの運転費用を低減することを求めて、運転効率(例えば、燃料効率)を高めることが絶えず求められている。より高温でガスタービンエンジンを運転することは、該エンジンの運転効率を向上させるための1つの手法である。タービン入口温度は高くなり続けているので、ガスタービンエンジンの部品が暴露される温度に耐えることのできる新たな遮断コーティング、例えば、新たなTBCが要求されている。TBCは、多孔性又は円柱状構造として堆積させることができ、それらの構造は、非多孔性TBCに比較して、ストレス耐性を増し、且つTBCの熱伝導率を低減する。しかし、この多孔性TBC構造は、損傷を受けやすい可能性がある。

30

【0022】

より高いタービン入口温度は、ガスタービンエンジンの空気の取込みに付随するシリカ系鉱物(塵、砂、火山灰、滑走路屑など)の吸込みによりCMASが形成される場合に、例えば、イットリア安定化ジルコニアを含む多孔性TBCの損傷につながる可能性がある。一部のCMAS堆積物は、約1200～約1250(約2200°F～約2300°F)の融点を有する。高度のガスタービンエンジンは、CMASの融点より高いTBC表面温度で作動し、それゆえ、TBCの表面でCMASが溶融する可能性があり、このことは、CMASが多孔性TBCの細孔中に浸透することを可能にする。TBCで被覆された部品がCMASの融点より低い温度に冷却されると、CMASは固化し、このことはTBCに歪みをもたらし、TBCの有用寿命を短縮する可能性がある。TBCの細孔を溶融CMASで満たすことは、TBCの熱伝導率を増大させる可能性もあり、このことは、TBCの性能に対して有害であり、且つ部品の基材を高められた温度に暴露することになる可能性がある。

40

【0023】

さらに、TBCがイットリア安定化ジルコニアを含む実施形態において、溶融されたCMASは、イットリア安定化ジルコニアの粒界に沿ってTBCを溶解する可能性があり、且つ溶融の化学現象に応じて、より低いイットリア含有量のジルコニアは、溶融された溶液から沈殿する可能性がある。このより低いイットリア含有量を有するジルコニアは、ジルコニア及びより高含有量のイットリアを含むTBCと比較して、TBCの有効性を減少させる可能性がある。

50

【0024】

本開示の実施形態によれば、TBCは、TBC組成物をCMAS耐性組成物と組み合わせて含むCMAS耐性TBC層を含むことができる。一部の実施形態において、TBC組成物は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中の少なくとも1つを含むことができる。CMAS耐性組成物は、アルミナ、シリカ、及び少なくとも1つの希土類酸化物を含むことができる。一部の実施形態において、CMAS耐性TBC層は、さらに、酸化タンタル(Ta_2O_5)、二酸化チタン(TiO_2)、ケイ酸ハフニウム($HfSiO_4$)、アルカリ酸化物、又はアルカリ土類酸化物の中の少なくとも1つを含む。

10

【0025】

CMAS耐性TBC層は、TBCにCMASの有害効果に対する高められた耐性を提供することができる。一部の実施形態において、CMAS耐性TBC層中の少なくとも1つの成分は、CMASの成分と反応して、固体又は高粘性の反応生成物を形成し、この反応生成物が、溶融CMASによるCMAS耐性TBC層の細孔又は亀裂への浸透を低減、又は実質的に排除する。一部の例において、CMASとCMAS耐性TBC層中の成分との間の反応生成物は、CMAS耐性TBC層の表面上で反応層を形成することができ、該反応層は、溶融CMASによるCMAS耐性TBC層中の細孔又は亀裂への浸透を遅延させるのに役立つ可能性がある。

20

【0026】

附加的に又は代わりに、CMAS耐性TBC層を、下にある層、例えばTBC組成物を含有する層などの細孔又は亀裂にCMASが浸透することを物理的に抑制又は防止する実質上非多孔性の層として形成することができる。

20

【0027】

一部の実施形態において、TBCは、CMAS耐性TBC層に加えて、別の層を含むことができる。例えば、TBCは、基材の上に重なるTBC組成物から形成された層、及び該TBC組成物を含有する層の上に重なるCMAS耐性TBC層を含むことができる。別の例として、TBCは、複数のTBC組成物を含有する層と互い違いになっている複数のCMAS耐性TBC層を含むことができる。一部の実施形態において、1つを超える層を含むTBCは、TBCが堆積されている基材に対してTBCが提供する断熱に寄与することができる。例えば、多数の層を含むTBCは、2つの異なる材料(例えば、CMAS耐性TBC層及びTBC組成物を含有する層)間に界面を有することができ、これらの界面は、単一層のみを含むTBCに比較して低減された熱伝導率に寄与することができる。

30

【0028】

理論によって拘束されることを望むものではないが、2つの異なる層の間の界面は、層間の界面がフォノン散乱点を提供するので、コーティングの熱伝導率を低下させることができる。したがって、一部の実施形態において、CMAS耐性TBC層は、CMASからの防護を提供し、さらに、CMAS耐性TBC層を含まないコーティングに比較して、TBCの熱伝導率を低下させる。

40

【0029】

図1は、高温機械システム中で使用される物品10の例の断面図を示す。物品10は、基材12に塗布されたTBC14を含む。TBC14は、基材12の上に重ねた結合層16、及び該結合層16の上に重ねたCMAS耐性TBC層18を含む。

【0030】

基材12は、高温機械システム、例えば、ガスタービンエンジンなどの部品である。一部の実施形態において、基材12は、超合金を含む。超合金から形成される基材12は、Ni、Co、Ni/Feなどをベースにした合金を含むことができる。超合金から形成される基材12は、当技術分野で周知のように、韧性、硬度、温度安定性、腐食耐性、酸化耐性などのその機械的特性を変えるために、その他の添加剤成分を含むことができる。例えば、Martin-Marietta社(メリーランド州、Bethesda)からM

50

A R - M 2 4 7 の商品名で入手できるもの、C a n n o n - M u s k e g o n 社 (ミシガン州、M u s k e g o n) から C M S X - 4 及び C M S X - 1 0 の商品名で入手できるものなどを含む、任意の有用な超合金を基材 1 2 中で利用することができる。

【 0 0 3 1 】

図 1 に示すように、物品 1 0 は、基材 1 2 上に形成された結合層 1 6 を含むことができる。図 1 には図示しないが、他の実施形態において、物品 1 0 は、結合層 1 6 を含まなくてもよい。結合層 1 6 は、基材 1 2 と結合層 1 6 の上に重なる層 (例えは、図 1 中の C M A S 耐性 T B C 層) との間の接着性を改善することができる。結合層 1 6 は、基材 1 2 と上に重なる層との間の接着性を改善する任意の有用な材料を含むことができる。

【 0 0 3 2 】

例えは、基材 1 2 が超合金である場合、結合層 1 6 は、M C r A 1 Y 合金 (ここで、M は N i 、C o 又は N i C o である) 、 (未改質、又は P t 、C r 、H f 、Z r 、Y 、S i 、及びこれらの組合せで改質された) - N i A 1 ニッケルアルミニド合金、 (未改質、又は P t 、C r 、H f 、Z r 、Y 、S i 、及びこれらの組合せで改質された) - N i + ' - N i ₃ A 1 ニッケルアルミニド合金などの合金を含むことができる。

【 0 0 3 3 】

結合層 1 6 の組成及び生じる相構成は、基材 1 2 及び結合層 1 6 の上に重なる層 (図 1 で C M A S 耐性 T B C 層 1 8) の化学組成及び相構成を含むいくつかの考察に基づいて選択することができる。例えは、基材 1 2 が - N i + ' - N i ₃ A 1 の相構成を有する超合金を含む場合、結合層 1 6 は、超合金基材 1 2 の熱膨張係数により良く一致させるために - N i + ' - N i ₃ A 1 の相構成を含むことができる。これにより、結合層 1 6 と基材 1 2 との間の機械的安定性 (接着性) を増大させることができる。

【 0 0 3 4 】

一部の実施形態において、物品 1 0 は、結合層 1 6 を含まない。例えは、一部の実施形態において、C M A S 耐性 T B C 層 1 8 は、基材 1 2 上に直接的に形成される。物品 1 0 は、C M A S 耐性 T B C 層 1 8 及び基材 1 2 が化学的及び / 又は機械的に十分に適合性があるなら、結合層 1 6 を含まなくてもよい。例えは、C M A S 耐性 T B C 層 1 8 と基材 1 2 とが互いに十分強力に接着する実施形態において、物品 1 0 は、結合層 1 6 を含まなくてもよい。さらに、基材 1 2 と C M A S 耐性 T B C 層 1 8 との熱膨張係数が十分に類似している実施形態において、物品 1 0 は結合層 1 6 を含まなくてもよい。このように、C M A S 耐性 T B C 層 1 8 を、結合層 1 6 上に、又は基材 1 2 上に形成することができる。本明細書中で使用する場合、用語「 ~ を覆って形成される 」は、1 番目の層が 2 番目の層の上に直接的に形成される実施形態、1 番目の層が 2 番目の層の上に、1 番目の層と 2 番目の層との間に 1 つ又は複数の中間層を伴って、形成される実施形態を包含する。例えは、用語「 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 は基材 1 2 を覆って形成される 」は、次の実施形態：すなわち、C M A S 耐性 T B C 層 1 8 が基材 1 2 上に直接的に形成される実施形態；C M A S 耐性 T B C 層 1 8 が結合層 1 6 の上に形成され、その結合層 1 6 が基材 1 2 上に形成される実施形態；及び C M A S 耐性 T B C 層 1 8 が、基材 1 2 と C M A S 耐性 T B C 層 1 8 との間の別の中間層 (結合層 1 6 に付加した又はその代わりの) 上に形成される実施形態を包含する。同様に、本明細書中で使用する場合、用語「 上に重なる 」は、「 ~ を覆って形成される 」と同様であり、すなわち、2 番目の層の上に重る 1 番目の層は、2 番目の層の上に直接形成されていてもよく、或いは 2 番目の層の上に重なる別の層の上に形成されていてもよい。

【 0 0 3 5 】

T B C 1 4 は、さらに、結合層 1 6 の上に重なる C M A S 耐性 T B C 層 1 8 を含む。C M A S 耐性 T B C 層 1 8 は、熱防護 (すなわち、断熱) 及び C M A S の攻撃に対する耐性の中の少なくとも 1 つを提供することができる。C M A S 耐性 T B C 層 1 8 は、一般に、T B C 組成物及び C M A S 耐性組成物を含む。T B C 組成物は、例えは、基材 1 2 に対して断熱を提供するように選択された少なくとも 1 つの材料を含むことができる。一部の実施形態において、T B C 組成物は、イットリア及び / 又はハフニアを単独で又は少なくと

も1つの他の元素又は化合物と組み合わせて含む。例えば、TBC組成物は、イットリア及び/又はハフニアを少なくとも1つの希土類酸化物と組み合わせて含むことができる。適切な希土類酸化物としては、Lu(ルテチウム)、Yb(イッテルビウム)、Tm(ツリウム)、Er(エルビウム)、Ho(ホルミウム)、Dy(ジスプロシウム)、Tb(テルビウム)、Gd(ガドリウム)、Eu(ユーロピウム)、Sm(サマリウム)、Pm(プロメチウム)、Nd(ネオジム)、Pr(プラセオジム)、Ce(セリウム)、La(ランタン)、Y(イットリウム)、又はSc(スカンジウム)の酸化物が挙げられる。

【0036】

一部の実施形態において、TBC組成物は、イットリア安定化ジルコニア及び/又はイットリア安定化ハフニアを含む。一部の事例において、イットリアで安定化されたジルコニア又はハフニアは、約7wt%~約8wt%のイットリアを含むことができ、残りはジルコニア及び/又はハフニアである。

10

【0037】

一部の実施形態において、TBC組成物は、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニア及び/又はジルコニアを含む。TBC組成物は、任意の相対量の任意の組合せの希土類酸化物を含むことができる。

【0038】

一部の例において、TBC組成物は、ベース酸化物、主たるドーパント、第1のコドーパント、及び第2のコドーパントを含む。ベース酸化物は、ジルコニア及びハフニアの中の少なくとも1つを含むことができる。主たるドーパントは、第1のコドーパント又は第2のコドーパントのどちらよりもより多い量で存在し(しかし、第1のコドーパントと第2のコドーパントとの全量に比べてより多い量とは限らない)、イッテルビアを含むことができる。第1のコドーパントは、サマリア(samaria)を含むことができ、第2のコドーパントは、ルテチア(lutetia)、スカンジア(scandia)、セリア(ceria)、ガドリニア(gadolinia)、ネオジミア(neodymia)又はユーロピア(europia)の中の少なくとも1つを含むことができる。

20

【0039】

一部の実施形態において、ベース酸化物、主たるドーパント、第1のコドーパント及び第2のコドーパント(co-dopant)を含むTBC組成物は、望ましくは低い熱伝導率を有することができる。理論によって拘束されることを望むものではないが、ドーパントは、ベース酸化物イオンと比べて、異なるイオン半径又は結晶格子構造を有することができる。このようなドーパントを含めることによって、CMAS耐性TBC層18の結晶構造中に格子欠陥を導入できる。これを考察する目的で、格子欠陥を、2つの部類、点欠陥及びより大きな欠陥に大別することができる。置換型欠陥、格子間欠陥、ボイド欠陥などの点欠陥は、高振動数のフォノンを散乱することができ、一方、約100nmより小さな結晶の粒界などのより大きな欠陥は、より低周波数のフォノンを散乱することができる。どちらの場合も、フォノンの散乱は、CMAS耐性TBC層18の熱伝導率を低下させる。

30

【0040】

付加的に又は代わりに、一部の実施形態において、CMAS耐性TBC層18中に特定の希土類元素又は希土類元素の組合せを含めることによって、所定の温度でのCMAS耐性TBC層18の焼結度合いを低下させることもできる。例えば、イットリウムよりも大きなイオン半径を有する希土類元素を組み込むことによって、イットリア安定化ジルコニアを含むTBC層に比較して、所定温度での焼結量を低下させることができる。理論によって拘束されることを望むものではないが、所定の温度において、イオン半径が大きいほど、より小さな(イオンの)拡散係数をもたらすことができる。焼結は、主として、拡散に関連する過程なので、所定の温度において、拡散係数が小さいほど、焼結量は低下する。

40

【0041】

焼結を最小化する又は除去することによって、物品10の使用寿命を超えて、CMAS

50

耐性TBC層18の熱伝導率の安定性を改善することできる。一部の例では、CMAS耐性TBC層18の熱伝導率を、CMAS耐性TBC層18を多孔性構造として堆積させることによって低下させることができる。CMAS耐性TBC層18の孔隙は、伝熱面積を縮小することによって、及び細孔とCMAS耐性TBC層18を形成する材料との間の大きな屈折率の差異（これは、放射による熱移動を低下させることができる）を提供することによって、非多孔性TBCに比較して、熱伝導率を低下させる。焼結は、構造の孔隙を縮小し、かくして、CMAS耐性TBC層18の熱伝導率を（放射及び伝導の両方を介して）増加させることができる。したがって、繰り返される熱サイクルにわたってCMAS耐性TBC層18の孔隙を保護すること（すなわち、焼結を低減すること）によって、CMAS耐性TBC層18の熱伝導率を、はじめに塗布されたCMAS耐性TBC層18のレベル又はその近傍に維持するのを助けることができる。

10

【0042】

一部の実施形態において、ベース酸化物、主たるドーパント、第1のコドーパント、及び第2のコドーパントを含むTBC組成物は、準安定正方晶系（t'）相構成、立方晶系（c）相構成、t' と cとの相構成の混合、又は化合物の相構成を提供するように選択された組成物を含むことができる。

20

【0043】

上記のように、主たるドーパントはイッテルビアを含むことができる。一部の例において、主たるドーパントは、イッテルビアから本質的になることができる。本明細書中で使用する場合、「～から本質的になる」は、列挙された元素（単数又は複数）又は化合物（単数又は複数）からなることを意味するが、列挙された元素又は化合物の特性に実質的に影響を及ぼさないような少量で存在する不純物の包含は許容される。例えば、多くの希土類元素の精製は困難であり、それゆえ、ある名前の希土類元素は、少量の他の希土類元素を含む可能性がある。この混合物は、「～から本質的になる」の文言に包含されると解釈される。一部の例において、TBC組成物は、約2モル%～約40モル%のイッテルビアを含む。他の例において、TBC組成物は、約2モル%～約20モル%のイッテルビア、又は約2モル%～約10モル%のイッテルビアを含む。

20

【0044】

TBC組成物は第1のコドーパントを含むこともでき、該第1のコドーパントは、サマリアを含むか、サマリアから本質的になる。一部の例において、TBC組成物は、約0.1モル%～約20モル%のサマリアを含む。他の例において、TBC組成物は、約0.5モル%～約10モル%のサマリア、又は約0.5モル%～約5モル%のサマリアを含む。

30

【0045】

TBC組成物は第2のコドーパントを含むこともでき、該第2のコドーパントは、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア、又はユーロピアの中の少なくとも1つを含むことができる。一部の例において、TBC組成物は、約0.1モル%～約20モル%の第2のコドーパントを含む。他の例において、TBC組成物は、約0.5モル%～約10モル%の第2のコドーパント、又は約0.5モル%～約5モル%の第2のコドーパントを含む。

40

【0046】

TBC組成物の総合的構成は、所望の相構成を提供するように選択することができる。上述の通り、利用できる相構成としては、準安定な正方晶系、立方晶系、及び $RE_2O_3-ZrO_2$ （及び/又は HfO_2 ）化合物を含む化合物、例えば $RE_2Zr_2O_7$ 及び $RE_2Hf_2O_7$ （ここで、REは希土類元素である）が挙げられる。

【0047】

一部の実施形態において、 $RE_2O_3-ZrO_2$ （及び/又は HfO_2 ）化合物の相構成を達成するために、TBC組成物は、約20モル%～約40モル%の主たるドーパント、約10モル%～約20モル%の第1のコドーパント、約10モル%～約20モル%の第2のコドーパント、並びに残りのベース酸化物及び存在するなら任意の不純物を含むことができる。

50

【0048】

一部の実施形態において、立方晶系相構成を達成するために、TBC組成物は、約4モル%～約10モル%の主たるドーパント、約1モル%～約5モル%の第1のコドーパント、約1モル%～約5モル%の第2のコドーパント、並びに残りのベース酸化物及び存在するなら任意の不純物を含む。

【0049】

一部の実施形態において、準安定正方晶系相構成を達成するために、TBC組成物は、約2モル%～約5モル%の主たるドーパント、約0.5モル%～約3モル%の第1のコドーパント、約0.5モル%～約3モル%の第2のコドーパント、並びに残りのベース酸化物及び存在するなら任意の不純物を含む。

10

【0050】

上述した通り、CMAS耐性TBC層は、さらに、CMAS耐性組成物を含む。CMAS耐性組成物は、例えば、アルミナ、シリカ、及び少なくとも1つの希土類酸化物を含むことができる。少なくとも1つの希土類酸化物としては、Lu、Yb、Tm、Er、Ho、Dy、Tb、Gd、Eu、Sm、Pm、Nd、Pr、Ce、La、Y又はScの中の少なくとも1つの酸化物が挙げられる。一部の実施形態において、CMAS耐性組成物中に含められる少なくとも1つの希土類酸化物は、TBC組成物中に含められる少なくとも1つの希土類酸化物と同一物でよい。他の実施形態において、TBC組成物は、CMAS耐性組成物中の少なくとも1つの希土類酸化物と異なる少なくとも1つの希土類酸化物を含む。

20

【0051】

一部の実施形態において、CMAS耐性組成物は、約1モル%～約99モル%の少なくとも1つの希土類酸化物、並びに約1モル%～約99モル%のアルミナ及びシリカを含むことができる。他の実施形態において、CMAS耐性組成物は、約10モル%～約90モル%の少なくとも1つの希土類酸化物、並びに約10モル%～約90モル%のアルミナ及びシリカを含むことができる。他の実施形態において、CMAS耐性組成物は、約20モル%～約80モル%の少なくとも1つの希土類酸化物、並びに約20モル%～約80モル%のアルミナ及びシリカを含むことができる。

【0052】

一部の実施形態において、CMAS耐性組成物は、任意選択で、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 $HfSiO_4$ 、アルカリ酸化物、及びアルカリ土類酸化物の中の少なくとも1つを含む。CMAS耐性組成物に付加的成分を添加して、CMAS耐性TBC層18の1つ又は複数の所望される特性を修正することができる。例えば、付加的成分は、CMAS耐性TBC層18のCMASとの反応速度を増減することができ、CMASとCMAS耐性TBC層18との反応による反応生成物の粘度を修正することができ、隣接層、例えば結合層16へのCMAS耐性TBC層18の接着性を増強することができ、CMAS耐性TBC層18などの化学的安定性を増減することができる。

30

【0053】

CMAS耐性TBC層18は、TBC組成物とCMAS耐性組成物との混合物又は合金を含むことができる。一般に、CMAS耐性TBC層18は、約1wt%～約99wt%のTBC組成物、及び約1wt%～約99wt%のCMAS耐性組成物を含むことができる。一部の実施形態において、CMAS耐性TBC層18は、約50wt%～約90wt%のTBC組成物、及び約10wt%～約50wt%のCMAS耐性組成物を含む。他の実施形態において、CMAS耐性TBC層18は、約50wt%～約70wt%のTBC組成物、及び約30wt%～約50wt%のCMAS耐性組成物を含む。

40

【0054】

さらに、CMAS耐性TBC層18は、実質的に密な微小構造、多孔性微小構造、又は柱状微小構造を含むことができる。CMAS耐性TBC層18は、例えば、プラズマ噴霧、物理蒸着(PVD)、化学蒸着(CVD)、又はスラリー堆積法によって堆積させることができる。CMAS耐性TBC層18を堆積させるのに使用できるPVDの1つが、電

50

子ビーム物理蒸着 (E B - P V D) である。 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 を堆積させるのに使用できる E B - P V D の 1 つが、指向性蒸着 (D V D) である。 D V D では、エネルギー供給源が、 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 中に堆積させるべき成分を含むターゲット材料の一部を気化させる電子ビームを作り出す。気化した材料は、次いで、遷音速のガス流を使用して基材 1 2 に向けられる。このことが、 E B - P V D に比べてより大きな堆積効率を可能にし、また、見通し外 (n o n - l i n e - o f - s i g h t) 堆積を可能にすることができる。一部の実施形態において、 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 は、柱状微小構造を含み、 E B - P V D 又は D V D を使用して堆積される。

【 0 0 5 5 】

一部の実施形態において、 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 は、プラズマ堆積を使用して堆積させることができる。 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 が多孔性微小構造を含む場合、 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 を形成する材料を、 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 の堆積後に除去されて細孔を形成する犠牲材料、例えばポリエチレンと一緒に共堆積させることができる。

10

【 0 0 5 6 】

C M A S 耐性 T B C 層 1 8 は、一般には、任意の厚さを有することができる。一部の例において、 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 は、約 0 . 5 ミル～約 2 0 ミル (1 ミルは 0 . 0 0 1 インチに等しい) の厚さを含む。

【 0 0 5 7 】

上述の通り、一部の例において、 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 中の成分は、層 1 8 と接触する C M A S と反応して、固体又は高粘性の反応生成物を形成することができる。該反応生成物は、 C M A S よりも著しく高い (例えば、約 1 2 0 0 ～ 1 2 5 0 よりも高い) 溶融温度を有する可能性がある。 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 は、それが C M A S と反応するにつれて消費されるので、固体又は高粘性の反応生成物が望ましい。もし、例えば、 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 と C M A S との反応生成物が比較的低粘度の液体であるならば、その低粘度液体は、多孔性又は柱状の C M A S 耐性 T B C 層 1 8 の細孔又は亀裂内にさらに浸透することができ、 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 は、まさにこの事態を防ぐように設計される。

20

【 0 0 5 8 】

しかし、反応生成物が固体又は高粘性であるなら、反応層は、 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 の表面上又はその近傍 (例えば、層 1 8 の外表面に近い C M A S 耐性 T B C 層 1 8 中の細孔又は亀裂内) に生じる可能性があり、このことは、 C M A S と C M A S 耐性 T B C 層 1 8 との反応速度を低下させる可能性がある。すなわち、いったん固体又は高粘性の反応層が C M A S 耐性 T B C 層 1 8 の表面上又はその近傍に生じると、任意のさらなる反応は、 C M A S が反応層を通じて C M A S 耐性 T B C 層 1 8 に遭遇するための拡散、又は C M A S 耐性 T B C 層 1 8 の成分が反応層を通じて C M A S に遭遇するための拡散を必要とするので、 C M A S 耐性 T B C 層 1 8 と C M A S との反応は減速する可能性がある。いずれの場合においても、いったん固体又は高粘性の反応層が C M A S 耐性 T B C 層 1 8 の表面上に形成されると、拡散は最も遅い過程であると予想されるので、 C M A S 又は C M A S 耐性 T B C 層 1 8 のどちらかの成分の拡散が、その反応における律速段階であると予想される。

30

【 0 0 5 9 】

図 2 は、 C M A S 耐性 T B C 層を含む T B C で被覆された別の物品例を説明する断面図である。結合層 1 6 の上に形成された単一の C M A S 耐性 T B C 層 1 8 を含む T B C 1 4 を示す図 1 とは対照的に、図 2 で説明される物品 2 0 は、多層型 T B C 2 4 を含む。多層型 T B C 2 4 は、基材 1 2 の上に重なる結合層 1 6 、該結合層 1 6 の上に重なる T B C 組成物を含有する層 2 6 、及び該 T B C 組成物を含有する層 2 6 の上に重なる C M A S 耐性 T B C 層 2 8 を含む。

40

【 0 0 6 0 】

基材 1 2 及び結合層 1 6 は、図 1 について前に説明したと同様の組成物を含むことができる。例えば、基材 1 2 は、 N i 、 C o 、 N i / F e などをベースにした超合金を含むこ

50

とができる、結合層16は、基材12とTBC組成物を含有する層26との接着性を改善する合金を含むことができる。例として、結合層16は、MCrAlY合金（ここで、MはNi、Co又はNiCoである）、-NiAlニッケルアルミニド合金（未改質の、又はPt、Cr、Hf、Zr、Y、Si、及びこれらの組合せで改質された）、-Ni+-Ni₃Alニッケルアルミニド合金（未改質の、又はPt、Cr、Hf、Zr、Y、Si、及びこれらの組合せで改質された）などを含むことができる。

【0061】

図2は、結合層16を含むような多層型TBC24を図示するが、他の実施形態において、多層型TBC24は、結合層16を含まなくてもよく、TBC組成物を含有する層26を基材12上に直接的に形成することができる。多層型TBC24は、TBC組成物を含有する層26及び基材12が化学的及び/又は機械的に十分適合性があるなら、結合層16を含まなくてもよい。例えば、TBC組成物を含有する層26と基材12とが互いに十分強く接着する実施形態において、多層型TBC24は、結合層16を含まなくてもよい。さらに、基材12とTBC組成物を含有する層26との熱膨張係数が十分に類似している実施形態において、多層型TBC24は、ボンディングコート16を含まなくてもよい。

10

【0062】

多層型TBC24は、さらに、TBC組成物を含有する層26を含む。TBC組成物を含有する層26中のTBC組成物は、例えば、基材12に対して断熱を提供するように選択される少なくとも1つの材料を含むことができる。一部の実施形態において、TBC組成物は、イットリア及び/又はハフニアを、単独で又は少なくとも1つの他の元素又は化合物と組み合わせて含む。例えば、TBC組成物は、イットリア及び/又はハフニアを、少なくとも1つの希土類酸化物と組み合わせて含むことができる。適切な希土類酸化物としては、Lu、Yb、Tm、Er、Ho、Dy、Tb、Gd、Eu、Sm、Pm、Nd、Pr、Ce、La、Y又はScの酸化物が挙げられる。

20

【0063】

一部の実施形態において、TBC組成物は、イットリア安定化ジルコニア及び/又はイットリア安定化ハフニアを含む。一部の事例において、イットリアで安定化されたジルコニア又はハフニアは、約7wt%～約8wt%のイットリア、及び残りのジルコニア及び/又はハフニアを含むことができる。

30

【0064】

一部の実施形態において、TBC組成物は、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニア及び/又はジルコニアを含む。TBC組成物は、任意の相対量の任意の組合せの希土類酸化物を含むことができる。

【0065】

一部の例において、TBC組成物は、ベース酸化物、主たるドーパント、第1のコドーパント、及び第2のコドーパントを含む。ベース酸化物は、ジルコニア及びハフニアの中の少なくとも1つを含むことができる。主たるドーパントは、第1のコドーパント又は第2のコドーパントのどちらよりもより多い量で存在し（しかし、第1のコドーパントと第2のコドーパントとの全量に比べてより多い量とは限らない）、イッテルビアを含むことができる。第1のコドーパントは、サマリアを含むことができ、第2のコドーパントは、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの中の少なくとも1つを含むことができる。

40

【0066】

一部の実施形態において、ベース酸化物、主たるドーパント、第1のコドーパント、第2のコドーパントを含むTBC組成物は、望ましくは低い熱伝導率を有することができる。理論によって拘束されることを望むものではないが、ドーパントは、ベース酸化物イオンと異なるイオン半径又は結晶格子構造を有することができる。このようなドーパントを含めることによって、TBC組成物を含有する層26の結晶構造中に格子欠陥を導入することができる。これを考察する目的で、格子欠陥を、2つの部類、点欠陥及びより大きな

50

欠陥に大別することができる。置換型欠陥、格子間欠陥、ボイド欠陥などの点欠陥は、高振動数のフォノンを散乱することができ、一方、約100nmより小さな結晶の粒界などのより大きな欠陥は、より低周波数のフォノンを散乱することができる。どちらの場合も、フォノンの散乱は、TBC組成物を含有する層26の熱伝導率を低下させる。

【0067】

付加的に又は代わりに、一部の実施形態において、TBC組成物を含有する層26中に特定の希土類元素又は希土類元素の組合せを含めることによって、所定の温度でのTBC組成物を含有する層26の焼結度合いを低下させることができる。例えば、イットリウムより大きなイオン半径を有する希土類元素を組み込むことによって、所定の温度においてイットリア安定化ジルコニア含有TBC層に比較して、焼結量を低下させることができる。いずれの理論によって拘束されることを望むものではないが、イオン半径が大きいほど、所定の温度でより低い(イオンの)拡散係数をもたらすことができる。焼結は、主として、拡散に関連する過程なので、拡散係数が小さいほど、所定温度での焼結量が低下する。

10

【0068】

焼結を最小化又は除去することによって、物品10の使用寿命を超えて、TBC組成物を含有する層26の熱伝導率の安定性を改善することができる。一部の例では、TBC組成物を含有する層26の熱伝導率を、TBC組成物を含有する層26を多孔性構造として堆積させることによって低下させることができる。TBC組成物を含有する層26の孔隙は、伝熱面積を縮小することによって、及び細孔とTBC組成物を含有する層26を形成する材料との間の大きな屈折率の差異(これは、放射による熱移動を低下させることができる)を提供することによって、非多孔性TBCに比較して、熱伝導率を低下させる。焼結は、構造の孔隙を縮小し、かくして、TBC組成物を含有する層26の熱伝導率を(放射及び伝導の両方を介して)増加させる可能性がある。したがって、繰り返される熱サイクルにわたってTBC組成物を含有する層26の孔隙を保護する(すなわち、焼結を低減すること)は、TBC組成物を含有する層26の熱伝導率を、はじめに塗布されたCMS耐性TBC層18のレベル又はその近傍に維持するのを助ける可能性がある。

20

【0069】

一部の実施形態において、ベース酸化物、主たるドーパント、第1のコドーパント、及び第2のコドーパントを含むTBC組成物は、準安定正方晶系(t')相構成、立方晶系(c)相構成、t' と cとの相構成の混合、又は化合物の相構成を提供するように選択された組成物を含むことができる。

30

【0070】

上述した通り、主たるドーパントは、イッテルビアを含むことができる。一部の例において、主たるドーパントは、イッテルビアから本質的になることができる。本明細書中で使用する場合、「~から本質的になる」は、列挙された元素(单数又は複数)又は化合物(单数又は複数)からなることを意味するが、列挙された元素又は化合物の特性に実質的に影響を及ぼさないような少量で存在する不純物の包含は許容される。例えば、多くの希土類元素の精製は困難であり、それゆえ、ある名前の希土類元素は、少量の他の希土類元素を含む可能性がある。この混合物は、「~から本質的になる」の文言に包含されると解釈される。一部の例において、TBC組成物は、約2モル%~約40モル%のイッテルビアを含む。他の例において、TBC組成物は、約2モル%~約20モル%のイッテルビア、又は約2モル%~約10モル%のイッテルビアを含む。

40

【0071】

TBC組成物は、また、第1のコドーパントを含むことができ、該第1のコドーパントは、サマリアを含むか、本質的にはサマリアからなることができる。一部の例において、TBC組成物は、約0.1モル%~約20モル%のサマリアを含む。他の例において、TBC組成物は、約0.5モル%~約10モル%のサマリア、又は約0.5モル%~約5モル%のサマリアを含む。

【0072】

50

TBC組成物は、また、第2のコドーパントを含むことができ、該第2のコドーパントは、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア、又はユーロピアの中の少なくとも1つを含むことができる。一部の例において、TBC組成物は、約0.1モル%～約20モル%の第2のコドーパントを含む。他の例において、TBC組成物は、約0.5モル%～約10モル%の第2のコドーパント、又は約0.5モル%～約5モル%の第2のコドーパントを含む。

【0073】

TBC組成物の総合的な構成は、所望の相構成を提供するように選択することができる。上述した通り、利用できる相構成としては、準安定な正方晶、立方晶系、及び $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ （及び/又は HfO_2 ）化合物を含む化合物、例えば $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及び $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ （ここで、REは希土類元素である）が挙げられる。10

【0074】

一部の実施形態において、 $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ （及び/又は HfO_2 ）化合物の相構成を達成するために、TBC組成物は、約20モル%～約40モル%の主たるドーパント、約10モル%～約20モル%の第1のコドーパント、約10モル%～約20モル%の第2のコドーパント、並びに残りのベース酸化物及び存在するなら任意の不純物を含むことができる。

【0075】

一部の実施形態において、立方晶系相構成を達成するために、TBC組成物は、約4モル%～約10モル%の主たるドーパント、約1モル%～約5モル%の第1のコドーパント、約1モル%～約5モル%の第2のコドーパント、並びに残りのベース酸化物及び存在するなら任意の不純物を含む。20

【0076】

一部の実施形態において、準安定正方晶系相構成を達成するために、TBC組成物は、約2モル%～約5モル%の主たるドーパント、約0.5モル%～約3モル%の第1のコドーパント、約0.5モル%～約3モル%の第2のコドーパント、並びに残りのベース酸化物及び存在するなら任意の不純物を含む。

【0077】

一部の実施形態において、多孔性層として堆積されることに代わって、TBC組成物を含有する層26を、実質的に非多孔性の層、又は柱状微小構造含有層として堆積させることができる。いずれの場合も、TBC組成物を含有する層26を、例えば、プラズマ噴霧、PVD、CVD、又はスラリー堆積法によって堆積させることができる。TBC組成物を含有する層26を堆積させるのに使用できるPVDの1つが、EB-PVDである。TBC組成物を含有する層26を堆積させるのに使用できるEB-PVDの1つが、DVDである。DVDにおいて、エネルギー供給源は、TBC組成物を含有する層26中に堆積させるべき成分を含むターゲット材料の一部を気化させる電子ビームを作り出す。気化した材料は、次いで、遷速のガス流を使用して基材12に向けられる。このことは、EB-PVDに比べてより大きな堆積効率を可能にし、且つ、非直視堆積も可能にできる。30

【0078】

一部の実施形態において、TBC組成物を含有する層26は、プラズマ堆積を使用して堆積させることができる。TBC組成物を含有する層26が多孔性微小構造を含む場合、TBC組成物を含有する層26を形成する材料を、TBC組成物を含有する層26の堆積後に除去されて細孔を形成するポリエステルなどの犠牲材料と一緒に共堆積させることができる。40

【0079】

TBC組成物を含有する層26は、基材12に対して予定量の防護を提供する任意の厚さに形成することができる。一部の実施形態において、TBC組成物を含有する層26は、約0.5ミル～約20ミルの厚さを有することができる。

【0080】

多層型TBC24は、図2に示す実施形態においてTBC組成物を含有する層26の上

10

20

30

40

50

に重なるCMA S耐性TBC層28も含む。CMA S耐性TBC層28は、図1に示すCMA S耐性TBC層18に関して説明した組成物及び微小構造のいずれかを含むことができる。例えば、CMA S耐性TBC層28は、TBC組成物とCMA S耐性組成物との混合物又は合金を含むことができる。CMA S耐性TBC層28中のTBC組成物は、本明細書に記載のTBC組成物、例えば、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中のいずれかを含むことができる。CMA S耐性TBC層28中で使用するのに適したTBC組成物の例については、図1で前に説明した。一部の実施形態において、CMA S耐性TBC層28中のTBC組成物は、TBC組成物を含有する層26中のTBC組成物と実質的に同様であってよい。他の実施形態において、CMA S耐性TBC層28中のTBC組成物は、TBC組成物を含有する層26中のTBC組成物と異なっていてもよい。

10

【0081】

CMA S耐性TBC層28は、また、CMA S耐性組成物を含む。図1のCMA S耐性TBC層18に関して上述の通り、CMA S耐性組成物は、アルミナ、シリカ、及び少なくとも1つの希土類酸化物を含むことができる。一部の実施形態において、CMA S耐性組成物は、約1モル%～約99モル%の少なくとも1つの希土類酸化物、並びに約1モル%～約99モル%のアルミナ及びシリカを含むことができる。他の実施形態において、CMA S耐性組成物は、約10モル%～約90モル%の少なくとも1つの希土類酸化物、並びに約10モル%～約90モル%のアルミナ及びシリカを含むことができる。他の実施形態において、CMA S耐性組成物は、約20モル%～約80モル%の少なくとも1つの希土類酸化物、並びに約20モル%～約80モル%のアルミナ及びシリカを含むことができる。

20

【0082】

任意選択で、CMA S耐性組成物は、さらに、添加物、例えば、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 $HfSiO_4$ 、アルカリ酸化物、又はアルカリ土類酸化物の中の少なくとも1つを含むことができる。一部の実施形態において、添加剤をCMA S耐性TBC層28に添加して、CMA S耐性TBC層28の1つ又は複数の特性を修正することができる。

30

【0083】

図1のCMA S耐性TBC層18に関して上述の通り、CMA S耐性TBC層28は、TBC組成物とCMA S耐性組成物との混合物又は合金を含むことができる。例えば、CMA S耐性TBC層28は、約1wt%～約99wt%のTBC組成物及び約1wt%～約99wt%のCMA S耐性組成物を含むことができる。一部の実施形態において、CMA S耐性TBC層28は、約50wt%～約90wt%のTBC組成物及び約10wt%～約50wt%のCMA S耐性組成物を含む。他の実施形態において、CMA S耐性TBC層28は、約50wt%～約70wt%のTBC組成物及び約30wt%～約50wt%のCMA S耐性組成物を含む。

【0084】

CMA S耐性TBC層28は、実質的に密な微小構造、多孔性微小構造、又は柱状微小構造を含むことができる。CMA S耐性TBC層28は、例えば、プラズマ噴霧、PVD、CVD、又はスラリー堆積法によって堆積させることができる。CMA S耐性TBC層28を堆積させるのに使用できるPVDの1つが、EB-PVDである。CMA S耐性TBC層28を堆積させるのに使用できるEB-PVDの1つが、DVDである。

40

【0085】

CMA S耐性TBC層28は、層28が基材12に対して予定の防護を提供する任意の適する厚さに形成することができる。一部の実施形態において、CMA S耐性TBC層28は、約0.5ミル～約20ミルの厚さに形成することができる。

【0086】

一部の実施形態において、多層型TBC24は、層26と同様のTBC組成物の单一層に比べて基材12に対してより大きな熱防護を提供することができる。例えば、多層型T

50

B C 2 4 は、異なる組成物を含む 2 つの層 (C M A S 耐性 T B C 層 2 6 及び T B C 組成物を含有する層 2 4) の間に界面を含む。理論によって拘束されることを望むものではないが、異なる組成を有する 2 つの層間の界面は、層間の界面がフォノンの散乱点を提供するので、多層型 T B C 2 0 の熱伝導率を、同様の組成を有する単一層型 T B C に比較して低下させることができる。フォノンの散乱点は、全体として考えて、多層型 T B C 2 0 の有効熱伝導率を低下させる。

【 0 0 8 7 】

さらに、上述の通り、C M A S 耐性 T B C 層 2 8 中の成分は、層 2 8 と接触して固体又は高粘性の反応生成物を形成する C M A S と反応することができる。反応生成物は、C M A S に比べて著しく高い融点 (例えは、約 1 2 0 0 ~ 1 2 5 0 より高い) を有する可能性がある。C M A S 耐性 T B C 層 2 8 は、それが C M A S と反応するにつれて消費されるので、固体又は高粘性の反応生成物が望ましい。例えは、C M A S 耐性 T B C 層 2 8 と C M A S との反応生成物が、比較的低粘度の液体であるなら、該低粘度液体は、C M A S 耐性 T B C 層 2 8 が消費されるにつれて、多孔性又は柱状の層 2 6 の細孔又は亀裂に浸透することができ、C M A S 耐性 T B C 層 2 8 は、まさにこの事態を防ぐように設計される。

【 0 0 8 8 】

しかし、反応生成物が固体又は高粘性であるなら、反応層は、C M A S 耐性 T B C 層 2 8 の表面上又はその近傍 (例えは、層 2 8 の外表面に近い C M A S 耐性 T B C 層 2 8 中の細孔又は亀裂内) に生じる可能性があり、これは、C M A S と C M A S 耐性 T B C 層 2 8 との反応速度を低下させることができる。すなわち、いったん固体又は高粘性の反応層が C M A S 耐性 T B C 層 2 8 の表面上又はその近傍に生じると、任意のさらなる反応は、C M A S が反応層を通って C M A S 耐性 T B C 層 2 8 に遭遇するための拡散、又は C M A S 耐性 T B C 層 1 8 の成分が反応層を通って C M A S に遭遇するための拡散を必要とするので、C M A S 耐性 T B C 層 2 8 と C M A S との反応は減速する可能性がある。いずれの場合においても、いったん固体又は高粘性の反応層が C M A S 耐性 T B C 層 2 8 の表面上に形成されると、拡散は最も遅い過程であると予想されるので、C M A S 又は C M A S 耐性 T B C 層 2 8 のどちらかの成分の拡散が、反応における律速段階であると予想される。この方式で、C M A S 耐性 T B C 層 2 8 は、多層型 T B C 2 4 に対して C M A S 耐性を提供することができる。

【 0 0 8 9 】

図 3、4 及び 5 に示すように、一部の実施形態において、T B C は、さらなる層を含むことができる。例えは、図 3 は多層型 T B C 3 4 で被覆された基材を含む物品 3 0 を図示する。図 3 に示す実施形態において、多層型 T B C 3 4 は、結合層 1 6 、該結合層 1 6 の上に重なる第 1 の T B C 組成物を含有する層 3 6 、該第 1 の層 3 6 の上に重なる C M A S 耐性 T B C 層 3 8 、及び該 C M A S 耐性 T B C 層 3 8 の上に重なる第 2 の T B C 組成物を含有する層 4 0 を含む。

【 0 0 9 0 】

基材 1 2 及び結合層 1 6 は、図 1 及び 2 に関して前に説明したと同様の組成物を含むことができる。さらに、一部の実施形態において、多層型 T B C 3 4 は、結合層 1 6 を含まなくともよく、第 1 の層 3 6 を、上述した通り、基材の上に直接的に形成することができる。

【 0 0 9 1 】

第 1 の層 3 6 は、本明細書に記載の任意の T B C 組成物を含むことができる。例えは、第 1 の層 3 6 は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたハフニアを含むことができる。上述した通り、一部の実施形態において、T B C 組成物は、ベース酸化物、主たるドーパント、第 1 のコドーパント、及び第 2 のコドーパントを含むことができる。

【 0 0 9 2 】

第 1 の層 3 6 は、実質的に非多孔性の層として、多孔性層として、又は柱状層として形

10

20

30

40

50

成することができる。一部の実施形態において、第1の層36は、例えば、プラズマ噴霧、PVD、CVD、又はスラリー堆積法によって堆積させることができる。TBC組成物を含有する層26を堆積させるのに使用できるPVDの1つが、EB-PVDである。TBC組成物を含有する層26を堆積させるのに使用できるEB-PVDの1つが、DVDである。第1の層36は、約0.5ミル～約20ミルの厚さに形成することができる。

【0093】

CMAS耐性TBC層38は、第1の層36の上に重なり、TBC組成物及びCMAS耐性組成物を含む。CMAS耐性TBC層38中のTBC組成物は、本明細書に記載のTBC組成物、例えば、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアのいずれかを含むことができる。CMAS耐性TBC層38中で使用するのに適したTBC組成物の例については、図1に関して前に説明している。一部の実施形態において、CMAS耐性TBC層38中のTBC組成物は、第1のTBC組成物を含有する層36中のTBC組成物及び第2のTBC組成物を含有する層40中のTBC組成物の中の少なくとも1つと実質的に同様でよい。他の実施形態において、CMAS耐性TBC層38中のTBC組成物は、第1のTBC含有層36及び第2のTBC組成物を含有する層40中のTBC組成物と異なっていてもよい。

10

【0094】

CMAS耐性TBC層38は、また、CMAS耐性組成物を含む。図1のCMAS耐性TBC層18に関して上述の通り、CMAS耐性組成物は、アルミナ、シリカ、及び少なくとも1つの希土類酸化物を含むことができる。一部の実施形態において、CMAS耐性組成物は、約1モル%～約99モル%の少なくとも1つの希土類酸化物、並びに約1モル%～約99モル%のアルミナ及びシリカを含むことができる。他の実施形態において、CMAS耐性組成物は、約10モル%～約90モル%の少なくとも1つの希土類酸化物、並びに10モル%～約90モル%のアルミナ及びシリカを含むことができる。他の実施形態において、CMAS耐性組成物は、約20モル%～約80モル%の少なくとも1つの希土類酸化物、並びに約20モル%～約80モル%のアルミナ及びシリカを含むことができる。

20

【0095】

任意選択で、CMAS耐性組成物は、さらに、添加剤、例えば、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 $HfSiO_4$ 、アルカリ酸化物、及びアルカリ土類酸化物の中の少なくとも1つを含むことができる。一部の実施形態では、上述した通り、CMAS耐性TBC層38に添加物を添加して、CMAS耐性TBC層38の1つ又は複数の特性を修正することができる。

30

【0096】

CMAS耐性TBC層38は、TBC組成物とCMAS耐性組成物との混合物又は合金を含むことができる。例えば、CMAS耐性TBC層28は、約1wt%～約99wt%のTBC組成物及び約1wt%～約99wt%のCMAS耐性組成物を含むことができる。一部の実施形態において、CMAS耐性TBC層38は、約50wt%～約90wt%のTBC組成物及び約10wt%～約50wt%のCMAS耐性組成物を含む。他の実施形態において、CMAS耐性TBC層38は、約50wt%～約70wt%のTBC組成物及び約30wt%～約50wt%のCMAS耐性組成物を含む。

40

【0097】

CMAS耐性TBC層38は、実質的に密な微小構造、多孔性微小構造又は柱状微小構造を含むことができる。CMAS耐性TBC層38は、例えば、プラズマ噴霧、PVD、CVD、又はスラリー堆積法によって堆積させることができる。CMAS耐性TBC層38を堆積させるのに使用できるPVDの1つが、EB-PVDである。CMAS耐性TBC層38を堆積させるのに使用できるEB-PVDの1つが、DVDである。

【0098】

CMAS耐性TBC層38は、該層38が基材12に対して予定の防護を提供するのに適した任意の厚さに形成することができる。一部の実施形態において、CMAS耐性TBC層38が基材12に対して予定の防護を提供するのに適した任意の厚さに形成することができる。

50

C層38は、約0.5ミル～約20ミルの厚さに形成することができる。

【0099】

多層型EBC34は、さらに、第2のTBC組成物を含有する層40を含む。該第2の層40は、本明細書に記載の任意のTBC組成物を含むことができる。例えば、第2の層40は、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアを含むことができる。上述の通り、一部の実施形態において、TBC組成物は、ベース酸化物、主たるドーパント、第1のコドーパント、及び第2のコドーパントを含むことができる。

【0100】

一部の実施形態において、第2の層40は、第1の層36及びCMAS耐性TBC層38の中の少なくとも1つと同様のTBC組成物を含む。他の実施形態において、第2の層40は、第1の層36及びCMAS耐性TBC層38の中の少なくとも1つと異なるTBC組成物を含む。

【0101】

第2の層40は、実質的に非多孔性の層として、多孔性層として、又は柱状層として形成することができる。一部の実施形態において、第2の層40は、例えば、プラズマ噴霧、PVD、CVD、又はスラリー堆積法によって堆積させることができる。第2のTBC組成物を含有する層40を堆積させるのに使用できるPVDの1つが、EB-PVDである。第2の層40を堆積させるのに使用できるEB-PVDの1つが、DVDである。

【0102】

第2の層40は、任意の予定の厚さに形成することができる。一部の実施形態において、第2の層40は、第1の層36の厚さ未満である厚さを有することができる。他の実施形態において、第2の層40は、第1の層36の厚さと実質的に同一、又はそれを超える厚さを有することができる。一部の実施形態において、第2の層40は、約0.5ミル～約20ミルの厚さを有することができる。

【0103】

一部の実施形態において、第2の層40は、CMASがCMAS耐性TBC層38と接触する速度を低下させることによって、CMASとCMAS耐性TBC層38とが反応する速度を低下させることができる。第2の層40は、(図2に関して説明した)CMAS耐性TBC層28上に形成される固体又は高粘性の反応層と同様、CMASがCMAS耐性TBC層38と接触するために通過しなければならない層として機能することができる。有効な反応速度のこの低下により、CMAS耐性TBC層38の寿命を延長し、第2のTBC組成物を含有する層40を含まない物品30に比較して、CMAS耐性TBC層38によって第1の層36に付与される防護を増大させることができる。したがって、一部の実施形態において、第2の層40の存在と、CMAS耐性TBC層38とCMASとの反応からの固体又は高粘性の反応生成物の形成との組合せは、溶融されたCMASの第1の層26の細孔又は亀裂中の浸透を実質的に防止することができる。

【0104】

付加的に又は代わりに、多層型TBC34は、第1の層36と同様の組成物からなる単一層型TBCに比べて、基材12に対してより大きな熱防護を提供することができる。例えば、多層型TBC34は、異なる組成物を含む2つの層間(第1の層36とCMAS耐性TBC層38との間、及びCMAS耐性TBC層38と第2の層40との間)に2つの界面を含む。理論によって拘束されることを望むものではないが、異なる組成を有する2つの層の間の界面は、層間の界面がフォノンの散乱点を提供するので、同様の組成物を有する単一層型TBCに比較して、多層型TBC34の熱伝導率を低下させることができる。フォノンの散乱点は、全体的に考えると、多層型TBC34の有効熱伝導率を低下させる。

【0105】

図4に示すような一部の実施形態において、物品50は、さらなる層を有する多層型T

10

20

30

40

50

B C 5 4 で被覆された基材 1 2 を含むことができる。図 4 に示す例において、多層型 T B C 5 4 は、第 1 の T B C 組成物を含有する層 5 6 、第 1 の C M A S 耐性 T B C 層 5 8 、第 2 の T B C 組成物を含有する層 6 0 、及び第 2 の C M A S 耐性 T B C 層 6 2 を含む。

【 0 1 0 6 】

図 4 には示さないが、一部の実施形態において、多層型 T B C 5 4 は、図 1 ~ 3 について上述の通り、結合層 1 6 を含むことができる。

【 0 1 0 7 】

第 1 の層 5 6 及び第 2 の層 6 0 は、図 2 及び 3 に関して前に説明したと類似した構造 (図 2 の T B C 組成物を含有する層 2 6 及び図 3 の第 1 の層 3 6 と第 2 の層 4 0) と同様でよい。第 1 の層 5 6 及び第 2 の層 6 0 のそれぞれは、図 2 及び 3 中の同様の層に関して前に説明した任意の組合せの組成物及び厚さを含むことができる。例えば、第 1 の層 5 6 及び第 2 の層 6 0 は、それぞれ、遮熱コーティング組成物を含むことができる。第 1 の層 5 6 及び第 2 の層 6 0 の組成物は、独立に選択することができる。一部の実施形態において、第 1 の層 5 6 は、第 2 の層 6 0 と同様の組成物を有し、一方、他の実施形態において、第 1 の層 5 6 は、第 2 の層 6 0 と異なる組成物を有する。

【 0 1 0 8 】

第 1 の C M A S 耐性 T B C 層 5 8 及び第 2 の C M A S 耐性 T B C 層 6 2 は、それぞれ、図 1 の C M A S 耐性 T B C 層 1 8 に関して前に説明したものと同様の組成物を含むことができる。例えば、第 1 の C M A S 耐性 T B C 層 5 8 及び第 2 の C M A S 耐性 T B C 層 6 2 の少なくとも一方は、T B C 組成物及び C M A S 耐性組成物を含むことができる。

【 0 1 0 9 】

第 1 の C M A S 耐性 T B C 層 5 8 及び第 2 の C M A S 耐性 T B C 層 6 2 の少なくとも一方の T B C 組成物は、本明細書に記載の T B C 組成物、例えば、イットリア安定化ジルコニア、イットリア安定化ハフニア、少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア、又は少なくとも 3 つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの中のいずれかを含むことができる。第 1 の C M A S 耐性 T B C 層 5 8 及び / 又は第 2 の C M A S 耐性 T B C 層 6 2 中で使用するのに適した T B C 組成物の例については、図 1 中の C M A S 耐性 T B C 層 1 8 に関して前に説明している。

【 0 1 1 0 】

第 1 の C M A S 耐性 T B C 層 5 8 及び第 2 の C M A S 耐性 T B C 層 6 2 中の T B C 組成物は、独立に選択することができる。一部の実施形態において、第 1 の C M A S 耐性 T B C 層 5 8 及び第 2 の C M A S 耐性 T B C 層 6 2 の少なくとも一方の T B C 組成物は、第 1 の T B C 組成物を含有する層 5 6 中の T B C 組成物、及び第 2 の T B C 組成物を含有する層 6 0 中の T B C 組成物の中の少なくとも一方と実質的に同様でよい。他の実施形態において、第 1 の C M A S 耐性 T B C 層 5 8 又は第 2 の C M A S 耐性 T B C 層 6 2 の少なくとも一方の T B C 組成物は、第 1 の T B C 組成物を含有する層 3 6 及び第 2 の T B C 組成物を含有する層 4 0 中の T B C 組成物と異なっていてもよい。

【 0 1 1 1 】

第 1 の C M A S 耐性 T B C 層 5 8 及び第 2 の C M A S 耐性 T B C 層 6 2 は、また、C M A S 耐性組成物を含む。図 1 で C M A S 耐性 T B C 層 1 8 について上述の通り、C M A S 耐性組成物は、アルミナ、シリカ、及び少なくとも 1 つの希土類酸化物を含むことができる。一部の実施形態において、C M A S 耐性組成物は、約 1 モル % ~ 約 9 9 モル % の少なくとも 1 つの希土類酸化物、並びに約 1 モル % ~ 約 9 9 モル % のアルミナ及びシリカを含むことができる。他の実施形態において、C M A S 耐性組成物は、約 1 0 モル % ~ 約 9 0 モル % の少なくとも 1 つの希土類酸化物、並びに約 1 0 モル % ~ 約 9 0 モル % のアルミナ及びシリカを含むことができる。他の実施形態において、C M A S 耐性組成物は、約 2 0 モル % ~ 約 8 0 モル % の少なくとも 1 つの希土類酸化物、並びに約 2 0 モル % ~ 約 8 0 モル % のアルミナ及びシリカを含むことができる。

【 0 1 1 2 】

任意選択で、C M A S 耐性組成物は、さらに、添加剤、例えば、T i O ₂ 、T a ₂ O ₅

10

20

30

40

50

、 $HfSiO_4$ 、アルカリ酸化物、及びアルカリ土類酸化物の中の少なくとも1つを含むことができる。一部の実施形態では、上述の通り、添加物を、CMAS耐性TBC層58又は第2のCMAS耐性TBC層62の少なくとも一方に添加して、CMAS耐性TBC層38の1つ又は複数の特性を修正することができる。さらに、第1のCMAS耐性TBC層58又は第2のCMAS耐性TBC層62は、同一又は異なっていてもよい、独立に選択されるCMAS組成物を含むことができる。

【0113】

第1のCMAS耐性TBC層58及び第2のCMAS耐性TBC層62は、それぞれ、TBC組成物とCMAS耐性組成物との混合物又は合金を含むことができる。例えば第1のCMAS耐性TBC層58及び第2のCMAS耐性TBC層62は、約1wt%～約99wt%のTBC組成物及び約1wt%～約99wt%のCMAS耐性組成物を含むことができる。一部の実施形態において、第1のCMAS耐性TBC層58及び第2のCMAS耐性TBC層62の少なくとも一方は、約50wt%～約90wt%のTBC組成物及び約10wt%～約50wt%のCMAS耐性組成物を含む。他の実施形態において、第1のCMAS耐性TBC層58及び第2のCMAS耐性TBC層62の少なくとも一方は、約50wt%～約70wt%のTBC組成物及び約30wt%～約50wt%のCMAS耐性組成物を含む。

10

【0114】

第1のCMAS耐性TBC層58及び第2のCMAS耐性TBC層62は、それぞれ、実質的に密な微小構造、多孔性微小構造、又は柱状微小構造を含むことができる。第1のCMAS耐性層58及び第2のCMAS耐性TBC層62の微小構造は、独立に選択することができ、同一又は異なっていてよい。第1のCMAS耐性TBC層58及び第2のCMAS耐性TBC層62は、それぞれ、例えば、プラズマ噴霧、PVD、CVD、又はスラリー堆積法によって堆積させることができる。第1のCMAS耐性TBC層58及び第2のCMAS耐性TBC層62の少なくとも一方を堆積させるのに使用できるPVDの1つが、EB-PVDである。第1のCMAS耐性TBC層58及び第2のCMAS耐性TBC層62の少なくとも一方を堆積させるのに使用できるEB-PVDの1つが、DVDである。

20

【0115】

第1のCMAS耐性TBC層58及び第2のCMAS耐性TBC層62のそれぞれは、層58、62が基材12に対して予定の防護を提供するのに適した任意の厚さに形成することができる。一部の実施形態において、第1のCMAS耐性TBC層58及び第2のCMAS耐性TBC層62の少なくとも一方は、約0.5ミル～約20ミルの厚さに形成することができる。

30

【0116】

一部の実施形態において、第1のCMAS耐性TBC層58及び第2のCMAS耐性TBC層62を含む多層型TBC54は、単一のCMAS耐性TBC層のみを含むコーティングに比較して、CMASに対するさらなる抵抗性を提供することができる。例えば、第2のCMAS耐性TBC層62は、CMASからの初期防護を提供することができる。一部の実施形態において、第2のCMAS耐性TBC層62は、第2のCMAS耐性TBC層62の外表面上に存在するCMASと反応して、反応層を形成することができる。該反応層は、CMASと第2のCMAS耐性TBC層62との反応速度を低下させることができる、固体又は高粘性の材料を含むことができる。すなわち、いったん固体又は高粘性の反応層が第2のCMAS耐性TBC層62の表面上に生じると、任意のさらなる反応は、CMASが反応層を通って第2のCMAS耐性TBC層62に遭遇するための拡散、又は第2のCMAS耐性TBC層62の成分が反応層を通ってCMASに遭遇するための拡散を必要とするので、第2のCMAS耐性TBC層62とCMASとの反応は減速する可能性がある。いずれの場合においても、固体又は高粘性の反応層が第2のCMAS耐性TBC層62の表面上に形成されると、CMAS、又は第2のCMAS耐性TBC層62中の成分のどちらかの拡散が、反応の律速段階であると予想される。

40

50

【0117】

たとえ、反応層が第2のCMASTBC層62の表面上に形成されず、且つ／又は十分なCMASTBC層62と反応することを可能にするのに十分な時間が経過し、結果として第2のCMASTBC層62が消費されるとしても、第1のCMASTBC層58（及び、一部の実施形態では、第2の層60）は、図3に関して上述の通り、第1の層56に対してCMASTBC層62からの防護を提供することができる。この方式で、第2のCMASTBC層62、第1のCMASTBC層58、及び任意選択で第2の層60は、第1の層56及び基材12に対してCMASTBC層62からの重層的防護を提供することができる。

【0118】

付加的に又は代わりに、一部の実施形態において、多層型TBC54は、同等の厚さの単一の層のみを含む遮熱コーティングに比べて、基材12に対してより大きな熱防護を提供することができる。上述の通り、これは、それぞれの層の間の界面が、コーティング32を通って熱エネルギーを伝えるフォノンに対して散乱点を提供するためと考えられる。

【0119】

一部の実施形態において、TBC組成物を含有する層及びCMASTBC層を互いに違ひにする概念は、2つのTBC組成物を含有する層及び2つのCMASTBC層の範囲を超えて拡張することができる。例えば、図5に示すように、物品70は、4つのTBC組成物を含有する層76a、76b、76c、76d（まとめて「層76」）、及び4つのCMASTBC層78a、78b、78c、78d（まとめて「CMASTBC層78」）を含む多層型TBC74を含むことができる。図5は、4つのTBC組成物を含有する層76及び4つのCMASTBC層78を含む物品を示すが、物品は、任意の数のTBC組成物を含有する層76及び任意の数のCMASTBC層78を含むことができる。一部の実施形態において、物品は、同数のTBC組成物を含有する層76及びCMASTBC層78を含み、一方、他の実施形態で、物品は、CMASTBC層78とは異なる数のTBC組成物を含有する層76を含むことができる。物品がCMASTBC層78とは異なる数のTBC組成物を含有する層76を含む実施形態において、物品は、より多くの数のTBC組成物を含有する層76又はより少ない数のTBC組成物を含有する層76を含むことができる。

【0120】

層76のそれぞれは、独立に選択されたTBC組成物を含むことができる。TBC組成物のそれぞれは、本明細書に開示のTBC組成物から選択することができる。

【0121】

さらに、CMASTBC層78のそれぞれは、独立に選択される組成物を含むことができる。一部の実施形態において、CMASTBC層78の少なくとも2つは同一の組成を有することができる。個々のCMASTBC層78中の組成物は、図1～4に関して前に説明した組成物のいずれか、例えば、TBC組成物とCMASTBC層78との混合物又は合金を含むことができる。

【0122】

一部の実施形態において、多層型TBC74の最上層は、図5に示すように、CMASTBC層78dである。しかし、他の実施形態において、多層型TBC74の最上層は、TBC組成物を含有する層76でもよい。

【0123】

一部の実施形態において、複数のTBC組成物を含有する層76と互いに違ひになった複数のCMASTBC層78を含む多層型TBC74は、利点を提供することができる。例えば、多層型TBC74は、多層型TBC74と同じ厚さの単一層を含むコーティングと比べて、より大きな熱防護（例えば、より小さな有効熱伝導率）を提供することができる。理論によって拘束されることを望むものではないが、上述の通り、異なる層の間の（例えば、層76aとCMASTBC層78aとの間の）界面は、異なる層の間の界面を有さないコーティングに比較して、多層型TBC74の熱伝導率を低下させることの

できるフォノン散乱点を提供する。一部の実施形態において、交互層の数が多いほど、多層型TBC74の熱伝導率のより大きな低下を提供することができる。付加的に又は代わりに、多層型TBC74は、複数のCMAS耐性TBC層78が、層76の細孔又は亀裂中へのCMASの浸透に対して重層的防護を提供することができるので、単一のCMAS耐性TBC層を含むコーティングに比較して、基材12に対して改善されたCMAS耐性を提供することができる。

【0124】

本開示の種々の実施形態を説明してきたが、これらの及びその他の実施形態は、以下の特許請求の範囲に包含される。

【図1】

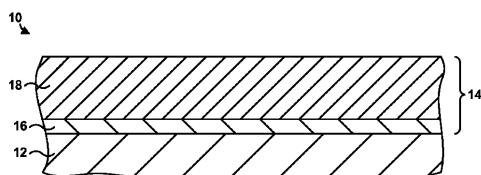


FIG. 1

【図2】

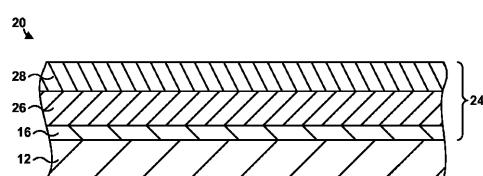


FIG. 2

【図3】

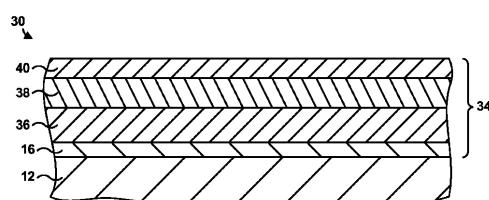


FIG. 3

【図4】

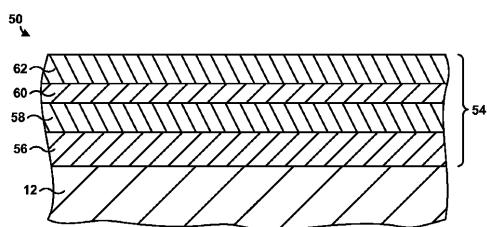


FIG. 4

【図5】

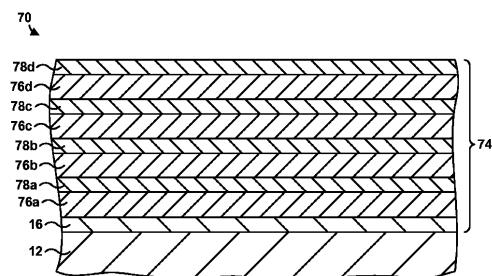


FIG. 5

【手続補正書】**【提出日】**平成25年3月7日(2013.3.7)**【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】**全文**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【特許請求の範囲】****【請求項1】**

超合金基材と、該超合金基材の上に重なるカルシア-マグネシア-アルミナ-シリケート(CMAS)耐性遮熱コーティング(TBC)層とを備える物品であって、前記CMAS耐性TBC層が、約50wt%～約90wt%のTBC組成物であって、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの少なくとも1つを含み、前記少なくとも3つの希土類酸化物が、イッテルビアと、サマリアと、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの少なくとも1つとを含む前記TBC組成物と、約10wt%～約50wt%のCMAS耐性組成物であって、アルミナと、シリカと、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb又はLuの中の少なくとも1つの酸化物とを含む前記CMAS耐性組成物とを含む、前記物品。

【請求項2】

前記TBC組成物が、約20モル%～約40モル%のイッテルビアと、約10モル%～約20モル%のサマリアと、約10モル%～約20モル%の、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの少なくとも1つとを含み、ジルコニア又はハフニアの残余を有する、請求項1に記載の物品。

【請求項3】

前記TBC組成物が、約4モル%～約10モル%のイッテルビアと、約1モル%～約5モル%のサマリアと、約1モル%～約5モル%の、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの少なくとも1つとを含む、請求項1に記載の物品。

【請求項4】

前記TBC組成物が、約2モル%～約5モル%のイッテルビアと、約0.5モル%～約3モル%のサマリアと、約0.5モル%～約3モル%の、ルテチア、スカンジア、セリア又はネオジミアの少なくとも1つとを含む、請求項1に記載の物品。

【請求項5】

超合金基材を覆うカルシア-マグネシア-アルミナ-シリケート(CMAS)耐性遮熱コーティング(TBC)層を形成することを含む方法であって、前記CMAS耐性TBC層が、約50wt%～約90wt%のTBC組成物であって、少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたジルコニア又は少なくとも3つの希土類酸化物で安定化されたハフニアの少なくとも1つを含み、前記少なくとも3つの希土類酸化物が、イッテルビアと、サマリアと、ルテチア、スカンジア、セリア、ガドリニア、ネオジミア又はユーロピアの少なくとも1つとを含む前記TBC組成物と、約10wt%～約50wt%のCMAS耐性組成物であって、アルミナと、シリカと、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb又はLuの中の少なくとも1つの酸化物とを含む前記CMAS耐性組成物とを含む、前記方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/044541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D1/00 ADD.
--

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) C09D

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 208 805 A1 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 21 July 2010 (2010-07-21) claims 1-27; example 1 -----	1-22
X	US 2010/159150 A1 (KIRBY GLEN HAROLD [US] ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24) claims 1-19; example 1 -----	1-22
X	EP 2 194 164 A1 (ROLLS ROYCE CORP [US]) 9 June 2010 (2010-06-09) claims 1-15; example 1 -----	1-22
X	EP 2 189 504 A1 (ROLLS ROYCE CORP [US]) 26 May 2010 (2010-05-26) claims 1-15; example 1 ----- -/-	1-22

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.
--

<input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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

Date of mailing of the international search report
--

15 November 2011

05/12/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016
--

Authorized officer

Glomm, Bernhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2011/044541

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 108 715 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 14 October 2009 (2009-10-14) claims 1-15; example 1 -----	1-22
X	US 2009/186237 A1 (LEE KANG N [US]) 23 July 2009 (2009-07-23) claims 1-113; examples 1-5 -----	1-22
X	US 2009/169914 A1 (FU MING [US] ET AL) 2 July 2009 (2009-07-02) claims 1-23; example 1 -----	1-22
X	US 2008/145674 A1 (DAROLIA RAMGOPAL [US] ET AL) 19 June 2008 (2008-06-19) claims 1-31; example 1 -----	1-22
X	GB 2 319 248 A (GEN ELECTRIC [US]) 20 May 1998 (1998-05-20) claims 1-50; examples 1-3 -----	1-22
X	US 4 996 117 A (CHU WING F [DE] ET AL) 26 February 1991 (1991-02-26) column 3, line 20 - line 65; claim 3 -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2011/044541

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 2208805	A1	21-07-2010	EP US	2208805 A1 2010154425 A1		21-07-2010 24-06-2010
US 2010159150	A1	24-06-2010		NONE		
EP 2194164	A1	09-06-2010	CA EP US	2686328 A1 2194164 A1 2010136349 A1		25-05-2010 09-06-2010 03-06-2010
EP 2189504	A1	26-05-2010	CA EP US	2686330 A1 2189504 A1 2010129673 A1		25-05-2010 26-05-2010 27-05-2010
EP 2108715	A2	14-10-2009	EP US	2108715 A2 2009252985 A1		14-10-2009 08-10-2009
US 2009186237	A1	23-07-2009	CA EP US WO	2712248 A1 2245096 A2 2009186237 A1 2009091721 A2		23-07-2009 03-11-2010 23-07-2009 23-07-2009
US 2009169914	A1	02-07-2009	CA DE GB JP US WO	2709930 A1 112008003501 T5 2469941 A 2011508092 A 2009169914 A1 2009085572 A2		09-07-2009 04-11-2010 03-11-2010 10-03-2011 02-07-2009 09-07-2009
US 2008145674	A1	19-06-2008		NONE		
GB 2319248	A	20-05-1998	DE GB JP JP US US	19748461 A1 2319248 A 4260235 B2 10183013 A 5759932 A 5985368 A		18-06-1998 20-05-1998 30-04-2009 07-07-1998 02-06-1998 16-11-1999
US 4996117	A	26-02-1991	DE EP JP US	3543802 A1 0230554 A1 62142789 A 4996117 A		19-06-1987 05-08-1987 26-06-1987 26-02-1991

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
F 0 1 D 5/28 (2006.01)	F 0 1 D 5/28	
F 0 1 D 25/00 (2006.01)	F 0 1 D 25/00	L
B 3 2 B 15/01 (2006.01)	B 3 2 B 15/01	Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, T M), EP(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, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

F ターム(参考) 4F100 AA17B AA18B AA19B AA20B AA27B AB31A BA02 BA07 BA10A BA10B
 JD10B JJ02B YY00B
 4J038 AA01 HA196 HA216 HA456 KA08 KA12 NA01 NA14 PB06 PC02
 4K031 AA02 AB03 AB04 AB05 AB08 CB42 DA04
 4K044 AA06 AB02 BA12 BB01 BB03 BB04 BB05 BB06 BC02 BC12
 CA11 CA13 CA14 CA53