



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH

708 735 A2

(51) Int. Cl.: C23C 24/04 (2006.01)
F01D 5/18 (2006.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 01751/14

(22) Anmeldedatum: 11.11.2014

(43) Anmeldung veröffentlicht: 29.05.2015

(30) Priorität: 22.11.2013 US 14/087,897

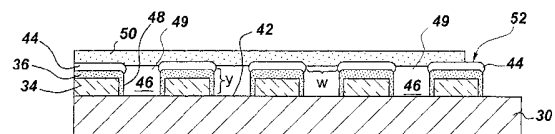
(71) Anmelder:
General Electric Company, 1 River Road
Schenectady, New York 12345 (US)

(72) Erfinder:
Roland Scott Bunker, Cincinnati, OH 45215 (US)
Luc Stephane Leblanc, Niskayuna, NY 12309 (US)
Leonardo Ajdelszrajn, Niskayuna, NY 12309 (US)

(74) Vertreter:
R.A. Egli & Co, Patentanwälte, Baarerstrasse 14
6300 Zug (CH)

(54) **Verfahren zur Bildung von Kanälen auf einem metallischen Substrat.**

(57) Es ist ein Verfahren zur Bildung von Kanälen (46) auf einem metallischen Substrat (30) beschrieben. Das Verfahren enthält die Schritte des Aufbringens wenigstens einer Schicht (34, 36, 44) aus einem metallischen Beschichtungsmaterial auf eine Oberfläche des Substrates (30) mittels einer Kaltspritztechnik, um Grenzstände (48) für die Kanäle (46) zu definieren und die Grenzstände (48) bis zu einer gewünschten Höhe aufzubauen. Dann wird zusätzliches Beschichtungsmaterial (50) auf eine oder mehrere Oberflächen der Grenzstände (48) mittels der Kaltspritztechnik aufgebracht, um so die Gestalt der Kanäle (46) zu modifizieren. Das Substrat (30) kann eine Hochtemperaturkomponente oder Heissgaspfadkomponente einer beliebigen Bauart sein. In einigen Fällen ist das Substrat eine Gasturbinenwand.



Beschreibung

HINTERGRUND

[0001] Der allgemeine Gegenstand dieser Erfindung betrifft Gasturbinen und insbesondere Strukturen zum Kühlen verschiedener Komponenten der Gasturbinen.

[0002] Eine Gasturbine schliesst einen Kompressor ein, in dem die Gasturbinenluft unter Druck gesetzt wird. Die Gasturbinen schliesst auch einen Brenner ein, in dem die unter Druck gesetzte Luft mit Brennstoff vermischt wird, um heisse Verbrennungsgase zu erzeugen. In einer typischen Konstruktion (z.B. für Flugzeugtriebwerke oder stationäre Energiesysteme) wird Energie aus den Gasen in einer Hochdruckturbine (HPT), die den Kompressor antreibt, und in einer Niederdruckturbine (LPT) entzogen. Die Niederdruckturbine treibt ein Gebläse in einer Turbofan-Flugzeugtriebwerksanwendung an oder treibt eine externe Welle für Schiffs- und industrielle Anwendungen an.

[0003] Die Notwendigkeit, Systeme in Gasturbinen zu kühlen, ist entscheidend, da die Gasturbinen üblicherweise in extrem heissen Umgebungen arbeiten. Die Gasturbinenkomponenten sind z.B. häufig heissen Gasen ausgesetzt, die Temperaturen bis zu etwa 2093 °C (3800 °F) für Flugzeuganwendungen und bis zu etwa 1482 °C (2700 °F) für stationäre Energieerzeugungsanwendungen haben. Um die den heissen Gasen ausgesetzten Komponenten zu kühlen, weisen diese «Heissgaspfad»-Komponenten typischerweise sowohl interne Konvektions- als auch externe Filmkühlung auf.

[0004] Viele Aspekte von Kühlkreisläufen und Kühlmerkmalen in verschiedenen Heissgaspfadkomponenten sind in der Technik beschrieben worden. So enthält die Brennkammer z.B. eine radial äussere und innere Auskleidung, die eine Kühlung während des Betriebes erfordern. Turbinenleitapparate enthalten hohle Leitschaufeln, die zwischen einem äusseren und einem inneren Band gehalten sind, die auch eine Kühlung erfordern. Turbinenlaufschaufeln sind hohl und enthalten typischerweise Kühlkreisläufe in ihnen, wobei die Schaufeln von Turbinenmantelringen umgeben sind, die ebenfalls eine Kühlung erfordern. Die heissen Verbrennungsgase werden durch einen Auslass ausgegeben, der ebenfalls ausgekleidet und geeignet gekühlt sein kann.

[0005] In all diesen beispielhaften Komponenten von Gasturbinen werden typischerweise dünne Metallwandungen aus hochfesten Superlegierungsmetallen zur verbesserten Haltbarkeit eingesetzt, während die Notwendigkeit ihrer Kühlung minimiert ist. Verschiedene Kühlkreisläufe und Kühlmerkmale sind speziell für diese individuellen Komponenten in ihren entsprechenden Umgebungen in der Gasturbinen ausgeführt. So kann z.B. eine Reihe interner Kühldurchgänge oder serpentinförmiger Kanäle in einer Heissgaspfadkomponente ausgebildet sein. Ein Kühlfluid kann aus einer Sammelkammer den Serpentinaugen zugeführt werden, und das Kühlfluid kann durch die Durchgänge strömen und dabei das Substrat und Beschichtungen der Heissgaspfadkomponenten kühlen. Während diese Art von Kühlkonstruktion in einigen Fällen wirksam sein kann, kann ihre Benutzung in anderen Situationen zu verhältnismässig geringen Wärmeübertragungsraten und zu ungleichmässigen Temperaturprofilen der Komponenten führen.

[0006] Eine Mikrokanal-Kühlung (wie das Merkmal im Folgenden erläutert wird) hat das Potenzial, durch Anordnen der Kühlung so dicht wie möglich bei der heissen Zone die Kühlanforderungen deutlich zu verringern, so dass die Temperaturdifferenz zwischen der heissen Seite und der kalten Seite für eine gegebene Wärmeübertragungsrate verringert wird. Die derzeitigen Techniken zum Erzeugen von Mikrokanälen erfordern jedoch typischerweise den Einsatz eines Opferfüllstoffes, um zu verhindern, dass sich die Beschichtung innerhalb der Mikrokanäle (die üblicherweise durch maschinelle Bearbeitung gebildet werden müssen) ablagert. Der Opferfüllstoff trägt auch die Beschichtung während der Abscheidung.

[0007] Bei der Ausführung dieser Arten von Techniken stellen das Füllen der Kanäle mit einem flüchtigen Material ebenso wie die nachfolgende Entfernung des Materials mögliche Probleme für gegenwärtige Techniken zur Bearbeitung von Mikrokanälen dar. So muss der Füllstoff z.B. mit dem Substrat und den Beschichtungen verträglich sein und doch eine minimale Schrumpfung sowie auch eine genügende Festigkeit aufweisen. Ein Entfernen des Opferfüllstoffes umfasst potenziell schädigende Verfahren des Auslaugens, Ätzens oder Verdampfens und erfordert typischerweise lange Zeiten. Restliches Füllstoffmaterial gibt ebenfalls Anlass zur Besorgnis.

[0008] Um einige dieser Probleme zu bewältigen, wurden kürzlich fortschrittlichere Techniken entwickelt, z.B. zusätzliche Prozesse, in denen Kanäle allgemein direkt auf der ausgewählten Oberfläche eines Teiles gebildet wurden. Die US-Patentanmeldung 13/826 115, eingereicht am 14. März 2013 (R. Bunker et al), beschreibt die Anwendung eines direkten Metall-Laser-Schmelz- (DMLM-, Direct Metal Laser Melting) oder eines mittels Laser ausgeführten Nettogestalt-(LENS-, Laser Engineered Net Shape)Verfahrens, um dreidimensionale Kanalstrukturen zu bilden. Diese Techniken können sehr nützlich sein, um die Kanäle und andere Öffnungen und Merkmale auf oder in einem Substrat präzise zu erzeugen.

[0009] Für viele Anwendungen wird die Genauigkeit von DMLM-Verfahren durch die Auftragung einer grossen Anzahl dünner Materialschichten erhalten, die z.B. in etwa eine Dicke von 1 µm haben. Als ein Beispiel könnten 250 Materialschichten erforderlich sein, um eine Mikrokanalbeschichtung zu bilden, die eine Dicke von nur etwa 0,01 Zoll (250 µm) aufweist. Die Gestalt der durch ein DMLM-Verfahren gebildeten Kanäle muss üblicherweise in einer offenen Form sein, da der Kanal von dem Boden aus nach oben aufgebaut wird.

[0010] Neue Techniken oder Verbesserungen der gegenwärtigen Techniken zum Herstellen von Kühlkanälen – insbesondere Mikrokanälen – sind weiterhin von grossem Interesse. Zusätzliche Verfahren, die in der Lage sind, die Kanäle direkt auf einem Substrat zu bilden, würden sehr attraktiv sein – besonders wenn sie auch die Notwendigkeit für maschinelle

Bearbeitungs-/Füllprozesse beseitigen oder minimieren. Die neuen Techniken sollten in der Lage sein, wirksam dichte Beschichtungsschichten entsprechend sehr genauen Abmessungen aufzubringen, und vielleicht mit weniger Beschichtungs-«Durchgängen» als die, die bei anderen Techniken für eine gegebene Dicke erforderlich sind.

KURZE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Eine Ausführungsform der Erfindung ist auf ein Verfahren zur Bildung von Kanälen auf einem metallischen Substrat gerichtet, das die Schritte aufweist:

(a) Aufbringen wenigstens einer Schicht aus einem metallischen Beschichtungsmaterial auf eine Oberfläche des Substrates durch eine Kaltspritztechnik, um Grenzwände für die Kanäle zu definieren und um die Grenzwände bis zu einer erwünschten Höhe aufzubauen, und

(b) Aufbringen zusätzlichen Beschichtungsmaterials auf eine oder mehrere Oberflächen der Grenzwände durch die Kaltspritztechnik, um die Gestalt der Kanäle zu modifizieren.

[0012] Das Substrat kann irgendein Typ einer Hochtemperaturkomponente oder einer Heissgaspfadkomponente sein. In einigen Fällen ist das Substrat eine Wand einer Gasturbine oder ein filmgeköhltes Schaufelblatt oder eine Schaufelblattregion des Triebwerkes, das bzw. die mit einem oder mehreren Kühldurchgängen eingerichtet ist.

[0013] Die Kaltspritztechnik kann bei einer Temperatur ausgeführt werden, die geringer ist als der Schmelzpunkt des Beschichtungsmaterials.

[0014] Das Beschichtungsmaterial kann ein Metallaluminid oder eine MCrA1(X)-Zusammensetzung aufweisen, worin M Eisen, Nickel, Kobalt oder Mischungen davon ist, und X ist Y, Ta, Si, Hf, Ti, Zr, B, C oder Kombinationen davon.

[0015] Die mittlere Tiefe der Kanäle kann in dem Bereich von etwa 0,1 mm bis etwa 1,5 mm liegen.

[0016] In dem Verfahren irgendeiner oben erwähnten Art kann für jede Grenzwand das zusätzliche Beschichtungsmaterial so aufgebracht sein, dass es eine zuvor aufgebrachte Schicht überlappt.

[0017] Zusätzlich oder alternativ können die Beschichtungsmaterialschichten gemäss einem Auftragsmuster aufgebracht werden, das schräge Grenzwände ergibt.

[0018] In dem Verfahren irgendeiner oben erwähnten Art kann dem Schritt (a) das Auftragen wenigstens einer Grundschicht über der Oberfläche des Substrates vorausgehen, so dass die Kanäle auf der Grundschicht gebildet werden.

[0019] Zusätzlich oder alternativ kann wenigstens eine obere Schicht über einer oberen Oberfläche der Grenzwände und den Kanäle aufgebracht werden, wodurch obere Öffnungen der Kanäle verschlossen werden.

[0020] In dem Verfahren der zuvor erwähnten Art kann die obere Schicht durch ein thermisches Spritzverfahren oder ein Kaltspritzverfahren aufgebracht werden.

[0021] Zusätzlich kann das thermische Spritzverfahren ein Flamspritzverfahren oder ein Plasmaspritzverfahren sein.

[0022] In irgendeinem Verfahren der Art mit der oberen Schicht über der Oberfläche kann die obere Schicht ein Metallaluminid oder eine MCrA1(X)-Zusammensetzung sein, worin M Eisen, Nickel, Kobalt oder Mischungen davon ist, und X ist Y, Ta, Si, Hf, Ti, Zr, B, C oder Kombinationen davon.

[0023] Zusätzlich kann eine Keramiksicht über die obere Schicht aufgebracht werden.

[0024] Die Keramiksicht kann ein chemisch-stabilisiertes Zirkoniumdioxid-Material sein, das in der Lage ist, wie eine Wärmedämmschicht zu wirken.

[0025] Das Substrat irgendeines oben erwähnten Verfahrens kann eine Gasturbinenwand sein.

[0026] Alternativ kann das Substrat ein filmgeköhltes Schaufelblatt oder ein Schaufelblattbereich einer Gasturbine sein, das bzw. der mit einem oder mehreren Kühldurchgängen eingerichtet ist.

[0027] In dem Verfahren irgendeiner oben erwähnten Art können die Grenzwände der Kanäle eine Fortsetzung der Kanalwände für einen vorexistierenden Kanal sein, der innerhalb des Substrates ausgebildet ist.

[0028] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist auf ein Verfahren zur Bildung von Kanälen auf der Oberfläche einer Komponente einer Gasturbine gerichtet, das den Schritt des Aufbringens mehrerer überlappender Schichten aus einem metallischen Beschichtungsmaterial auf einer Oberfläche des Substrates durch eine Kaltspritztechnik aufweist, um Grenzwände für die Kanäle zu bilden und um die Grenzwände bis zu einer erwünschten Höhe und Kanalgrösse aufzubauen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0029] Fig. 1 ist eine vereinfachte Darstellung eines Kaltspritzsystems.

[0030] Fig. 2 ist eine Darstellung eines Substrates, auf dem Kühlkanäle gebildet werden.

[0031] Fig. 3 ist eine Darstellung eines Substrates mit fortgesetztem Aufbau von Kühlkanälen.

[0032] Fig. 4 ist eine Darstellung eines Substrates, auf dem fertiggestellte Kühlkanäle angeordnet sind.

[0033] Fig. 5 ist eine Darstellung eines Substrates, auf dem Kühlkanäle ausgebildet worden sind.

[0034] Fig. 6 ist eine Darstellung eines Substrates, auf dem Teilkanäle ausgebildet worden sind.

[0035] Fig. 7 ist eine Darstellung des Substrates von Fig. 6 nach der Bildung wenigstens eines vollständigen Kanals.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0036] Beim Einführen von Elementen verschiedener Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sollen die Artikel «ein», «eine», «der/die/das» und «der/die/das genannte» bedeuten, dass es ein oder mehrere der Elemente gibt, sofern nichts anderes angegeben. Die Begriffe «aufweisend», «einschliessend» und «aufweisend» bzw. «habend» sollen einschliessend sein und bedeuten, dass es ausser den aufgeführten Elementen zusätzliche Elemente geben kann. Wie hierin benutzt, schliesst der Begriff «und/oder» irgendwelche und alle Kombinationen eines oder mehrerer der zusammenhängenden aufgeführten Elemente ein. Sofern nichts anderes angegeben, beziehen sich die Begriffe «angeordnet auf», «aufgebracht auf» oder «angeordnet zwischen» sowohl auf einen direkten Kontakt zwischen Schichten, Gegenständen und Ähnlichem oder einen indirekten Kontakt, z.B. mit dazwischen liegenden Schichten.

[0037] Näherungsbegriffe, wie sie in der Beschreibung und den Ansprüchen benutzt werden, können angewendet werden, um irgendeine quantitative Darstellung zu modifizieren, die erlaubtermassen variieren kann, ohne in einer Änderung der Grundfunktion zu resultieren, mit der sie in Beziehung stehen kann. Demgemäss ist ein Wert, der durch einen Begriff wie «etwa» modifiziert ist, nicht auf den genauen angegebenen Wert begrenzt. In einigen Fällen können die Näherungsbegriffe der Genauigkeit eines Instrumentes zum Messen des Wertes entsprechen.

[0038] Es kann ein beliebiges Substrat, das hohen Temperaturen ausgesetzt ist und ein Kühlen erfordert, für diese Erfindung eingesetzt werden. Beispiele schliessen Keramiken oder Materialien auf Metallgrundlage ein. Nicht einschränkende Beispiele der Metalle oder Metalllegierungen, die das Substrat bilden könnten, schliessen Stahl, Aluminium, Titan, hochschmelzende Metalle, wie Molybdän, und Superlegierungen ein, wie solche auf Basis von Nickel, Kobalt oder Eisen. Das Substrat kann auch aus einem Verbundmaterial gebildet sein, wie einem intermetallischen Niobsilicid-Verbundstoff. Sehr häufig ist das Substrat wenigstens eine Wand oder andere Oberfläche einer Komponente einer Gasturbinenkomponente, z.B. einer Gasturbinenschaufel.

[0039] Für einige der Ausführungsformen dieser Erfindung werden mehrere Schichten aus einem metallischen Beschichtungsmaterial zuerst auf die Substratoberfläche aufgebracht, um Grenzwände für die gebildeten Kanäle zu definieren. Das das Beschichtungsmaterial bildende Material kann beträchtlich variieren, solange es mit den hierin beschriebenen Anwendungen bei hoher Temperatur verträglich ist. Sehr häufig ist das Material ein Metallaluminid (z.B. Nickelaluminid oder Platinaluminid). In anderen Fällen kann das Material aus einer MCrA1(X)-Zusammensetzung gebildet sein, worin M Eisen, Nickel oder Kobalt oder Kombinationen davon sein kann und X Yttrium, Y, Ta, Si, Hf, Ti, Zr, B, C oder Kombinationen davon sein kann. Nicht einschränkende Beispiele einiger dieser Materialien können in einer Vielfalt von Druckschriften gefunden werden, wie der US-Patentschrift 6 234 755, die durch Bezugnahme hierin mit aufgenommen ist.

[0040] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein Kühlkanäle für Hochtemperatur-Substrate. Während «Kanäle» der Einfachheit halber in dieser Offenbarung benutzt wird, werden die bevorzugten Arten schmaler Kanäle für viele Arten von Eindeinsatzzwecken üblicherweise als «Mikrokanäle» bezeichnet. Für Energie erzeugende Turbinenkomponenten in industrieller Grösse würden «schmale» oder «Mikro»-Kanalabmessungen etwaige Tiefen und Breiten im Bereich von etwa 0,25 mm bis etwa 1,5 mm aufweisen. Für Turbinenkomponenten von Flugzeuggrösse würden Kanalabmessungen etwaige Tiefen und Breiten in dem Bereich von etwa 0,1 mm bis etwa 0,5 mm aufweisen. Ein Kühlfluid kann von einer Sammelkammer den Kanälen zugeführt werden, und das Kühlfluid kann durch die Kanäle strömen und dabei die Heissgaspfadkomponente kühlen.

[0041] In einigen sehr bevorzugten Ausführungsformen wird eine Kaltspritztechnik benutzt, um die Schichten aus metallischem Beschichtungsmaterial auf die Substratoberfläche aufzubringen, um mit dem Bilden der Kanäle zu beginnen. Kaltspritztechniken sind im Stande der Technik bekannt und in verschiedenen Druckschriften beschrieben, wie «Current Trends in Cold Spray Technology: Looking at the Future»; Julio Villafuerte, Centerline Windsor, Ltd., 8. Januar 2010 (www.metalfinishing.com), die durch Bezugnahme hierin mit aufgenommen ist. Andere Druckschriften umfassen die US-Offenlegungsschriften 2013/0 177 437 (Amancerla et al), veröffentlicht am 11. Juli 2013, und 2013/0 153 089 (Ajdseltajn et al.), veröffentlicht am 20. Juni 2013, die beide durch Bezugnahme hierin mit aufgenommen sind. In sehr allgemeinen Worten ist «Kaltspritzen» ein Beschichtungsverfahren im festen Zustand, d.h., die Teilchen schmelzen während des Verfahrens nicht. Kaltspritzen benutzt einen Hochgeschwindigkeits-Gasstrahl, um die metallischen Pulverteilchen zu einem Substrat hin zu beschleunigen, wodurch sich die Teilchen plastisch verformen und beim Aufprallen verdichten.

[0042] Wie in Ajdseltajn et al (wie oben aufgeführt) beschrieben, benutzen typische Kaltspritztechniken eine Spritzpistole, die ein Hochdruckgas, wie Helium, Stickstoff oder Luft, zusammen mit einem Ausgangsmaterial an Auftragsmaterial, z.B. Metalle, Legierungen oder Verbundmaterialien in Pulverform, erhält. Das Pulvergranulat wird bei einem hohen Druck in einen Gasstrom in der Spritzpistole eingebracht und aus einer geeigneten Düse ausgestossen. Die Teilchen werden in dem Gasstrom auf eine hohe Geschwindigkeit beschleunigt. Sie können tatsächlich Überschallgeschwindigkeit erreichen. Der Gasstrom kann erhitzt werden. Typischerweise werden die Gase bis zu einer geringeren Temperatur als dem Schmelzpunkt der Teilchen erhitzt, um eine Oxidation während des Fluges und Phasenänderungen in dem aufgetragenen Material zu

minimieren. In einigen Ausführungsformen wird das Trägergas bei einer Temperatur im Bereich von etwa 20 °C bis etwa 1200 °C gehalten.

[0043] Obwohl die Erfinder nicht an eine spezifische Theorie gebunden sein möchten, wird angenommen, dass die während des Kalspritzverfahrens erzeugte Wärme ein Schlüsselfaktor in dem Einsetzen der adiabatischen Scherinstabilität in den Teilchen ist. Dies wiederum spielt eine Schlüsselrolle dabei, dass man in der Lage ist, wirtschaftlich dichte Beschichtungsschichten aufzubringen.

[0044] Im Allgemeinen ist in dem Kalspritzverfahren eine kritische Aufprallgeschwindigkeit des Ausgangsmaterials als eine Geschwindigkeit unterhalb der definiert, bei der die Teilchenadhäsion an dem Substrat für die beabsichtigte Anwendung nicht brauchbar ist. Die kritische Geschwindigkeit des Ausgangsmaterials kann von der Identität der Ausgangsteilchen und der Art des vorhandenen Substrates abhängen. In einigen Ausführungsformen liegt die Geschwindigkeit des Ausgangsmaterials während des Kalspritzens im Bereich von etwa 500 m/s bis etwa 1100 m/s.

[0045] Als ein Resultat der relativ geringen Auftragstemperaturen und der sehr hohen Geschwindigkeiten ist das Kalspritzverfahren besonders für das Aufbringen einer gut haftenden, metallurgisch gebundenen dichten Beschichtung geeignet. Wird die Kalspritztechnik durch einen Computer gesteuert, wie unten beschrieben, dann ist sie ausserdem in der Lage, kontrolliert und präzise Streifen der metallischen Beschichtung auf eine ausgewählte Oberfläche aufzubringen. Diese Streifen definieren die Grenzwände der Kanäle auf dem Substrat.

[0046] Die Reinheit der auf dem Substrat gebildeten Beschichtung hängt teilweise von der Reinheit des benutzten pulverisierten Ausgangsmaterials ab. Das Pulver trifft mit einer hohen Geschwindigkeit auf das Substrat auf. Die kinetische Energie des Pulvers verursacht ein Verformen und Abflachen der Pulverkörnchen beim Aufprallen auf das Substrat. Das Abflachen fördert eine metallurgische oder mechanische Bindung mit dem Substrat oder eine Kombination einer metallurgischen und mechanischen Verbindung. Ein bestimmter Vorteil der Kalspritztechniken ist die vernachlässigbare oder sehr minimale Phasenänderung oder Oxidation von Teilchen während ihres Fluges zu dem Substrat.

[0047] Fig. 1 ist eine Ansicht eines beispielhaften Kalspritzsystems 10 zum Auftragen eines Pulver-Beschichtungsmaterials auf einer Oberfläche 12 eines Substrates 14. Die Oberfläche 12 kann eine Wand einer Gasturbine repräsentieren. Das System 10 schliesst eine Spritzpistole 16 ein, die typischerweise mit einer konvergierenden/divergierenden Düse 18 ausgerüstet ist, durch die das pulverisierte Beschichtungsmaterial auf die Oberfläche gespritzt wird. Das Substrat 14 kann aus irgendeinem geeigneten im Stande der Technik bekannten Material gebildet sein, wie oben beschrieben. Während des Beschichtungsverfahrens kann das Substrat 14 stationär gehalten oder mittels irgendwelcher geeigneter Einrichtungen (nicht gezeigt), die im Stande der Technik bekannt sind, gelenkig gelagert sein, gedreht oder verschoben werden.

[0048] Weiter bezugnehmend auf Fig. 1 wird das Pulver-Beschichtungsmaterial durch irgendeinen geeigneten Pulvereinlass 20 der Spritzpistole 16 zugeführt. In einigen spezifischen Ausführungsformen werden die Teilchen der Pulver-Beschichtungsmaterialien mit komprimiertem Gas bis zu Überschallgeschwindigkeiten beschleunigt. Das Gas kann durch Gaseinlass 22 in die Spritzpistole 16 geleitet werden. Das Gas drückt das Pulver bei Geschwindigkeiten auf das Substrat, die typischerweise in einem Bereich zwischen 800 Metern pro Sekunde (m/s) bis 1500 m/s liegen. Wie bereits angedeutet, verursacht die Hochgeschwindigkeits-Zugabe, dass das Pulver an der Substratoberfläche haftet und eine harte Schicht darauf bildet. Es sollte klar sein, dass die Zugabegeschwindigkeiten bis auf Niveaus unterhalb von etwa 800 m/s und oberhalb von etwa 1500 m/s und bevorzugter zwischen etwa 800 m/s und 1200 m/s variieren können, was von den erwünschten Adhäsionseigenschaften und der Pulverart abhängt.

[0049] Die Spritzpistole 16 kann eine Sensoraufnahme 24 enthalten, um Temperatur- und/oder Druck-Sensoren zu halten, die zum Überwachen von Parametern des Verfahrensgases konfiguriert sind. Beim Aufbringen der pulverförmigen Beschichtungsmaterialien zum Bilden der Schicht(en) auf der Substratoberfläche, kann die Spritzpistolendüse 18 in einer Entfernung von der Oberfläche 12 gehalten werden, die als Arbeitsabstand bezeichnet ist. In einer Ausführungsform beträgt die der Arbeitsabstand etwa 10 mm bis etwa 100 mm.

[0050] Die Parameter des Kalspritzverfahrens werden allgemein eingestellt, um eine harte Beschichtungsschicht mit einer feinkörnigen Struktur zu erzielen. Ein Schlüsselvorteil der Benutzung des Kalspritzens für dieses Verfahren ist es, dass die Charakteristika der Teilchen durch irgendeine «thermische Geschichte» nicht beeinflusst werden, da sie unterhalb ihres Schmelzpunktes gehalten werden. Die Mikrostruktur der Beschichtungsschicht ist daher im Wesentlichen identisch dem Gefüge der ursprünglichen Beschichtungsteilchen. Wie bereits angedeutet, hilft die feine Mikrostruktur, einen Überzug mit höherer Festigkeit auf der Substratoberfläche sicherzustellen.

[0051] Es sollte auch klar sein, dass verschiedene Arten von Kalspritzverfahren im Stande der Technik verfügbar sind und benutzt und/oder modifiziert werden können, um die vorliegende Erfindung auszuführen. So beschreibt die «Metalfinishing»-Druckschrift, die oben aufgeführt ist (J. Villafuerte) z.B. sowohl eine Hochdruck- als auch eine Niederdruck-Art des Kalspritzens. In der Hochdrucktechnik wird das Beschichtungspulver von einer Hochdruck-Gaszuführung an einer Stelle vor dem Spritzdüsenhals in das System injiziert. Bei der Niederdrucktechnik wird das Pulver von einer Niederdruck-Gaszufuhr in den divergierenden Abschnitt der Spritzdüse injiziert. Der Fachmann auf dem Gebiet des Kalspritzens wird mit den Einzelheiten vertraut sein, die das Benutzen jedes Verfahrens für die vorliegende Erfindung gestatten, wenn diese in Verbindung mit den Lehren hierin betrachtet werden.

[0052] Wie bereits erwähnt, werden mehrere Schichten des Beschichtungsmaterials, z.B. eines Aluminidmaterials, auf das Substrat aufgebracht, um so Grenzwände zu definieren. Ein Substrat 30 ist in Fig. 2 dargestellt. Die allgemeinen Regionen, die für die Kanäle vorgesehen sind, sind als Merkmale 32 dargestellt. Die Regionen werden effektiv durch die Auftragung von Streifenschichten 34 durch das oben beschriebene Kaltspritzverfahren gebildet. Jede Schicht oder jeder Streifen 34 kann in Abhängigkeit von den zuvor ausgewählten Abmessungen für die Kanalregionen 32 sehr präzise aufgebracht werden.

[0053] Ausserdem können die Schichten 34 bspw. in der Form mehrerer kaltspritzter Unterschichten aufgebracht werden, wobei z.B. jede Unterschicht eine allgemeine Höhe aufweist, die etwa 10% bis etwa 50% der Gesamthöhe der Schicht beträgt. Als eine spezifische Darstellung kann die Schicht 34 eine Gesamtdicke von etwa 25 µm (1 mil) bis etwa 2,5 mm (100 mils) aufweisen. Eine 1,02 mm (40 mil)-Schicht könnte durch die Auftragung von etwa 10 bis 100 einzelnen Schichten des Beschichtungsmaterials gebildet werden, obwohl die Auftragungscharakteristik beträchtlich variieren kann.

[0054] Ausführungsformen des hierin angewendeten Kaltspritzverfahrens sind insofern vorteilhaft, weil die Beschichtungsschichten wirksam auf die darunter liegende Oberfläche in präzisen Gestalten und Dicken aufgebracht werden können. Einige der anderen konventionellen Techniken, die im Stande der Technik verfügbar sind, z.B. spezialisierte Versionen des DMLM-Verfahrens, können in der Lage sein, ein ähnliches Niveau der Präzision hinsichtlich Schichtgrösse und -gestalt zu erhalten. Diese Techniken können jedoch eine extreme Anzahl von Beschichtungs-«Durchgängen» erfordern, um dies zu erreichen, was für einige der spezifischen Einsätze, die für die vorliegende Erfindung vorgesehen sind, allgemein unpraktikabel wäre.

[0055] Wie in Fig. 3 gezeigt, wird dann ein zusätzliches Beschichtungsmaterial 36 aufgebracht, das wenigstens einen Teil der Streifenschichten überlappt. Das zusätzliche Material wird somit auf eine oder mehrere Oberflächen der Grenzwand aufgebracht, die in dem vorherigen Schritt gebildet wurde, z.B. die obere Oberfläche 38 oder die innere Seitenoberfläche 40. (Wie hierin benutzt, soll sich die «innere Oberfläche» auf die allgemeine Oberfläche beziehen, die die Seitenwand eines Kanals bilden wird). Wie in der Figur gezeigt, kann das Beschichtungsmaterial 36 auch auf einem Teil einer oberen Oberfläche 42 des Substrates aufgetragen werden, obwohl dies nicht immer erforderlich ist und von der erwünschten Gestalt für die Kanäle abhängt.

[0056] Wie bereits erwähnt, wird das zusätzliche Beschichtungsmaterial gemäss einem Muster aufgebracht, das die Grenzwände jedes Kanals definiert. Die Schichten können in einer präzisen Weise durch Steuerung des Auftragsverfahrens mit einem Computer aufgetragen werden. Der Fachmann versteht z.B., dass ein Spritzsystem eine numerisch gesteuerte Multiachsen-Computereinheit (CNC) oder ähnliche Vorrichtungen einschliessen oder daran angeschlossen sein kann, die auf der Grundlage dieses Prinzips arbeiten. Die CNC-Systeme selbst sind im Stande der Technik bekannt und gestatten die Bewegung der Spritzpistole entlang einer Anzahl von X-, Y- und Z-Achsen, ebenso wie Rotationsachsen. Die Kaltspritzdüse könnte z.B. sehr präzise in einer Richtung senkrecht zu der Ebene von Fig. 3 bewegt werden, um jede Beschichtungsschicht aufzubauen.

[0057] Wie in Fig. 4 gezeigt, kann der Auftrag mit dem Aufbringen oberer Schichten 44 fortgesetzt werden, um die Gestalt der Kühlkanäle 46 (die als Kanalregionen 32 begannen) weiter zu definieren. Während die oberen Schichten primär über der im Wesentlichen horizontalen Oberfläche der zuvor aufgetragenen Schichten aufgetragen werden können, können sie auch die im Wesentlichen vertikale Region der unteren Schicht, z.B. die Oberfläche 48 der Schicht 36, überlappen. Die genaue Gestalt der oberen Schicht(en) kann beträchtlich variieren und hängt teilweise von der erwünschten Gestalt des Kühlkanals ab.

[0058] Die Beschichtungsschichten 34, 36 und 44 können als «Grenzwände» für die Kanäle gedacht werden. Das Muster des Auftrags der Beschichtungsschichten 34, 36 und 44 in Fig. 4 ist teilweise durch das erwünschte Seitenwandprofil «Y» für den Kanal (die Kanäle) 46 bestimmt. Das Profil kann vertikal relativ zu der Oberfläche 42 sein, oder es kann um mehr oder weniger als 90° relativ zu der horizontalen Oberfläche geneigt sein. Das Profil Y kann auch unregelmässig sein, z.B. mit einer Ausbuchtung (von der Schicht 44 aus) in den Kanal 46. Wie bereits erwähnt, hängt das genaue Profil teilweise von den Kühlanforderungen ab, die für das jeweilige Substrat und die jeweilige Komponente erforderlich sind, in die die Kanäle eingearbeitet werden.

[0059] Die Gestalt der aufgetragenen Schichten aus dem Beschichtungsmaterial wird auch durch das Ausmass des Überbrückens beeinflusst, das erforderlich ist, um den Kanal in seiner oberen Region, d.h. der Region 49 in Fig. 4, zu verschliessen. Wie unten beschrieben ist, kann eine obere Schicht 50 über all die Kanäle 46 aufgebracht werden, um sie dichtend zu verschliessen und es ihnen zu gestatten, als Leitungen für ein Kühlfluid zu funktionieren. Die für die obere Schicht erforderliche Abstützung hängt teilweise von ihrer Zusammensetzung ebenso wie von der Zusammensetzung der verschiedenen Beschichtungsschichten und den spezifischen Auftragsbedingungen ab, unter denen sie aufgebracht werden. Die obere Breite «w» jedes Kanals wird durch die ausgewählten Abmessungen der Schicht 44, basierend teilweise auf dem Ausmass der Überbrückung, das für die obere Schicht 50 erforderlich ist, bestimmt.

[0060] Wenigstens eine obere Schicht 50 wird über einer oberen Oberfläche 52 der Grenzwände (in Fig. 4 speziell auf der Schicht 44) aufgebracht. Die obere Schicht dient dem Abschiessen der oberen Öffnungen der Kanäle. Die obere Schicht kann aus einem geeigneten metallischen Material, wie MCrAlX (wie oben beschrieben), ausgebildet sein, oder sie kann aus einer anderen Zusammensetzung ausgebildet sein. Ausserdem muss die obere Schicht nicht durch eine Kaltspritz-

technik aufgebracht werden, und sie könnte stattdessen durch andere thermische Spritzverfahren aufgebracht sein, wie unten für spezifische Ausführungsformen beschrieben. Die Dicke der oberen Schicht kann variieren und hängt teilweise von Faktoren, wie der Gesamtintegrität, die für das Kanalbeschichtungssystem erforderlich sind, ab. Üblicherweise hat die obere Schicht eine Dicke im Bereich von etwa 10% bis 50% der Tiefe des Kanals 46.

[0061] Eine metallische obere Schicht könnte dann mit einem Keramikmaterial bedeckt werden (d.h., einer darüber liegenden Schicht, die in den Figuren nicht gezeigt ist). So kann die Keramikschicht z.B. ein mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid-Material sein, das wie eine Wärmedämmschicht (TBC) für das Substrat wirkt. Der Fachmann ist mit Beschichtungsverfahren zum Aufbringen von TBCs vertraut.

[0062] Eine andere Ausführungsform für die Bildung von Kanälen auf einem Substrat ist in Fig. 5 dargestellt. In dieser Ausführungsform wird zuerst wenigstens eine Grundsicht 60 über einem Substrat 62 aufgebracht. Die Grundsicht kann z.B. auch ein Aluminid- oder MCrA1X-Material sein. Die Anwesenheit der Grundsicht kann manchmal hilfreich sein, wie z.B. bei der Schaffung einer glatteren, konsistenteren «Plattform» für die nachfolgend aufgetragenen Schichten. Die Grundsicht 60 wird üblicherweise ebenfalls durch eine Kaltspritztechnik aufgebracht, obwohl für diese Schicht andere Auftragsverfahren möglich sind. Die Dicke der Grundsicht hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie der Kontur und/oder Rauheit des Substrates und der spezifischen Zusammensetzung der Grundsicht. Im Falle von Turbinenschaufeln, in die Mikrokanäle aufgenommen werden, beträgt die Dicke der Grundsicht üblicherweise etwa 10% bis etwa 50% der Tiefe des Kanals, der über der Schicht gebildet wird, wie unten beschrieben.

[0063] Wenigstens eine Schicht 64 wird dann über der Grundsicht 60 mittels der oben beschriebenen Kaltspritztechnik aufgebracht. In der oben beschriebenen Weise kann (können) die Schicht(en) 64 gemäss einem Muster aufgetragen werden, das mit einer erwünschten Grenzrand für einen vorgesehenen Kanal 66, wie in Fig. 5 gezeigt, konsistent ist. In dieser nicht einschränkenden Darstellung sind die Grenzränder 68 zu der Kanalregion hin nach innen gewinkelt oder geneigt.

[0064] Es können dann eine oder mehrere zusätzliche Beschichtungsschichten 70 mittels der Kaltspritztechnik aufgebracht werden. Die zusätzlichen Schichten definieren weiter die Gestalt der Kanäle 66 und bauen die Wände auf, die schliesslich zusammenlaufen, um die Kanäle zu schliessen. Wie im Falle der Beschichtungsschichten 64, können die Schichten 70 gemäss einem Muster aufgebracht werden, das die erwünschte innere Gestalt der Kanäle 66 ergibt, d.h., sie hängen vom «Aufbau»-Plan für die Gesamtstruktur ab.

[0065] In diesen Ausführungsformen kann wenigstens eine obere Schicht 74 über wenigstens einem Teil der oberen Oberfläche 72 aufgebracht werden. In einigen spezifischen Ausführungsformen wird die obere Schicht (oder werden mehrere Schichten) über der gesamten darunter liegenden Oberfläche (d.h., Schichten und Öffnungen) aufgebracht, um die Schichten abzudecken und auch die oberen Öffnungen 76 der Kanäle 66 zu verschliessen.

[0066] In einigen Fällen kann die obere Schicht 74 auch eine metallische Beschichtung, z.B. Aluminid oder MCrA1X, wie in den Schichten darunter sein. Die Beschichtung kann in vielen bevorzugten Ausführungsformen durch die oben beschriebene Kaltspritztechnik aufgebracht werden. In anderen Situationen könnte jedoch eine andere Beschichtungstechnik benutzt werden. So ist z.B. ein thermisches Spritzverfahren möglich, wie Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-Brennstoff-Spritzen (HVOF, High Velocity Oxygen Fuel Spraying) oder Hochgeschwindigkeits-Luft-Brennstoff-Spritzen (HVAF, High Velocity Air Fuel Spraying). Plasmaspritzverfahren können auch benutzt werden, um die Beschichtung aufzubringen. Beispiele schliessen atmosphärisches (wie Luft- oder Inertgas-) Plasmaspritzen, Niederdruck-Plasmaspritzen (LPPS, Low Pressure Plasma Spray) oder Vakuum-Plasmaspritzen (VPS, Vacuum Plasma Spray) ein. Andere beispielhafte Techniken zum Auftragen der strukturellen Beschichtung schliessen, ohne Einschränkung, Zerstäuben, physikalische Elektronenstrahl-Dampfphasenabscheidung, stromlose Metallisierung und Galvanisierung ein. In einigen Fällen kann die metallische Beschichtung hinsichtlich der Zusammensetzung abgestuft sein. Darüber hinaus könnte die obere Schicht, wie bereits für andere Ausführungsformen früher beschrieben, eine Metallschicht aufweisen, die von einer Keramikbeschichtung, z.B. einer TBC auf Zirkoniumdioxidbasis, abgedeckt ist.

[0067] Eine andere Ausführungsform der Erfindung ist auf ein Verfahren zum Bilden oder Modifizieren von Kanälen gerichtet, wobei sich Teilkanäle bereits an Ort und Stelle befinden und die neuen Grenzränder der Kanäle eine Fortsetzung der existierenden Kanäle, d.h. der Kanalwände, werden. Bezugnehmend auf Fig. 6 können Teilkanäle 80 in einem Substrat 82 mittels einer Anzahl konventioneller Verfahren gebildet werden, z.B. durch maschinelle Bearbeitung, Giessen, abrasiven Flüssigkeitsstrahl, funkenerosive Bearbeitung (EDM) und Ähnliches. Die Abmessungen der Kanäle hängen von den Umständen ab, unter denen sie auf dem Substrat erzeugt worden sind.

[0068] Wenigstens eine Schicht 84 aus einem metallischen Beschichtungsmaterial kann dann auf eine obere Oberfläche 86 des Substrates unter Verwendung der zuvor beschriebenen Kaltspritztechnik aufgebracht werden, wie in Fig. 7 gezeigt. (Die Figur veranschaulicht der Einfachheit halber den Schichtaufbau über nur einem einzelnen Kanal). Es ist eine Schicht 84 (in der Form einer einzelnen Schicht oder von mehreren Schichten) veranschaulicht, wie sie die Wand des Kanals überlappt, d.h. über der Oberfläche 86 und einer Kanalseitenoberfläche 88 aufgebracht wird.

[0069] Nach dem Auftrag der Schicht 84 (in der Form einer einzelnen Schicht oder mehrerer Schichten) kann wenigstens eine zusätzliche Schicht 90 über der Schicht 84 aufgebracht werden, die die erste Schicht überlappt, wie in Fig. 7 gezeigt. Auf diese Weise können die erwünschte Höhe «H», Breite «W» und die Gesamtgestalt des Kanals erhalten werden.

Wenigstens eine obere Schicht 92 kann dann über einer oberen Oberfläche 94 der darunterliegenden Schicht aufgebracht werden, die die Kanalwände überbrückt und den Kanal 96 wirksam dichtend verschliesst. Wie oben erwähnt, kann die obere Schicht metallisch oder keramisch sein, und sie kann mittels einer Kaltspritztechnik oder mittels anderer Verfahren aufgebracht werden. Die Anwendung der hierin beschriebenen Techniken auf teilgeformte Kanäle könnte zum Reparieren, Neukonditionieren oder Modifizieren von Kühlkanälen in Hochtemperatur-Komponenten, wie Gasturbinenschaufeln, sehr nützlich sein.

[0070] Verschiedene Ausführungsformen dieser Erfindung wurden eher detailliert beschrieben. Es sollte jedoch klar sein, dass an diesen Details nicht notgedrungen genau festgehalten werden muss und dass sich dem Fachmann verschiedene Änderungen und Modifikationen empfehlen können, die alle in den Umfang der Erfindung fallen, wie sie durch die beigegebenen Ansprüche definiert ist.

[0071] Es ist ein Verfahren zur Bildung von Kanälen auf einem metallischen Substrat beschrieben. Das Verfahren enthält die Schritte des Aufbringens wenigstens einer Schicht aus einem metallischen Beschichtungsmaterial auf eine Oberfläche des Substrates mittels einer Kaltspritztechnik, um Grenzwände für die Kanäle zu definieren und die Grenzwände bis zu einer gewünschten Höhe aufzubauen. Dann wird zusätzliches Beschichtungsmaterial auf eine oder mehrere Oberflächen der Grenzwände mittels der Kaltspritztechnik aufgebracht, um so die Gestalt der Kanäle zu modifizieren. Das Substrat kann eine Hochtemperaturkomponente oder Heissgaspfadkomponente einer beliebigen Bauart sein. In einigen Fällen ist das Substrat eine Gasturbinenwand.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bildung von Kanälen auf einem metallischen Substrat, das die Schritte aufweist:
 - a) Aufbringen wenigstens einer Schicht eines metallischen Beschichtungsmaterials auf einer Oberfläche des Substrates mittels einer Kaltspritztechnik, um Grenzwände für die Kanäle zu definieren und die Grenzwände bis zu einer gewünschten Höhe aufzubauen, und
 - b) Aufbringen zusätzlichen Beschichtungsmaterials auf eine oder mehrere Oberflächen der Grenzwände mit der Kaltspritztechnik, um so die Gestalt der Kanäle zu modifizieren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Kaltspritztechnik bei einer Temperatur ausgeführt wird, die geringer ist als der Schmelzpunkt des Beschichtungsmaterials; und/oder wobei das Beschichtungsmaterial ein Metallaluminid oder eine MCrAl1(X)-Zusammensetzung aufweist, worin M Eisen, Nickel, Kobalt oder Mischungen davon ist und X Y, Ta, Si, Hf, Ti, Zr, B, C oder Kombinationen davon ist; und/oder wobei die mittlere Tiefe der Kanäle in dem Bereich von etwa 0,1 mm bis etwa 1,5 mm liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei für jede Grenzwand das zusätzliche Beschichtungsmaterial aufgebracht wird, um die früher aufgebrachte Schicht zu überlappen; und/oder wobei die Beschichtungsmaterialschichten gemäss einem Auftragsmuster aufgebracht werden, das schräge Grenzwände ergibt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dem Schritt a) das Auftragen wenigstens einer Grundschicht über der Oberfläche des Substrates vorausgeht, so dass die Kanäle auf der Grundschicht gebildet werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei wenigstens eine obere Schicht über einer oberen Oberfläche der Grenzwände und den Kanälen aufgebracht wird, wodurch obere Öffnungen der Kanäle verschlossen werden, wobei die obere Schicht vorzugsweise ein Metallaluminid oder eine MCrAl1(X)-Zusammensetzung ist, worin M Eisen, Nickel, Kobalt oder Mischungen davon und X Y, Ta, Si, Hf, Ti, Zr, B, C oder Kombinationen davon ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die obere Schicht mittels eines thermischen Spritzverfahrens oder mittels eines Kaltspritzverfahrens aufgebracht wird; wobei das thermische Spritzverfahren vorzugsweise ein Flammsspritzverfahren oder ein Plasmaspritzverfahren ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei eine Keramiksicht über der oberen Schicht aufgebracht wird; wobei die Keramiksicht vorzugsweise ein chemisch stabilisiertes Zirkoniumdioxidmaterial ist, das in der Lage ist, als eine Wärmedämmschicht zu wirken.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Substrat eine Gasturbinenwand ist; oder wobei das Substrat ein filmgekühltes Schaufelblatt oder eine Schaufelblattregion einer Gasturbine ist, das bzw. die mit einem oder mehreren Kühldurchgängen eingerichtet ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Grenzwände der Kanäle eine Fortsetzung von Kanalwandungen für einen zuvor existierenden Kanal sind, der innerhalb des Substrates ausgebildet ist.
10. Verfahren zur Bildung von Kanälen auf der Oberfläche einer Gasturbinenkomponente, das die Schritte des Aufbringens mehrerer überlappender Schichten aus einem metallischen Beschichtungsmaterial auf eine Oberfläche des Substrates mittels einer Kaltspritztechnik, um Grenzwände für die Kanäle zu definieren und die Grenzwände bis zu einer gewünschten Höhe und Kanalgrösse aufzubauen, aufweist.

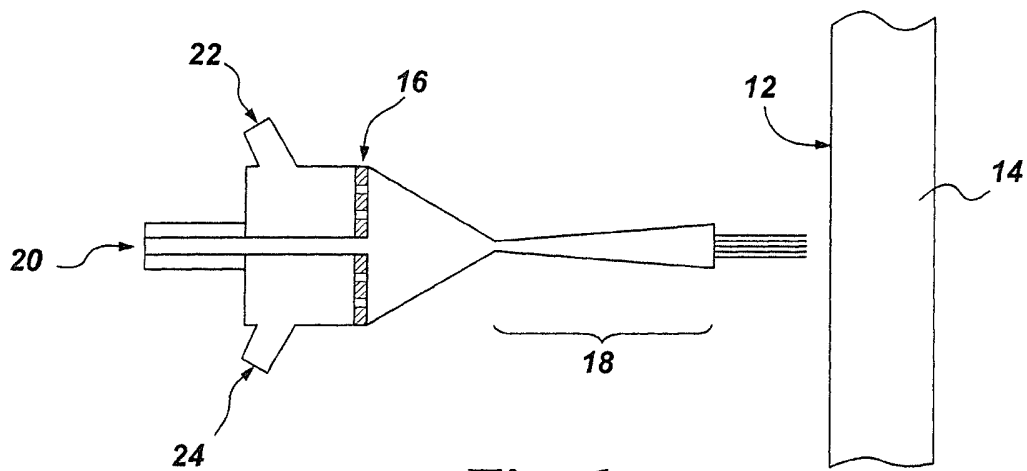


Fig. 1

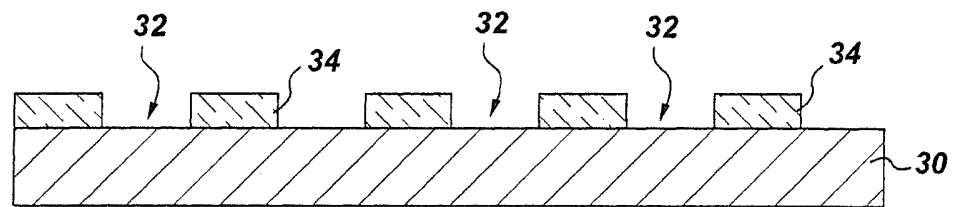


Fig. 2

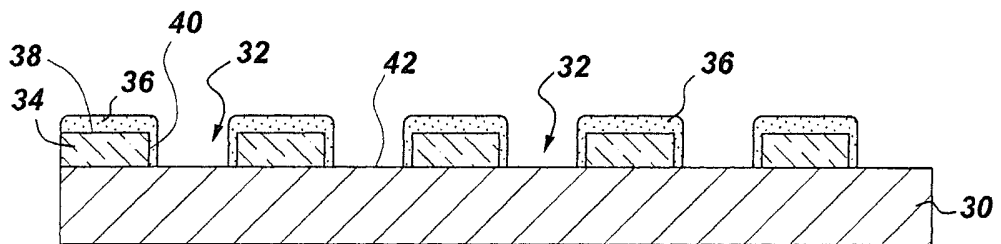


Fig. 3

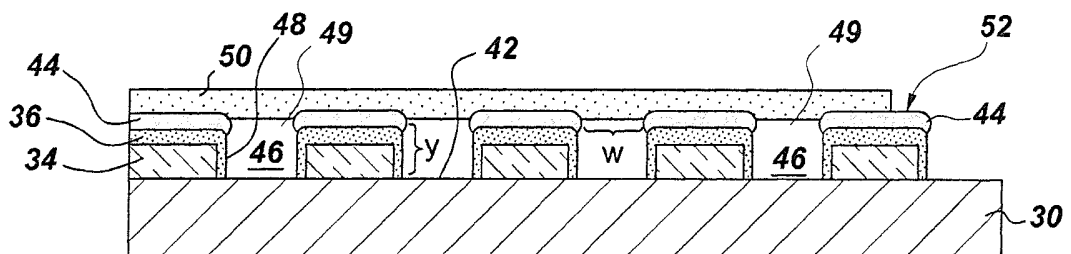


Fig. 4

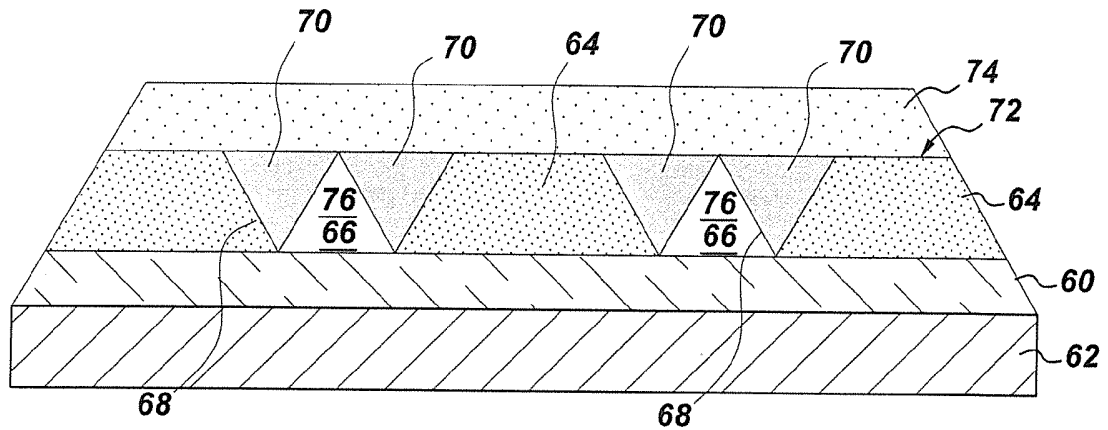


Fig. 5

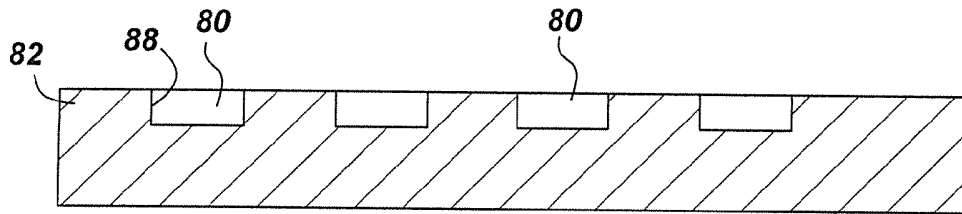


Fig. 6

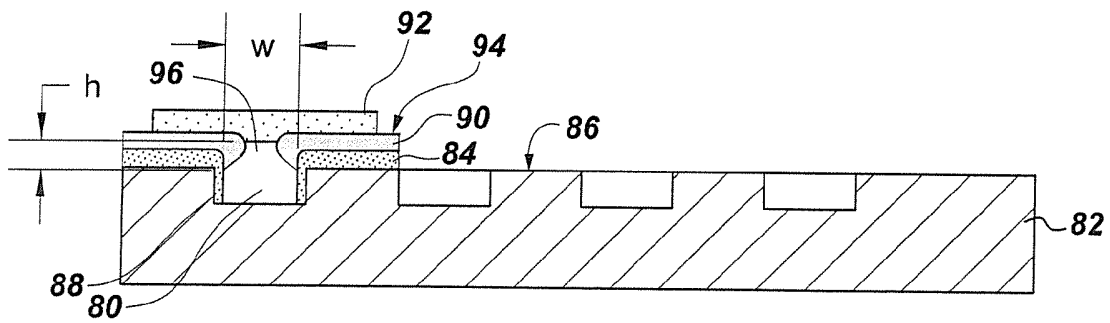


Fig. 7