

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4651966号
(P4651966)

(45) 発行日 平成23年3月16日 (2011.3.16)

(24) 登録日 平成22年12月24日 (2010.12.24)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 4/10 (2006.01)**B 2 3 P** 6/04 (2006.01)**F 0 1 D** 5/28 (2006.01)**F 0 1 D** 25/00 (2006.01)**F 0 2 C** 7/00 (2006.01)

C 2 3 C 4/10

B 2 3 P 6/04

F 0 1 D 5/28

F 0 1 D 25/00

F 0 1 D 25/00

L

X

請求項の数 10 外国語出願 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-124908 (P2004-124908)
 (22) 出願日 平成16年4月21日 (2004.4.21)
 (65) 公開番号 特開2004-323976 (P2004-323976A)
 (43) 公開日 平成16年11月18日 (2004.11.18)
 審査請求日 平成19年4月20日 (2007.4.20)
 (31) 優先権主張番号 10/420,265
 (32) 優先日 平成15年4月22日 (2003.4.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
 GENERAL ELECTRIC CO
 MPANY
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタデイ、リバーロード、1 番
 (74) 代理人 100137545
 弁理士 荒川 聡志
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100106541
 弁理士 伊藤 信和
 (74) 代理人 100129779
 弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遮熱コーティングを補修する現場法及び組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

部品 (1 4) 表面に堆積した遮熱コーティング (1 6) の局所的に剥離したコーティングを補修する方法であって、

バインダ材料中にセラミック材料を含むセラミックペーストであって、該セラミック材料が中実ジルコニア粒子を含み、かつ該バインダ材料がシリコン化合物を含むセラミックペーストを局所的剥離によって露出した部品 (1 4) の表面領域に堆積させる段階、及び

シリコン化合物が中実ジルコニア粒子の結合を促進するようにバインダ材料を 3 0 0 ~ 7 0 0 に加熱して、部品 (1 4) の表面領域を覆う補修皮膜 (4 0) を得る段階、を含む方法。

【請求項 2】

前記中実ジルコニア粒子が、平均直径 5 ミクロン未満のイットリア安定化ジルコニア微粒子を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記中実ジルコニア粒子が、平均直径 2 0 ~ 1 0 0 ミクロンのイットリア安定化ジルコニア粗粒子を含む、請求項 1 又は請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記中実ジルコニア粒子が実質的に角張ったジルコニア粒子を含む、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記バインダ材料が有機バインダ材料を含む、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記バインダ材料を加熱する段階が、比較的蒸気圧の高い有機溶剤を除去すべく室温乃至 100 未満でバインダ材料を乾燥させる段階を含む、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

前記バインダ材料を加熱する段階が、バインダ材料を 900 ~ 1300 に加熱する段階をさらに含む、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 8】

前記局所的剥離によって露出した部品の表面領域に前記セラミックペーストを堆積させる前に、バインダ材料中にセラミック材料を含むプライマ材料であって、セラミック材料が中実ジルコニア粒子を含み、バインダ材料がシリコン化合物を含むプライマ材料を前記表面領域に堆積させる段階をさらに含む、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

前記中実ジルコニア粒子の結合を促進することが、中実ジルコニア粒子間にシリカ層を生じさせ、シリカ界面の形成を促進することを含む、請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 10】

前記中実ジルコニア粒子の結合を促進することが、ジルコン界面の形成を促進して、中実ジルコニア粒子をシリコン化合物と化学的に結合させて焼結剤を生成させることを含む、請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、過酷な熱環境に暴露されるガスタービンエンジンの部品などの、高温に暴露される部品の遮熱コーティングに関する。さらに具体的には、本発明は、局所的に剥離した遮熱コーティングを補修するための方法及び組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ガスタービンエンジンなどでは、その効率を向上させるため作動温度を高めることが絶えず求められている。しかし、作動温度が上昇すると、それに応じてタービン部品の高温度耐久性を増大させる必要がある。高温性能は、ニッケル基、コバルト基及び鉄基超合金の処方によって大きく進歩してきた。こうした超合金は、約 1000 ~ 1100 もしくはそれ以上の温度に耐えるように設計し得る。しかし、燃焼器ライナ、オーグメンタ、シュラウド、高圧ノズル、低圧ノズル及びブレードのようなタービン部品の製造に用いると、かかる超合金は、酸化腐食及び高温腐食による損傷を往々にして受け易く、適当な機械的性質を保持できないことがある。そのため、こうした部品は一般に耐環境皮膜及び/又は断熱皮膜で保護され、後者は遮熱コーティング(TBC)と呼ばれる。セラミック材料、特にイットリア安定化ジルコニア(酸化ジルコニウム)(YSZ)がTBCとして広く使用される。これらの材料が用いられるのは、プラズマ溶射法、フレイム溶射法及び物理気相製膜(PVD)法で容易に堆積させることができ、概して望ましい熱特性を示すからである。一般に、これらのTBCは、所定のタービンに関する冷却空気必要条件を低減するため、超合金との組合せで利用し得る。

40

【0003】

プラズマ溶射では、空気、窒素又は水素のような各種ガスを約 8000 以上の温度に

50

加熱するため、通例アークが用いられる。ガスをアニユラスから高速で放出して、特有のフレイムを形成する。粉体材料をフレイムに供給し、融解した粒子を被覆すべき基材に向けて加速させる。PVDでは、基材に堆積させるセラミック材料のインゴットを真空チャンバー内に配置する。インゴットの上端部を電子ビームやレーザのような強力な熱源で加熱し、溶融してプールを形成するようにする。高温溶融セラミックの一部が蒸発して基材上で凝縮し、プールが補充されるようにインゴットを上昇させると、徐々に皮膜を形成する。プラズマ溶射及びPVDで得られる皮膜は一般に良好な品質と耐久性をもつ。しかし、利用した技術とは関係なく、表面汚染や取扱い損傷などにより、製造プロセスにおいてTBCの局所的な剥離（スポーリング）が偶に起こる場合がある。

【0004】

TBCが有効となるには、熱伝導率が低く、部品に強く付着し、数多くの冷熱サイクルを通して密着性を保つものでなければならない。セラミック材料とそれによって保護される超合金基材との熱膨張率が異なるため、密着性の維持は特に厳しい要件である。密着性を高めてTBCの耐用年数を延ばすため、耐酸化性ボンドコートが多用される。ボンドコートは通例MCrAlX（式中、Mは鉄、ニッケル及び/又はコバルトであり、Xはイットリウムその他の希土類元素である。）のようなオーバーレイコーティング、又はニッケルアルミナイドもしくはプラチナ改質ニッケルアルミナイドのような拡散アルミナイド皮膜の形態をとる。TBCの堆積時及びその後のタービン稼働のような高温曝露時に、これらのボンドコートは、強固に付着したアルミナ（酸化アルミニウム）（ Al_2O_3 ）層つまりスケールを形成し、かかるスケールでTBCがボンドコートに付着する。

【0005】

TBCの耐用年数は、熱疲労、被覆プロセス時に存在する夾雑物、タービン製造/組立/稼働時の接触、エロージョン、金属学的問題などに起因する剥離によって制限される。

【0006】

従って、熱サイクルなどに付したときも剥離を起こし難い付着性の高いセラミック層を得ることが重要な課題であった。格段の進歩がなされてきたが、TBCが剥離した部品を補修する必要性は避けられない。剥離は通例局所的な領域又は部分で起こるが、従来の補修法は、特に狭い場所ではうまく作業できないプラズマ溶射法又はPVD法を用いる場合、（損傷部品をタービンなどから取外した後）TBCを完全に取り除き、必要に応じてボンドコートを復元又は補修し、部品全体を再コーティングするというものであった。TBCの除去技術としては、グリットブラスト並びに高温高圧のアルカリ又は苛性溶液による化学的ストリッピングがある。しかし、グリットブラストは、時間と労力を要し、費用のかかるプロセスであり、コーティングの下表面を侵食することも多い。グリットブラストを繰り返し使用すると、そのうち部品を破壊しかねない。TBCの除去にアルカリ又は苛性溶液を使用することも、高温高圧で操作されるオートクレーブをプロセスで使用する必要があるため、理想的とはいえない。従って、従来の補修方法は、時間と労力を要し、費用がかかり、翼形部及びシュラウドのような複雑な形状を有する部品での実施が困難なことがある。

【0007】

上述の方法の代替法として、Nagariaj他の米国特許第5723078号には、ボンドコートの露出面を粗面加工し、粗面加工表面にプラズマ溶射でセラミック材料を堆積することによってTBCの剥離領域を選択的に補修する方法が開示されている。この補修法では、部品からTBC全体をストリッピングする必要はないが、セラミック材料を堆積するためタービンから部品を取外す必要がある。そのため、マスキングと過剰溶射の問題が生じ、時間、労力及び費用が浪費される。

【0008】

大型発電タービンの場合、TBCが局所的にしか剥離していない部品を取外すため発電を長期にわたって完全に停止するのは経済的に望ましくない。そのため、TBCの剥離が認められた部品については、その剥離が高応力部で起きているか否かを判定すべく解析する。次いで、部品の熱保護の低下に起因したタービンの損傷の危険性に関して、部品の壊

10

20

30

40

50

滅的破壊障に至るおそれがあるほど重大であるか否かの判断がなされる。運転継続の決定がなされた場合には、その剥離部品は、TBCで完全には被覆されていない状態で部品を稼働する際に受けた熱損傷のため、運転終了後に廃棄しなければならないのが通例である。

【0009】

上述の方法の代替法として、Sangeeta他の米国特許第5759932号及び同第5985368号には、アルミノケイ酸塩のようなシリカから得られる多孔質酸化物マトリックス中に中空ジルコニア球体を含むスラリー組成物で形成されたTBCパッチが開示されている。好ましいマトリックス材料はムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)である。このTBCパッチ法では、約0~40重量%のジルコニア球体を有するベースコートスラ
10
リーと、各々約25~99重量%のジルコニア球体を有する1種以上のトップコートスラ
リーを塗布する。ベースコート及びトップコートを硬化させるために、様々な熱処理が施される。この方法は、熱伝導率が比較的低く、熱膨張率及び熱安定性(融点)が比較的高いTBCパッチを与えるが、中空ジルコニア球体を使用するため耐エロージョン性が比較的低い。

【0010】

上述の方法の別の代替法として、Stowell他の米国特許第6413578号には、局所的な剥離によって露出した部品表面を洗浄し、バインダ中にセラミック粉体を含むセラミックペーストであって、セラミック粉体がアルミナとジルコニアを含み、かつバインダが熱分解して耐火性材料を形成するセラミック前駆体バインダであるセラミックペ
20
ーストを表面に塗布することによって、TBCの剥離領域を選択的に補修する方法が開示されている。バインダを加熱すると表面をカバーする補修皮膜が得られるが、補修皮膜は、バインダとアルミナの反応によって形成された耐火性材料のマトリックスつまりムライト網状組織中にセラミック粉体を含む。

【特許文献1】米国特許第5723078号

【特許文献2】米国特許第5759932号

【特許文献3】米国特許第5985368号

【特許文献4】米国特許第6413578号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかし、部品をタービンから取外す必要がなく、運転停止時間と廃棄物を最小限に抑え、タービンなどの部品の局所的に剥離したTBC領域で実施できる現場補修法が依然として必要とされている。TBCパッチは、高い熱膨張率、高い熱安定性(高い融点)、低い熱伝導率、良好な付着特性及び高い耐エロージョン性を有していなければならない。さらに、剥離していないTBCの特性とよく一致させるため剥離していない周囲のTBCの組成と類似した組成をもつTBCパッチを得ることが望ましい。そこで、中空ジルコニア球体を用いずに、アルミナを始めとする追加のセラミック粉体とシリカとの反応による第二のセラミック相の網状組織の形成を必要としない補修方法が必要とされる。TBCパッチは広い温度範囲及び広範な条件下で硬化させることができるようにすべきであり、使用する
40
ジルコニアは中実のまま残るべきである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

様々な実施形態では、本発明は、例えば変性エタノール、ポリアルキレングリコールモノブチルエーテル及びシリコーン樹脂のような有機バインダ中に、イットリア安定化ジルコニア(酸化ジルコニウム)(YSZ)の微粒子と粗粒子の粒子分布を調整して懸濁したものを提供する。この組成物は、タービンなどの部品の遮熱コーティング(TBC)の局所的剥離領域にペースト又はパテとして塗布できるレオロジーに調整される。塗布後、ペーストを低温で乾燥・硬化して、周囲のTBCの引張強さと同等の引張強さを得る。作動温度に加熱したとき、このTBCパッチは、その機械的強度と耐エロージョン性を保持す
50

る。この現場法は、従来のＴＢＣ補修法に付随する解体、マス킹及び過剰溶射の問題を軽減する。

【００１３】

本発明の一実施形態では、部品表面に堆積した遮熱コーティングの局所的に剥離したコーティングを補修する方法は、バインダ材料中にセラミック材料を含むセラミックペーストであって、該セラミック材料が中実ジルコニア粒子を含み、かつ該バインダ材料がシリコン化合物を含むセラミックペーストを局所的剥離によって露出した部品の表面領域に堆積させる段階を含む。本発明は、シリコン化合物が中実ジルコニア粒子の結合を促進するようにバインダ材料を加熱して、部品の表面領域を覆う補修皮膜を得る段階も含む。

【００１４】

本発明の別の実施形態では、部品表面に堆積した遮熱コーティングの局所的に剥離したコーティングを補修するための組成物は、バインダ材料中にセラミック材料を含むセラミックペーストを含んでおり、該セラミック材料は中実ジルコニア粒子を含み、該バインダ材料はシリコン化合物を含んでいて、該バインダ材料は加熱時に部品の表面領域を覆う補修皮膜を生成し、該シリコン化合物は中実ジルコニア粒子の結合を促進する。

【００１５】

本発明のさらに別の実施形態では、部品表面に堆積した遮熱コーティングの局所的に剥離したコーティングを補修するための組成物の製造方法は、バインダ材料中に第一のセラミック材料を含むプライマ材料を調製する段階を含むが、第一のセラミック材料は第一の中実ジルコニア粒子を含み、バインダ材料はシリコン化合物を含む。当該方法は、プライマ材料と第二の中実ジルコニア粒子を含む第二のセラミック材料とを混合してセラミックペーストを生成する段階も含んでおり、該セラミックペーストは部品の表面領域を覆う補修皮膜を生成し、シリコン化合物は加熱時に第一の中実ジルコニア粒子と第二の中実ジルコニア粒子の結合を促進する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１６】

本発明は、比較的高温で作動し、過酷な熱応力に付される部品を遮熱コーティング（ＴＢＣ）で保護することに関する。かかる部品としては、ガスタービンなどに用いられる部品が挙げられる。

【００１７】

図１を参照すると、典型的なＴＢＣ系１０は、部品１４の表面に堆積させたボンドコート１２を含む。セラミック層１６はボンドコート１２の表面に堆積され、ＴＢＣとして作用する。部品１４には、ニッケル基、コバルト基又は鉄基超合金からなるものがある。ボンドコート１２は、その下の部品１４を酸化から保護し、部品１４に対するセラミック層１６の付着性を高めることができるように、耐酸化性金属材料から形成し得る。適当なボンドコート１２には、 $MCrAlX$ （式中、 M は鉄、ニッケル及び／又はコバルトであり、 X はイットリウムその他の希土類元素である。）オーバーレイコーティング、及び拡散アルミナイド皮膜がある。部品１４の表面へのボンドコート１２を堆積した後、昇温すればボンドコート１２の表面に酸化物スケール１８を形成し得る。酸化物スケール１８のもたらす表面には、セラミック層１６が一段と効果的に付着し、セラミック層１６の耐剥離性を高める。

【００１８】

セラミック層１６は、プラズマ溶射法、フレイム溶射法又は物理気相製膜（ＰＶＤ）法で堆積し得る。セラミック層１６の好ましい材料はイットリア安定化ジルコニア（酸化ジルコニウム）（ＹＳＺ）であり、イットリア約４～８重量％の組成のものが好ましいが、イットリア、非安定化ジルコニア、或いはマグネシア（ MgO ）、セリア（ CeO_2 ）、スカンディア（ Sc_2O_3 ）及び／又は他の酸化物で安定化されたジルコニアのような他のセラミック材料も使用できる。セラミック層１６は、部品１４に所要の熱保護を与えるのに十分な厚さ、大半のタービンでは通例約５０～１５００ミクロンの厚さに堆積される。

【００１９】

運転中のタービンでは、部品 14 の表面は、高温燃焼ガスに暴露され、酸化、腐食及びエロージョン作用を受ける。そのため、部品 14 は、この過酷な作動環境から TBC 系 10 で保護し続ける必要がある。熱疲労、被覆プロセス時に存在する夾雑物、タービンの製造 / 組立 / 稼働時の接触、エロージョン及び / 又は金属学的問題による剥離に起因するセラミック層 16 及びバインドコート 12 の喪失は、部品 14 の早期劣化（そして多くの場合急速な劣化）を招きかねない。セラミック層 16 の局所的剥離領域 20 を図 1 に示す。本発明では、部品 14 をタービンに据付けたまま、本明細書に記載の諸段階で剥離領域 20 の補修を行うので、部品 14 を取外したり後で据付ける必要が全くない。

【0020】

補修プロセスは、局所的剥離領域 20 の露出面を洗浄し、遊離性の酸化物及びグリースやオイルや煤のような汚染物を除去することから開始する。様々な方法を使用できるが、好ましい方法の一つは、剥離領域 20 から遊離性の物質を除去し、表面を空気、水（ウォータージェットなどを使用して）、洗浄液及び / 又はアルコールもしくはアセトンを用いて洗浄することである。この段階は、周囲の非損傷セラミック層 16 がこの処理に付されることがないように選択的に実施してもよい。

【0021】

汚染物が除かれたら、図 2 に示すように、剥離領域 20 をセラミックペースト又はパテ 40 で充填する。本発明の一実施形態では、セラミックペースト 40 は、有機バインダ中に、8 YSZ 微粒子（約 1 ミクロン未満）と 8 YSZ 粗粒子（約 30 ~ 50 ミクロン）の粒子分布を注意深く調整したものを懸濁したものを含む。有機バインダは、例えば変性エタノール（EM Science 社）、UCON Lubricant 50 - HB - 2000（Dow Chemical 社）（ポリアルキレングリコールモノブチルエーテル）及び SR350 又は SR355 シリコン樹脂（GE Silicones 社）を含む。ただし、その他の有機バインダ配合も使用できる。例えば、他の適当な有機溶剤には、プロパノール、メタノール、メチルエチルケトン及びトルエンがある。他の適当な有機潤滑剤には、グリセリン、セルロース及びポリビニルアルコールがある。剥離領域 20 をセラミックペースト 40 で充填する前に、適宜、低粘度プライマ層を剥離領域 20 に塗布してもよい。プライマ層は、例えば変性エタノール、UCON Lubricant 50 - HB - 2000、SR350 又は SR355 シリコン樹脂及び MELOX 5Y YSZ（Magnesium Electron 社）（イットリア含有量約 8 %、平均粒径約 0.5 ミクロン）から調製できる。次いでセラミックペースト 40 を剥離領域 20 内のプライマ層の上にこて塗すればよい。セラミックペースト 40 は、プライマ材料を ZY - 8 溶解 YSZ（Muske Shoals Minerals 社）（平均粒径約 45 ミクロン、約 270 メッシュ）などと手練りすることで調製し得る。一般に、セラミックペースト 40 は、比較的低温でシリカに変化してバインダとして作用するシロキサンパテの形態とすべきである。例えば、約 7 体積 % のシリカは条件を満たす。好ましくは、使用する YSZ は、中空球体ではなく、中実（常に）で角張った粒子の形態であり、得られた TBC パッチの耐エロージョン性を改善する。

【0022】

塗布後、約室温乃至 100 未満、好ましくは約 65 ~ 70 で TBC パッチを乾燥させて、比較的蒸気圧の高い溶剤を除去する。乾燥温度は、TBC パッチの激しい気化と泡立ちが起こらないように十分低くすべきである。乾燥段階に続いて、約 300 ~ 700、好ましくは約 450 で加熱処理して、シリコン樹脂を比較的高強度のシリカに変換する。タービンの作動温度約 900 ~ 1300、好ましくは約 1100 では、シリカ結合が形成され、TBC パッチが完全に硬化する。

【0023】

一般に、本発明の方法及び組成物では、ジルコニア粒子が埋め込まれるムライト相セラミック（すなわちシリカマトリックス又は網状組織）を形成するアルミナとシリカは使用しない。むしろ、ジルコニア粒子はシリカで結合する。これは、1）シリカ界面を形成して、ジルコニア粒子間にシリカ層を形成する、或いは 2）ジルコン（ZrSiO₄）界面

10

20

30

40

50

を形成する、つまり焼結剤として作用するシリカとジルコニア粒子化学的に結合できるようにする、という2通りの方法のいずれかで行うことができる。従って、本発明の組成物は優れた引張付着強さとエロージョン特性を示す。

【実施例】

【0024】

実験手順

以下の実験手順と実験方法及び組成物とは、例示のためのものであり、本発明の技術的範囲を限定するものではない。すべての試験結果は、たとえある状況又は用途で明らかに好ましくなかったとしても、その他の状況又は用途での好ましい特性を反映、及び/又は他の特性に関して好ましい試験結果で相殺される。

10

【0025】

TBCパッチは、概して2層で塗布した。最初に、厚さ約1~3ミルの低粘度プライマ層を基材に塗布した。次に、厚さ約20~50ミルのセメントペースト又はパテをプライマ層及び基材にこて塗した。プライマ層は、本明細書で記載したように他の配合を用いてもよいが、約12gの変性エタノール(EM Science社)、約4gのUCON Lubricant 50-HB-2000(Dow Chemical社)(ポリアルキレングリコールモノブチルエーテル)、約9.3gのSR350シリコーン樹脂(GE Silicones社)及び約45.3gのMELOX 5Y YSZ(Magnesium Electron社)(イットリア含有量約8%、平均粒径約0.5ミクロン)から調製した。これらの材料を、1/4インチ径のジルコニア粉碎媒体と共にNalgene 20

【0026】

使用した基材は、Inconel 718又はRene N5超合金製の直径約1インチのディスクであった。大半の基材では、超合金基材にNiCrAlYボンドコート又は多孔質YSZ TBCをプラズマ溶射した。基材にセメントペーストを塗布するに当たっては、まず基材をテフロン(登録商標)型枠の直径約1インチの穴に圧入した。各基材の上面はテフロン(登録商標)面の下方に保ち、約20~50ミルのギャップを形成した。30

プライマ材料を塗布した後、このギャップにセメントペーストをこて塗り、かみそりの刃を用いて各基材に均一厚さのセメント層を形成した。別法として、外縁に約1mm以上のTBCリングが残るように各基材の中心部から多孔質YSZ TBCをグリットブラスト除去した。プライマ材料を塗布した後、欠けた部分にセメントペーストをこて塗した。この場合も、かみそりの刃で各基材全面をワイプして、均一厚さの滑らかなセメント層を形成した。

【0027】

厚さ約20~30ミルのセメント層を有する標本の場合、調製したままの試料を約25で約2時間の乾燥が適していることが判明した。不適切な乾燥では、標本にプリスタが生じた。乾燥段階に続いて、空気中で約450で約10~30分間(昇温速度約100 40

/分)、標本を硬化させた。標本の大半は、空気中で約1100で約30分間(昇温速度約100 /分)の最終焼成を施した。

【0028】

フレーム溶射皮膜の引張付着又は結合強さの標準試験法(ASTM C633)を修正して標本の引張試験を実施した。FM1000エポキシを使用して約0.75又は1インチ直径の鋼棒を各基材ディスクの両側に接着した。ASTM C633規格の通り、次にこの棒を、セメントコーティングが破壊するまで力を増大させながら引き離した。

【0029】

引張試験の結果を図3に示す。図3は、幾つかの皮膜の引張付着強さを、乾燥段階の後に皮膜が暴露された最高温度の関数として示す。上述の標準セメント配合は、図に「SR 50

「SR350」で示し、「SR355」は「SR350」を重量比1:1の「SR355」で置換した標準セメント配合を意味する。「多孔質TBC」は、プラズマ溶射で堆積したYSZ TBCであり、「真空熱処理」とは、プラズマ溶射で堆積した後のTBC皮膜に加えた標準真空熱処理をいう。セメントコーティングを結合した基材は、NiCrAlY金属のボンドコートであった。セメントの厚さは約20~25ミルであった。TBCの厚さも同様に約20~25ミルであった。

【0030】

SR350セメント及びSR355セメントの引張付着強さは共に約400 をピークとし、温度の上昇に伴って減少する。一つの推論は、セメントと金属基材との熱膨張率の差によって、温度が上昇したとき引張付着強さに有害な応力が増すものと思われる。約1100 で焼成後、セメントはTBC表面に対する付着性が増した。これは、ジルコニアTBCに対するセメントの結合が向上したこと、或いは熱膨張率の差がTBC中間層によって緩和されたためかも知れない。非常に粗い未使用NiCrAlYボンドコート、非常に滑らかなIN718、及び激しく酸化したNiCrAlYに対するSR350及びSR355セメントの付着は、すべて約800~950 psiの間であった。従って、これらの金属基材の表面粗さを種々変更しても、引張付着強さに殆ど影響がないことが明らかになった。元の約30~40ミルのセメント厚さから約20~25ミルに表面を研削した標本は、20~25ミル厚さに成型しかつその後表面研削しなかった標本よりも低い(約30%低い)引張付着強さであった。

【0031】

TBCコーティング中の剥離をシミュレートするため、約24ミル厚さの多孔質YSZ TBC皮膜をもつボタンの中央部分を様々な程度にグリットブラスト除去した。次にグリットブラスト部分を、上述の標準SR350配合で充填し、約1100 で焼成して、図4に示すように引張付着強さを試験した。結合可能なTBCの部分を有していると、パッチの全体的な付着性が増大することが明らかになった。

【0032】

Plasmadyne粉体供給装置を備えたS.S. White Airbrasive 6500グリットブラスタを使用して、標本のエロージョン試験を実施した。セメントコーティングをもつ標本の各々から約0.5インチのところにそれらの表面に対して垂直な約90°の角度で、約0.26インチ直径のサファイアノズルを取付けた。約2.8g/分の#3 S.S. White Accubrade 50アルミナ(平均粒径約50ミクロン)を、約6 lpmの窒素キャリア流量で研磨媒体として使用した。エロージョン試験は、すべて約25 で約10~50秒間行った。

【0033】

エロージョン試験の結果を、図5に示す。ここでも、上述の標準セメント配合は、図に「SR350」で示し、「SR355」は「SR350」を重量比1:1の「SR355」で置換した標準セメント配合を意味する。「450C」及び「1100C」は、乾燥段階後にセメントが受けた最高温度を意味する。「多孔質TBC」は、プラズマ溶射で堆積したYSZ TBCである。「Slurry B」は、米国特許第5985368号に記載のTBCパッチSlurry Bトップコートを再現する試みであったが、エタノール量を減らし、プラズマ溶射堆積を用いなかった。一般に、Slurry Bは、Slurry B中のSulzer Metco中空YSZ球体をSR350配合及びSR355配合中のMuscle Shoals YSZの硬質の角張った粒子で置換したため、SR350配合又はSR355配合よりも劣る耐エロージョン性を有した。成果の度合は異なるが、Zircoa社又はAtlantic Equipment Engineers(AEE)社からのYSZのような他のYSZの中実粒子も使用できる。顕微鏡で観察すると、Muscle Shoals YSZの硬質溶融結晶構造の「破片」は、他の製造業者の一層丸みがありかつ一層軟質の粒子との違いを示した。

【0034】

表1には、その他のセメント、セラミック及びガラスについての耐エロージョン性デー

10

20

30

40

50

タを含む。データはすべて上述の同一のエロージョン試験規格で得た。全標本は、試験に先立って約 1100 に焼成した。Muscle Shoals 粉体によって供給されるような角張った YSZ 粒子を使用すると、減量率が最も低くなった。なお、セメントを天然ガス / 酸素トーチのフレイムに短時間暴露しても、耐エロージョン性を改善できる。

【 0035 】

【 表 1 】

表 1. その他の耐エロージョン性データ

材料	平均減量率 (mg/min)	
標準配合での-200+325 メッシュ Muscle Shoals 社製 YSZ	8	10
標準配合での-100+200 メッシュ Muscle Shoals 社製 YSZ	9	
標準配合での-60+100 メッシュ Muscle Shoals 社製 YSZ	3	
標準配合での+60 メッシュ Muscle Shoals 社製 YSZ	13	20
標準配合での-100+200 メッシュ Zircoa 社製 YSZ	62	
標準配合での-100+200 メッシュ中実 AEE 社製アルミナ	5	
3 倍濃度の中空 YSZ 球体配合スラリー B	206	
標準配合での Norton 社製中空 YSZ 球体	86	
Cotronics 904 ジルコニアセメント	110	30
25% Norton 球体 Cotronics 904 セメント	89	
Zyp Z-Prime リン酸アルミニウムセメント	210	
Cotronics 906 マグネシアセメント	58	
Secar 80 アルミン酸カルシウムセメント	21	40
DVC-型プラズマ溶射 YSZ TBC	4	
溶融シリカスライド	7	

【 0036 】

上述の標準セメント混合物に対する様々な変更も同様に、引張付着強さを改善し、TBC パッチの処理時間を短縮する試みとして実施しかつ試験した。

【 0037 】

SR350 樹脂は、シラノール基末端メチルポリシルセスキオキサンである。フェニル 50

メチルポリシルセスキオキサンであるSR355樹脂を、標準配合での重量で1:1の置換用として使用した。一般に、SR355を用いて調製した試料の引張付着強さは、SR350を用いて調製した試料に匹敵した。しかし、エロージョン試験では、約1100で焼成した後に調製した試料において違いを示した。各々の真新しい樹脂の標本を、空气中で約800まで加熱した。約200付近で、両方の標本は、明白な分解なしで溶融した。約250付近で、両方の標本は、黒ずみ始めまた分解し始めた。SR350は、約450まで分解し続けて、約450になったとき標本は完全に白粉(アモルファスシリカ)になった。SR355もまた、最終的には白粉になったが、さらに高い温度である700においてであった。SR355のより高い最終分解温度は、多分その一層熱的に安定であるフェニル基に起因する。SR350或いはSR355樹脂の様々な割合も同様に使用できる。上述の標準配合におけるジルコニアの分散を改善するために、1重量%のEmphol PS21-Aのような分散剤を加えてもよい。

10

【0038】

SR355のフェニル基によってSR355がエタノール中で完全に溶解するのを抑制したかどうかを測定するために、上述のSR355配合においてエタノールを重量比1:1のトルエンで置換した。約1100で焼成した後の引張付着強さ試験では、付着性の低下を示した。

【0039】

有機化合物が約400で除去されるまではセメントが比較的塑性状態のままなので、約1100で焼成した後には、SR350ベースのセメントは、他の市販耐火セメントと比較して、引張付着強さに関して望ましい特性を示した。例えば、このセメントは、約25~400での初期硬化段階の間に皮膜に割れを生じさせずに金属ヘラなどでくぼみを付けることができる。セメントと金属基材との熱膨張率の差による付着性を劣化させる応力は、初期焼成時の約400を上回るまでは発生しない。室温で硬化するセメントを用いて熱膨張率の差が1100の範囲にわたるようにするのはではなく、本発明は、約400までは塑性状態のままであるセメントを用いて熱膨張率の差が700の範囲にわたるようにする。ポリジフェニルシロキサン(PDPS)のフェニル基は一般にSR350のメチル基よりも高い温度で分解すると考えられるので、SR350をPDPSで置換した(トルエンでエタノールを置換)。SR350を重量比1:1及び2.5:1のPDPSで置換して調製した試料の引張付着試験では、両方の試料とも、約100/分の昇温速度での約1100で焼成した後に約40%の引張付着強さの低下を示した。重量比2.5:1の置換で調製した後者の試料は、ゆっくりと約450まで加熱し、その後約1100に(昇温速度約2/分で)加熱すると、SR350ベースのセメントに匹敵する引張付着強さを示した。

20

30

【0040】

SRP850(GE Silicones社)は、室温及びそれ以上で一層大きい柔軟性を有する、SR355に類似のフェニルメチルシリコンである。SR350又はSR355のいずれかを重量比1:1のSRP850で置換した場合には、引張付着試験は、約1100で焼成した後に約30~50%の引張付着強さの低下を示した。なお、SRP850配合ではエタノールをキシレンで置換した。

40

【0041】

さらに、上述の標準配合よりも約40%少ないエタノール及びUCONを使用して、また約67%多いエタノール及びUCONを使用して配合を調製して、様々な結果を得た。約75%(典型的な分散剤/乳化剤の約1.5重量%まで)だけUCONの量を減少させると、UCONレベルが減少したにも拘わらず、プライマは良好に分散されたままにでき、匹敵する引張付着強さをもたらした。

【0042】

さらに、上述の標準配合における場合の約1.8倍の量のMELox 5Y YSZを使用して配合を調製し、セメントの有機部分を減少させた。約1100で焼成した後の引張付着強さが変化し、幾つかのケースでは、約30%の改善が得られた。

50

【 0 0 4 3 】

得られるセメント中の結合シリカの割合を増大させるために、Z Y - 8 溶融 Y S Z に対するプライマ材料の比率を増大させた。全体に対するプライマの比率を、上述の標準配合における約 0 . 2 9 から約 0 . 3 6 及び 0 . 4 3 に増大させた。増大させた比率の両方とも、引張付着強さの増大を示した。この配合の粘性を増大させるために、適宜、揮発性有機充填材料を加えてもよい。

【 0 0 4 4 】

プライマ層中の M E L o x 5 Y Y S Z をマグネシアで置換して、実質的に上述の標準配合の熱膨張率と金属ボンドコートの熱膨張率との間の熱膨張率を有するプライマ層を生成した。プライマ層中のジルコニアは約 $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の線形膨張率を有し、またマグネシアは約 $13.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の線形膨張率を有する。M E L o x 5 Y Y S Z もまた、様々な度合に微細ジルコニウム金属及び S a s o l D i s t a l 11 N 7 - 8 0 ベーマイト粉体で置換してもよい。同様に、上述の 1100 で焼成した標準配合は、S R 3 5 0 / エタノール溶液又は C o t r o n i c s 9 0 4 ケイ酸ナトリウムバインダで再浸潤してもよい。

【 0 0 4 5 】

好ましい実施形態及びその実施例を参照して本発明を図示し説明してきたが、他の実施形態及び実施例により同様の機能を果たし及び / 又は同様の結果を達成できることは、当業者には明らかであろう。そのような均等な実施形態及び実施例はすべて本発明の技術思想及び技術的範囲に属し、特許請求範囲によって保護される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 6 】

【図 1】ガスタービンエンジンなどの部品に結合した典型的な遮熱コーティング (T B C) 系の断面側面図であり、局部的に剥離した T B C 系を示す。

【図 2】ガスタービンエンジンなどの部品に結合した典型的な遮熱コーティング (T B C) 系の断面側面図であり、T B C 系の局部的剥離部位を本発明の方法及び T B C パッチ組成物を用いて現場補修したものを示す。

【図 3】乾燥後の T B C を暴露した最高温度の関数として T B C の引張付着強さを示すグラフ。

【図 4】様々な寸法の剥離領域に塗布し約 1100 での焼成し後の本発明の一実施形態に係る T B C パッチの引張付着強さを示すグラフ。

【図 5】T B C の耐エロージョン性を示すグラフ。

【符号の説明】

【 0 0 4 7 】

- 10 T B C 系
- 12 ボンドコート
- 14 部品
- 16 セラミック層
- 18 酸化物スケール
- 20 剥離領域

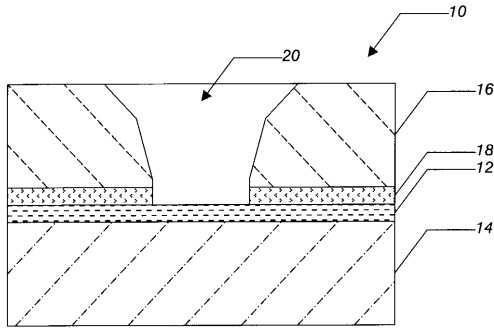
10

20

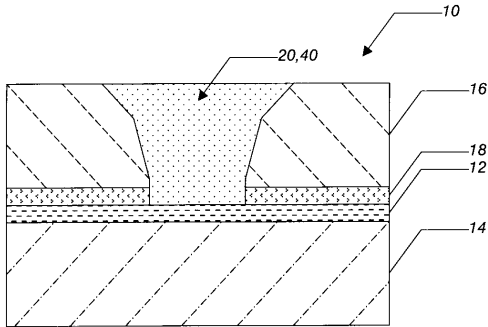
30

40

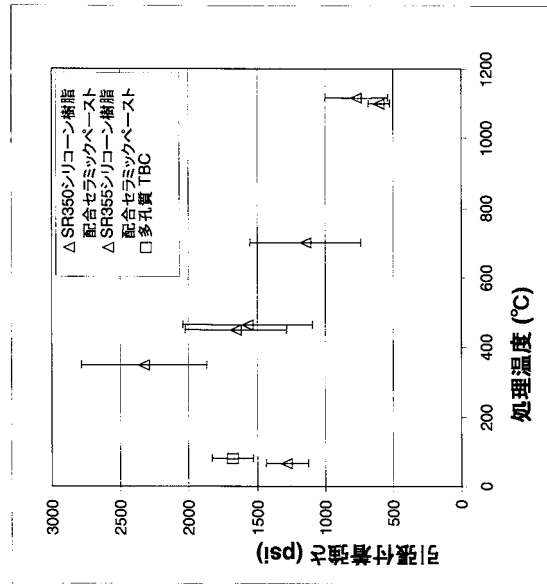
【図 1】



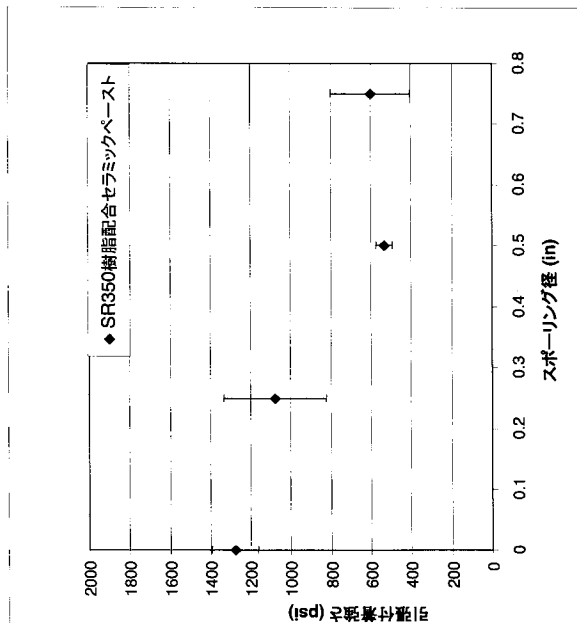
【図 2】



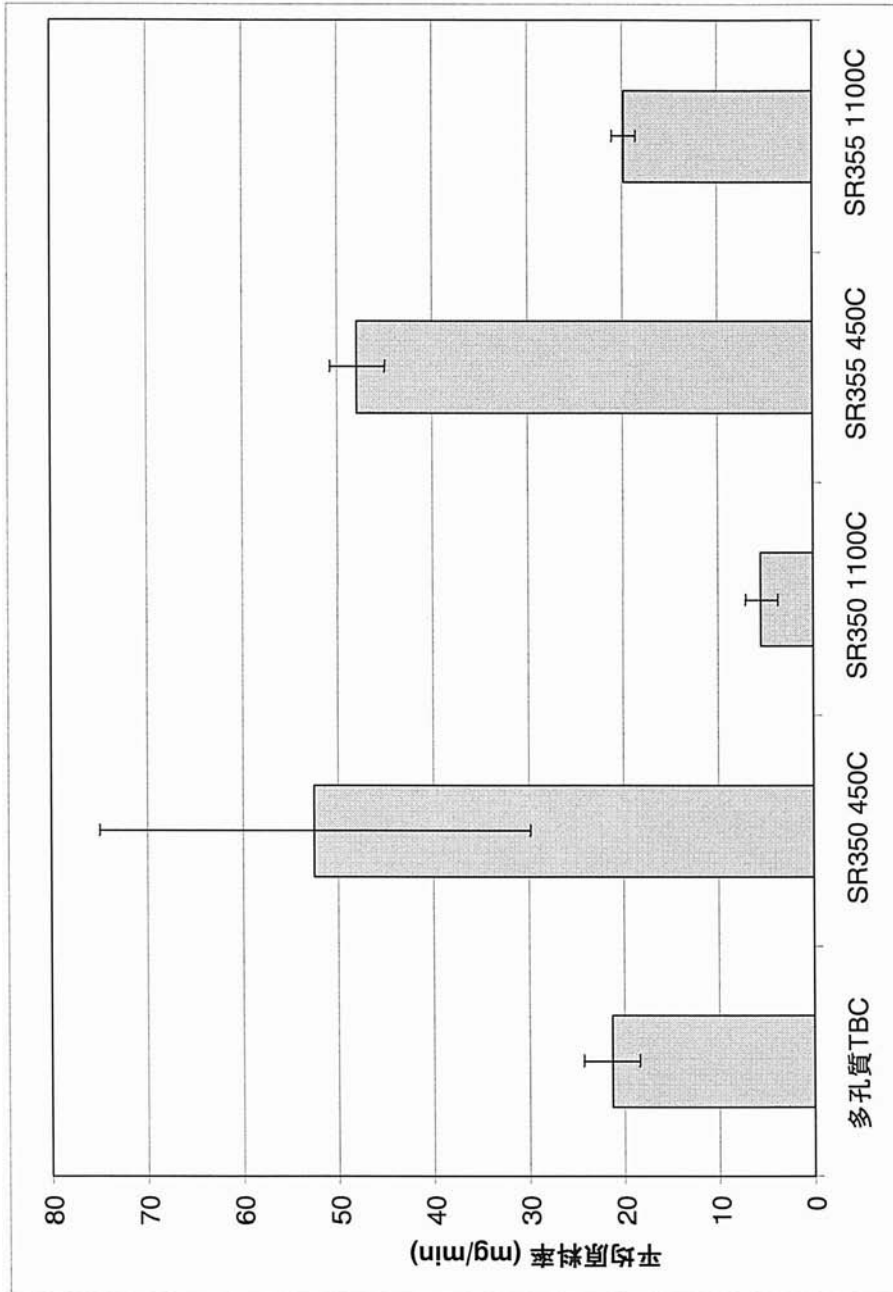
【図 3】



【図 4】



【図 5】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
	F 0 2 C	7/00	A
	F 0 2 C	7/00	C
	F 0 2 C	7/00	D

(72)発明者 ジェームズ・エー・ルード
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、デルマー、ブルックビュー・アベニュー、１７番

(72)発明者 ケビン・エイチ・ジャノラ
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、エーピーティエー・３、ユニオン・ストリート
 、１２０６番

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特開２００２－２５６４５２（ＪＰ，Ａ）
 特開平０７－２５８８６５（ＪＰ，Ａ）
 特開昭６３－０４８３５８（ＪＰ，Ａ）
 特開平０４－２７７５６７（ＪＰ，Ａ）
 特開平０７－０２６１６６（ＪＰ，Ａ）
 特開２００１－２２６７５９（ＪＰ，Ａ）
 特開昭５８－１５１４７４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C 2 3 C	4 / 0 0 - 6 / 0 0
B 2 3 P	6 / 0 4
F 0 1 D	5 / 2 8
F 0 1 D	2 5 / 0 0
F 0 2 C	7 / 0 0