

(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2005-503940
(P2005-503940A)

(43) 公表日 平成17年2月10日(2005.2.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 18/00	B 3 2 B 18/00	A 4 F 1 0 0
C 0 4 B 35/80	C 0 4 B 37/00	Z 4 G 0 2 6
C 0 4 B 37/00	C 0 4 B 35/80	F

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 48 頁)

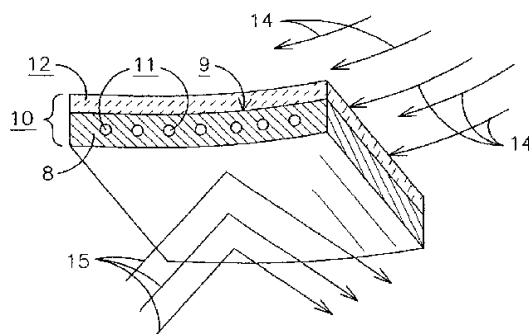
(21) 出願番号	特願2003-530502 (P2003-530502)	(71) 出願人	599078705 シーメンス ウェスチングハウス パワー コーポレーション SIEMENS WESTINGHOUS E POWER CORPORATION アメリカ合衆国 フロリダ州 32826 -2399 オーランド エムシー301 アラファヤ・トレイル 4400
(86) (22) 出願日	平成14年9月17日 (2002.9.17)	(74) 代理人	100088454 弁理士 加藤 紘一郎
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月26日 (2004.3.26)	(72) 発明者	モリソン, ジェイ, エイ アメリカ合衆国 フロリダ州 32765 オビエド ターンベリー・ドライブ 2 423
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/029343		
(87) 国際公開番号	W02003/026886		
(87) 国際公開日	平成15年4月3日 (2003.4.3)		
(31) 優先権主張番号	09/963, 278		
(32) 優先日	平成13年9月26日 (2001.9.26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), CA, JP		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック断熱層及びセラミック構造層より成るハイブリッドセラミック材料

(57) 【要約】

ガスタービンのような高温環境に用いるハイブリッドセラミック構造(10)は、最高1700の温度で熱的に安定な、多孔質セラミックの断熱層(12)を、最高1200の温度で熱的に安定で、機械的強度の大きい、緻密なセラミックの構造層(8)に接合したものであり、オプションとしての耐高温性接着剤(9)がこれらの層を接合し、構造層にはオプションとしての冷却ダクト(11)が存在し、高温ガス(14)が断熱層(12)と接触し、低温ガス(15)が構造層(8)と接触する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高温の用途に用いるハイブリッド構造材料であって、セラミック断熱層と、セラミック構造層とより成り、セラミック断熱層の厚さは1mmより大きいか等しく、熱伝導率は小さく ($K_{th} < 4 \text{ W/mK}$)、熱伝導率と厚さの比率は $2000 \text{ W/m}^2\text{K}$ 未満であり、セラミック断熱層は高速のガス及び粒子の衝撃に対する耐侵食性を有し、1200より高い温度で、熱的に安定で、非焼結性及び環境安定性を有し、セラミック構造層はモノリシックセラミックまたは強化セラミックより成り、断熱層より大きい機械的強度と低い耐高温性を有し、セラミック断熱層とセラミック構造層は互いに接合されているハイブリッド構造材料。

10

【請求項 2】

セラミック断熱層は1500より高く最高1700の温度で熱的に安定であり、セラミック構造層は1000より高く最高1400の温度で熱的に安定である請求項1のハイブリッド構造。

【請求項 3】

セラミック断熱層は、焼結可能でない材料の相互接続相を有する非焼結性構造である請求項1のハイブリッド構造。

【請求項 4】

セラミック断熱層にはさらに、柱状体が非焼結性かまたは非接触性か若しくは非焼結性材料の被覆を有する柱状構造を有するという特徴がある請求項1のハイブリッド構造。

20

【請求項 5】

セラミック断熱層にはさらに、個々に安定化された後、相互接続網にされた中空セラミック幾何学的形状を有するという特徴がある請求項1のハイブリッド構造。

【請求項 6】

セラミック断熱層はさらに、意図する最高表面温度に100時間さらされる間に気づく程度に緻密化されず(密度で5%未満の変化)、または圧密化されない(自立状態での線収縮が0.5%未満)という特徴を有する請求項1のハイブリッド構造。

【請求項 7】

セラミック断熱層の相互接続及び/または熱安定化相は、以下の物質：

30

単純酸化物	アルミナ、シリカ、ジルコニア、ハフニア、ベリリア、イットリア、チタニア、クロミア、バリア、マグネシア、ニッケル酸化物、カルシウム酸化物、バナジウム酸化物、スカンディア
希土類酸化物	セリア、エルピア、イッテルリア及びその他の希土類酸化物
ハフナート及び	マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、ランタン、
ジルコナート	プラゼオジウム及び他の希土類
アルミナート	YAG、マグネシウムアルミナート、ニッケル アルミナート、セシウムアルミナート、カルシウムアルミナート
シリケート	ムライト、ジルコン、カルシウムシリケート、マグネシウムシリケート、マグネシウム・カルシウムアルミノシリケート
ゲルマナート	イットリウム、ジルコニウム、ハフニウム、セリウム
フォスフェート	アルミニウム、イットリウム、ランタン
その他	カルシウムタングステート、ジルコニウム スカンデート

40

から選択された単一または複合した安定な酸化物より成る請求項3のハイブリッド構造。

50

【請求項 8】

セラミック構造層は、上記酸化物系ファミリーから選択した酸化物より成り、ホットプレス、無圧焼結、熱間静水圧処理、ゾル-ゲル、スラリー処理、真空溶浸、圧力鋳造、化学的気相成長、物理的気相成長または有向金属酸化による反応処理より成る群から選択した1またはそれ以上の方法により形成される単一または複合酸化物より成る請求項7のハイブリッド構造。

【請求項 9】

酸化物のセラミック構造層は、その母材がウイスカ、プレートレット、細長い粒子、不連続繊維または連続繊維より成る群から選択した添加剤を含む複合物より成る請求項8のハイブリッド構造。

10

【請求項 10】

セラミック構造層は、多結晶マルチフィラメントトウまたは単結晶モノフィラメントのうちの任意のものより成り、スラリー含浸、真空溶浸、圧力鋳造、反応形成、または化学的気相溶浸から成る群から選択した1またはそれ以上の方法により形成される連続繊維を含む請求項9のハイブリッド構造。

【請求項 11】

セラミック構造層内の繊維は、アルミナ、ムライト、アルミノシリケート、YAG、YAG/アルミナ共晶、サファイアより成る群から選択され、繊維は複合体の全体積の体積百分率25%以上を構成する請求項10のハイブリッド構造。

【請求項 12】

セラミック構造層の母材は、最終製品において理論的密度50%以上に緻密化される請求項11のハイブリッド構造。

20

【請求項 13】

セラミック構造層の繊維は、C、BN、過渡的層、シーライト構造、モナザイト、ゼノタイムまたはゲルマナートより成る群から選択した保護性または「剥脱」性界面被覆を施されている請求項10のハイブリッド構造。

【請求項 14】

セラミック構造層は、厚さ方向熱伝導率が小さく(基体材料の最高温度において $K_{th} < 4 \text{ W/mK}$)、熱膨張係数が中位で($CTE > 5 \text{ ppm/}$)、弾性率が比較的小さく($E < 150 \text{ GPa}$)、機械的強度が中位である(二次元のレイアップでほぼ、 $< 300 \text{ MPa}$)請求項10のハイブリッド構造。

30

【請求項 15】

セラミック構造層は、単一または複合の金属炭化物、窒化物、ケイ化物またはホウ化物より成り、化学的気相溶浸、融解溶浸、反応形成(窒化、有向金属酸化)、ホットプレス、無圧焼結、熱間静水圧処理、ポリマー含浸及びピロリシスより成る群から選択される種々の方法のうち任意のものにより形成される請求項1のハイブリッド構造。

【請求項 16】

非酸化物のセラミック構造層は、その母材がウイスカ、プレートレット、細長い粒子より成る群から選択され、不連続繊維または連続繊維により強化された添加剤を含み、スラリー含浸、真空溶浸、圧力鋳造、反応形成または化学的気相溶浸より成る群から選択された1またはそれ以上の方法により形成された連続繊維強化複合材料より成る請求項15のハイブリッド構造。

40

【請求項 17】

セラミック構造層は、多結晶マルチフィラメントトウまたは単結晶モノフィラメントのうちの任意のものより成る連続繊維を含む請求項16のハイブリッド構造。

【請求項 18】

セラミック構造層は、その母材が以下の物質:

炭化物	窒化物	ホウ化物	ケイ化物
ケイ素	ケイ素	モリブデン	モリブデン
タンガステン	ケイ素・炭素 (SiCN)	ハフニウム	ハフニウム
モリブデン	アルミニウム	ジルコニウム	ジルコニウム
ハフニウム	モリブデン	タンタル	タンタル
ジルコニウム	ハフニウム	チタン	チタン
タンタル	ジルコニウム	ニオブ	ニオブ
チタン	タンタル	クロム	クロム
ニオブ	タンタル	バナジウム	
クロム	ニオブ		
	ホウ素		

10

20

30

40

50

より成る群から選択された連続繊維強化複合材料より成る請求項16のハイブリッド構造。

【請求項19】

セラミック層は、Ti、ZrまたはBの添加物を少量含むか含まない、炭化ケイ素、窒化炭化ケイ素、窒化ケイ素の多結晶マルチフィラメントトウまたはモノフィラメントより成る群から選択された材料の繊維を含む請求項18のハイブリッド構造。

【請求項20】

セラミック構造層の連続繊維強化複合材料の繊維は、複合材料の全体積の体積百分率25%以上を構成する請求項18のハイブリッド構造。

【請求項21】

セラミック構造層の連続繊維強化複合材料の母材は、理論密度50%以上に(母材相の気孔率50%未満に)緻密化されている請求項18のハイブリッド構造。

【請求項22】

セラミック構造層の連続繊維強化複合材料の繊維は、C、BN、積層SiC、SiCBNまたはそれらの任意の組み合わせより成る群から選択された保護用剥脱性界面被覆を施されている請求項18のハイブリッド構造。

【請求項23】

セラミック構造層の連続繊維強化複合材料は、厚さ方向熱伝導率が比較的大きく($K_{th} > 4 \text{ W/mK}$)、熱膨張係数が小さく($CTE < 5 \text{ ppm/}$)、弾性率が大きく($E > 150 \text{ GPa}$)、二次元のレイアップで機械的強度が $> 250 \text{ MPa}$ である請求項18のハイブリッド構造。

【請求項24】

セラミック断熱層とセラミック構造層の平面内弾性率の比率は0.05と0.5の間にある請求項1のハイブリッド構造。

【請求項25】

断熱層と構造層の平面内熱膨張係数の比率は0.5と1.2の間にある請求項1のハイブリッド構造。

【請求項26】

断熱層はセラミック断熱層の多数の層より成る請求項1のハイブリッド構造。

【請求項27】

断熱層は耐侵食性を改善するために表面層が変性されている請求項26のハイブリッド構造。

【請求項 28】

断熱層は、その層の熱応力差を最小限に抑えるように選択された異なる熱膨張率を有する 2 またはそれ以上の層より成る請求項 26 のハイブリッド構造。

【請求項 29】

断熱層は、組成及び / または気孔率に勾配がある 1 またはそれ以上の層を含む請求項 26 のハイブリッド構造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に、高温用途、特にタービン用として設計されるハイブリッド構造を形成するために高強度のセラミック基体に適用される耐高温セラミック断熱材料に関する。さらに詳細には、熱的安定性と耐侵食性を有する断熱材料が下層の構造材料を例えばタービン環境の高温から保護するハイブリッドセラミック構造を開示する。

【背景技術】

【0002】

燃焼タービンは、圧縮機部、燃焼器部及びタービン部を収容するケーシングまたはシリンダを有する。供給される空気は圧縮機部で圧縮された後、燃焼器部へ送られる。燃焼器部には、燃料がノズルから流入する。圧縮状態の空気は燃焼器入口に流入して、燃料と混合される。空気 / 燃料混合物が燃焼すると、高温高压のガスが発生する。この作動ガスは、燃焼器移行部を通過してタービンのタービン部内に注入される。

【0003】

タービン部は、作動ガスをタービン動翼の翼形部へ差し向ける複数の静翼列を有する。作動流体はタービン部分で減速し、タービン動翼を回転させるためローターが回転する。ローターは圧縮機部にも連結されているため、圧縮機と電気を発生させる発電機とを回転させる。

【0004】

燃焼タービンは、燃焼器部を通過するガスをできるだけ高温に加熱して高い効率を得る。しかしながら、高温ガスは、タービンを貫流する際通過する燃焼器、移行ダクト、静翼、リングセグメント及びタービン動翼のような種々の金属コンポーネントを加熱する。

【0005】

従って、燃焼温度を増加させようとしても、タービンコンポーネントの耐高温性による制約がある。タービン内の金属構造物は、断熱障壁被覆層 (TBC) の存否に拘らず冷却しなければならない。金属構造物上の薄い TBC 層は通常、重要なコンポーネントがさらされる高温により該コンポーネントが早期に破壊しないように保護するためのものである。通常、TBC が、酸化による (スポーリングに起因する) 金属消耗速度を減少させて、下層の高強度超合金構造基体を強烈な熱から保護するため、重要なコンポーネントの寿命が延長される。

【0006】

タービンの高温部品を冷却するために種々の冷却方法が開発されている。これらの方法には、開ループ空気冷却方式及び閉ループ冷却方式が含まれる。しかしながら、これらの方式は共にかなり複雑な設計を必要とし、相当程度の据付及び運転コストがかかり、タービン効率の低下を招くものが多い。一部の用途に蒸気冷却方式が用いられているが、これは空気冷却方式よりコストが高く複雑である。

【0007】

最新式タービンの第 1 列の静翼は、単結晶超合金鑄造により入り組んだ冷却通路と外側の TBC とを備えるように製造される。これらのコンポーネントは製造コストが高いだけでなく、さらなるガス通路温度の増加により、効果的な被冷却能力に限界がある。これらの静翼は高压下で高速高温のガスを受ける。

【0008】

タービンの静翼及び動翼上の TBC 被覆層の厚さは、残留応力の増加及び破碎を避けるた

めに制限しなければならない。被覆層の組成物は、一般的に、TBCと基体金属との間の熱膨張のミスマッチを最小限に抑えるために膨張率が高い材料に限定される。また、TBC被覆層は、熱膨張のミスマッチと金属基体の酸化の両方に原因があり熱により誘起される大きな応力のため耐久性に劣る。

【0009】

現在、最新のTBC技術は、長期間使用する場合として1200 未満の表面温度に限定されている。また現在のTBC組成物は、超合金とTBCとの間の熱膨張のミスマッチを最小限に抑えるためにZrO₂のような高い熱膨張率の材料に限定されている。1200 未満の温度では、これらのTBCは焼結して理論密度に近い値になり、これが破砕につながる。上述したように、コンポーネントの能動的冷却が必要とされる。

10

【0010】

高性能タービンシステム(ATS)では、要求される動作温度とATSの最新材料の限界とにより、最先端の耐高温性TBCでも最終的な破壊に至る。このため、重要なコンポーネントの早期故障が生じ、それによりタービンの故障及び電力供給の中断が発生し、修復にかかるコストが大きくなる可能性がある。従って、(1)断熱障壁被覆を使用しなくても高温に耐え、(2)冷却の必要性を実質的に減少させるタービンコンポーネントを提供することが望ましい。

【0011】

他の断熱材料として、繊維状セラミック断熱材料がある。しかしながら、これらの材料の主要な欠点は、密度が小さいため耐侵食性に非常に劣ることである。従って、繊維状セラミック断熱材料は高速ガス流の用途には利用できない。

20

【0012】

モノリシックタイルは、高温条件下において重要なコンポーネントを保護するために使用できるもう別の材料である。これらのタイルは耐侵食性と断熱特性に優れているが、熱衝撃による損傷及び破局的な破壊を受けやすい。従って、断熱障壁被覆、繊維状セラミック断熱材料、モノリシックなセラミックタイルを使用せずに高温に耐えられる断熱材料を提供することが望ましい。

【0013】

例えば、市販のセラミック母材複合物(CMC)はガスタービンの一部に使用可能であると考えられていたが、それらは、長期間、即ち、発電に必要なガスタービンでは10、000時間を超える期間、1200 に近い温度にさらされると問題がある。さらに、CMCは、熱伝導率が比較的小さく、入り組んだ冷却通路を形成できないため、高温(1400 以上)または高熱束の条件下では効率よく冷却することは不可能である。

30

【0014】

タービンエンジンの高温ガス通路コンポーネントの従来技術のTBC被覆金属基体にとって代わる構造物が求められている。従って、本発明の目的は、コンポーネント冷却条件を有意に軽減し、従来及び現在の技術と比べて耐高温・耐侵食性に優れた材料を提供し、劣化せずに高温環境に耐えうる材料を提供することにある。

【発明の概要】

【0015】

本発明の上記及び他の目的は、2つの局面で作用する「ハイブリッドセラミック」として知られた、熱的安定性を有する積層セラミック構造を提供することにより達成される。2つの局面のうちの一つは耐高温断熱層であり、これは第2の層である高剛性の構造層に固着されている。断熱層は温度安定性を有し(即ち、微細構造が安定で事実上非焼結性であり)、断熱性で、弾性率の小さいセラミックである。構造層は断熱層と比べると温度安定性は低い、機械的荷重を支持し、弾性率は断熱層よりも大きい。本発明のシステムは、従来のTBC被覆超合金システムと同様に機能するが、それより多数の利点を有する。

40

【0016】

ハイブリッドセラミックは、高熱束条件下で働くように設計され、その断熱層は高温のガスまたは他の流動媒体にさらされるが、構造部材には冷却流体手段による冷却が行われる

50

。従って、このシステムは、断熱層が冷却される構造部材よりも有意に高い温度にある熱勾配条件下で動作する。ハイブリッドシステムのこの特定の設計は、構造部材がその機械的性質がその用途の荷重支持条件に適切な十分に低い温度に維持され、その微細構造安定性がコンポーネントの所望の寿命を通じて維持されるようになっている。

【0017】

本発明のハイブリッドセラミックシステムは、適合性を備えたセラミック組成を有する。従って、構造層と断熱層との間の熱的 - 機械的ミスマッチが最小限に抑えられるが、これは、ハイブリッドセラミックの断熱層を典型的なTBC / 金属構造のセラミック断熱層よりも格段に厚くできることを意味する。従って、基体材料に対する熱的保護が格段に大きなものとなり、同じ高温環境下において耐高温性に劣る構造材料を用いることが可能となる（例えば、1600 を超える環境で1200 に耐えるCMCを使用できる）。

10

【0018】

本発明の別の特徴として、断熱層の材料の選択及び能力は従来の金属 / TBCシステムほど制約されないため、断熱層を格段に優れた耐高温安定性を有する材料で形成できる。このため、本発明は従来の金属 / TBCシステムが耐えうるよりも格段に高い温度に耐える能力を提供できる。断熱層の熱的安定性は、本発明の重要な特徴であり、焼結時の収縮ひずみによる応力を最小限に抑え、長期間の運転寿命を通して断熱層、従って、ハイブリッド構造の健全性を維持することができる。

【0019】

本発明のさらに別の特徴は、構造層の材料が金属でなくてセラミックであるため耐高温性の改善という熱的特性が改善されることである。酸化物 - 酸化物CMC材料のような熱伝導率の小さい構造層の使用を可能にするこの特徴によりエンジンシステムから逃げる熱が減少するため、冷却空気の需要が減少し、出力が増加して、エンジンの熱効率が改善される。

20

【0020】

本発明のさらに別の特徴は、ハイブリッドシステムを動翼端部の摩耗性シールコンポーネントとして使用できるようにこの断熱層の材料として優先的に摩耗する材料を選択できることである。

【0021】

本発明の好ましい実施例は、下層の構造層と、それを保護する断熱層とより成る。構造層は、微細構造が安定し、最高約1200 の温度で長期間にわたる機械的強度及び耐久性を有する連続繊維状酸化物 - 酸化物セラミック母材複合物より成る。この層は厚さが3乃至10mmのオーダーであるが、用途によってさらに厚くすることができる。

30

【0022】

断熱層は、ぎっしり充填され、1700 までの温度安定性を有するセラミック酸化物球状体より成る。この層の厚さは2乃至5mmのオーダーであるが、用途によってさらに厚くすることも可能である。また、断熱層は、システムに優れた摩耗性を付与するに十分薄い壁を有する、中空または一部が中空の（多孔性コアを含む）球状体系構造より成る。

【0023】

本発明のこのハイブリッド構造は、1700 に近い温度（即ち、従来システムよりも格段に高い温度）の高温ガスへの露出に耐えうるという固有の利点を有する。この構造は、構造層と断熱層との相対的厚さを制御して構造層に数百（高い熱束のタービン用途について200乃至700 のオーダー）の熱的保護が付与されるように調整できる。従って、この構造材料は長期間の機械的能力の範囲内で良好に動作する。

40

【0024】

この特定材料の組み合わせにより最適な特性が得られるが、これらの特性のうち特に必要とされる部分は他の被覆及び基体を用いて発生させることができる。本発明は、同様な機能を有する熱的 - 機械的セラミックハイブリッドシステムを実現するために別の基体材料及び別の被覆を使用することができる。

【0025】

50

本発明は、モノリシックセラミックまたはCMC単体を含む通常の使用できない、ガスタービンのような用途環境においてセラミック複合物の使用を可能にするハイブリッドセラミック構造を提供する。このハイブリッドセラミックは、高温ガス環境に対しては断熱材料で、また、それより低い温度の（冷却媒体の）環境に対しては構造材料により対処するために2またはそれ以上のセラミック材料を接合または固着した構造を使用する。このハイブリッドセラミック構造は、特殊な断熱材料を、セラミック母材複合物またはモノリシックセラミックのような既存の構造セラミック材料では耐えることができない温度にさらす。この構造は、従来または現在の技術と比較すると、ガスタービン高温ガス通路コンポーネントについてコンポーネントの冷却条件を有意に、最大約90%減少することが可能である。この断熱層もまた、従来または現在の技術では劣化が生じる高温環境に耐えうる、耐高温且つ耐侵食性で摩耗性のシステムを提供するように構成することが可能である。

10

【0026】

本発明は、システムが1600 - 1700 の環境にさらされても、1200 を超える温度では不相当である構造層の使用を可能にする。（しかしながら、本発明はこの使用に限定されない）。従って、断熱層が1400 乃至1700 の温度にさらされるタービン環境内で働いている時でも、セラミック母材複合物（CMC）、繊維状セラミック及びモノリシックセラミックのような普通の比較的安価な材料を構造層として使用することができる。断熱層の気孔率は20%以上、構造層の気孔率は20%未満であるのが好ましい。本発明は、動翼及び静翼の翼形部、静翼プラットフォーム、燃焼器、リングセグメントまたは移行部のような幾つかの種類の幾つかのガスタービンコンポーネントだけでなく、高温高速のガス流及び/または高い熱束が必要とされる種々の環境に利用することができる。

20

【実施例】

【0027】

本発明のハイブリッドセラミック構造は、高温の用途において、低コスト高強度の材料を提供するためにTBC被覆超合金材料に完全にとって代わることのできる材料構造を提供する。添付図面を参照して、図1は、本発明によるハイブリッドセラミック構造10の拡大斜視図である。この図は、安定な非焼結性セラミック断熱層12が高強度セラミック構造層8の上に位置する断面を示す。これら2つの層は自己接着性でありうるが、接合部9に沿ってオプションとしての接着剤により接合することができる。

30

【0028】

ハイブリッド構造10を、わずかに凹んだ形で示すが、オプションとしての冷却ダクト11を備え、約1400 乃至1700 の温度の高温ガス流14が衝突している。オプションであるが、「冷却」ガス15は構造層8に接触する。例えば、断熱層と構造層との厚さの比率は約(0.25 - 3)対(1)、好ましくは(0.5 - 1.5)対(1)である。ここでは約1対1であるが、用途に応じて変更することができる。

【0029】

ハイブリッドセラミック材料10は、セラミック断熱層12及びセラミック構造層8の最少2層より成る。断熱層12の厚さは1mmより大きいか等しく、高速のガス及び粒子の衝撃に対する耐侵食性を有し、1400 より高い温度で熱的安定性（非焼結性及び環境安定性）を有し、熱伝導率が小さく（ $K_{th} < 4 W/mK$ 、好ましくは、 $< 2 W/mK$ ）、伝導率/厚さの比率が $2000 W/m^2 K$ 未満である。このセラミック断熱層12は、その断熱層に比べて機械的強度が大きく耐高温性に劣るセラミック構造層8（モノリシック、またはウイスカ、プレートレット、細長い粒子、不連続または連続繊維により強化されもののいずれか）に接合される。この断熱層12は、1400 より高い温度（最高1700 ）において熱的安定性を有し、セラミック構造層8は、約1000 （恐らく最高1400 ）において熱的安定性を有する。本発明のこの特性は、上述したように、断熱層12が流体の高温及び大きい熱伝達条件にさらされ、構造層8が受け入れ可能な温度を維持するために能動的に冷却される外部の熱環境に対するものである。

40

50

【0030】

図2は、本発明によるハイブリッドセラミック構造10の別の実施例の断面を示す拡大斜視図である。断熱層12の方が厚いとして、断熱層と構造層との比率を約1.75対1で示す。ここでは、構造層8を厚い断熱層12の支持システム18を形成するものとして示す。また、ここでは、冷却ダクトのようなオプションとして冷却手段11を構造層8内に形成することができる。

【0031】

断熱層12は、耐高温性を有し、熱源に隣接して配置されており、もう一方の構造層8はこの断熱層12により熱源から保護されると共に冷却作用を受ける。耐高温性の断熱層12は、構造層8と比べると機械的強度が小さい。断熱層12の厚さは1mmよりも大きく、用途によっては最大10mm(理想的には2-4mm)であり、最高環境露出温度において、またはその近くで熱的安定性を有し、構造層8と熱的にマッチしている。即ち、これら2つの層は非常によくマッチした熱膨張係数を有する。断熱層12はまた、耐高温性であり、ガスタービン用途では最高1700に耐えることができるであろう。さらに、断熱層12は構造層8よりも弾性率Eが小さい。即ち、 E_{12} は E_8 より小さく、最適には、 E_8 は $0.5E_{12}$ より小さいかそれに等しい。断熱層12の熱伝導率Kは構造層8より小さいかそれに等しいが、ガスタービンの用途において、この断熱層12の K_A は、対象となる温度範囲にわたって $4W/m \cdot K$ より小さいかそれに等しく、好ましくは $2W/m \cdot K$ より小さい。

10

【0032】

断熱層12の特性についてさらに詳しく説明する。断熱層12は、組成及び/または形態及び/または気孔率を調整することにより、熱伝導率 K_{th} と弾性率Eとを小さくできる多数の構造のうち任意のものでよい。また、断熱層12は、非焼結性材料(ウイスカ、ファイバー、プレートレット、針状粒子または他の構造のような)の相互接続相により、または柱状体が非焼結性か、非接触性かまたは非焼結性材料を被覆されている柱状構造により得られる非焼結構造を有する。相互接続性で非焼結性の相を有する構造の好ましい例として、個々に安定化された後、相互接続網または上記の任意の組み合わせにされる中空セラミック球状体または他の幾何学的形状体がある。セラミック断熱層は、意図される最高表面温度に100時間さらされる間に目に見えるほど緻密化されず(密度変化は5%未満)または圧密化されない(自立状態における線形収縮は0.5未満)。

20

30

【0033】

断熱層の相互接続性及び/または温度安定化性の相は、表1にリストしたものを含む(これらに限定されない)安定な酸化物から形成できる。

【0034】

表 1

単純酸化物	アルミナ、シリカ、ジルコニア、ハフニア、ペリリア、イットリア、チタニア、クロミア、バリア、マグネシア、ニッケル酸化物、カルシウム酸化物、バナジウム酸化物、スカンディア	
希土類酸化物	セリア、エルピア、イッテルリア及びその他の希土類酸化物	
ハフナート及び ジルコナート	マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、ランタン、プラゼオジウム及び他の希土類	
アルミナート	YAG、マグネシウムアルミナート、ニッケルアルミナート、セシウムアルミナート、カルシウムアルミナート	10
シリケート	ムライト、ジルコン、カルシウムシリケート、マグネシウムシリケート、マグネシウム・カルシウムアルミノシリケート	
ゲルマナート	イットリウム、ジルコニウム、ハフニウム、セリウム	
フォスフェート	アルミニウム、イットリウム、ランタン	
その他	カルシウムタングステート、ジルコニウムスカンデート	

【0035】

20

かかる構造は、少量のセラミック粉末母材材料により接合された、通常はチョップトセラミック繊維である繊維状セラミックモノリス、耐侵食性を得るために表面緻密化により表面を硬化させたか、または表面被覆の使用または表面のレーザーによる融解（グレージング）により表面を硬化させた繊維状セラミックモノリスでよい。断熱層12はさらに、気孔率が最大80%で、気孔が閉じているか、開いているかもしくはその両方の構造でよく、これらの構造はセラミックモノリスであるか、または炭素球状体の周りに本質的に球形の気孔を形成して焼成ステップ時に焼尽するために焼結、焼成または焼鈍のような熱処理ステップ時に焼尽する球状の過渡的材料のような過渡相で処理された複合物でよい。断熱層12は、本体を形成するための構成要素の粒径を制御/変更することにより得られる気孔率が最大80%に調整されたセラミック本体でよく、セラミック本体はプラズマ溶射のような直接溶着法、溶着制御により、または過渡的材料と非過渡的材料と一緒に溶着させることにより、もしくは柱状構造を与える物理的気相成長（PVD）または化学的気相成長（CVD）により密度及び構造を制御するプロセスにより形成される。断熱層12はまた、気孔率が最大80%の発泡体でよく、これは例えば、相互接続されたスポンジ形構造の上への溶着または変換のような種々の方法により形成することができる。断熱層12は、全体を引用して本明細書の一部とする米国特許第6,013,592号及び6,197,424号に記載された材料を用いてもよく、ムライトまたは安定化ジルコニア微小球状体のような中空の接触性セラミック球状体より成る。

30

【0036】

40

上述したように、構造層8は主要な荷重支持部材である。それは、セラミック粉末母材中の不連続セラミック強化材（即ち、ウイスカ、チョップトファイバ、粒状物質またはプレートレット）、セラミック母材中の連続セラミック繊維強化材、またはモノリシックセラミックを含む他のセラミック構造を含む構造セラミックより成る。これらの材料は、一般的に、用途の露出ガス最高温度より有意に低い温度での耐高温性を有し、実際の動作状態では一方の側が能動的な冷却（即ち、インピンジメント、対流、噴散、フィルムなど）または受動的な冷却（即ち、自然対流または放射）の何れかの作用を受ける。構造層8の特定の例には、例えば、表1からの酸化物母材複合物（例えば、ムライト、アルミノシリケート及びアルミナ）、炭化ケイ素母材複合物（化学的気相溶浸または融解溶浸のような方法により形成される）及び窒化ケイ素母材複合物（反応接合、窒化、ホットプレスまたは無圧焼結のような手段により形成される）が含まれる。構造層8の母材は、最終的な生成

50

物において理論的密度が50%以上に(母材層の気孔率50%未満に)なるように緻密化される。繊維には、C、BN、過渡的層、シーライト構造、ゲルマネート及び他の同様な被覆のファミリー中の保護用または「剥脱」界面被覆を施しても施さなくてもよい。また、繊維は構造層の複合物全体積の体積百分率25%以上である。

【0037】

好ましい実施例の構造層8は、連続繊維強化複合物の酸化物系ファミリーから選択されるが、構造層の母材は表1中の単一の酸化物または複合酸化物より成り、スラリー含浸、真空溶浸、圧力鋳造、化学的気相溶浸及び当業者に知られた他の方法を含む種々の方法のうちの任意のもので形成される。これらの繊維は、アルミナ、ムライト、アルミノシリケート、YAG、YAG/アルミナ共晶、サファイアの多結晶マルチフィラメントトウまたは単結晶モノフィラメントのうちの任意のものより成る。他の繊維を当業者に知られているように使用することも可能である。これらの複合物は、材料の最高温度において厚さ方向の小さい熱伝導率($K_{th} < 4 \text{ W/mK}$)と、中位の熱膨張係数($CTE > 5 \text{ ppm/}$)と、比較的小さい弾性率($E < 150 \text{ GPa}$)と、中位の機械的強度(二次元のレイアップでほぼ、 $< 300 \text{ MPa}$)とより成る特性を備えている。

10

【0038】

詳述すると、好ましい実施例の構造層は、以下の連続繊維: Nextel 720(ムライトアルミナ)、Nextel 610(アルミナ)またはNextel 650(ZrO_2 をドープしたアルミナ)のうちの1またはそれ以上の繊維で形成されたセラミック複合物により製造することができる。CFCCの構造は、アルミナ、ムライト、アルミノシリケート及び/またはランタンフオスフェート(モナザイト)が優勢な母材を有する。

20

【0039】

別法として、セラミック構造層を、下の表2に示すような、単一のまたは複合の金属炭化物、窒化物、ケイ化物またはホウ化物の連続繊維強化複合物の非酸化物系ファミリーから選択してもよく、これらは、化学的気相溶浸、融解溶浸、反応形成(窒化、有向金属酸化)、ポリマー含浸またはピロリシス及び他の公知の方法を含む(それらに限定されない)種々の方法のうちの任意のもので形成される。構造層の母材は、一次的な母材相溶浸の前または後に充填材として添加される別の相(酸化物相を含む)を含んでも含まなくてもよい。さらに、これらの繊維は、炭化ケイ素、炭化窒化ケイ素、窒化ケイ素及び他の公知の物質の多結晶マルチフィラメントトウまたはモノフィラメントのうちの任意のものより成る。これらの複合物の母材は、最終生成物において理論的密度が50%以上(母材相の気孔率が50%以下)になるように緻密化され、全ての充填材及び追加の母材相を含む。上述したように、これらの繊維は、多数の層においてC、BN、積層SiCまたはこれらの組み合わせのファミリー中の保護用及び/または「剥脱」界面被覆を施してもよく、複合物の全体積の体積百分率25%以上を占める。

30

【0040】

表 2

炭化物	窒化物	ホウ化物	ケイ化物
ケイ素	ケイ素	モリブデン	モリブデン
タンガステン	ケイ素・炭素 (SiCN)	ハフニウム	ハフニウム
モリブデン	アルミニウム	ジルコニウム	ジルコニウム
ハフニウム	モリブデン	タンタル	タンタル
ジルコニウム	ハフニウム	チタン	チタン
タンタル	ジルコニウム	ニオブ	ニオブ
チタン	タンタル	クロム	クロム
ニオブ	タンタル	バナジウム	
クロム	ニオブ		
	ホウ素		

10

【0041】

構造部材である非酸化物セラミック複合物の場合、繊維複合物は、厚さ方向の熱伝導率が比較的大きく ($K_{th} > 4 \text{ W/mK}$)、熱膨張係数が小さく ($CTE < 5 \text{ ppm/}$)、弾性率が比較的大きく ($E > 150 \text{ GPa}$)、機械的強度が大きいく (二次元のレイアップでほぼ、 $> 250 \text{ MPa}$) という特徴があるが、これらの特性はハイブリッドセラミックの機能にとって本質的なものではない。

20

【0042】

本発明の別の特徴として、断熱層12と構造層8との平面内弾性率の比率は0.05と0.5の間 (好ましくは0.1と0.25の間) にあり、断熱層と構造層との平面内熱膨張係数の比率は0.5と1.2の間 (好ましくは0.8と1.0の間) にあるのが好ましい。また、断熱層を応力調整、熱膨張率勾配の付与または調整、耐侵食性付与の目的で多数の層で構成するような変形例を用いてもよい。

30

【0043】

本発明のハイブリッドセラミック構造の構成に応じて、構造層8の冷却は、対流裏側冷却、インピンジメント冷却、内壁冷却チャンネルまたは冷却チャンネルまたはホールによる冷却、厚さ方向のホールによる噴散またはフィルム冷却、もしくは当業者に知られた上述のものの組み合わせを含む他の種々の冷却方式により行うことが可能である。

【0044】

断熱層12と構造層8との間の接合部9に沿う固着は、以下の方法、例えば、機械的手段、構造層8上への断熱層12の直接溶着 (CVD、PVD、種々のプラズマ溶射プロセス)、断熱層12を別個に形成した後、耐高温性 (例えば、リン酸塩またはシリケート系) 接着剤により構造層8に化学的に接着する方法のうちの1またはそれ以上の方法により行うことができる。断熱層12を構造層8と一緒に形成して、一緒に焼成 (焼結または他の共同処理) してもよく、断熱層12を構造層8の上に形成 (例えば鋳造) した後、構造層8上において制御された態様で焼成 (焼結または他の共同処理) してもよく、構造層8を断熱層12上に直接 (フィラメントの巻き付け、テープのレイアップ、布地による包み込みなどにより) 形成した後、構造層8を現場で焼成 (焼結または最終密度処理) を行ってもよく、断熱層12は最終的に緻密化された本体、部分的に緻密化された本体、または構造層8の形成前の生の本体でよく、あるいは断熱層12が構造層8の形成に必要なツーリングの一部または全てを形成するようにしてもよい。表面を粗くする (グリッドブラスト仕上げなど) か、リップ、波形部、台状部のような表面積を増加させる特徴部分を使用するか、局部的に密度を増加させることにより、固着度を増加することができる。固着はまた

40

50

、中間層の熱膨張率（ＣＴＥ）に断熱層１２と構造層８との間で勾配をつけるか、断熱層１２を構造層８にスラリー鑄造により直接適用するか、断熱層１２と構造層８の母材を一緒に溶浸するか、構造層８を断熱層１２の上に直接、プレプリブ布地の湿式レイアップ、布地の乾式レイアップ、トウのフィラメント巻き付け、または工具ノンドレルを用いる構造層１２上での湿式または乾式の単方向テープの網組みにより形成するか、金属のろう付けまたははんだ付けにより行うことができる。

【００４５】

本発明のハイブリッドセラミック材料１０の潜在的な用途は広い範囲に及ぶ。１つの用途としてガスタービンの静翼があるが、この用途では、断熱層１２は１４００乃至１７００の温度にさらされる。図３は、本発明のハイブリッドセラミック１０を有する静翼３０の断面図である。この静翼３０は構造層３８と断熱層３２とを有し、断熱層３２は矢印１４で示すように高温燃焼ガスにさらされる。オプションとして、静翼３０の構造層３８の冷却は、対流により、即ち、圧縮機出口からの空気１５を用いる、静翼３０の内部チェンバー２７の供給パッフルを介する直接インピンジメント冷却法により行われる。ハイブリッドセラミック１０の使用により、構造層３８に冷却ダクトを使用しなくてもガスタービンの静翼３０の冷却に必要な冷却空気の量が劇的に減少する。

【００４６】

本発明の別の実施例として、本発明のハイブリッドセラミック構造１０により製造した図４の示す燃焼器５０がある。この燃焼器５０は、ハイブリッドセラミック構造の断熱層４２が１４００乃至１７００にさらされるガスタービンに使用可能である。燃焼器５０は、全体を断熱層４２と構造層４８とより成る本発明のハイブリッドセラミック構造１０で形成された軸方向対称のコンポーネントである。燃焼器５０は一体的フランジ、固着部、円錐部分または他の幾何学的特徴部分を備えても、備えなくてもよい。ここでは、断熱層４２は燃焼器内部にある。燃焼器５０は、燃焼を安定化させ、望ましくない放出物を最小に抑えるべく表面温度を最高にできるように設計され、断熱層４２の厚さには図示のように燃焼器の軸方向長さに沿って勾配が付けられ、燃焼炎の位置と高温ガスの温度プロファイルとが一致するようになっている。断熱層４２が１７００に近い温度に耐えうるということは、高温の壁で燃焼が起こるため、燃焼混合物を薄くして、全体的な燃焼温度を低くし、それにより NO_x 放出物を少なくできることを意味する。

【００４７】

図５を参照して、本発明のもう１つの実施例は、表面全体が本発明のハイブリッドセラミック構造１０で形成された燃焼器移行ダクト６０（または移行部）である。この移行ダクトは、ハイブリッドセラミック構造の断熱層が１４００乃至１７００の温度にさらされるガスタービンに使用できる。移行部６０は、高温の燃焼排気ガスが断熱層５２だけと接触するように配置された構造部材５８を有する。ここで再び、断熱層５２は燃焼器移行部６０の内側にある。断熱層５２が１７００に近い温度に耐えうるということは、受動式冷却方式を使用することにより低コストのコンポーネントを用いてもエンジン効率を増加できることである。断熱層１２の厚さを、冷却パターンのばらつきを補償するようにそのコンポーネントの周りで変化させると、構造用コンポーネントの温度を均一に維持し応力を最小限に抑えることができる。ハイブリッドセラミック構造１０により壁の温度を高くできるため、一酸化酸素及び未燃焼炭化水素の放出量減少に寄与する。

【００４８】

本発明のさらに別の実施例は摩耗性シールである。ハイブリッドセラミック構造１０の断熱層は、特に、理論密度が１０％から７５％の小さい密度範囲（気孔率が２５乃至９０％）にある時は摩耗性を有し、ガスタービンの動翼先端シールとして使用することができる。図６は、翼先端シール機構を示す斜視図である。タービン動翼１８はローターディスク３６に取り付けられている。翼先端４０は、タービンシュラウドのハイブリッドセラミック材料１０で構成されている内壁４４の半径方向ですぐ内側に位置する。動作時、回転翼１８の先端４０はハイブリッドセラミック材料１０と接触する。この摩耗性材料１０との接触により、材料１０の内壁４４に、正確に画定された溝が削り取られるが、シュラウド

それ自体との接触はなく、これが翼先端シールとして働く。動翼 18 と、壁 44 により画定される翼先端シールは、ハイブリッドセラミック構造の断熱層が摩耗性であり、1400 乃至 1700 の温度にさらされるガスタービンに使用される。さらに、シュラウドの内壁 44 の構成または形状は本発明の材料 10 を使用するために特注にする必要はない。厚さ 8 mm の普通の内壁 44 に、厚さ 3 mm のこの材料 10 の層を使用する。この材料 10 を使用すると、摩耗性を有するタービン翼先端 40 のシールが提供されるだけでなく、シュラウドの断熱効果が得られる。

【0049】

図 7 を参照して、表は、TBC、超合金及びハイブリッドでないセラミック/CMC の最新技術を用いる現在の、また潜在的に可能なアプローチに対する本発明のハイブリッドセラミック方式の利点を示す。欄 1 の下から 2 行目のハイブリッド CMC A に必要な 100% の冷却は、他の全ての欄と比較される基底状態である。基底状態 (欄 1) にまあまあ匹敵する他のわずかな例、即ち欄 2 及び 3 も、ハイブリッド方式を利用することに注意されたい。欄 1 は、COI Ceramics (A-N720) の繊維強化アルミナ母材複合物 Nextel 720 から得られた CMC データに基づく。

10

【0050】

欄 4 - 6 の TBC / 超合金系方式では、冷却空気の量を可能な限り増加する必要がある。従来の厚い TBC 被覆層を用いても (欄 6)、その超合金はハイブリッドセラミック (欄 1) の 6 倍を超える量の空気流を必要とする。これらの極端な冷却条件の下でも、TBC が到達する表面温度は焼結の限界温度 1200 より十分に高いものである。従って、従来の TBC 被覆層の寿命は非常に限られたものになる。これとは対照的に、ハイブリッドセラミック上の非焼結性断熱層は、焼結が起こらず格段に高い温度に耐えることができる。

20

【0051】

欄 7 - 9 (セラミック/CMC 系方式) は、欄 7 及び 8 の被覆のない酸化物及び非酸化物 CMC 方式では、ハイブリッドセラミック方式よりも実質的に多量の冷却空気流を用いても現在では入手できない非常に高い温度 (それぞれ 1550 及び 1500) に耐える CMC を必要とすることを示している。欄 9 のセラミック基体温度がまあまあの値であることを考慮すると、入手可能なうち最良の非酸化物 CMC は、欄 1 の基底となるハイブリッド CMC A と比べると冷却条件が非常に高い。

30

【0052】

本発明のハイブリッドセラミック構造は、熱障壁被覆 (TBC) 超合金、非断熱セラミックまたはセラミック母材複合物 (CMC) 及び TBC 被覆 CMC と比べると以下の利点を有する。即ち、耐高温性が得られる (断熱層は構造基体材料を熱保護し、それを低い温度に維持する)。冷却条件が有意に軽減され (従来の冷却方法で冷却される TBC 被覆超合金と比べて 90% 以上軽減され)、その結果熱応力が減少し、冷却の信頼性が向上し、システム効率の寄生ロスが減少し、エンジン出力が増加する。本発明のハイブリッドセラミック構造の他の利点には、耐高温性に劣る低コストの基体 18 を使用するため、以前高温環境では利用できなかった優れた機械的性質を提供できることである。本発明は、最小限の冷却で済ませることが出来る酸化物系材料のような熱伝導率の小さい基体 8 を低い冷却条件により使用するのが可能にし、また、低温におけるセラミック CMC 基体 8 の使用を可能にするため、信頼性が向上し、環境劣化が減少し、強度及び耐クリープ性が改善される。

40

【0053】

現在の冷却セラミック技術または非冷却セラミック技術 (通常はケイ素系である) と比べると、本発明のハイブリッドセラミック構造は、1400 乃至 1700 の環境にさらされても構造層の温度を 1200 未満に維持し、低コストを実現し (融解溶浸 SiC / SiC のコストの 25% 未満)、環境安定性を改善し、汎用性ある製造プロセスの利用を可能にし、ひずみ許容量を増加する。TBC を有する超合金と比較して本発明のハイブリッドセラミック構造は、冷却条件を緩和 (90% を超える減少) するため、効率が 1 乃至

50

2%増加し(燃料の節約が2乃至4%)、出力が増加し、放出物が減少する。

【0054】

用途としては、材料の一方の側が高温環境にさらされ、もう一方の側(または構造部材の内側表面)が低温環境にさらされるため、低温環境への熱の伝達が対流、伝導、放射またはこれらの任意の組み合わせにより行われる高速高温高熱束環境が含まれるが、それらに限定されない。本発明の他の用途として、例えば、往復ピストンエンジン(ディーゼル及びガソリン)など、航空機の表面-排気系、衝撃を受ける構造及び超高速の先端部、機首先端部など、宇宙船及び再突入表面のように十分な熱伝達により構造材料が受け入れ可能な温度に維持される用途がある。

【0055】

本発明の製造方法を詳細に説明する。この製造方法は以下の方法の1またはそれ以上より成るが、以下の方法とは、予め焼成した構造セラミック層上に当業者に知られた多数のセラミック処理方法のうち任意のものを用いて断熱層を直接溶着させる方法、予め焼成したセラミック断熱層の上に構造セラミック層を直接溶着、形成または生成させる方法、生の断熱層を形成した後その生の本体上に構造セラミック層を直接形成し、その後それらの層を一緒に焼成して一体的な構造を形成する方法(ここで、用語「生の」は、セラミック構造層または断熱層の何れかの処理の不完全な未完了の状態のことであり、かかる段階には、湿式または半乾燥プロセス状態、完全乾燥状態、半硬化状態、完全に硬化しているが未焼成の状態、中間温度に焼成した状態、または最終密度の未完了のレベルまで処理した状態が含まれる)、「生の」構造セラミック部材を形成した後、生の本体上に断熱層を直接溶着または形成し、その後それらを一緒に焼成して一体的な構造を形成する方法、断熱層及び構造層を一緒に所望の最終密度に形成した後、それらを接合または固着する方法である。接合は、当業者に知られた多数の耐高温性接着剤による方法(例えば、リン酸塩系またはシリカ系セラミック接着剤、充填材粒子を含むか含まないゾル-ゲル、ポリマーピロリシス法、反応性金属プロセス及び他の確立されたセラミック接着法)のうちの任意のものでよい。

【0056】

断熱層の表面層は、追加的な母材材料の適用による断熱層表面近くの優先的な緻密化、レーザーグレーティングまたは他の同様な超高温表面処理による表面緻密化、二次的な被覆によるプロセス後の表面緻密化(特に耐侵食性または耐環境性を付与するため表面に別個の層を形成し、その表面層は固有の温度及び環境安定性を有する)のうちの1またはそれ以上を含む確立された表面材料処理方法を用いて耐侵食性及び耐環境性のような表面特性を改善するように変性できることがわかる。表面層は断熱性でもそうでなくてもよく、あるいは上述した基本的な断熱層の全ての属性を備えるようにするかそうでなくてもよい。

【0057】

本発明は、その思想または本質的属性から逸脱することなく他の実施態様で実現可能である。従って、本発明の範囲を検討するには、頭書の特許請求の範囲及び上述の明細書の説明を参照すべきである。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】本発明によるハイブリッドセラミック構造の一実施例の断面を示す拡大斜視図である。

【図2】本発明のハイブリッドセラミック構造の別の実施例の断面を示す別の拡大斜視図である。

【図3】本発明のハイブリッドセラミック構造を用いる静翼の断面図である。

【図4】本発明のハイブリッドセラミック構造で形成した燃焼器の破断斜視図である。

【図5】本発明のハイブリッドセラミック構造を有する燃焼器移行ダクトの側面図である。

【図6】ハイブリッドセラミック構造を用いるタービン動翼先端シール機構の斜視図である。

10

20

30

40

50

【図7】本発明のハイブリッドセラミック構造の長所を説明する通常のカスタービン条件下での一次元熱伝達を計算した結果を示す表である。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
3 April 2003 (03.04.2003)

PCT

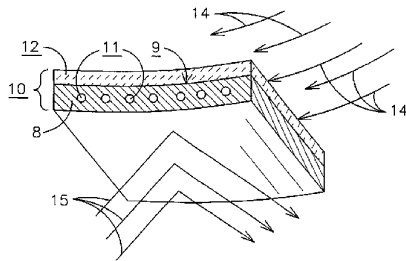
(10) International Publication Number
WO 03/026886 A2

- (51) International Patent Classification: **B32B 18/00**, C04B 37/00
 - (21) International Application Number: PCT/US02/29343
 - (22) International Filing Date: 17 September 2002 (17.09.2002)
 - (25) Filing Language: English
 - (26) Publication Language: English
 - (30) Priority Data: 09/963,278 26 September 2001 (26.09.2001) US
 - (71) Applicant: **SIEMENS WESTINGHOUSE POWER CORPORATION** [US/US]; 4400 Alafaya Trail, Orlando, FL 32826-2399 (US).
 - (72) Inventors: **MORRISON, Jay, A.**; 2423 Turnberry Drive, Oviedo, FL 32765 (US); **BURKE, Michael, A.**; 4723
- Wallingford Street, Pittsburgh, PA 15213 (US); **MERRILL, Gary, B.**; 12206 Shadowbrook Lane, Orlando, FL 32828 (US); **LANE, Jay, E.**; 4468 Maple Lane, Murrysville, PA 15668 (US).
- (74) Agents: **MUSONE, John, P.** et al.; Siemens Corporation - Intellectual Property Dept., 186 Wood Ave. South, Iselin, NJ 08830 (US).
- (81) Designated States (national): CA, JP.
- (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- Published:**
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 03/026886 A2

(54) Title: HYBRID CERAMIC MATERIAL COMPOSED OF INSULATING AND STRUCTURAL CERAMIC LAYERS



(57) Abstract: A hybrid ceramic structure (10), for use in high temperature environments such as in gas turbines, is made from an insulating layer (12) of porous ceramic that is thermally stable at temperatures up to 1700 C, bonded to a high mechanical strength structural layer (8) of denser ceramic that is thermally stable at temperatures up to 1200 C, where optional high temperature resistant adhesive (9) can bond the layers together, where optional high temperature resistant cooling ducts (11) can be present in the structural layer and where hot gas (14) can contact the insulating layer (12) and cold gas (15) can contact the structural layer (8).

**HYBRID CERAMIC MATERIAL COMPOSED OF INSULATING
AND STRUCTURAL CERAMIC LAYERS**

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

The present invention relates generally to high temperature ceramic insulation materials applied to high strength ceramic substrates to form a hybrid structure designed for use in high temperature applications, especially gas turbines. More specifically, a hybrid ceramic structure is disclosed where the thermal insulating material is also thermally stable and erosion resistant and protects the underlying structural material from high temperatures in (for example) a turbine environment.

Background Information

Combustion turbines comprise a casing or cylinder for housing a compressor section, a combustion section and a turbine section. A supply of air is compressed in the compressor section and directed into the combustion section. Fuel enters the combustion section by means of a nozzle. The compressed air enters the combustion inlet and is mixed with the fuel. The air/fuel mixture is then combusted to produce high temperature and high pressure gas. This working gas is then ejected past the combustor transition and injected into the turbine section of the turbine.

The turbine section comprises rows of vanes which direct the working gas to the airfoil portions of the turbine blades. The working gas flows through the turbine section, causing the turbine blades to rotate, thereby turning the rotor. The rotor is also attached to the compressor section thus turning the compressor and also an electrical generator for producing electricity.

A high efficiency of a combustion turbine is achieved by heating the gas flowing through the combustion section to as high a temperature as is feasible. The hot gas, however, heats the various metal turbine components—such as the combustor, transition ducts, vanes, ring segments and turbine blades—that it passes when flowing through the turbine.

Accordingly, the ability to increase the combustion firing temperature is limited by the ability of the turbine components to withstand increased temperatures. Metallic structures within a turbine, whether with or without thermal barrier coatings (TBCs), require cooling. Thin layers of TBCs on the metallic structures are commonly

WO 03/026886

PCT/US02/29343

- 2 -

used to protect critical components from premature breakdown due to increased temperatures to which the components are exposed. Generally, TBCs extend the life of critical components by reducing the rate of metal waste (through spalling) by oxidation and protecting underlying high strength structural superalloy substrates from intense heat.

Various cooling methods have been developed to cool turbine hot parts. These methods include open-loop air cooling techniques and closed-loop cooling systems. Both techniques, however, involve significant design complexity, have considerable installation and operating costs, and often carry attendant losses in turbine efficiency. For some applications, steam cooling is also being used which is more expensive and more complicated than air-cooling.

Conventional state-of-the-art first row turbine vanes are fabricated from single-crystal superalloy castings with intricate cooling passages and with external TBCs. Not only are these components expensive to manufacture, but with ever-increasing gas path temperatures, their ability to be effectively cooled is limited. These vanes are subjected to high velocity, high temperature gases under high-pressure conditions.

The TBC coating thickness on the turbine vanes and blades must be limited to prevent residual stress buildup and spallation. Potential coating compositions are generally limited to high expansion materials to minimize thermal expansion mismatch between the TBC and substrate metal. Also, the TBC coating has limited durability due to high thermally induced stresses caused by both the thermal expansion mismatch and metal substrate oxidation.

Currently the state of art TBC technology also is limited to surface temperatures of less than 1200°C for long term use. Also, current TBC compositions are limited to high coefficient of thermal expansion materials, such as ZrO_2 , to minimize the thermal expansion mismatch between the superalloy and the TBC; at temperatures less than 1200°C, these TBCs can sinter to near theoretical density, which can lead to spallation. As stated above active cooling of the components is required.

In Advanced Turbine systems (ATSs), the temperature demands of operation and the limits of ATS state-of-the-art materials, may lead to eventual failure of even the most sophisticated high temperature TBCs. This, in turn, can result in premature failure of the critical components and therefore, potential failure of the turbine, interruption in the power supply and expensive repair costs. It is, therefore, desirable to provide turbine

WO 03/026886

PCT/US02/29343

- 3 -

components that can (1) withstand high temperatures without the use of the thermal barrier coatings and (2) which substantially reduce the need for cooling.

Other materials for thermal insulation are fibrous ceramic insulating materials. A major drawback of these materials, however, is that they have low densities which lead to very poor erosion resistance. Therefore, fibrous ceramic insulating materials are inapplicable to high velocity gas flow applications.

Monolithic tiles are another material that could possibly be used for protecting critical components in high temperature conditions. These tiles have good erosion resistance and insulating properties, however, they are susceptible to thermal shock damage and catastrophic failure. It is, therefore, desirable to provide insulating materials that can withstand high temperatures without the use of thermal barrier coatings, fibrous ceramic insulating materials, or monolithic ceramic tiles.

Commercially available ceramic matrix composites (CMCs), for example, were thought to have some potential applications in gas turbines, but they are limited in their exposure to temperatures near 1200°C for long periods of time, that is, greater than 10,000 hours for gas turbines as needed for power generation. In addition, CMCs cannot be effectively cooled under high temperature conditions (greater than 1400°C) or high heat flux conditions due to their relatively low thermal conductivity and inability to fabricate intricate cooling passages.

What is needed is a structure to replace prior art TBC coated metal substrates for hot gas path components in turbine engines. Therefore, it is an object of this invention to provide a material structure that can significantly reduce component cooling requirements, that as compared to the prior/current technology can provide a high temperature erosion resistant material, and that can withstand high temperature environments without degradation.

SUMMARY OF THE INVENTION

These and other objects of the invention are accomplished by providing a thermally stable engineered layered ceramic structure, henceforth known as the "Hybrid Ceramic" that operates with two aspects. One being a high temperature resistant insulating layer attached to a second more rigid structural layer. The insulating layer is temperature stable (i.e., microstructurally stable and effectively non-sintering), thermally insulating, low elastic modulus ceramic. The structural layer has a lower temperature stability compared to the insulating layer but is mechanically load bearing with a higher

WO 03/026886

PCT/US02/29343

- 4 -

elastic modulus than the insulating layer. The proposed system functions similarly to a conventional TBC coated superalloy system but has many more advantages.

The hybrid ceramic is designed to operate under high heat flux conditions with the insulating layer exposed to high temperature gases or other fluid media and with cooling applied to the structural member through cooling fluid means. Thus the system operates under a thermal gradient with the insulating layer having a significantly higher temperature than the cooled structural member. The specific design of the hybrid system is such that the structural member is maintained at a sufficiently low temperature where its mechanical properties are adequate for the load bearing requirements of the application and its microstructural stability is maintained for the desired lifetime of the component.

The hybrid ceramic system of the present invention system is of a compatible ceramic composition. Thus the thermo-mechanical mismatch between the structural layer and the insulating layer is minimized, meaning that the insulating layer in the hybrid ceramic can be much thicker than the insulating ceramic layer of typical TBC/metal structures. Thus, much greater thermal protection is provided to the substrate material, allowing the use of lower temperature capable structural materials in the same high temperature environment (for example, using a 1200°C capable CMC in a >1600°C environment).

Another feature of the present invention is that the insulating layer is not as limited in material selection and capability as that for conventional metal/TBC systems and can, thus, be comprised of a material with much higher temperature stability. This capability means that the present invention provides the capability to withstand much higher temperatures than conventional metal/TBC systems can withstand. The thermal stability of the insulating layer is a key feature of the invention, minimizing stresses resulting from sintering shrinkage strains and maintaining the integrity of the insulating layer and thus the integrity of the hybrid ceramic structure over an extended operating life.

A further feature of the present invention is that the structural layer material is comprised of a ceramic rather than a metal so that it can also impart improved thermal properties, in the form of increased thermal resistance. This capability, which allows the use of low thermal conductivity structural layers such as oxide-oxide CMC materials,

WO 03/026886

PCT/US02/29343

- 5 -

reduces the heat withdrawal from the engine system, thereby reducing cooling air needs and increasing the power output and thermal efficiency of the engine.

Yet another feature is that the insulating layer material can be selected to be preferentially abradable so that the hybrid system can be used as an abradable sealing component for the ends of the blades.

A preferred embodiment of the invention consists of an underlying structural layer and a protective thermal insulating layer. The structural layer is made of a continuous fiber oxide-oxide ceramic matrix composite that is micro-structurally stable and possesses long term mechanical strength and durability up to about 1200°C. This layer is of the order of 3 to 10 mm thick or can be thicker depending upon the application.

The thermal insulating layer is comprised of closely packed thermally stabilized (to 1700°C) ceramic oxide spheres. This layer is of the order of 2 to 5 mm thick or can be thicker depending upon the application. Also, the insulating layer can be comprised of hollow or partially hollow (including porous core) sphere-based structures, the walls of which are sufficiently thin to impart excellent abradability to the system.

This hybrid structure of the present invention has the inherent advantage that it can withstand exposure to hot gas temperatures close to 1700°C (i.e. greatly in excess of conventional systems). It can be engineered by controlling the relative thickness of the structural layer and the insulating layer so that the thermal protection afforded to the structural layer is of several hundred centigrade degrees (of the order of 200 to 700 centigrade degrees for high heat flux turbine applications). The structural material,

therefore, operates well within the regime of its long term mechanical capabilities.

Although the optimum properties are provided by this specific combination of material, specifically required subsets of these properties can be generated using other coatings and substrates. The invention can employ alternative substrate materials and alternative coatings to yield similarly functioning thermo-mechanical ceramic hybrid systems.

This invention provides hybrid ceramic structure that enables the use of a ceramic composite in application environments, such as gas turbines, where normal materials (including monolithic ceramics or stand-alone CMCs) could not be used. The hybrid ceramic uses the structure of two or more ceramic materials bonded/attached together to present the insulating material to the hot gas environment and the structural material to the colder (cooling medium) environment. This hybrid ceramic exposes the

WO 03/026886

PCT/US02/29343

- 6 -

special insulating material to temperatures that cannot be withstood by existing structural ceramic materials, such as ceramic matrix composites or monolithic ceramics. It can significantly reduce component cooling requirements, up to about 90% for gas turbine hot gas path components, as compared to the prior/current technology. The insulating layer can also be engineered to provide a high temperature erosion resistant abrasion resistant system, which can withstand high temperature environments that degrade the prior/current technology.

This invention allows (but is not limited to) use of structural layers which are not suitable at temperatures over 1200°C even though the system is exposed to a 1600°C to 1700°C environment. Thus, common relatively inexpensive materials such as ceramic matrix composites (CMCs), fibrous ceramics and monolithic ceramic can be utilized as the structural layer, when operating in a turbine environment where the insulating layer is exposed to temperatures from 1400°C to 1700°C. Preferably, the insulating layer is more than 20% porous, and the structural layer is less than 20% porous. The invention can be applied to several gas turbine components of several types (such as blade and vane airfoils, vane platforms, combustors, ring segments or transitions), as well as a variety of applications wherein high temperature, high hot gas velocities, and/or high heat fluxes are required.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The invention is further illustrated by the following non-limiting drawings, in which:

Figure 1 is an enlarged perspective view depicting a cross section of one embodiment of a hybrid ceramic structure according to the present invention.

Figure 2 is a further enlarged perspective view, depicting a cross section, of another embodiment of a hybrid ceramic structure according to the present invention.

Figure 3 is a cross-sectional view of a stationary vane utilizing the hybrid ceramic structure of the present invention.

Figure 4 is a perspective cut-away view of a combustor made with the hybrid ceramic structure of the present invention.

Figure 5 is a side view of a combustor transition duct having the hybrid ceramic structure of the present invention.

WO 03/026886

PCT/US02/29343

- 7 -

Figure 6 is a perspective view of a turbine blade tip sealing mechanism utilizing the hybrid ceramic structure.

Figure 7 is a Table that shows results of one dimensional heat transfer calculations under typical gas turbine conditions illustrating the benefits of the hybrid ceramic structure of the present invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The hybrid ceramic structure of the present invention provides a material structure that can completely substitute for TBC coated superalloy materials, in high temperature applications, to provide a low cost high strength material. Referring now to the drawings, there is shown in Figure 1 an enlarged perspective view of one embodiment of the hybrid ceramic structure 10 according to the present invention. This view shows a cross section of a stable non-sintering ceramic insulating layer 12 placed on a high strength ceramic structural layer 8. The two layers can be self adhering but may also be joined by an optional adhesive along junction 9.

The hybrid structure 10 is shown in slightly concave shape with optional cooling ducts 11, and impinging hot gas flow 14 having a temperature of from about 1400°C to 1700°C. Optionally a "cooling" gas 15 can contact structural layer 8. For example, the thickness ratio of insulating layer: structural layer can be from about (0.25 - 3) to (1) preferably from (0.5 - 1.5) to (1), and here is about 1:1, but can vary based upon the application.

The hybrid ceramic material 10 is comprised of a minimum of two layers, a ceramic insulating layer 12 and a structural ceramic layer 8. The insulating layer 12 has a thickness ≥ 1 mm, and is also erosion resistant to high velocity gas and particle impact, thermally stable (non-sinterable and environmentally stable) at temperatures greater than 1400°C, has a low thermal conductivity $K_{th} < 4$ W/mK (preferably < 2 W/mK), and a conductivity/thickness ratio less than 2000 W/m²K. This ceramic insulating layer 12 is bonded to the structural ceramic layer 8 (either monolithic or reinforced with whiskers, platelets, elongated grains, discontinuous or continuous fibers) of higher mechanical strength and lower temperature capability than the insulating layer. The insulating layer 12 has thermal stability greater than 1400°C and up to 1700°C and the structural ceramic layer 8 has thermal stability to about 1000°C and potentially up to 1400°C. The characteristics of the present invention are as stated above for extreme thermal

WO 03/026886

PCT/US02/29343

- 8 -

environments wherein the insulating layer 12 is exposed to high fluid temperatures and high heat transfer conditions, and the structural layer 8 is actively cooled to maintain acceptable temperatures.

Figure 2 shows a further enlarged perspective view, depicting the cross section of another embodiment of hybrid ceramic structure 10 according to the present invention. Insulating layer 12 is shown thicker here, with a ratio of insulating layer to structural layer of about 1.75:1. Here the structural layer 8 is shown, to form a support system 18 for the thick insulating layer 12. Here optional cooling means 11, such as cooling ducts can be placed within the structural layer 8.

----- Insulating layer 12 has higher temperature capability and is disposed adjacent to a heat source, and the other structural layer 8, is protected from heat source by layer 12 and is subjected to cooling. The high temperature insulating layer 12 has lower mechanical strength than structural layer 8. Insulating 12 is greater than 1 mm thick – up to 10 mm for some applications (ideally, 2-4 mm); is thermally stable at or near the maximum environmental exposure temperatures; is thermally matched to the structural layer 8, that is, both layers have closely matched coefficients of thermal expansion; has a higher temperature capability; and would have capability up to 1700°C for gas turbine applications. Furthermore, insulating layer 12 has an elastic modulus E less than that of material 8, that is, E_{12} is less than E_8 (optimally, E_8 is less than or equal to $0.5E_{12}$); layer 12 has a thermal conductivity K lower than or equal to that of layer 8; and for gas turbine applications layer 12 typically has a K_A less than or equal to 4 W/m-K over the temperature range of interest and preferably less than 2 W/mK.

The characteristics of the insulating layer 12 will now be described in more detail. The insulating layer 12 can be any of a number of structures that achieve low thermal conductivity, K_n , and low elastic modulus, E, via tailoring of the composition and/or morphology and/or porosity. Also, the insulating layer 12 has a non-sinterable structure achieved through an interconnecting phase or phases of non-sinterable material (such as whiskers, fibers, platelets, acicular particles, or other structure), or through columnar structures wherein the columns are either non-sinterable, non-contacting, or coated with non-sinterable material. A preferred example of a structure having an interconnecting, non-sinterable phase is hollow ceramic spheres or other geometric shapes individually stabilized and subsequently formed into an interconnecting network, or any combinations the foregoing. The ceramic insulating layer does not appreciably

WO 03/026886

PCT/US02/29343

- 9 -

densify (<5% change in density) or consolidate (< 0.5% linear shrinkage in free-standing condition) during 100 hours of exposure to its maximum intended surface temperature.

The interconnecting and/or thermally stabilizing phase of the insulating layer is may be made of stable oxides, including, but not limited to those listed in Table 1.

Table 1:

SIMPLE OXIDES	Alumina, Silica, Zirconia, Hafnia, , Yttria, Titania, Chromia, Baria, Magnesia, Ni oxide, Ca oxide, V oxide, Scandia
Rare Earth Oxides	Ceria, Erbium, Ytterbia, and other rare earth oxides
Hafnates & Zirconates	Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Lanthanum, Praseodymium and other rare earths
Aluminates	YAG, Mg aluminate, Ni aluminate, Ce aluminate, Ca aluminate
Silicates	Mullite, Zircon, Ca silicates, Mg silicates, Mg and Ca aluminosilicates
Germanates	Yttrium, Zirconium, Hafnium, Cerium
Phosphates	Aluminum, Yttrium, Lanthanum
Others	Ca tungstate, Zr scandate,

Such structures could also be fibrous ceramic monoliths, which are typically chopped ceramic fibers bonded together with a minor amount of ceramic powder matrix material; fibrous ceramic monoliths, which are surface hardened (to achieve erosion resistance) through surface densification or which have been surface hardened through the use of surface coatings or laser melting of the surface (glazing). The insulating layer 12 can further be structures with closed or open porosity, or a combination thereof, up to 80% porous, which could be ceramic monoliths or composites that are processed with a fugitive phase such as a fugitive sphere material which burns out during a thermal processing step, such as sintering, firing, or annealing, to form essentially spherical pores, around carbon spheres and burn-out during a firing step. Layer 12 can be ceramic bodies with tailored porosity up to 80% porous achieved through control/modification of particle size distributions of the constituents used to make the body, ceramic bodies formed via direct deposition methods, such as plasma spray, processes which yield controlled density and structure via deposition control or through co-deposition of fugitive and non-fugitive or through physical vapor deposition ("PVD") or chemical vapor deposition ("CVD") which yield columnar structures. Layer 12 can also be foams of up to 80% porosity

which may be formed by a variety of methods, for example, deposition upon or conversion of interconnected sponge type structures. The insulating layer 12 may use the material as described in US Patent No. 6,013,592, and US Patent No. 6,197,424 both of which are incorporated herein by reference in their entirety, and generally comprises hollow contacting ceramic shapes, such as mullite or stabilized Zirconia microspheres.

As previously stated, structural layer 8 is the major load-carrying member. It consists of structural ceramics, including a material that has discontinuous ceramic reinforcements (that is, whiskers, chopped fibers, particulates, or platelets) in a ceramic powder matrix, continuous ceramic fiber reinforcements in a ceramic matrix, or other ceramic structures, including monolithic ceramics. These materials will generally have temperature capability significantly less than the application's maximum hot gas exposure temperature and may be exposed in actual operation on one side to either active (that is, impingement, convective, effusion, film, etc.) or passive (that's, natural convection or radiation) cooling. Specific examples of the structural layer 8 include, for example from Table 1, oxide matrix composites (for example, Mullite, Aluminosilicate and alumina), Silicon Carbide matrix composites (made by techniques such as chemical vapor infiltration or melt-infiltration), and Silicon Nitride matrix composites (made by means such as reaction bonding, nitriding, hot pressing or pressureless sintering). The matrix of the structural layer 8 is densified in the final product to >50% theoretical density (<50% porosity in the matrix phase). The fibers may or may not be coated with protective or "debonding" interface coatings of the family of C, BN, fugitive layers, sheelite structures, germanates, and similar coatings. Also, the fibers are >25% by volume of the total composite volume of the structural layer.

The structural layer 8 in the preferred embodiment is from the oxide based family of continuous fiber reinforced composites wherein, the matrix of the structural layer is comprised of single or compound oxides of Table 1 formed by any of a variety of methods, including slurry impregnation, vacuum infiltration, pressure casting, chemical vapor infiltration, and other methods known to one skilled in the art. The fibers are comprised of any of the polycrystalline multifilament tows or single crystal monofilaments of alumina, mullite, aluminosilicate, YAG, YAG/alumina eutectics, sapphire. Other fibers can be used as known to one skilled in the art. These composites have the characteristic of having a low through-thickness thermal conductivity ($K_{th} < 4$ W/mK) at maximum material temperatures, moderate thermal expansion coefficient

WO 03/026886

PCT/US02/29343

- 11 -

(CTE >5ppm/°C), relatively low elastic modulus (E<150 GPa) and moderate mechanical strength (generally σ < 300 MPa in 2D layups).

More specifically, in the preferred embodiment, the structural layer may be made of a ceramic composite made with one or more of the following continuous fibers; Nextel 720 (mullite/alumina), Nextel 610 (alumina), or Nextel 650 (ZrO₂-doped alumina). The structural of the CFCC has a matrix predominantly of alumina, mullite, aluminosilicate, and/or lanthanum phosphate (monazite).

Alternatively, the structural ceramic layer can be from the non-oxide-based family of continuous fiber reinforced composites of single or compound metal carbides, nitrides, silicides, or borides, as shown in Table 2 below which are formed by any of a variety of methods, including, but not limited to, chemical vapor infiltration, melt infiltration, reaction forming (nitriding, directed metal oxidation), polymer impregnation & pyrolysis, and other know methods. The matrix of the structural layer may or may not have additional phases (including oxide phases) added as fillers prior to or following primary matrix phase infiltration. Moreover the fibers are comprised of any of the polycrystalline multifilament tows or monofilaments of silicon carbide, silicon carbonitride, silicon nitride, and other know substances. The matrix of these composites is densified in the final product to >50% theoretical density (<50% porosity in the matrix phase), including all filler and additional matrix phases. As previously stated, the fibers may be coated with protective and/or "debonding" interface coatings of the family of C, BN, layered SiC, or combinations of these in multiple layers and comprise >25% by volume of the total composite volume.

Table 2

Carbides	Nitrides	Borides	Silicides
Silicon	Silicon	Molybdenum	Molybdenum
Tungsten	Silicon-Carbon (SiCN)	Hafnium	Hafnium
Molybdenum	Aluminum	Zirconium	Zirconium
Hafnium	Molybdenum	Tantalum	Tantalum
Zirconium	Hafnium	Titanium	Titanium
Tantalum	Zirconium	Niobium	Niobium
Titanium	Tantalum	Chromium	Chromium

WO 03/026886

PCT/US02/29343

- 12 -

Niobium	Titanium	Vanadium	
Chromium	Niobium		
	Boron		

In the case of non-oxide structural ceramic composites, the fiber composites are characterized by relatively high through-thickness thermal conductivity ($K_{th} > 4$ W/mK), low thermal expansion coefficient ($CTE < 5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$), relatively high elastic modulus ($E > 150$ GPa), and high mechanical strength (generally $\sigma > 250$ MPa in 2D lay-ups), although these characteristics are not essential to the function of the hybrid ceramic.

Another aspect of the present invention is that it is preferable to have a ratio of in-plane elastic moduli of the insulating layer 12 to the structural layer 8 between 0.05 and 0.5 (preferably between 0.1 and 0.25) and a ratio of in-plane thermal expansion coefficients of insulating layer and structural layer between 0.5 and 1.2 (preferably between 0.8 and 1.0). Also, variations may be used such as the insulating layer may be made up of multiple layers for the purpose of stress management, thermal expansion grading or tailoring, erosion resistance, etc.

Depending upon the configuration of the hybrid ceramic structure of the present invention, the cooling of the structural layer 8 can be accomplished by convection backside cooling, impingement cooling, internal wall cooling channels or holes, effusion or film cooling via through-thickness holes, or a variety of other cooling means including the combinations of the foregoing that is known to one skilled in the art.

The insulating layer 12 can be attached to structural layer 8, along junction 9, via one or more of the following, for example: mechanical means; direct deposition (CVD, PVD, various plasma spray processes) of 12 onto 8; forming 12 independently and then chemically bonding via high temperature (e.g., phosphate or silicate-based) adhesives to structural layer 8. Insulating layer 12 can be formed jointly with structural layer 8 and co-fired (sintered or otherwise co-processed) together; layer 12 can be formed (for example, via casting) on the structural layer 8 and then fired (sintered or otherwise co-processed) on 8 in a controlled manner; layer 8 can be formed onto the insulating layer 12 directly (via filament winding, tape lay-up, fabric wrapping, etc.) and the structural layer 8 fired (sintered or processed to final density) in-situ, where layer 12 may be a fully densified body, a partially densified body, or a green body prior to forming structural

layer 8, or where insulating layer 12 may form part or all of the tooling required for the formation of structural layer 8. Attachment can also be enhanced via use of: surface roughening (grit blasting, etc.); surface area increasing features such as ribs, waves, grooves, and pedestals; and local densification. Attachment can also be accomplished with intermediate layers of graded thermal expansion (intermediate CTE) between insulating layer 12 and structural layer 8; with layer 12 applied directly to layer 8 via slurry-casting; matrix co-infiltration of layer 12 and layer 8; with layer formed directly on layer 12 by a wet lay-up of prepreg fabric, a dry lay-up of fabric, a filament winding of tow or unidirectional tape-wet or dry braiding over structural layer 12 using tooling/mandrel, or metallic braze or solder joining.

The potential applications for the hybrid ceramic material 10 of the present invention are vast. One application is a stationary vane in a gas turbine where the insulating layer 12 is exposed to temperatures from 1400°C to 1700°C. Figure 3 shows a cross-sectional view of a stationary vane 30 with a hybrid ceramic 10 of the present invention. The vane 30 has an structural layer 38, and an insulating layer 32, being exposed to the hot combusted gases, as shown by arrows 14. Optionally, the cooling of the structural layer 38 of the vane 30 is achieved by convection, that is via direct impingement through supply baffles situated in the interior chambers 27 of the vane 30, using air 15 directed from the compressor exit. Use of the hybrid ceramic 10 dramatically reduces the amount of cooling air required to cool a stationary vane 30 in a gas turbine, even without use of cooling ducts in structural layer 38.

Another embodiment of this invention is the combustor 50 as shown in Figure 4, made with the hybrid ceramic structure 10 of the present invention. The combustor 50 can be used in a gas turbine where the insulating layer 42 of the hybrid ceramic structure is exposed to temperatures from 1400°C to 1700°C. The combustor 50 is an axially-symmetric component made entirely from the hybrid ceramic structure 10 of the present invention, showing insulating layer 42 and structural layer 48. The combustor 50 may or may not comprise integral flanges, attachment points, conical sections or other geometric features. Here layer 42 is within the combustor. The design of the combustor 50 is intended to achieve maximum hot surface temperature to stabilize combustion and minimize unwanted emissions so that the insulation layer 42 is shown graded in thickness along the axial length of the combustor to coincide with the combustion flame position and hot gas temperature profile. The ability of the insulating layer 42 to withstand

WO 03/026886

PCT/US02/29343

- 14 -

temperatures near 1700°C means that hot-wall combustion can occur, allowing leaner combustion mixtures, lower overall combustion temperatures, and consequently lower NOx emissions.

Referring now to Figure 5, another embodiment of the present invention is a combustor transition duct 60 (or transition) having a surface made entirely of the hybrid ceramic structure 10 of the present invention. The transition duct can be used in a gas turbine where the insulating layer of the hybrid ceramic structure is exposed to temperatures from 1400°C to 1700°C. The transition 60 comprises a structural member 58 such that hot combustion exhaust gases are in contact only with the insulating layer 52. ~~Here again, layer 52 is inside the combustor transition 60. The ability of the~~ insulating layer 52 to withstand temperatures near 1700°C means that passive cooling methods can be employed, resulting in lower cost components and increased engine efficiency. The insulating layer 12 thickness may be varied around the component to account for variations in cooling patterns, thus maintaining uniform temperatures of the structural component and minimizing stresses. Higher wall temperatures allowed by use of the hybrid ceramic 10 contribute to reduced emissions of carbon monoxide and unburned hydrocarbons.

A further embodiment of the present invention is for abradable seals. The insulating layer of the hybrid ceramic structure 10 can have abradable properties especially when in the lower density range of 10% from to 75% of theoretical density (25-90% porosity) and can be used as a blade tip seal of a gas turbine. Figure 6 shows a perspective view of the blade tip sealing mechanism. Turbine blades 18 are mounted on a rotor disk 36. The blade tip 40 is located just radially inside the inner wall 44 of the turbine shroud, which is composed of the hybrid ceramic material 10. During operation, the tips 40 of the rotating blades 18 contact the hybrid ceramic material 10. This contact and the materials 10 abradable form carves precisely-defined grooves in inner wall 44 of the material 10 without contacting the shroud itself and acts as a blade tip seal. The blade 18 and blade tip seal, defined by wall 44, is used in a gas turbine where the insulation layer of the hybrid ceramic structure is abradable and exposed to temperatures from 1400°C to 1700°C. In addition, the construction or shape of the inner wall 44 of the shroud need not be customized for application of the material 10 of the present invention. Preferably, a typical inner wall 44 having a thickness of 8 mm utilizes a 3 mm thick layer

of material 10. Use of the material 10 not only provides a seal for the turbine blade tip 40 with its abrasability, but provides insulation for the shroud.

Now referring to Figure 7, a table is shown that demonstrates the advantages of the hybrid ceramic concept, the subject of this invention, over current and potential approaches using the current state of the art technology in TBCs, superalloys, and non-hybrid ceramics/CMCs. The 100% cooling required in the next to last row for the Hybrid CMC A in column 1 is the baseline condition against which all the other columns are compared to. Note that the only other examples, columns 2 and 3, that reasonably compare to the baseline (column 1) also use the hybrid concept. Column 1 is based on CMC data derived from a Nextel 720-fiber reinforced alumina matrix composite from COI Ceramics (A-N720).

The TBC/Superalloy-based approaches, Columns 4-6, require large increases in the amount of cooling air to be feasible. Even when using thick layers of conventional TBC coatings (column 6), the superalloys require cooling flows in excess of 6 times that of the hybrid ceramic (column 1). Even under these extreme cooling conditions, the TBC still reaches surface temperatures well above its 1200°C limit for sintering. Thus the conventional TBC coating life is severely limited. By contrast, the non-sinterable insulating layer on the hybrid ceramic can withstand much higher temperatures without sintering.

The Ceramics/CMC-based approaches, columns 7-9, show that both the uncoated oxide and non-oxide CMCs approaches, columns 7 and 8, require very high temperature CMCs that are not currently available (1550°C and 1500°C, respectively), even while using substantially higher cooling flows than the hybrid ceramic options. When reasonable ceramic substrate temperature is considered, column 9, the best available non-oxide CMC has very high cooling requirements as compared to the baseline Hybrid CMC A in column 1.

The hybrid ceramic structures of the present invention, compared to thermal carrier coating (TBC) coated superalloys, uninsulated ceramics or ceramic matrix composites (CMCs) and TBC-coated CMCs results in the following advantages: higher temperature capability (the insulating layer thermally protects the structural substrate material and maintains it at a lower temperature); significantly reduced cooling requirements (greater than a 90% reduction versus conventionally cooled, TBC-coated superalloys), which results in reduced thermal stresses, more reliable cooling, less

WO 03/026886

PCT/US02/29343

- 16 -

parasitic losses to system efficiency and improved power output (for engines). Other advantages of the hybrid ceramic structures of this invention include: use of lower temperature-capable substrates 8, which have lower cost, provide higher mechanical properties and were previously unusable in high temperature environs. This invention allows use of lower thermal conductivity substrates 8 (due to lower cooling requirements) such as oxide-based materials which can be minimally cooled due to reduced heat fixtures, allows use of ceramic/CMC substrates 8 at lower temperatures, which results in higher reliability, less environmental degradation and better strength, and creep resistance.

~~As compared to current cooled or uncooled ceramics technology (which is usually silicon-based) the hybrid ceramic structure of the current invention: maintains structural layer temperature less than 1200°C while exposed to a 1400°C to 1700°C environment, provides lower cost (less than 25% of the cost of Melt-Infiltrated -SiC/SiC), improves environmental stability, utilizes a versatile manufacturing process, and increases strain tolerance. As compared to superalloys with TBC, the hybrid ceramic structure of this invention reduces cooling (greater than 90% reduction), which increases efficiency 1-2% (resulting in 2-4% fuel savings), increases power output, and reduces emissions.~~

Applications could include but may not be limited to: high velocity, high temperature, or high heat flux environments, wherein: one side of the material is exposed to the hot environment, and the opposite side (or interior surfaces of the structural member) ~~is exposed to cooler environment, whereby heat transfer to the cooler environment is accomplished via: convection, conduction, radiation or any combination of these.~~ Other applications of the present invention could be where heat transfer is sufficient to maintain structural material to acceptable temperatures when the application, for example is, reciprocating piston engines (diesel & gasoline), etc., aircraft surfaces -- exhaust, impinged structures and hypervelocity leading edges, nose tips, etc., and spacecraft and re-entry surfaces.

Now the method of manufacturing the invention will be described in detail. The manufacturing method comprises one or more of the following methods; direct deposition of the insulating layer onto the pre-fired structural ceramic layer (via any of a number of ceramic processing methods known to one skilled in the art);

WO 03/026886

PCT/US02/29343

- 17 -

direct deposition, formation, or fabrication of the structural ceramic layer onto a pre-fired ceramic insulating layer ; formation of a "green" insulating layer, followed by direct formation of the structural ceramic layer onto the green body and subsequently co-firing them to form an integral structure [herein the term "green" refers to an incomplete state of processing of either the structural ceramic layer or the insulating layer: such stages including wet or semi-dried process condition; fully dried; semi-cured; fully cured, but unfired; fired to an intermediate temperature; or processed to an incomplete level of final density]; formation of a "green" structural ceramic member, followed by direct deposition or formation of the insulating layer onto the green body and subsequently co-firing them to form an integral structure; formation of both insulating and structural layers to final desired density and subsequently bonding or attaching them together. Bonding may be by any of a number of high temperature adhesive methods known to those skilled in the art (e.g., phosphate-based or silica-based ceramic adhesives, sol-gel with or without filler particles, polymer pyrolysis methods, reactive metal processes, and other established bonding methods for ceramics).

It is understood that the surface layers of the insulating layer can be modified to enhance surface properties such as erosion resistance and environmental resistance through the use of established surface materials processing technologies including one or more of the following: preferentially densifying the near surface of the insulating layer through application of additional matrix material; surface densification via laser glazing or other similar form of ultra-high temperature surface treatment; post-process surface densification by secondary coatings where the separate layer formed on the surface specifically for erosion resistance or environmental resistance and where the surface layer is inherently thermally and environmentally stable. The surface layer may or may not be insulating or feature all of the attributes of the basic insulating layer stated above.

The present invention may be embodied in other forms without departing from the spirit or essential attributes thereof, and accordingly, reference should be made to both the appended claims and the foregoing specification as indicating the scope of the invention.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A hybrid structure material for use in high temperature applications, comprising: a ceramic insulating layer having a thickness of ≥ 1 mm, and a low thermal conductivity $K_{th} < 4$ W/mK, and having a conductivity/thickness ratio less than 2000 W/m²K, wherein the insulating layer is erosion resistant to high velocity gas and particle impact and thermally stable, non-sinterable and is environmentally stable at temperatures greater than 1200°C ; and a structural ceramic layer of monolithic ceramic or reinforced ceramic, and wherein the structural layer has higher mechanical strength and lower temperature capability than the insulating layer; and wherein the ceramic-insulating layer and structural ceramic layer are bonded together.
2. The hybrid structure of claim 1 wherein the ceramic insulating layer has a thermal stability greater than 1500°C and up to 1700°C and the structural ceramic layer has thermal stability greater than 1000°C and up to 1400°C .
3. The hybrid structure of claim 1 wherein the ceramic insulating layer is a non-sinterable structure having an interconnecting phase or phases of non-sinterable material.
4. The hybrid structure of claim 1 wherein the ceramic insulating layer is further characterized by columnar structures wherein the columns are either non-sinterable, non-contacting, or coated with non-sinterable material.
5. The hybrid structure of claim 1 wherein the ceramic insulating layer is further characterized by hollow ceramic geometric shapes individually stabilized and subsequently formed into an interconnecting network.
6. The hybrid structure of claims 1 wherein the ceramic insulating layer is further characterized in that the ceramic insulating layer does not appreciably densify ($<5\%$ change in density) or consolidate ($<0.5\%$ linear shrinkage in free-standing condition) during 100 hours of exposure to its maximum intended surface temperature.
7. The hybrid structure of claim 3 wherein the interconnecting and/or thermally stabilizing phase of the ceramic insulating layer is comprised of either a single or compound stable oxide, selected from the group consisting of:

SIMPLE OXIDES	Alumina, Silica, Zirconia, Hafnia, Beryllia, Ytria, Titania, Chromia, Baria, Magnesia, Ni oxide, Ca oxide, V oxide, Scandia
Rare Earth Oxides	Ceria, Erbium, Ytterbia, and other rare earth oxides

WO 03/026886

PCT/US02/29343

-19-

Hafnates & Zirconates	Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Lanthanum, Praseodymium and other rare earths
Aluminates	YAG, Mg aluminate, Ni aluminate, Ce aluminate, Ca aluminate
Silicates	Mullite, Zircon, Ca silicates, Mg silicates, Mg and Ca aluminosilicates
Germanates	Yttrium, Zirconium, Hafnium, Cerium
Phosphates	Aluminum, Yttrium, Lanthanum
Others	Ca tungstate, Zr scandate,

8. The hybrid structure of claim 7 wherein the structural ceramic layer comprises an oxide from the oxide-based family above and is comprised of single or compound oxides formed by a method or methods selected from the group consisting of hot pressing, pressureless sintering, hot isostatic pressing, sol-gel, slurry processing, vacuum infiltration, pressure casting, chemical vapor deposition, physical vapor deposition, or reaction processing by directed metal oxidation.
9. The hybrid structure of claim 8 wherein the oxide structural ceramic layer comprises a composite whose matrix contains additives selected from the group consisting of whiskers, platelets, elongated grains, discontinuous fibers or continuous fibers.
10. The hybrid structure of claim 9 wherein the structural ceramic layer contains continuous fibers which are comprised of any of the polycrystalline multi-filament tows or single crystal mono-filaments and being formed by a method or methods, selected from the group consisting of slurry impregnation, vacuum infiltration, pressure casting, reaction forming, or chemical vapor infiltration.
11. The hybrid structure of claim 10 wherein the fibers within the structural ceramic layer are selected from the group consisting of alumina, mullite, aluminosilicate, YAG, YAG/alumina eutectics, sapphire, and the fibers comprise >25% by volume of the total composite volume.
12. The hybrid structure of claims 11 wherein the matrix within the structural ceramic layer is densified in the final product to >50% theoretical density.
13. The hybrid structure of claims 10 wherein the structural ceramic layer fibers are coated with protective or "debonding" interface coatings selected from the group consisting of C, BN, fugitive layers, sheelite structures, monazites, xenotimes, or germanates.

WO 03/026886

PCT/US02/29343

-20-

14. The hybrid structure of claims 10 wherein the structural ceramic layer is further characterized having a low through-thickness thermal conductivity ($K_{th} < 4$ W/mK at maximum substrate material temperature), a moderate thermal expansion coefficient ($CTE > 5$ ppm/ $^{\circ}$ C), a relatively low elastic modulus ($E < 150$ GPa), and a moderate mechanical strength (generally $\sigma < 300$ MPa in 2D layups).

15. The hybrid structure of claim 1 wherein the structural ceramic layer is from the non-oxide-based family of ceramics comprised of single or compound metal carbides, nitrides, silicides, or borides and formed by any of a variety of methods select from the group of chemical vapor infiltration, melt infiltration, reaction forming (nitriding, directed metal oxidation), hot pressing, pressureless sintering, hot isostatic pressing, or polymer impregnation & pyrolysis.

16. The hybrid structure of claim 15 wherein the non-oxide structural ceramic layer comprises a continuous fiber reinforced composite whose matrix contains additives selected from the group consisting of whiskers, platelets, elongated grains, reinforced with discontinuous fibers or continuous fibers and being formed by a method or methods, selected from the group consisting of slurry impregnation, vacuum infiltration, pressure casting, reaction forming, or chemical vapor infiltration.

17. The hybrid structure of claim 16 wherein the structural ceramic layer contains continuous fibers which are comprised of any of the polycrystalline multi-filament tows or single crystal mono-filaments.

WO 03/026886

PCT/US02/29343

-21 -

18. The hybrid structure of claim 16 wherein the structural ceramic layer comprises a continuous fiber reinforced composite whose matrix is a material selected from the group consisting of;

Carbides	Nitrides	Borides	Silicides
Silicon	Silicon	Molybdenum	Molybdenum
Tungsten	Silicon-Carbon (SiCN)	Hafnium	Hafnium
Molybdenum	Aluminum	Zirconium	Zirconium
Hafnium	Molybdenum	Tantalum	Tantalum
Zirconium	Hafnium	Titanium	Titanium
Tantalum	Zirconium	Niobium	Niobium
Titanium	Tantalum	Chromium	Chromium
Niobium	Titanium	Vanadium	
Chromium	Niobium		
	Boron		

19. The hybrid structure of claim 18 wherein the structural ceramic layer continuous fiber reinforced composite contains fibers comprised of a material selected for the group consisting of; polycrystalline multi-filament tows or mono-filaments of silicon carbide, silicon carbo-nitride, silicon nitride, with or without small additions of Ti, Zr, or B.
20. The hybrid structure of claim 18 wherein the structural ceramic layer continuous fiber reinforced composite the fibers comprise >25% by volume of the total composite volume.
21. The hybrid structure of claim 18 wherein the structural ceramic layer continuous fiber reinforced composite the matrix is densified to >50% theoretical density (<50% porosity in the matrix phase).
22. The hybrid structure of claim 18 wherein the structural ceramic layer continuous fiber reinforced composite the fibers are coated with protective debonding interface coatings selected from a group consisting of C, BN, layered SiC, SiCBN, or any combination thereof.
23. The hybrid structure of claim 18 wherein the structural ceramic layer continuous fiber reinforced composite such composites having a relatively high through-thickness thermal conductivity of $K_{th} > 4 \text{ W/mK}$, a low thermal expansion coefficient of $CTE < 5 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$, a high elastic modulus of $E > 150 \text{ Gpa}$, and a mechanical strength of $\sigma > 250 \text{ MPa}$ in 2D layups.

WO 03/026886

PCT/US02/29343

-22 -

24. The hybrid structure of claim 1 having a ratio of in-plane elastic moduli of ceramic insulating layer and structural ceramic layer is between 0.05 and 0.5.
25. The hybrid structure of claims 1 having a ratio of in-plane thermal expansion coefficients of insulating layer and structural layer is between 0.5 and 1.2 .
26. The hybrid structure of claims 1 where the insulating layer comprises multiple layers of the ceramic insulating layer.
27. The hybrid structure of claim 26 where the insulating layer has a surface layer modified for improved erosion resistance.
28. The hybrid structure of claim 26 where the insulating layer comprises two or more layers having differing thermal expansions selected so as to minimize differential thermal strains in the layer.
29. The hybrid structure of claim 26 where the insulating layer contains one or more layers which have graded composition and/or porosity.

WO 03/026886

PCT/US02/29343

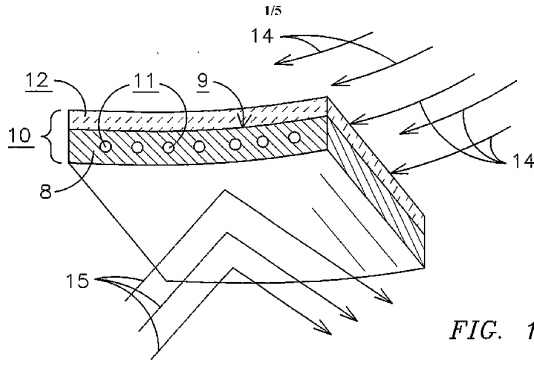


FIG. 1

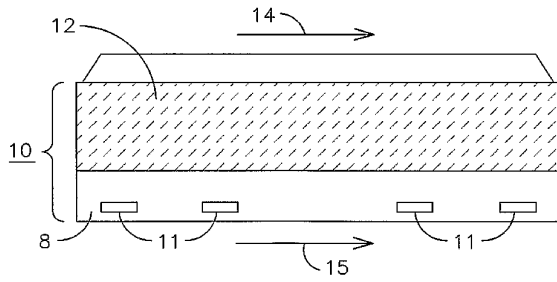


FIG. 2

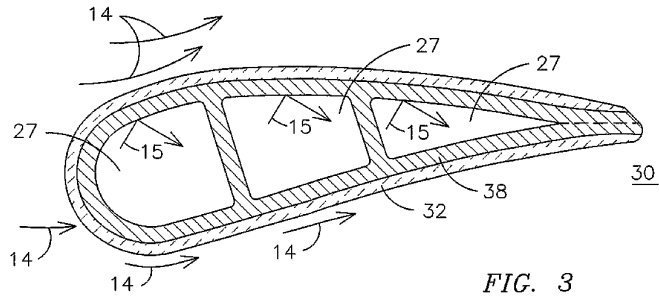


FIG. 3

WO 03/026886

2/5

PCT/US02/29343

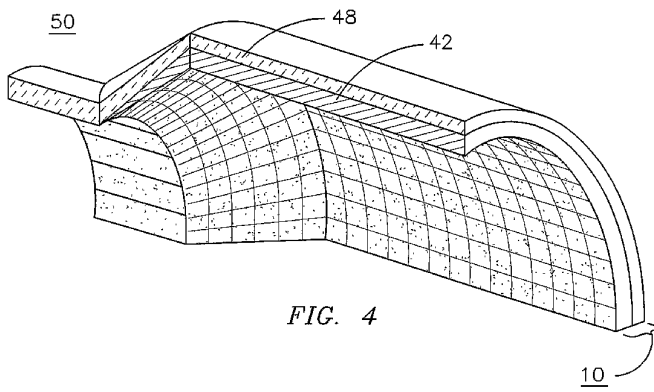


FIG. 4

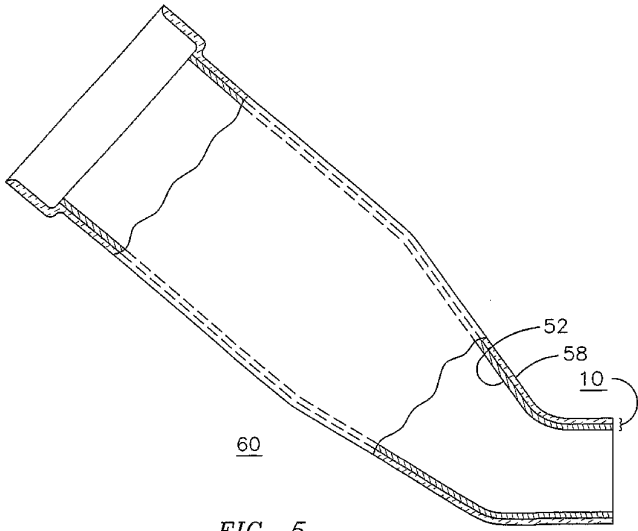


FIG. 5

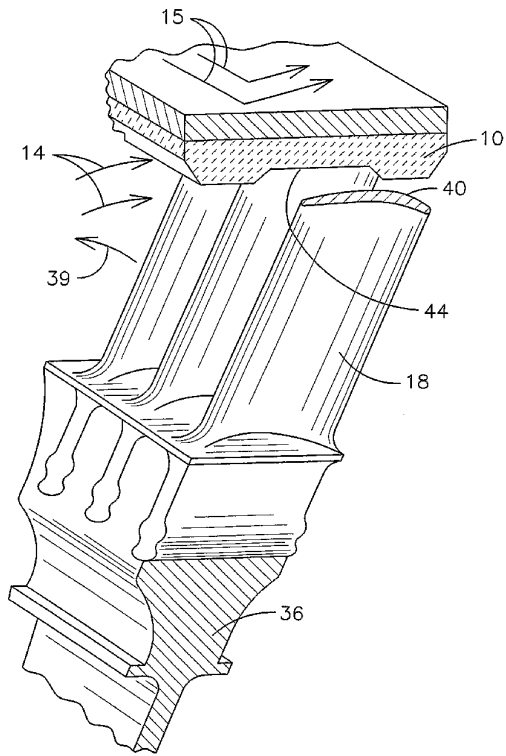


FIG. 6

FIG. 7A
FIG. 7B
FIG. 7

Comparison of Hybrid Ceramic/CMC to Alternate Approaches

Convection Heat Transfer Conditions: HTC hot = 5000 W/m²k; T_{hot} = 1600°C; T_{cooling} = 500°C

Example Property	Hybrid Ceramic/CMC-based		TBC/Superalloy-based			Ceramic/CMC-based			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Maximum Substrate Temp. °C	1200	1100	1300	950	950	950	1550	1500	1200
Substrate Kth W/mR	2	3	12	15	15	15	2	12	12
Substrate Thickness, mm	4	4	3	3	1	3	3	3	2
Coating Kth, W/mK	1.25	1.25	1.5	1.5	1.5	1.5	0	0	1.5
Coating Thickness, mm	4	4	2	0.3	0.3	2	0	0	0.3

FIG. 7A

WO 03/026886

5/5

PCT/US02/29343

	1576	1571	1561	1275	1275	1515	1550	1500	1400
Maximum Surface Temp. °C	965	904	1251	625	842	865	1175	1375	1033
Substrate Cold-Side Temp. °C	376	471	261	325	325	565	0	0	200
Coating delta-T, °C	235	196	49	325	108	85	375	125	167
Substrate delta-T, °C	80	80	300	200	200	200	200	200	300
Substrate Modulus, GPa	6	6	3.6	15	15	15	5	5	3.6
CTE ppm/°C	51	42	24	439	146	114	169	56	81
CMC stress, Mpa	100%	157%	104%	13746%	3911%	671%	161%	277%	1222%
Coating	Baseline: Typical of Proposed CMC shows potential of using low kth substrates	Lower temperature CMC substrates can still be effectively cooled	Hybrid structure can be effectively applied to monolithics also	Typical of static gas path surfaces (e.g., vane platform)	Typical of SOA thin-walled cast vanes & blades (50°C, ATS)	Latest SOA in TBC not applicable to thin-walled airfoils	These illustrate the feasibility of trying to cool uncoated CMC's for this environment. Need >1550°C oxide CMC or >1500°C to be feasible.	Even applying conventional TBC's to the best CMC's will not achieve near the same effect as thick-insulating layers	

FIG. 7B

【 国際公開パンフレット (コレクション) 】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
3 April 2003 (03.04.2003)

PCT

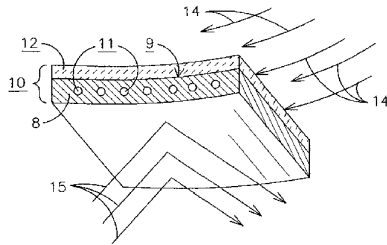
(10) International Publication Number
WO 03/026886 A3

- (51) International Patent Classification: **B32B 18/00**,
C04B 37/00, 38/08, 35/80, F01D 11/12
- (52) International Application Number: PCT/US02/29343
- (53) International Filing Date: 17 September 2002 (17.09.2002)
- (54) Filing Language: English
- (55) Publication Language: English
- (56) Priority Data: 09/963,278 26 September 2001 (26.09.2001) US
- (57) Applicant: **SIEMENS WESTINGHOUSE POWER CORPORATION** [US/US]; 4400 Alafaya Trail, Orlando, FL 32826-2399 (US).
- (58) Inventors: **MORRISON, Jay, A.**; 2423 Turnberry Drive, Oviedo, FL 32765 (US). **BURKE, Michael, A.**; 4723 Wallingford Street, Pittsburgh, PA 15213 (US). **MERRILL, Gary, B.**; 12206 Shadowbrook Lane, Orlando, FL 32826-2399 (US).
- (59) Int. Cl. Class. (US): LANE, Jay, E.; 4468 Maple Lane, Murrysville, PA 15668 (US).
- (60) Agents: **MUSONE, John, P.** et al.; Siemens Corporation - Intellectual Property Dept., 186 Wood Ave. South, Iselin, NJ 08830 (US).
- (61) Designated States (national): CA, JP.
- (62) Designated States (regional): European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (63) Published: with international search report
- (64) Date of publication of the international search report: 6 November 2003



WO 03/026886 A3

(54) Title: HYBRID CERAMIC MATERIAL COMPOSED OF INSULATING AND STRUCTURAL CERAMIC LAYERS



(57) Abstract: A hybrid ceramic structure (10), for use in high temperature environments such as in gas turbines, is made from an insulating layer (12) of porous ceramic that is thermally stable at temperatures up to 1700 C bonded to a high mechanical strength structural layer (8) of denser ceramic that is thermally stable at temperatures up to 1200 C, where optional high temperature resistant adhesive (9) can bond the layers together, where optional cooling ducts (11) can be present in the structural layer and where hot gas (14) can contact the insulating layer (12) and cold gas (15) can contact the structural layer (8).

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internat. Application No. PCT/US 02/29343
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B32B18/00 C04B37/00 C04B38/08 C04B35/80 F01D11/12		
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) IPC 7 B32B C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 197 424 B1 (LUDEMAN EVAN MCNEIL ET AL) 6 March 2001 (2001-03-06) cited in the application claims 2,12,13 column 8, line 43 - line 61 column 9, line 3 - line 8	1-29
X	EP 0 751 104 A (ROLLS ROYCE PLC) 2 January 1997 (1997-01-02) claims 17,19,23,24 column 4, line 5 -column 5, line 31	1-29
A	WO 01 46084 A (SIEMENS WESTINGHOUSE POWER) 28 June 2001 (2001-06-28) claims page 13, paragraph 2	1-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 doubt 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 25 April 2003		Date of mailing of the international search report 08/05/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5010 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Internat	Application No
				PCT/US 02/29343	
Parent document cited in search report		Publication date	Parent family member(s)	Publication date	
US 6197424	B1	06-03-2001	DE 69901440 D1	13-06-2002	
			DE 69901440 T2	21-11-2002	
			EP 1068161 A1	17-01-2001	
			JP 2002507688 T	12-03-2002	
			WO 9948837 A1	30-09-1999	
EP 0751104	A	02-01-1997	CA 2177657 A1	30-12-1996	
			EP 0751104 A2	02-01-1997	
			JP 9013007 A	14-01-1997	
			US 5962076 A	05-10-1999	
			US 5780146 A	14-07-1998	
WO 0146084	A	28-06-2001	EP 1244605 A1	02-10-2002	
			WO 0146084 A1	28-06-2001	

フロントページの続き

- (72)発明者 バーケ, マイケル, エイ
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 5 2 1 3 ピッツバーグ ウォリングフォード・ストリー
ト 4 7 2 3
- (72)発明者 メリル, ゲアリー, ビイ
アメリカ合衆国 フロリダ州 3 2 8 2 8 オーランド シャドウブルック・レーン 1 2 2 0 6
- (72)発明者 レーン, ジェイ, イー
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 5 6 6 8 マレスビル メイプル・レーン 4 4 6 8
- F ターム(参考) 4F100 AA05A AA12A AA15A AA17A AA19A AA20A AD00A AD00B BA02 BA25A
DG01A DG04A DH00A JB02B JJ01A JJ01B JJ02A JK01B YY00A
4G026 BA03 BA04 BA05 BA15 BB35 BB37 BC01 BD01 BF01 BG02
BH02