

(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2004-507620

(P2004-507620A)

(43) 公表日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int. Cl.⁷

C23C 28/04

F01D 5/28

F01D 9/02

F01D 25/24

F02C 7/00

F I

C23C 28/04

F01D 5/28

F01D 9/02 102

F01D 25/24 K

F01D 25/24 N

テーマコード (参考)

3G002

4K044

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-522575 (P2002-522575)
 (86) (22) 出願日 平成13年8月21日 (2001.8.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年2月28日 (2003.2.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/026131
 (87) 国際公開番号 W02002/018674
 (87) 国際公開日 平成14年3月7日 (2002.3.7)
 (31) 優先権主張番号 09/651, 935
 (32) 優先日 平成12年8月31日 (2000.8.31)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CA, JP

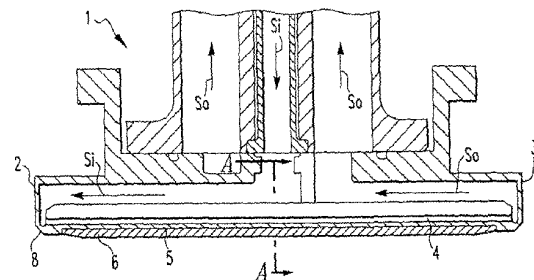
(71) 出願人 599078705
 シーメンス ウェスチングハウス パワー
 コーポレーション
 SIEMENS WESTINGHOUSE
 POWER CORPORATION
 アメリカ合衆国 フロリダ州 32826
 -2399 オーランド エムシー301
 アラファヤ・トレイル 4400
 (74) 代理人 100088454
 弁理士 加藤 紘一郎
 (72) 発明者 キシア, ジョン, ユアン
 アメリカ合衆国 フロリダ州 32708
 ウィンター・スプリングス ナンディナ
 ・テラス 218

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タービン部品の断熱被覆層システム

(57) 【要約】

複合断熱被覆層システムは、基体の一部の上の第1の複合断熱被覆層と、基体の端縁部上の第2の付着断熱被覆層とを含む。第1の複合被覆層は比較的厚く、好ましくは、高い熱膨張率を有するセラミック中空球体がリン酸塩結合母材内に含まれる削磨性ハネカム金属構造を有するもろい漸変断熱材を含む。端縁部の第2の付着被覆層は比較的薄く、好ましくは、 ZrO_2 及び Y_2O_3 より成る電子ビーム物理的蒸着断熱被覆層より成る。もろい漸変絶縁層は現在の断熱被覆層を超える厚さに製造できるため、大きな熱的保護が得られる。優れた耐侵食性及び削磨性も得られる。複合断熱被覆層システムは、リングシールセグメント、静翼セグメントのシュラウド、移行部及び燃焼器のような燃焼タービンのコンポーネントに有用である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属基体と、
基体の一部の上の第 1 の複合断熱被覆層と、
第 1 の複合断熱被覆層の周面に隣接して基体の少なくとも端縁部上に付着された第 2 の断熱被覆層とより成る断熱被覆層システム。

【請求項 2】

第 1 の複合断熱被覆層は金属基体の凹部に埋め込まれている請求項 1 の断熱被覆層システム。

【請求項 3】

第 1 の複合断熱被覆層は、その厚みの約 10 乃至約 80 % の深さ基体に埋め込まれている請求項 2 の断熱被覆層システム。

【請求項 4】

第 1 の複合断熱被覆層は、その厚みの約 20 乃至約 50 % の深さ基体に埋め込まれている請求項 2 の断熱被覆層システム。

【請求項 5】

第 1 の複合断熱被覆層の厚さは約 1 乃至約 6 mm である請求項 1 の断熱被覆層システム。

【請求項 6】

第 1 の複合断熱被覆層の厚さは約 2 乃至約 4 mm である請求項 1 の断熱被覆層システム。

【請求項 7】

第 2 の付着断熱被覆層の厚さは第 1 の複合断熱被覆層の厚さより小さい請求項 1 の断熱被覆層システム。

【請求項 8】

第 2 の付着断熱被覆層の厚さは約 0.2 乃至約 1 mm である請求項 1 の断熱被覆層システム。

【請求項 9】

第 2 の付着断熱被覆層の厚さは約 0.3 乃至約 0.7 mm である請求項 1 の断熱被覆層システム。

【請求項 10】

第 1 の複合断熱被覆層の周面領域の厚さは第 1 の複合断熱被覆層の残部の厚さより小さい請求項 1 の断熱被覆層システム。

【請求項 11】

周面領域は下層の金属基体により画定される平面から約 5 乃至約 10 度テイパーしている請求項 10 の断熱被覆層システム。

【請求項 12】

第 1 の複合断熱被覆層は、開いたセルを有するハネカムを備えた金属支持構造より成る請求項 1 の断熱被覆層システム。

【請求項 13】

ハネカムの少なくとも一部の上の酸化物表面被覆層をさらに備えた請求項 12 の断熱被覆層システム。

【請求項 14】

ハネカムにはセラミック母材が少なくとも部分的に充填されている請求項 13 の断熱被覆層システム。

【請求項 15】

第 2 の付着断熱被覆層は ZrO_2 及び Y_2O_3 より成る請求項 1 の断熱被覆層システム。

【請求項 16】

第 2 の付着断熱被覆層は電子ビーム物理的蒸着被覆層である請求項 1 の断熱被覆層システム。

【請求項 17】

金属基体は燃焼タービンの部品を構成する請求項 1 の断熱被覆層システム。

10

20

30

40

50

【請求項 18】

金属基体はリングシールセグメント、燃焼器、移行部、内側プラットフォームまたは外側プラットフォームである請求項 17 の断熱被覆層システム。

【請求項 19】

複合断熱被覆層システムを形成する方法であって、
金属基体の一部を第 1 の複合断熱被覆層で覆い、
第 1 の複合断熱被覆層の周面に隣接する基体の少なくとも端縁部上に第 2 の断熱被覆層を付着させるステップより成る複合断熱被覆層システムの形成方法。

【請求項 20】

第 1 の複合断熱被覆層は金属基体の凹部に埋め込まれ、第 2 の付着断熱被覆層より厚い請求項 14 の方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は、消耗性断熱被覆層に関し、さらに詳細には、タービンリングセグメントのような燃焼タービンのコンポーネントへのかかる被覆層の使用に関する。

【0002】

【背景情報】

燃焼タービンの金属コンポーネントの動作温度は非常に高いため、しばしば断熱被覆層（TBC）の使用を必要とする。従来の TBC は通常、ジルコニアの薄い層より成る。多くの用途において、これらの被覆層は耐侵食性と共に消耗性を備えなければならない。例えば、タービン翼先端部に厳密な公差で嵌合するタービンリングシールセグメントは、耐侵食性を備え、タービン翼の損傷を減少するために優先的に摩耗または消耗しなければならない。 20

【0003】

下層の金属への十分な接着性を与えるために、従来の TBC は、例えば 0.5 mm 未満の比較的薄い層として形成される。この厚みは、被覆層と金属基体との間の熱膨張率のミスマッチによる制約を受ける。しかしながら、このように薄い層は被覆層の熱伝達特性を制限し、最適な耐侵食性及び消耗性を与えない。

【0004】

改良型ガスタービンの効率改善目標は、広範囲の現在の技術の改良だけでなく幾つかの重要な技術におけるブレイクスルーをあてにしている。かかる重要な問題の 1 つは、回転翼先端部のクリアランスを厳密に制御することにある。これには、タービン熱シールドまたはタービン外側シールとしても知られるタービンリングセグメントが回転翼先端部との機械的摩擦を吸収できなければならない。 30

【0005】

閉ループ蒸気冷却型タービンのリングセグメントでは、この摩擦の目的のためにリングセグメントの表面上に約 0.1 インチの断熱被覆層を設ける必要がある。最も最近の最新型ガスタービンでは、第 1 段のリングセグメントにおける高温スポットガス温度は 2,800 E F である。かかる高熱負荷の下では、TBC 表面温度は 2,400 E F になることが予想される。TBC の最高表面温度は 2,100 E F という制約があるため、従来の消耗性 TBC を使用することができない。 40

【0006】

電子ビーム物理的蒸着断熱被覆層（EB-PVD TCB）は、かかる高い表面温度に対する 1 つの解決法である。しかしながら、EB-PVD TCB は、消耗性が十分でなく、従来のタービンリングセグメントに使用しても満足な結果が得られるとは考えられない。

【0007】

充填ハネカム構造より成るもろい漸変絶縁体（FGI）は、タービンリングセグメントに消耗性を与えるための 1 つの方法として提案されている。FGI 材料は、本願の一部とし 50

て引用する米国特許出願第 09 / 261、721 号に記載されている。F G I を有効な消耗性材料として使用するの、受け入れ可能な消耗性を得るために被覆層の巨視的多孔度を制御できるからである。この被覆層は、中空セラミックの球がリン酸アルミニウム母材内に包まれたものより成る。このセラミック被覆層を金属基体に接着できるようにするには、金属基体にろう付けされた耐高温性ハネカム合金を使用する。ハネカムは F G I 充填材の機械的固定手段として働き、化学的接合のための大きな表面積を提供する。しかしながら、タービンリングセグメントのような F G I ハネカム被覆層の実用的な用途に関する重要な問題の 1 つは、リングセグメントの端縁部及び隅部が高温ガスの対流に曝されることである。端縁部及び隅部を充填ハネカムで包もうとすると、製造上大きな問題点が発生する。

10

【0008】

本発明は、上記問題に鑑みて、また従来技術の他の問題点を解消するために考案されたものである。

【0009】

【発明の概要】

本発明は、リングシールセグメントなどのようなガスタービンコンポーネントに利用できる耐高温性で断熱性及び／または消耗性を有する複合被覆層システムを提供する。この被覆層システムは、コンポーネントの一部を覆う第 1 の複合断熱被覆層と、コンポーネントの端縁部を覆う第 2 の付着断熱被覆層とを含む。

【0010】

好ましい第 1 の複合断熱被覆層は、金属基層または基体、金属ハネカム構造及びセラミック充填材より成る複合材を含む。セラミック充填材は、好ましくは、耐高温性及び優れた断熱性を与えるためにリン酸塩の母材内に設けた中空のセラミック球体より成る。その結果得られるシステムはコンプライアンス性を有し、セラミックと金属基体材料との間の種々の熱的ひずみを吸収する。ハネカム／セラミック複合材は、金属ハネカムを保護し断熱するために、オプションとしてのセラミック層を上設けることができる。

20

【0011】

第 2 の付着断熱被覆層は、コンポーネントの端縁部を覆い、例えば、 $ZrO_2 - 8wt\% Y_2O_3$ のようなジルコニアとイットリアの組み合わせより成るのが好ましい。端縁部の付着断熱被覆層は、好ましくは、電子ビーム物理的蒸着 (E B - P V D) 法により施される。E B - P V D によるセラミックは、好ましくは、柱状の微細構造を有し、この構造は優れたひずみ許容性を与える。機械的負荷または熱サイクルの下で、E B - P V D によるセラミックの柱状組織は、ひずみサイクルがコンポーネントに加えられると互いに離れるだけでなく近づく方向に移動することができる。

30

【0012】

本発明の被覆層システムは、改善された断熱特性だけでなく優れた消耗性を示す。第 1 の複合被覆層のハネカム構造は、セラミック材料と下層の金属基体／コンポーネントの間に良好な接着性を与える。処理時にハネカムのセル内にセラミックを浸透させることにより、ハネカムはセラミックと金属との間の接着性を向上させる機械的固着をさらに強固にする。この複合物により、例えば 2 mm またはそれ以上のオーダーの比較的厚い断熱被覆層がガスタービンの金属製高温部品に非常に大きい耐高温性を与えることができる。

40

【0013】

この被覆層システムは、適切な消耗性を与えるだけでなく、優れた耐侵食性を有する。例えば、リングシールセグメント上のセラミックは、リングシールセグメントと翼先端部が摩擦する場合に翼の金属に対して優先的に摩耗しなければならない。この性質は、翼先端部のクリアランスを制限し、同様な状況では従来の T B C 被覆層による生じる翼先端部の損傷を発生させることなくエンジン効率の改善を可能にする。

【0014】

本発明は、リングシールセグメント、移行部、燃焼器、静翼プラットフォームなどに使用可能な高い耐久性と低コストの断熱被覆層システムを提供する。

50

【0015】

本発明は、1つの局面において、金属基体と、基体の一部の上の第1の複合断熱被覆層と、第1の複合断熱被覆層の周面に隣接して基体の少なくとも端縁部上に付着された第2の断熱被覆層とより成る断熱被覆層システムを提供する。

【0016】

本発明は、別の局面において、金属基体の一部を第1の複合断熱被覆層で覆い、第1の複合断熱被覆層の周面に隣接する基体の少なくとも端縁部上に第2の断熱被覆層を付着させるステップより成る複合断熱被覆層システムの形成方法を提供する。

【0017】

本発明の上記及び他の特徴は、以下の説明を読めばより明らかになるであろう。

10

【0018】

【好ましい実施例の詳細な説明】

図1及び2は、従来型タービンリングセグメントに使用される本発明の断熱被覆層システムを示す。タービンリングセグメント1は、前方端縁部2及び後方端縁部3を有する。タービンリングセグメント1内における公知の態様の蒸気の流れは、図1に示すように、流入する蒸気を表す矢印 S_i と流出する蒸気を表す S_o とで表される。タービンリングセグメント1の表面近くには、乱流冷却孔が設けられている。

【0019】

図1及び2に示すように、タービンリングセグメント1は、動作時に非常に高い温度に曝される基体5を有する。本発明によると、基体5の一部の上には第1の複合断熱被覆層6が設けられている。第2の付着断熱被覆層8は、基体5の端縁部上であって第1の複合断熱被覆層6の周面近くに設けられている。第1の複合断熱被覆層6は比較的厚く、タービンリングセグメント1の摩耗または消耗領域上に提供される。第2の付着断熱被覆層8は比較的薄く、タービンリングセグメント1の摩擦のない表面に設けられる。

20

【0020】

好ましい実施例における第1の複合断熱被覆層6は、米国特許出願第09/261、721号に記載されたような消耗性を有するFGI充填ハネカム複合材より成る。FGI層は、好ましくは、コンポーネントの摩擦の可能性のある表面上にろう付けされる。FGI被覆層6のハネカムは基体5内に埋め込まれており、優れたろう付け強度のような利点を提供する。

30

【0021】

第2の付着断熱被覆層8は、好ましくは、ジルコニアとイットリアのようなEB-PVDセラミックより成り、セラミックの重量%の大部分はジルコニアである。例えば、セラミックは、好ましくは、1乃至20重量%の Y_2O_3 と、残りの ZrO_2 及び少量のドーパント及び不純物より成る。特に好ましいEB-PVD TBCの組成は、 $ZrO_2 - 8wt\% Y_2O_3$ である。

【0022】

図3は、図2のタービンリングセグメント1の左端縁部の拡大断面図である。第1の複合断熱被覆層6は厚さが T_1 であり、基体5の深さ T_2 の凹部領域に埋め込まれている。この埋め込み深さ T_2 は通常、厚さ T_1 の約10乃至約80%であり、好ましくは、約20乃至約50%である。第2の付着断熱被覆層8は厚さが T_3 であり、基体5の凹部のない端縁部領域に設けられている。厚さ T_3 は厚さ T_1 の約5乃至約50%であり、好ましくは約10乃至約30%である。

40

【0023】

第1の複合断熱被覆層6の厚さ T_1 は、好ましくは、約1乃至約6mmの範囲であり、さらに好ましくは約2乃至約4mmである。凹部または埋め込み深さ T_2 は、好ましくは約0.5乃至約3mm、さらに好ましくは約0.7乃至約2mmである。第2の付着断熱被覆層8の厚さ T_3 は、好ましくは約0.2乃至約1mm、さらに好ましくは約0.3乃至約0.7mmである。

【0024】

50

図3に最も良く示すように、F G I 複合断熱被覆層6の周面領域はテーパー付きであり、付着層により覆われる端縁部を提供する。この被覆層6は、F G I 被覆層6が適用される下層の基体5の面から約5乃至約10度の角度Aでテーパーするのが好ましい。

【0025】

一例として、従来の第1段リングセグメントに用いるT B Cシステムは、以下の寸法によると設計目的を満足できる。即ち、F G I 充填ハネカムの厚さ T_1 は0.12インチ；基体内に埋め込まれるハネカムの厚さ T_2 は0.04インチ；テーパー角度Aは7°；E B - P V D T B Cの組成は $ZrO_2 - 8wt\% Y_2O_3$ ；及びE B - P V D T B Cの厚さ T_3 は0.02インチである。

【0026】

図4は、本発明の被覆層システムに使用可能なF G I 複合断熱被覆層の一部の概略的平面図である。この複合断熱被覆層は、開いたセルのあるハネカムより成る金属支持構造12を有する。セラミック母材14の内部にセラミック粒子16が閉じ込められるセラミック充填材は、ハネカム12のセルを充填している。ハネカム支持構造12を図4に示すが、開いたセルを含む他の幾何学的構造も本発明により使用可能である。

【0027】

ハネカム12のセルの好ましい幅は約1乃至7mmである。ハネカム12の壁厚は、好ましくは、約0.1乃至約0.5mmである。ハネカム12は、好ましくは、例えば、P M 2 0 0 0のような鉄系酸化物分散強化（O D S）合金またはN i m o n i c 1 1 5またはI n c o n e l 7 0 6のような耐高温ニッケル超合金である少なくとも1つの金属より成る。P M 2 0 0 0は、約20重量パーセントのC r、5.5重量パーセントA l、0.5重量パーセントT i、0.5重量パーセントの Y_2O_3 と残りのF eより成る。N i m o n i c 1 1 5は、約15重量パーセントのC r、15重量パーセントのC o、5重量パーセントのA l、4重量パーセントのM o、4重量パーセントのT i、1重量パーセントのF e、0.2重量パーセントのC、0.04重量パーセントのZ rと残りのN iより成る。I n c o n e l 7 0 6は、約37.5重量パーセントのF e、16重量パーセントのC r、2.9重量パーセントのC o、1.75重量パーセントのT i、0.2重量パーセントA l、0.03重量パーセントのCと残りのN iより成る。

【0028】

ハネカム12の壁部は、好ましくは、厚さ約0.005乃至5ミクロンの酸化物表面被覆を有する。酸化物表面被覆は、アルミナ、チタニア、イットリア及びハネカム材料の組成に関連する他の安定な酸化物のような金属酸化物より成る。

【0029】

セラミック充填材のセラミック母材14は、好ましくは、モノアルミナムホスフェート、リン酸イットリウム、リン酸ランタン、リン酸ホウ素及び他の耐熱性リン酸塩のような少なくとも1つのリン酸塩またはリン酸塩でない結合剤などより成る。セラミック母材14はまた、ムライト、アルミナ、セリア、ジルコニアのようなセラミック充填材粉末を含むことができる。オプションとして用いるセラミック充填材粉末の好ましい平均粒径は、約1乃至約100ミクロンである。

【0030】

図4に示すように、中空のセラミック粒子16は球形であるのが好ましく、ジルコニア、アルミナ、ムライト、セリア、Y A Gなどより成る。中空のセラミック球体16の好ましい平均サイズは、約0.2乃至1.5mmである。

【0031】

図5は、本発明の一実施例による被覆層システムに使用可能な複合断熱被覆層を示す一部が概略的な側断面図である。ハネカム支持構造12、セラミック母材14及び中空のセラミック球体16は、例えば、ニッケル系超合金、コバルト系超合金、鉄系超合金、O D S超合金のような合金または金属間材料である金属基体5に固着されている。ろう付け材20により複合被覆層を基体5に固着するのが好ましい。ろう付け材20は、A M S 4 7 3 8またはM B F 1 0 0のような材料より成る。図5の実施例では、ろう付け材20により

10

20

30

40

50

複合断熱被覆層を基体 5 に固定するが、被覆層を基体に固定する他の任意適当な手段を用いることができる。好ましい実施例における金属基体 5 は、リングシールセグメントのような燃焼タービンのコンポーネントである。

【0032】

金属支持構造及びセラミック充填材を含む複合断熱被覆層の厚さ T_1 は、多くの用途において、好ましくは約 1 乃至約 6 mm、さらに好ましくは約 2 乃至約 4 mm である。しかしながら、厚さ T_1 は各用途の特定の熱伝達条件に応じて変更可能である。

【0033】

図 5 の実施例において、セラミック充填材 14、16 はハネカム 12 のセルを実質的に充填する。図 6 に示す別の実施例では、セラミック充填材をさらにハネカム 12 を覆う上層として使用する。図 6 の実施例における上層 22 は、ハネカム 12 のセルを充填したセラミック充填材 14、16 と実質的に同一組成である。あるいは、上層 22 を異なる組成にしてもよい。上層 22 の厚さは、好ましくは、約 0.5 乃至約 2 mm であり、その下層のハネカムの厚さにほぼ比例する。

【0034】

図 7 は、基体 5 とセラミック充填材 14 との間に中間層 24 を設けた本発明の別の実施例を示す。この実施例において、中間層 24 を空所または繊維質断熱材のような低密度充填材により構成することができる。中間層は基体材料に対する断熱性をさらに増加させ、また被覆層のコンプライアンス性の増加に寄与する場合もある。中間層 24 の厚さは、好ましくは、約 0.5 乃至約 1.5 mm である。

【0035】

本発明によると、FGI 複合断熱被覆層は、従来の薄い APS 断熱被覆層 ($1-2 \times 10^6 \text{ W/m}^2$) に匹敵する熱束での動作能力を有する。しかしながら、その利点は、従来の TBC と比べて厚くすることができるため、これらの熱束を 1 つのオーダーだけ減少できることにある。したがって、これに応じて冷却条件が緩和され、エンジンの熱力学的効率が改善される。

【0036】

FGI 複合断熱被覆層は、好ましくは、溶射による従来の TBC に匹敵するかそれよりも優れた耐粒子侵食性を有する。FGI のベースラインタイプの侵食率の測定値を、溶射による従来の TBC 及び従来の消耗性被覆層と比較した結果を以下に示す。

【0037】

表 1

バックフィルハネカム断熱被覆層の定常状態における侵食率

テスト条件

粒径	27 ミクロン
粒子の種類	Al_2O_3
衝撃速度	900 フィート/秒
衝突角度	15°
テスト温度	2300 °F

テスト結果

FGI	従来の TBC	従来の消耗性被覆
3.2	4.6-8.6	50-60
g/kg (摩耗グラム数/被衝撃侵食性媒体のキログラム数)		

【0038】

以下において、FGI ベースラインタイプの消耗性の指標を体積摩耗率 (VWR) で示す。この消耗性は、溶射による従来の消耗性被覆のものに匹敵する。FGI の利点は、基体への金属学的結合及びハネカムに起因するコンプライアンス性による機械的一体性と、例えば従来の被覆より 10 倍以上良好な優れた耐侵食性である。

【0039】

表 2

10

20

30

40

50

F G I と従来の消耗性被覆の消耗性の V W R 比較

接触翼条件	F G I	従来の消耗性被覆 (A P S - Y S Z)
未処理の翼先端部	2	2.5
C B N 被覆翼先端部	15 - 40	250

* V W R = シール摩耗体積 / 翼先端部摩耗体積

注釈：F G I のベースラインタイプは消耗性については最適化されていなかった。

【0040】

本発明の好ましい実施例によると、F G I ハネカムは、鉄系 O D S 合金のためのコバルト系ろう付け材である M B F 100 またはニッケル超合金のための N i c r o b r a z e 135 のような従来の耐高温性ろう付けフォイルまたは粉末を用いて金属基体の表面にろう付けすることができる。M B F 100 は、約 21 重量パーセントの C r、4.5 重量パーセントの W、2.15 重量パーセントの B、1.6 重量パーセントの S i と残りが C o より成る。N i c r o b r a z e 135 は、約 3.5 重量パーセントの S i、1.9 重量パーセントの B、0.06 重量パーセントの C と残りが N i より成る。ろう付けは、真空炉中において約 900 乃至約 1200 E C の温度で約 15 乃至約 120 分間行うのが好ましい。

【0041】

ハネカムは、金属基体の表面にろう付けした後、部分的に酸化させてハネカムの表面上に酸化物皮膜を形成することによりセラミック充填材の接合を助けるようにするのが好ましい。ハネカム表面の部分酸化は、空気中におけるろう付け後の熱処理によるかまたは真空度が約 10^{-4} トルに制御されておればろう付けサイクル中に行うことができる。

【0042】

その後、ハネカムのセルに、中空セラミック粒子及び結合剤より成る流動性セラミック充填材を少なくとも部分的に充填した後、流動性セラミック充填材を加熱して中空セラミック粒子が埋め込まれた相互接続セラミック母材を形成する。流動性セラミック充填材は、好ましくは、中空セラミック粒子と溶剤に分散されたマトリックス形成結合剤とより成る。リン酸塩結合剤溶液の形成に用いる溶媒は水である。この溶剤は、好ましくは、約 30 乃至約 60 重量パーセントの流動性セラミック材より成る。あるいは、流動性セラミック充填材を溶剤なしの粉末として提供することも可能である。流動性セラミック充填材を、好ましくは、攪拌と、完全な充填を行うべくハネカムセルに強制的に充填するための押し棒を用いた手による突き固めとの組み合わせにより、ハネカムの開いたセル内に詰め込むのが好ましい。真空浸透、計量ドクターブレードイング及び他の同様な高体積発生法のよう別な詰め込み法を用いることができる。

【0043】

ハネカム支持構造のセルに流動性セラミック充填材を充填した後、その材料を乾燥させて溶剤を実質的に除去する。適当な乾燥温度は約 60 乃至 120 E C である。

【0044】

充填ステップ及びオプションとしての乾燥ステップの後、流動性セラミック充填材を、好ましくは、約 700 乃至約 900 E C の温度で約 60 乃至約 240 分間焼成することにより加熱する。焼成温度及び時間のパラメータは、好ましくは、中空セラミック粒子を埋め込んだ所望の相互接続セラミック母材を形成するように制御する。焼成を行うと、セラミック母材は、好ましくは、相互接続された骨格構造が中空セラミック粒子と一緒に結合したものとなる。その結果得られるセラミック母材は、好ましくは、酸化物充填材粒子がリン酸アルミニウムの橋絡結合ネットワークにより接合されたものである。

【0045】

好ましい方法において、モノアルミナムホスフェート溶液、ムライト、アルミナ、セリアまたはジルコニアのようなセラミック充填材粉末及び好ましい粒径範囲が約 0.2 乃至約 1.5 mm の中空セラミック球体を含むリン酸塩系セラミック充填材の流動性を有する生の混合物をハネカムに適用して基体のベースと接触させる。生の成型された混合物をその後乾燥させて残留水を除去し、それに続いて焼成してハネカムのセルを充填する耐熱性及

び断熱性を備えたセラミック充填材を形成する。セラミック充填材は、最高約 1 1 0 0 E C またはそれ以上の温度において耐熱保護被覆層、削磨性被覆層及び耐侵食性被覆層として働く。バックフィルしたハネカムセラミック充填材と同一組成のリン酸塩系上層または空気プラズマ溶射または P V D のような別のセラミック被覆層のようなセラミックの上層をオプションとして適用してもよい。

【0046】

リン酸塩の結合剤は、基体のベース及びハネカムの壁部上の両方で酸化物スケールに接合する。熱膨張率のミスマッチにより、セラミック表面の一部に割れが発生することがあるが、ハネカムへの接合及び機械的固着強度はセラミック充填材をハネカムの六角セル内に保持するに十分な大きさである。セル間の固着は、機械的固着をさらに強固にするためにハネカムセルの壁部に孔を形成することによっても達成できる。さらに、ハネカムは、基体表面に垂直でない角度で形成することにより複合物の熱的挙動を改善し、機械的接着性を増加させることができる。

10

【0047】

基体ベースへの接合性を改善するために、セラミック充填材を付着させる前にアルミナまたはムライトのようなプラズマ溶射被覆を金属材料に適用することができる。オプションとして、焼成後に被覆を所望の厚さに切削仕上げしてもよい。被覆にリン酸塩の接合充填材をバックフィルし、滑らかな仕上げが必要であれば調質すればよい。

【0048】

以下の例は、本発明の種々の特徴を明示するものであって、本発明の範囲を限定するものではない。

20

【0049】

例

以下に示す特定の組み合わせの材料、即ち、基体材料である X-45 コバルト系超合金；ハネカム（壁厚 1 2 5 ミクロン、深さ 4 mm、セルサイズ 3. 5 6 mm）の F G I 材である P M 2 0 0 0；ろう付けフォイル材である M B F 1 0 0；モノアルミナムホスフェートの 5 0 % 水溶液；K C M 7 3 焼結ムライト粉末（粒径 2 5 ミクロン）及びアルミナの中空球体（バルク密度 1. 6 g / c c、球径 0. 3 乃至 1. 2 mm）を用いると、F G I 複合被覆層を製造できる。ハネカムは、確立された真真空ろう付け法により基体表面にろう付けする。M B F 1 0 0 ろう付けフォイルを形に切り取って、ハネカムの直ぐ下に正確に配置した後、基体上に位置決めする。次いで、ハネカム／フォイル組立体を空気中で基体に抵抗ろう付けすることによりハネカムを定位置に仮付けする。基体へハネカムを仮付けすることにより、ろう付けサイクルの間ハネカムがスプリングバックして基体表面から離れるのを防止する。その後、表 3 に示すスケジュールに従って真真空ろう付けを行う。

30

【0050】

表 3

ランプ速度	温度	時間
4 E C / 分	1 0 6 6 E C	1 0 分間保持
4 E C / 分	1 1 9 5 E C	1 5 分間保持
炉冷却	1 0 3 8 E C	
窒素ガスによる 強制冷却	9 3 E C	

40

【0051】

このプロセスの次の段階は、球体をハネカムセルへ接合するためのスラリーの調製である。スラリーは、4 9. 3 重量パーセントのモノアルミナムホスフェート水溶液と、5 0. 7 重量パーセントの K C M ムライト粉末とより成る。これら 2 つの成分を、粉末が水溶液中で完全に分散するまで不活性容器中で混合する。その後、この溶液を最小限 2 4 時間放置して粉末から金属不純物を溶解する。

【0052】

次いで、スラリーをろう付けしたハネカムの表面に適用して、セル壁部の表面上にダスト

50

被覆層を形成する。この適用は、空気スプレーガンを用い約 20 p s i の圧力で行う。ダスト被覆層は、セラミック中空球体を閉じ込めるための弱い接着剤として働く。このプロセスの次の段階は、湿潤化したハネカムセルへの球体の適用である。セル体積の約 3 分の 1 乃至半分を充填するに十分な球体を投与する。球体の適用は必ずしも計量プロセスである必要はない。唐辛子ポット法 (pepper pot approach) を、合理的な注意を払い且つ個々のセルに適用される量を考慮しながら行うことができる。正確な量の球体を適用した後、剛毛付き突き固めブラシにより球体をセルに詰め込んで、部分的に詰め込んだセル内にギャップまたは空気ポケットが残らないようにする。突き固めを完了した後、上述のプロセスをセルが湿った球体で完全に充填されるまで繰り返す。球体を充填するためにスラリーのスプレー及び球体の詰め込みを一度または二度繰り返す必要がある。球体が充填されると、スラリーの飽和被覆材を適用して残りの空間が充填されスラリーが浸透するようにする。必要とあれば、基体の一部をマスキングしてスラリーに接触しないようにする。

10

【0053】

湿った充填作業が完了した後、湿った生の混合物を周囲温度の空气中に 24 乃至 48 時間の間放置することにより乾燥させる。その後、空气中で以下に示す熱処理を行って本発明の耐熱性のある接合本体を形成する。

【0054】

表 4

開始温度 (E C)	ランプ速度 (E C / 分)	保持温度 (E C)	滞留時間 (時)
80	—	80	48
80	1	130	1
130	1	800	4
800	10	周囲温度	—

20

【0055】

焼成後、バックフィル済みハネカムの表面を、ダイヤモンド研削材及び潤滑材としての水を用いて特定の公差になるように機械加工することができる。例えば、F G I を図 3 に示すように所望の厚さ T 1 及びテイパー角 A を有するように機械加工する。その後、E B - P V D 層を当該技術分野で標準の E B - P V D 法により所望の厚さに付着させる。

【0056】

一次元の熱伝達モデルを用いた本発明のシステムの熱的モデリングにより、厚いハネカム型被覆層は従来の薄い A P S 被覆層と比べて優れた点を有することが判明している。セラミック充填材及び金属ハネカムの相対的な体積比から得られる導電率 2.5 W/m K をバックフィル済みハネカムに用いる。広い範囲の高温熱伝達条件 (燃焼器から静翼までの高温タービンコンポーネントの範囲にまたがる) では、本発明のシステムは有意な性能上の利点 (冷却空気が 30 % 乃至 90 % 強節約される) を提供する。これらの利点は上層の被覆の存否に拘らず得ることができる。しかしながら、上層被覆の厚さを合理的な大きさにすると、この利点は熱伝達条件の低い範囲で実質的に増加する。

30

【0057】

本発明の被覆層システムは、金属に非破壊性を付与するために熱的保護を必要とする燃焼タービンの実質的に任意の金属表面に使用可能である。このシステムでは削磨性表面被覆層を非常に厚くできるため、ガス通路を非常に高温にし、コンポーネントの冷却空気量を非常に減少させることが可能になる。リングシールセグメント、移行部及び燃焼器だけでなく、このシステムは静翼セグメントの内側及び外側シュラウドのような高温ガスが流れる平坦な表面に適用することができる。

40

【0058】

本発明を特定の実施例について説明したが、当業者にとっては、本発明の種々の変形例及び設計変更が頭書の特許請求の範囲に示された本発明の範囲から逸脱することなく想到されるであろう。

【図面の簡単な説明】

50

【図 1】図 1 は、本発明の一実施例による断熱被覆層システムを含む閉ループ蒸気冷却型タービンリングセグメントの一部概略断面図である。

【図 2】図 2 は、図 1 の線 A－A に沿う一部概略断面図である。

【図 3】図 3 は、図 2 の左端縁部の拡大断面図であり、断熱被覆層システムを詳細に示す。

【図 4】図 4 は、本発明の一実施例による複合断熱被覆層の一部概略平面図である。

【図 5】図 5 は、本発明の一実施例による複合断熱被覆層の一部概略側面図である。

【図 6】図 6 は、本発明の一実施例による複合断熱被覆層の一部概略側断面図である。

【図 7】図 7 は、本発明のさらに別の実施例による複合断熱被覆層の一部概略側断面図である。

【国際公開パンフレット】

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

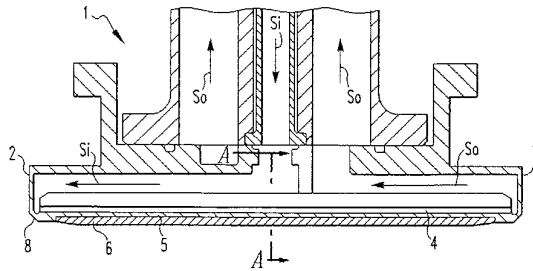
(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
7 March 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/18674 A2

- (51) International Patent Classification: C23C 28/00 (74) Agents: MUSONE, John, P. et al.; Siemens Corporation
- Intellectual Property Dept., 186 Wood Ave. South, Iselin,
NJ 08830 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/26131
- (22) International Filing Date: 21 August 2001 (21.08.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/651,935 31 August 2000 (31.08.2000) US
- (71) Applicant: SIEMENS WESTINGHOUSE POWER CORPORATION [US/US]; 4400 Alafaya Trail, Orlando, FL 32826-2399 (US).
- (72) Inventor: XIA, John, Yuan; 218 Nandina Terrace, Winter Springs, FL 32708 (US).
- (81) Designated States (national): CA, JP.
- (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, 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.

(54) Title: THERMAL BARRIER COATING SYSTEM FOR TURBINE COMPONENTS



(57) Abstract: A composite thermal barrier coating system includes a first composite thermal barrier coating over a portion of a substrate, and a second deposited thermal barrier coating over edge portions of the substrate. The first composite coating is relatively thick and preferably includes friable graded insulation comprising an abradable honeycomb metallic structure filled with high thermal expansion ceramic hollow spheres in a phosphate bonded matrix. The second deposited edge coating is relatively thin and preferably comprises an electron beam physical vapor deposited thermal barrier coating comprising ZrO_2 and Y_2O_3 . The friable graded insulation may be manufactured to thicknesses in excess of current thermal barrier coating systems, thereby imparting greater thermal protection. Superior erosion resistance and abrasion properties are also achieved. The composite thermal barrier coating system is useful on combustion turbine components such as ring seal segments, vane segment shrouds, transitions and combustors.

WO 02/18674 A2

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 1 -

**THERMAL BARRIER COATING
SYSTEM FOR TURBINE COMPONENTS****FIELD OF THE INVENTION**

The present invention relates to abradable thermal barrier coatings, and more particularly relates to the use of such coatings for combustion turbine components such as turbine ring segments.

BACKGROUND INFORMATION

Metal components of combustion turbines are operated at very high temperatures and often require the use of thermal barrier coatings (TBCs). Conventional TBCs typically comprise a thin layer of zirconia. In many applications, the coatings must be erosion resistant and must also be abradable. For example, turbine ring seal segments which fit with tight tolerances against the tips of turbine blades must withstand erosion and must preferentially wear or abrade in order to reduce damage to the turbine blades.

In order to provide sufficient adherence to the underlying metal substrate, conventional TBCs are provided as relatively thin layers, e.g., less than 0.5 mm. This thickness is limited by the thermal expansion mismatch between the coating and metallic substrate. However, such thin layers limit the heat transfer characteristics of the coatings, and do not provide optimal erosion resistance and abrasion properties.

The goal of achieving improved gas turbine efficiency relies upon breakthroughs in several key technologies as well as enhancements to a broad range of current technologies. One of such key issues is to tightly control rotating blade tip clearance. This requires that turbine ring segments, also known as turbine heat shields or turbine outer seals, are able to absorb mechanical rubbing against rotating blade tips.

For closed loop steam cooled turbine ring segments, a thick thermal barrier coating of about 0.1 inch on the ring segment surface is required for rubbing purposes. The latest advanced gas turbine has a hot spot gas temperature of 2,800EF at the first stage ring segment. Under such a high thermal load, a TBC surface temperature of 2,400EF is expected. Thus, the conventional abradable TBC is no longer applicable because TBC has a limitation of maximum surface temperature up to 2,100EF.

Electron beam physical vapor deposited thermal barrier coatings (EB-PVD TBCs) are a possible alternative solution for such high surface temperatures. However, EB-

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 2 -

PVD TBCs are not very abradable and are not considered satisfactory for conventional turbine ring segment applications.

Friable graded insulation (FGI) comprising a filled honeycomb structure has been proposed as a possible solution to turbine ring segment abrasion. FGI materials are disclosed in U.S. Patent Application Serial No. 09/261,721, which is incorporated herein by reference. The use of FGI as an effective abradable is based on the control of macroscopic porosity in the coating to deliver acceptable abradability. The coating consists of hollow ceramic spheres in a matrix of aluminum phosphate. The ability to bond this ceramic coating to a metallic substrate is made possible by the use of high temperature honeycomb alloy which is brazed to a metallic substrate. The honeycomb serves as a mechanical anchor for the FGI filler, and provides increased surface area for chemical bonding. However, one key issue relating to the practical use of FGI honeycomb coatings applications such as turbine ring segments is that the edges and corners of the ring segments are exposed to hot gas convection. Wrapping the filled honeycomb around the edges and corners presents distinct difficulties for manufacturing.

The present invention has been developed in view of the foregoing, and to address other deficiencies of the prior art.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a high temperature, thermally insulating and/or abradable composite coating system that may be used in gas turbine components such as ring seal segments and the like. The coating system includes a first composite thermal barrier coating covering a portion of the component, and a second deposited thermal barrier coating covering edge portions of the component.

The preferred first composite thermal barrier coating includes a composite material which comprises a metal base layer or substrate, a metallic honeycomb structure, and a ceramic filler material. The ceramic filler material preferably comprises hollow ceramic spheres within a phosphate matrix to provide high temperature capability and excellent thermal insulation. The resulting system is compliant and accommodates differential thermal strains between the ceramic and the metallic substrate material. The honeycomb/ceramic composite may optionally be overlaid with a ceramic layer to protect and insulate the metallic honeycomb.

The second deposited thermal barrier coating covers edge portions of the component, and preferably comprises a combination of zirconia and yttria, e.g., ZrO_2 -

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 3 -

8wt%Y₂O₃. The deposited thermal barrier edge coating is preferably applied by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) techniques. The EB-PVD ceramic preferably has a columnar microstructure which may provide improved strain tolerance. Under mechanical load, or thermal cycling, the ceramic columns produced by EB-PVD can move, both away from each other and towards each other, as strain cycles are applied to a component.

In addition to improved thermal properties, the present coating system displays excellent abradable properties. The honeycomb structure of the first composite coating provides good adhesion between the ceramic material and the underlying metallic substrate/component. By infiltrating the ceramic into the cells of the honeycomb during processing, the honeycomb provides additional mechanical anchoring to enhance ceramic to metal adhesion. The composite enables the use of relatively thick insulating coatings, e.g., on the order of 2 mm or more, to provide very high temperature protection to metallic hot section gas turbine parts.

The coating system in addition to providing adequate abradability also possesses excellent erosion resistance. For example, the ceramic on a ring seal segment should wear preferentially to the metal of a blade in the case of ring seal segment/blade tip rubbing. This property provides the capability to restrict blade tip clearances and to improve engine efficiencies without incurring the damage to blade tips that conventional TBC coatings cause in similar situations.

The present invention provides a more durable, cost effective thermal barrier coating system for use with ring seal segments, transitions, combustors, vane platforms, and the like.

An aspect of the present invention is to provide a thermal barrier coating system comprising a metal substrate, a first composite thermal barrier coating over a portion of the substrate, and a second deposited thermal barrier coating over at least an edge portion of the substrate adjacent a periphery of the first composite thermal barrier layer.

Another aspect of the present invention is to provide a method of making a composite thermal barrier coating. The method includes the steps of covering a portion of a metal substrate with a first composite thermal barrier coating, and depositing a second thermal barrier coating over at least an edge portion of the substrate adjacent a periphery of the first composite thermal barrier layer.

These and other aspects of the present invention will be more apparent from the following description.

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 4 -

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a partially schematic sectional view of a closed loop steam cooled turbine ring segment including a thermal barrier coating system in accordance with an embodiment of the invention.

Fig. 2 is a partially schematic sectional view taken through line A-A of Fig. 1.

Fig. 3 is an enlarged sectional view of the left edge region of Fig. 2, showing details of the thermal barrier coating system.

Fig. 4 is a partially schematic top view of a composite thermal barrier coating which may be used in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 5 is a partially schematic side sectional view of a composite thermal barrier coating which may be used in accordance with an embodiment of the present invention.

Fig. 6 is a partially schematic side sectional view of a composite thermal barrier coating which may be used in accordance with another embodiment of the present invention.

Fig. 7 is a partially schematic side sectional view of a composite thermal barrier coating which may be used in accordance with a further embodiment of the present invention.

DETAILED DESCRIPTION

Figs. 1 and 2 illustrate a thermal barrier system of the present invention applied to a conventional turbine ring segment. A turbine ring segment 1 includes a leading edge 2 and a trailing edge 3. Steam flows in a known manner in the turbine ring segment 1, as shown in Fig. 1 by arrows S_I representing steam in and arrows S_O representing steam out. Turbulated cooling holes 4 are provided near the surface of the turbine ring segment 1.

As shown in Figs. 1 and 2, the turbine ring segment 1 includes a substrate 5 which is subjected to very high temperatures during operation of the turbine ring segment 1. In accordance with the present invention, a first composite thermal barrier coating 6 is provided over a portion of the substrate 5. A second deposited thermal barrier coating 8 is provided over the edge portions of the substrate 5 adjacent a periphery of the first composite thermal barrier layer 6. The first composite thermal barrier coating 6 is relatively thick and is provided over the wear or abrasion region of the turbine ring segment 1. The second

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 5 -

deposited thermal barrier coating 8 is relatively thin, and is provided on non-rubbing surfaces of the turbine ring segment 1.

In a preferred embodiment, the first composite thermal barrier coating 6 comprises an abradable FGI filled honeycomb composite material as described in U.S. Patent Application Serial No. 09/261,721. The FGI layer is preferably brazed on the potential rubbing surface of the component. The honeycomb of the FGI coating 6 is embedded into the substrate 5, which provides advantages such as better brazing strength.

The second deposited thermal barrier coating 8 preferably comprises an EB-PVD ceramic such as zirconia and yttria, wherein the zirconia comprises most of the ceramic on a weight percent basis. For example, the ceramic may preferably comprise from 1 to 20 weight percent Y_2O_3 , with the balance ZrO_2 and minor amounts of dopants and impurities. A particularly preferred EB-PVD TBC composition is ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 .

Fig. 3 is an enlarged sectional view of the left edge region of the turbine ring segment 1 of Fig. 2. The first composite thermal barrier coating 6 has a thickness of T_1 , and is embedded a distance of T_2 in a recessed region of the substrate 5. The embedded distance T_2 is typically from about 10 to about 80 percent of the thickness T_1 , preferably from about 20 to about 50 percent. The second deposited thermal barrier coating 8 has a thickness of T_3 , and is provided over the non-recessed edge region of the substrate 5. The thickness T_3 is typically from about 5 to about 50 percent of the thickness T_1 , preferably from about 10 to about 30 percent.

The thickness T_1 of the first composite thermal barrier coating 6 preferably ranges from about 1 to about 6 mm, more preferably from about 2 to about 4 mm. The recess or embedded distance T_2 is preferably from about 0.5 to about 3 mm, more preferably from about 0.7 to about 2 mm. The thickness T_3 of the second deposited thermal barrier coating 8 preferably ranges from about 0.2 to about 1 mm, more preferably from about 0.3 to about 0.7 mm.

As shown most clearly in Fig. 3, the peripheral region of the FGI composite thermal barrier coating 6 is tapered to provided edges which are covered by the deposited coating 8. The coating 6 is preferably tapered at an angle A of from about 5 to about 10 degrees measured from the plane of the underlying substrate 5 upon which the FGI coating 6 is applied.

As an example, for application to a conventional first stage ring segment, a TBC system with the following dimensions can meet design objectives: FGI filled honeycomb thickness T_1 of 0.12 inch; embedded honeycomb thickness T_2 within substrate

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 6 -

of 0.04 inch; taper angle A of 7 degrees; EB-PVD TBC composition of ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 ; and EB-PVD TBC thickness T_3 of 0.02 inch.

Fig. 4 is a partially schematic top view of an FGI composite thermal barrier coating which may be used in the coating system of the present invention. The composite thermal barrier coating includes a metal support structure 12 in the form of a honeycomb having open cells. A ceramic filler material including a ceramic matrix 14 with hollow ceramic particles 16 contained therein fills the cells of the honeycomb 12. Although a honeycomb support structure 12 is shown in Fig. 4, other geometries which include open cells may be used in accordance with the present invention.

The cells of the honeycomb 12 preferably have widths of from about 1 to about 7 mm. The wall thickness of the honeycomb 12 is preferably from about 0.1 to about 0.5 mm. The honeycomb 12 preferably comprises at least one metal, for example, an iron based oxide dispersion strengthened (ODS) alloy such as PM2000 or a high temperature nickel superalloy such as Nimonic 115 or Inconel 706. PM2000 comprises about 20 weight percent Cr, 5.5 weight percent Al, 0.5 weight percent Ti, 0.5 weight percent Y_2O_3 , and the balance Fe. Nimonic 115 comprises about 15 weight percent Cr, 15 weight percent Co, 5 weight percent Al, 4 weight percent Mo, 4 weight percent Ti, 1 weight percent Fe, 0.2 weight percent C, 0.04 weight percent Zr, and the balance Ni. Inconel 706 comprises about 37.5 weight percent Fe, 16 weight percent Cr, 2.9 weight percent Co, 1.75 weight percent Ti, 0.2 weight percent Al, 0.03 weight percent C, and the balance Ni.

The walls of the honeycomb 12 preferably include an oxide surface coating having a thickness of from about 0.005 to about 5 microns. The oxide surface coating may comprise metal oxides such as alumina, titania, yttria and other stable oxides associated with the composition of the honeycomb material.

The ceramic matrix 14 of the ceramic filler material preferably comprises at least one phosphate such as monoaluminum phosphate, yttrium phosphate, lanthanum phosphate, boron phosphate, and other refractory phosphates or non phosphate binders or the like. The ceramic matrix 14 may also include ceramic filler powder such as mullite, alumina, ceria, zirconia and the like. The optional ceramic filler powder preferably has an average particle size of from about 1 to about 100 microns.

As shown in Fig. 4, the hollow ceramic particles 16 are preferably spherical and comprise zirconia, alumina, mullite, ceria YAG or the like. The hollow ceramic spheres 16 preferably have an average size of from about 0.2 to about 1.5 mm.

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 7 -

Fig. 5 is a partially schematic side sectional view of a composite thermal barrier coating which may be used in a coating system in accordance with an embodiment of the present invention. The honeycomb support structure 12, ceramic matrix 14 and hollow ceramic particles 16 are secured to the metal substrate 5, e.g., an alloy such as any nickel based superalloy, cobalt based superalloy, iron based superalloy, ODS alloys or intermetallic materials. A braze material 20 is preferably used to secure the composite coating to the substrate 5. The braze material 20 may comprise a material such as AMS 4738 or MBF100 or the like. Although in the embodiment of Fig. 5 a braze 20 is used to secure the composite thermal barrier coating to the substrate 5, any other suitable means of securing the coating to the substrate may be used. In a preferred embodiment, the metal substrate 5 comprises a component of a combustion turbine, such as a ring seal segment or the like.

For many applications, the thickness T_1 of the composite thermal barrier coating, including the metal support structure and the ceramic filler material, is preferably from about 1 to about 6 mm, more preferably from about 2 to about 4 mm. However, the thickness T_1 can be varied depending upon the specific heat transfer conditions for each application.

In the embodiment shown in Fig. 5, the ceramic filler material 14, 16 substantially fills the cells of the honeycomb 12. In an alternative embodiment shown in Fig. 6, an additional amount of the ceramic filler material is provided as an overlayer 22 covering the honeycomb 12. In the embodiment shown in Fig. 6, the overlayer 22 is of substantially the same composition as the ceramic filler material 14, 16 which fills the cells of the honeycomb 12. Alternatively, the overlayer 22 may be provided as a different composition. The thickness of the overlayer 22 is preferably from about 0.5 to about 2 mm and is generally proportional to the thickness of the honeycomb beneath.

Fig. 7 illustrates another embodiment of the present invention in which an intermediate layer 24 is provided between the substrate 5 and the ceramic filler material 14, 16. In this embodiment, the intermediate layer 24 may comprise a void or a low density filler material such as a fibrous insulation or the like. The intermediate layer provides additional thermal insulation to the substrate material and may also contribute to increased compliance of the coating. The thickness of the intermediate layer 24 preferably ranges from about 0.5 to about 1.5 mm.

In accordance with the present invention, the FGI composite thermal barrier coating is capable of operating in heat fluxes comparable to conventional thin APS thermal

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 8 -

barrier coatings ($1 - 2 \times 10^6 \text{ W/m}^2$). However, its benefit lies in the ability to reduce these heat fluxes by an order-of-magnitude via the increased thickness capability with respect to conventional TBCs. Cooling requirements are reduced correspondingly, thereby improving engine thermodynamic efficiency.

The FGI composite thermal barrier coating preferably has particle erosion resistance which is equivalent or superior to conventional TBCs applied by thermal spraying. Erosion rates measured for a baseline version of the FGI are compared below to conventional TBCs and conventional abradable coatings applied by thermal spraying.

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 9 -

Table 1

Steady-State Erosion Rates for Back-Filled
Honeycomb Thermal Barrier Coating

Test Conditions	
Particle size	27 microns
Particle Type	Al ₂ O ₃
Impact Velocity	900 ft/s
Impingement angle	15E
Test Temperature	2350EF

Test Results		
FGI	Conventional TBC	Conventional Abradable Coating
3.2	4.6 - 8.6	50 - 60
g/kg (grams target lost / kilogram erosive media impacting)		

The measure of abrasability of the FGI baseline version is shown below on the basis of volume wear ratio (VWR). The abrasability is comparable to that of conventional abrasable coatings applied by thermal spray. The advantages offered by the FGI are: mechanical integrity due to the metallurgical bond to the substrate and the compliance offered by the honeycomb; and superior erosion resistance, e.g., greater than ten times better than conventional coatings.

Table 2

VWR Abradability Comparison of FGI
vs. Conventional Abradable Coating

Contacting blade condition	FGI	Conventional Abradable (APS -YSZ)
Untreated blade tips	2	2.5
CBN-coated blades tips	15 - 40	250

* VWR = seal wear volume / blade tip wear volume

Note: The baseline version of the FGI was not optimized for abrasability.

In accordance with a preferred embodiment of the present invention, the FGI honeycomb may be brazed to the surface of the metal substrate using conventional high temperature braze foils or powders such as MBF 100, a cobalt based braze for iron based ODS alloys or Microbraz 135 for nickel superalloys. MBF 100 comprises about 21 weight percent Cr, 4.5 weight percent W, 2.15 weight percent B, 1.6 weight percent Si, and the

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 10 -

balance Co. Microbraz 135 comprises about 3.5 weight percent Si, 1.9 weight percent B, 0.06 weight percent C, and the balance Ni. Brazing is preferably carried out in a vacuum furnace at a temperature of from about 900 to about 1,200EC for a time of from about 15 to about 120 minutes.

After the honeycomb has been brazed to the surface of the metal substrate it is preferably partially oxidized to form an oxide coating on the honeycomb surface in order to aid bonding of the ceramic filler material. Partial oxidation of the surface of the honeycomb can be achieved by post braze heat treatment in air or during the brazing cycle if the vacuum is controlled to approximately 10^{-4} Torr.

The cells of the honeycomb are then at least partially filled with a flowable ceramic filler material comprising the hollow ceramic particles and the binder material, followed by heating the flowable ceramic filler material to form an interconnecting ceramic matrix in which the hollow ceramic particles are embedded. The flowable ceramic filler material preferably comprises the hollow ceramic particles and a matrix-forming binder material dispersed in a solvent. The solvent used for forming the phosphate binder solution is water. The solvent preferably comprises from about 30 to about 60 weight percent of the flowable ceramic material. Alternatively, the flowable ceramic filler material may be provided in powder form without a solvent. The flowable ceramic filler material is preferably packed into the open cells of the honeycomb using a combination of agitation and manually assisted packing using pushrods to force pack the honeycomb cells ensuring complete filling. Alternate packing methods such as vacuum infiltration, metered doctor blading and similar high volume production methods may also be used.

After the cells of the honeycomb support structure are filled with the flowable ceramic filler material, the material may be dried in order to substantially remove any solvent. Suitable drying temperatures range from about 60 to about 120EC.

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 11 -

In a preferred method, a flowable green body of phosphate based ceramic filler containing monoaluminum phosphate solution, ceramic filler powder (such a mullite, alumina, ceria or zirconia) and hollow ceramic spheres in a preferred size range of from about 0.2 to about 1.5 mm is applied into the honeycomb until it comes into contact with the substrate base. The green formed system is then dried to remove remaining water and subsequently fired to form a refractory, insulative ceramic filler that fills the honeycomb cells. The ceramic filler material acts as a thermal protection coating, an abradable coating, and an erosion resistant coating at temperatures up to about 1,100EC or higher. A ceramic overcoating, such as a phosphate based overcoating of similar composition to the backfilled honeycomb ceramic filler material or an alternative ceramic coating such as air plasma sprayed or PVD, may optionally be applied.

The phosphate binder may bond to the oxide scale both at the substrate base and on the honeycomb walls. Due to mismatches in expansion coefficients, some ceramic surface cracking may occur, but the bonding and mechanical anchoring to the honeycomb is sufficient to retain the ceramic filler material within the hexagonal cells of the honeycomb. Intercellular locking may also be achieved by introducing holes into the honeycomb cell walls to further encourage mechanical interlocking. Furthermore, the honeycomb may be shaped at an angle that is not perpendicular to the surface of the substrate in order to improve composite thermal behavior and to increase mechanical adhesion.

To improve bonding to the substrate base, a plasma sprayed coating such as alumina or mullite may be applied to the metallic materials prior to deposition of the ceramic filler material. After firing the coating may optionally be finish machined to the desired thickness. The coating may be back-filled with a phosphate bond filler and refined if smoother finishes are required.

The following example is intended to illustrate various aspects of the present invention, and is not intended to limit the scope of the invention.

EXAMPLE

A specific combination of the following materials can be used to manufacture a FGI composite coating: X-45 cobalt based superalloy substrate material; PM2000 FGI Honeycomb (125 microns wall thickness, 4mm depth and 3.56mm cell size); MBF 100 Braze Foil; 50% aqueous solution of monoaluminum phosphate; KCM73 sintered mullite powder (25 microns particle size) and alumina hollow spheres (1.6g/cc bulk density, sphere diameter 0.3 to 1.2mm). The honeycomb is brazed to the surface substrate using

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 12 -

established vacuum brazing techniques. The MBF 100 braze foil is cut to shape and accurately placed underneath the honeycomb part and then positioned onto the substrate. The honeycomb/foil assembly is then resistance brazed in air to the substrate to tack the honeycomb into position. The tacking of the honeycomb to the substrate is to prevent the honeycomb from springing back and away from the substrate surface during the brazing cycle. Vacuum brazing is then carried out to the schedule listed in Table 3.

Table 3

Ramp Rate	Temperature (°F 4EC)	Time
4EC/min	1066EC	Hold for 10 mins
4EC/min	1195EC	Hold for 15 mins
Furnace cool	1038EC	
Force cool using N ₂ gas	93EC	

The next stage of the process involves preparation of the slurry that will be used to bond the spheres into the honeycomb cells. The slurry consists of 49.3 weight percent aqueous solution of monoaluminum phosphate and 50.7 weight percent KCM73 mullite powder. The two constituents are mixed in an inert container until the powder is thoroughly dispersed into the aqueous solution. The solution is then left for a minimum of 24 hours to dissolve any metallic impurities from the powder.

The slurry is then applied to the surface of the brazed honeycomb to form a dust coating on the surface of the cell walls. This is applied using an air spray gun at approximately 20 psi pressure. The dust coating serves as a weak adhesive to contain the ceramic hollow spheres. The next stage of the process involves the application of the spheres into the wetted honeycomb cells. Enough spheres are administered to fill approximately one-third to one-half the volume of the cells. Application of the spheres is not necessarily a metered process. A pepper pot approach can be applied with reasonable care and attention paid to the amount going into the individual cells. After the correct amount of spheres are applied, a stiff bristled tamping brush is then used to force pack the spheres into the cells ensuring no gaps or air pockets are left in the partially packed cells. After tamping has been completed, the aforementioned process is repeated until the packing cells are completely filled with well packed spheres. The slurry spraying and sphere packing needs to be repeated once or twice to achieve filled spheres. When the spheres are filled, a saturating coating of slurry is applied to ensure the filling of any remaining spaces

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 13 -

with the soaking action of the slurry. Parts of the substrate may be masked off in order to avoid contact with the slurry if needed.

After the wet filling operation has been completed, the wet green body is left to dry in air at ambient temperature for between 24 to 48 hours. It is then subjected to the following thermal treatment in air to form the refractory, bonded body to which the invention discussed herein pertains.

Table 4

Start Temp (EC)	Ramp Rate (EC/min)	Hold Temperature (EC)	Dwell Time (Hours)
80	-	80	48
80	1	130	1
130	1	800	4
800	10	ambient	-

Following firing the surface of the backfilled honeycomb may be machined to specified tolerances using diamond grinding media and water as a lubricant. For example, the FGI may be machined to the desired thickness T_1 and taper angle A , as shown in Fig. 3. The EB-PVD layer may then be deposited to the desired thickness by standard EB-PVD techniques known in the art.

Thermal modeling of the present system using a one-dimensional heat transfer model shows the benefit of the thick honeycomb type coatings in comparison with conventional thin APS type coatings. A conductivity of 2.5 W/mK is used for the back-filled honeycomb, as derived from the relative volume fractions of ceramic filler and metallic honeycomb. For a wide range of hot side heat transfer conditions (spanning the range of hot turbine components from combustors to vanes), the present system offers significant performance benefit (from 30% to >90% cooling air savings). These benefits are possible with or without overlayer coatings. However, with reasonable overlayer coating thicknesses, the benefit is increased substantially at the lower range of heat transfer conditions.

The present coating system can be applied to substantially any metallic surface in a combustion turbine that requires thermal protection to provide survivability of the metal. It provides the capability to apply very thick surface coatings in abrasion to allow for very high gas path temperatures and greatly reduced component cooling air. In addition to ring seal segments, transitions and combustors, the system may be applied to

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 14 -

planar hot gas washed surfaces of components, such as the inner and outer shrouds of vane segments.

Whereas particular embodiments of this invention have been described above for purposes of illustration, it will be evident to those skilled in the art that numerous variations of the details of the present invention may be made without departing from the invention as defined in the appended claims.

WO 02/18674

PCT/US01/26131

- 15 -

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A thermal barrier coating system comprising:
a metal substrate;
a first composite thermal barrier coating over a portion of the substrate; and
a second deposited thermal barrier coating over at least an edge portion of the substrate adjacent a periphery of the first composite thermal barrier coating.
2. The thermal barrier coating system of Claim 1, wherein the first composite thermal barrier coating is embedded in a recessed portion of the metal substrate.
3. The thermal barrier coating system of Claim 2, wherein the first composite thermal barrier coating is embedded in the substrate a distance of from about 10 to about 80 percent of the thickness of the first composite thermal barrier coating.
4. The thermal barrier coating system of Claim 2, wherein the first composite thermal barrier coating is embedded in the substrate a distance of from about 20 to about 50 percent of the thickness of the first composite thermal barrier coating.
5. The thermal barrier coating system of Claim 1, wherein the first composite thermal barrier coating has a thickness of from about 1 to about 6 mm.
6. The thermal barrier coating system of Claim 1, wherein the first composite thermal barrier coating has a thickness of from about 2 to about 4 mm.
7. The thermal barrier coating system of Claim 1, wherein the second deposited thermal barrier coating has a thickness less than the thickness of the first composite thermal barrier coating.
8. The thermal barrier coating system of Claim 1, wherein the second deposited thermal barrier coating has a thickness of from about 0.2 to about 1 mm.
9. The thermal barrier coating system of Claim 1, wherein the second deposited thermal barrier coating has a thickness of from about 0.3 to about 0.7 mm.
10. The thermal barrier coating system of Claim 1, wherein a peripheral region of the first composite thermal barrier coating has a thickness less than the thickness of the remainder of the first composite thermal barrier coating.
11. The thermal barrier coating system of Claim 10, wherein the peripheral region is tapered at an angle of from about 5 to about 10 degrees measured from a plane defined by the underlying metal substrate.

WO 02/18674

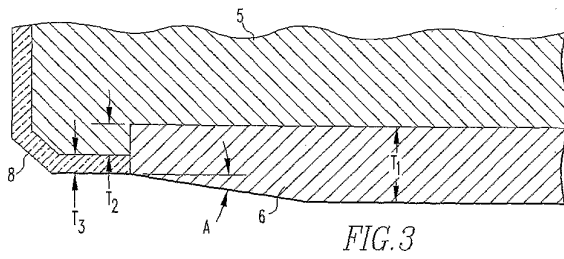
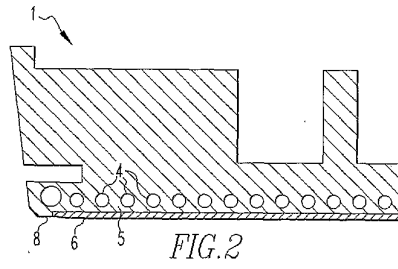
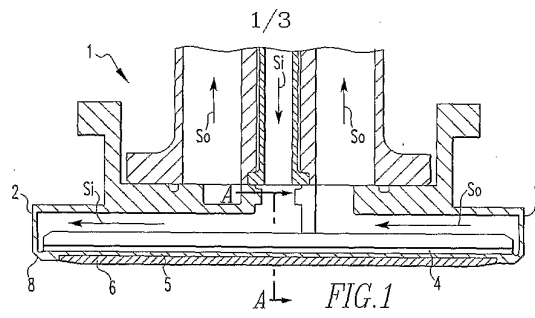
PCT/US01/26131

- 16 -

12. The thermal barrier coating system of Claim 1, wherein the first composite thermal barrier coating comprises a metal support structure including a honeycomb having open cells.
13. The thermal barrier coating system of Claim 12, further comprising an oxide surface coating over at least a portion of the honeycomb.
14. The thermal barrier coating system of Claim 13, wherein the honeycomb is at least partially filled with a ceramic matrix.
15. The thermal barrier coating system of Claim 1, wherein the second deposited thermal barrier coating comprises ZrO_2 and Y_2O_3 .
16. The thermal barrier coating system of Claim 1, wherein the second deposited thermal barrier coating is an electron beam physical vapor deposited coating.
17. The composite thermal barrier coating of Claim 1, wherein the metal substrate comprises a component of a combustion turbine.
18. The composite thermal barrier coating of Claim 17, wherein the metal substrate comprises a ring seal segment, combustor, transition, inner platform or outer platform.
19. A method of making a composite thermal barrier coating system comprising:
 - covering a portion of a metal substrate with a first composite thermal barrier coating; and
 - depositing a second thermal barrier coating over at least an edge portion of the substrate adjacent a periphery of the first composite thermal barrier coating.
20. The method of Claim 19, wherein the first composite thermal barrier coating is embedded in a recess in the metal substrate, and has a thickness greater than a thickness of the second deposited thermal barrier coating.

WO 02/18674

PCT/US01/26131



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/18674

PCT/US01/26131

2/3

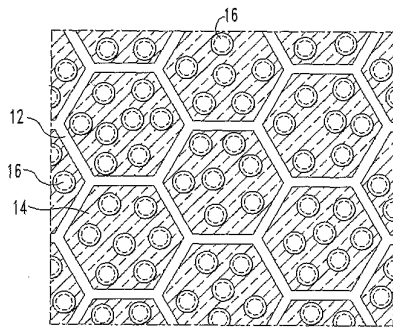


FIG. 4

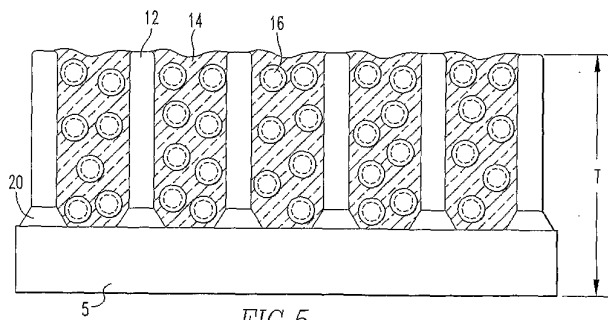


FIG. 5

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/18674

PCT/US01/26131

3/3

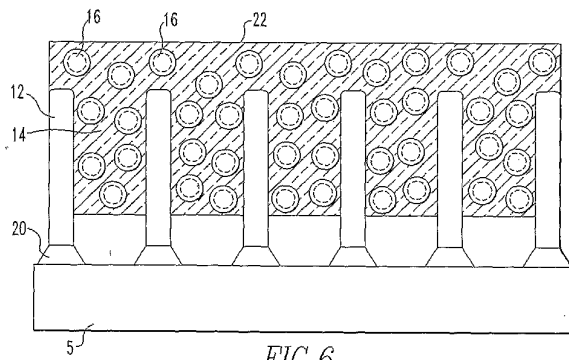


FIG. 6

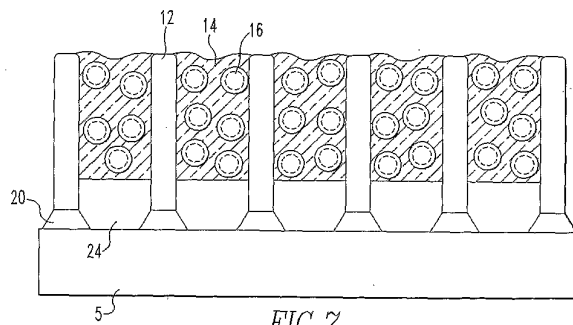


FIG. 7

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

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

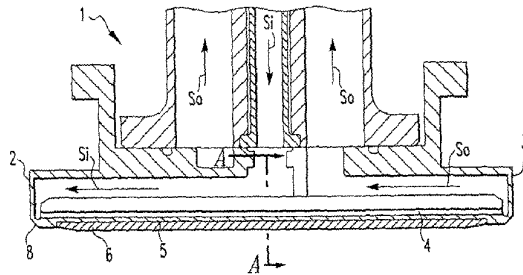
(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
7 March 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/018674 A3

- (51) International Patent Classification: F01D 5/28, C23C 4/00, 28/00 (74) Agents: MUSONE, John, P. et al.; Siemens Corporation - Intellectual Property Dept., 186 Wood Ave. South, Iselin, NJ 08830 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/26131 (81) Designated States (national): CA, JP.
- (22) International Filing Date: 21 August 2001 (21.08.2001) (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/651,935 31 August 2000 (31.08.2000) US
- (71) Applicant: SIEMENS WESTINGHOUSE POWER CORPORATION [US/US]; 4400 Alafaya Trail, Orlando, FL 32826-2399 (US).
- (72) Inventor: XIA, John, Yuan; 218 Nandina Terrace, Winter Springs, FL 32708 (US).
- (88) Date of publication of the international search report: 29 August 2002
- Published:
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- 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.

(54) Title: THERMAL BARRIER COATING SYSTEM FOR TURBINE COMPONENTS



(57) Abstract: A composite thermal barrier coating system includes a first composite thermal barrier coating over a portion of a substrate, and a second deposited thermal barrier coating over edge portions of the substrate. The first composite coating is relatively thick and preferably includes friable graded insulation comprising an abradable honeycomb metallic structure filled with high thermal expansion ceramic hollow spheres in a phosphate bonded matrix. The second deposited edge coating is relatively thin and preferably comprises an electron beam physical vapor deposited thermal barrier coating comprising ZrO_2 and Y_2O_3 . The friable graded insulation may be manufactured to thicknesses in excess of current thermal barrier coating systems, thereby imparting greater thermal protection. Superior erosion resistance and abrasion properties are also achieved. The composite thermal barrier coating system is useful on combustion turbine components such as ring seal segments, vane segment shrouds, transition and combustors.

WO 02/018674 A3

【手続補正書】

【提出日】平成14年10月29日(2002.10.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属基体と、

基体の一部の上の第1のセラミック複合断熱被覆層と、

第1のセラミック複合断熱被覆層の周面に隣接して基体の少なくとも端縁部上に付着された第2のセラミック断熱被覆層とより成る断熱被覆層システム。

【請求項2】

第1の複合断熱被覆層は金属基体の凹部に埋め込まれている請求項1の断熱被覆層システム。

【請求項3】

第1の複合断熱被覆層は、その厚みの約10乃至約80%の深さ基体に埋め込まれている請求項2の断熱被覆層システム。

【請求項4】

第1の複合断熱被覆層は、その厚みの約20乃至約50%の深さ基体に埋め込まれている請求項2の断熱被覆層システム。

【請求項5】

第1の複合断熱被覆層の厚さは約1乃至約6mmである請求項1の断熱被覆層システム。

【請求項6】

第1の複合断熱被覆層の厚さは約2乃至約4mmである請求項1の断熱被覆層システム。

【請求項7】

第2の付着断熱被覆層の厚さは第1の複合断熱被覆層の厚さより小さい請求項1の断熱被覆層システム。

【請求項8】

第2の付着断熱被覆層の厚さは約0.2乃至約1mmである請求項1の断熱被覆層システム。

【請求項9】

第2の付着断熱被覆層の厚さは約0.3乃至約0.7mmである請求項1の断熱被覆層システム。

【請求項10】

第1の複合断熱被覆層の周面領域の厚さは第1の複合断熱被覆層の残部の厚さより小さい請求項1の断熱被覆層システム。

【請求項11】

周面領域は下層の金属基体により画定される平面から約5乃至約10度テイパーしている請求項10の断熱被覆層システム。

【請求項12】

第1の複合断熱被覆層は、開いたセルを有するハネカムを備えた金属支持構造より成る請求項1の断熱被覆層システム。

【請求項13】

ハネカムの少なくとも一部の上の酸化物表面被覆層をさらに備えた請求項12の断熱被覆層システム。

【請求項14】

ハネカムにはセラミック母材が少なくとも部分的に充填されている請求項13の断熱被覆層システム。

【請求項 15】

第2の付着断熱被覆層は ZrO_2 及び Y_2O_3 より成る請求項1の断熱被覆層システム。

【請求項 16】

第2の付着断熱被覆層は電子ビーム物理的蒸着被覆層である請求項1の断熱被覆層システム。

【請求項 17】

金属基体は燃焼タービンの部品を構成する請求項1の断熱被覆層システム。

【請求項 18】

金属基体はリングシールセグメント、燃焼器、移行部、内側プラットフォームまたは外側プラットフォームである請求項17の断熱被覆層システム。

【請求項 19】

複合断熱被覆層システムを形成する方法であって、
金属基体の一部を第1の複合断熱被覆層で覆い、
第1の複合断熱被覆層の周面に隣接する基体の少なくとも端縁部上に第2の断熱被覆層を付着させるステップより成る複合断熱被覆層システムの形成方法。

【請求項 20】

第1の複合断熱被覆層は金属基体の凹部に埋め込まれ、第2の付着断熱被覆層より厚い請求項14の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/US 01/26131
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 F01D5/28 C23C4/00 C23C28/00		
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 C23C F01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) PAJ, EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 209 645 A (YOSHITAKA KOJIMA) 11 May 1993 (1993-05-11) column 5, line 22 ~ line 26 abstract; figures 17,18; examples 4,5 ----	1,8,9, 15-19
A	EP 0 139 396 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION) 2 May 1985 (1985-05-02) claims 1-5; figures 1-3 ----	1,17-19
A	US 5 967 755 A (NORBERT CZECH) 19 October 1999 (1999-10-19) abstract; figure 1 ----	1,16-19
A	EP 1 013 787 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 28 June 2000 (2000-06-28) claim 6; figures 5,6 ----- -/-	1,17-19
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ 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 doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "C" 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 closest to a prior art in the art "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 June 2002		Date of mailing of the international search report 25/06/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2250 JV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Elsen, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inventor PCT/US 01/26131
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 187 (M-048), 23 December 1980 (1980-12-23) & JP 55 134702 A (HITACHI LTD), 20 October 1980 (1980-10-20) abstract	2
A	EP 0 980 960 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 23 February 2000 (2000-02-23) claims 1,5; figure 4	10
A	US 5 910 290 A (TIMO HYPPÄNEN) 8 June 1999 (1999-06-08) column 5, line 53 - line 55; figures 3,4 abstract	2-6,10
A	US 5 667 641 A (NICOLE A. POIRIER) 16 September 1997 (1997-09-16) claim 1; figure 2	10
A	US 5 310 592 A (ANNA L. BAKER) 10 May 1994 (1994-05-10) claims 1-16; figure 1	12-14
X,P	EP 1 104 872 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 6 June 2001 (2001-06-06) claims 1,3,8; figures 3-5	1,17-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Int'l Application No PCT/US 01/26131	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 5209645	A	11-05-1993	JP	1279781 A	10-11-1989
			JP	2695835 B2	14-01-1998
			JP	1921854 C	07-04-1995
			JP	3020451 A	29-01-1991
			JP	6049921 B	29-06-1994
			DE	68911363 D1	27-01-1994
			DE	68911363 T2	09-06-1994
			EP	0340791 A2	08-11-1989
			US	4966820 A	30-10-1990
EP 139396	A	02-05-1985	CA	1217433 A1	03-02-1987
			DE	3472698 D1	18-08-1988
			EP	0139396 A1	02-05-1985
			IE	55513 B1	10-10-1990
			JP	1575153 C	20-08-1990
			JP	2000521 B	08-01-1990
			JP	60062603 A	10-04-1985
			MX	159535 A	28-06-1989
US 5967755	A	19-10-1999	WO	9705299 A1	13-02-1997
			DE	59601728 D1	27-05-1999
			EP	0840809 A1	13-05-1998
			ES	2132927 T3	16-08-1999
			JP	11509893 T	31-08-1999
			RU	2168558 C2	10-06-2001
			US	6156133 A	05-12-2000
EP 1013787	A	28-06-2000	US	6203847 B1	20-03-2001
			BR	9905955 A	12-09-2000
			EP	1013787 A1	28-06-2000
			JP	2000212770 A	02-08-2000
			SG	82052 A1	24-07-2001
			TR	9903179 A2	21-07-2000
			US	6274193 B1	14-08-2001
JP 55134702	A	20-10-1980	NONE		
EP 980960	A	23-02-2000	US	6077035 A	20-06-2000
			EP	0980960 A2	23-02-2000
			JP	3058416 B2	04-07-2000
			JP	2000064807 A	29-02-2000
			US	6345955 B1	12-02-2002
US 5910290	A	08-06-1999	FI	96541 B	29-03-1996
			CN	1161718 A ,B	08-10-1997
			DE	69507039 D1	11-02-1999
			DE	69507039 T2	15-07-1999
			DK	777758 T3	30-08-1999
			EP	0777758 A1	11-06-1997
			ES	2128766 T3	16-05-1999
			WO	9610657 A1	11-04-1996
			ZA	9508298 A	07-05-1996
US 5667641	A	16-09-1997	AU	7208996 A	15-05-1997
			BR	9611225 A	06-04-1999
			WO	9715720 A1	01-05-1997
			DE	69608294 D1	15-06-2000
			DE	69608294 T2	28-12-2000

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Inventor Application No PCT/US 01/26131	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 5667641	A	EP 0857233 A1 JP 11513755 T	12-08-1998 24-11-1999		
US 5310592	A	10-05-1994	US 5041321 A 20-08-1991 US 5398840 A 21-03-1995 US 5441682 A 15-08-1995 US 5589441 A 31-12-1996 US 5587228 A 24-12-1996 US 5888393 A 30-03-1999 US 5632151 A 27-05-1997 US 5635454 A 03-06-1997 US 6333000 B1 25-12-2001 US 5753570 A 19-05-1998 US 5640853 A 24-06-1997 US 5660053 A 26-08-1997 US 5644919 A 08-07-1997 US 5555914 A 17-09-1996 US 5569343 A 29-10-1996 US 5955387 A 21-09-1999 US 5549850 A 27-08-1996 US 5198282 A 30-03-1993 US 5620945 A 15-04-1997		
EP 1104872	A	06-06-2001	US 6250082 B1 26-06-2001 AU 7198900 A 07-06-2001 BR 0005694 A 31-07-2001 CN 1299032 A 13-06-2001 EP 1104872 A1 06-06-2001 JP 2001241334 A 07-09-2001 US 6389792 B1 21-05-2002		

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
	F O 2 C 7/00	C
	F O 2 C 7/00	D

Fターム(参考) 3G002 EA05 EA06 EA08 GA07 GA10 GB03
4K044 AA09 AB10 BA11 BA12 BB08 BC11 CA11 CA13