

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5122768号
(P5122768)

(45) 発行日 平成25年1月16日 (2013. 1. 16)

(24) 登録日 平成24年11月2日 (2012. 11. 2)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 28/04 (2006. 01) C 2 3 C 28/04
C 2 3 C 8/20 (2006. 01) C 2 3 C 8/20
F 0 1 D 5/28 (2006. 01) F 0 1 D 5/28

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2006-177522 (P2006-177522)	(73) 特許権者	390041542
(22) 出願日	平成18年6月28日 (2006. 6. 28)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
(65) 公開番号	特開2007-9330 (P2007-9330A)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(43) 公開日	平成19年1月18日 (2007. 1. 18)		クタデイ、リバーロード、1 番
審査請求日	平成21年6月25日 (2009. 6. 25)	(74) 代理人	100137545
(31) 優先権主張番号	60/694, 759		弁理士 荒川 聡志
(32) 優先日	平成17年6月28日 (2005. 6. 28)	(74) 代理人	100105588
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小倉 博
(31) 優先権主張番号	11/247, 686	(74) 代理人	100129779
(32) 優先日	平成17年10月11日 (2005. 10. 11)		弁理士 黒川 俊久
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ロバート・ウィリアム・ブルース
			アメリカ合衆国、オハイオ州、ラブランド
			、ウッドクレスト・ドライブ、2 2 1 番
		審査官	市枝 信之
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレッチングを最小限に抑えるためのチタン処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガスタービンエンジン構成要素を表面処理するための方法であって、当該方法が、
チタン含有表面を有するガスタービンエンジン構成要素を準備し、
チタン中に炭素を拡散させるのに十分な高さで且つ 5 3 8 未満の温度に前記構成要素
を加熱し、

前記表面中に炭素を拡散させてチタンマトリックス中に格子間炭素を与えるのに十分な
時間前記表面を炭素含有ガスに接触させ、

前記炭化物含有表面を、無機バインダ及び摩擦改質剤を含む潤滑剤被膜で被覆する
ことを含んでおり、前記バインダが、酸化チタン、リン酸アルミニウム及びそれらの組合
せからなる群から選択される材料を含む、方法。

【請求項 2】

前記表面が、Ti - 6 - 4、Ti - 1 7、Ti - 4 - 4 - 2、Ti - 6 - 2 - 4 - 2、
Ti - 8 - 1 - 1、及びチタンを含有するニッケル基超合金からなる群から選択されるチ
タン含有合金を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記摩擦改質剤が、硫化タングステン、テルル化ビスマス、酸化ビスマス及びそれらの
組合せからなる群から選択される材料を含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記摩擦改質剤が硫化タングステンを含む、請求項 3 記載の方法。

10

20

【請求項 5】

前記バインダが酸化チタンを含む、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記表面と、同じ表面処理をした別のチタン含有表面との間の摩擦係数が、水蒸気の存在しない大気中で 0.6 未満である、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記摩擦改質剤の量が前記バインダの重量の 10%～500%である、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記大気の温度が 427℃以下である、請求項 6 記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チタンおよびチタン合金を表面処理するための方法に関する。特に、本発明は、ガスタービンエンジン構成要素の表面処理に関する。

【背景技術】

【0002】

ガスタービンエンジンは、一般に、圧縮機内で空気を加圧し、その空気を燃焼器内で燃料と混合させることによって動作する。空気/燃料混合気が点火され、高温の燃焼ガスが生じ、それがタービン区間を通過して下流に流れる。圧縮機は通常、圧縮機ディスク内にあり継されたエーロfoilを有する圧縮機ディスクを備える。圧縮機は、複数のエーロfoilをそれぞれ有する多数のディスクを備えることができる。

20

【0003】

通常、圧縮機ディスクおよびエーロfoilはそれぞれ、大抵はチタン合金の形でチタンを含む。チタン同士の表面接触は、フレッチング磨耗およびフレッチング疲労を生じやすい。フレッチングとは、通常表面が互いに対して摺動するときに接触表面間の局所的な付着によって生じる、表面の劣化である。フレッチングの問題は、別のチタン含有表面に接触するチタン含有表面を有するシステム内でより重大となる。たとえば、チタン圧縮機ディスクおよびチタンエーロfoilを含むシステムでは、エーロfoilのダブテイルが圧縮機ディスクのロット内で動くことによって、フレッチング疲労が生じることがある。ディスクが高い回転速度で回転するとき、エーロfoilにかかる遠心力によって、ブレードが外側に動かされ、ダブテイルの表面に沿って摺動する。ディスクが低い回転速度で回転するとき、エーロfoilにかかる遠心力はより小さく、エーロfoilが圧縮機ディスクに向かって内側に摺動することがある。ダブテイルシステムでフレッチング疲労を生じる動きの第 2 の原因は、エーロfoilからくる振動である。空力力によって、ダブテイルロット内でエーロfoilの振動が生じることがある。振動は、エーロfoilを通過してエーロfoilのダブテイル部分へと至る、振動数の高い振動に変わる。エーロfoilが振動するとき、エーロfoilのダブテイル区間の表面が圧縮機ディスクのロット表面に対して摺動し、フレッチング疲労を生じる。

30

40

【0004】

フレッチング磨耗および疲労の問題を解決するための試みにおいて、エーロfoilのチタンダブテイル表面をショットピーニングして、エーロfoil表面の圧縮応力を生み出すことができる。表面の圧縮応力を増大させることによって硬度が高まり、これにより表面間の付着が低減されることによってフレッチング疲労および磨耗が減少する。しかしショットピーニング加工は、高価な設備での追加加工段階を必要とし、粗さおよび寸法精度にばらつきのある表面を生じることがある。さらに、ショットピーニングされた表面は、フレッチング疲労および磨耗に対する耐性が不十分である。

【0005】

50

フレッチング磨耗およびフレッチング問題を解決するための別の試みにおいて、CuNiIn被膜、アルミニウム青銅、またはMoS₂潤滑剤で、エーロフォイルのダブテイル表面を被覆して、表面間の付着が生じることが少ない表面を提供することができる。MoS₂などの潤滑剤を適用することによって、当初は局所的な付着からの保護が多少提供されるが、潤滑剤および潤滑剤被膜は、ガスタービンエンジンの運転条件下で磨耗または劣化する。付着が減少することによって、フレッチング疲労および磨耗が低減されるが、圧縮ディスク/エーロフォイルシステムの動作条件全体にわたる付着の減少はもたらされない。従来の潤滑剤被膜はまた、最終的に表面間で材料の移動を生じる。さらに、被覆されたダブテイル表面は、フレッチング疲労および磨耗に対する耐性が不十分である。

【0006】

10

浸炭は、表面の硬度を高めるために使用されてきた方法である。これは、磨耗特性を向上させるために鋼の表面を硬化させるためのよく知られた方法である。知られている浸炭方法は、927（1700°F）を超える高温で行われる。高温浸炭方法は、高温下で動作することができる高価かつ特殊な設備を必要とするという欠点を有する。ブレードのダブテイルおよびディスクの熱処理には、従来の浸炭手法を使用することができない。

【0007】

従来技術の欠点をもたず、フレッチング疲労および磨耗を低減させる、安価な低温チタン処理が必要とされている。

【特許文献1】米国特許出願公開第2004/0223850明細書

【特許文献2】米国特許第6,447,924明細書

20

【特許文献3】米国特許出願公開第2002/0108682明細書

【特許文献4】米国特許第6,190,133明細書

【特許文献5】米国特許第5,910,376号公報

【特許文献6】米国特許第5,797,239号公報

【特許文献7】米国特許第5,573,604号公報

【特許文献8】米国特許第5,315,822号公報

【特許文献9】米国特許第5,074,970号公報

【特許文献10】米国特許第4,943,485号公報

【特許文献11】米国特許第4,704,336号公報

【特許文献12】米国特許第3,628,921号公報

30

【特許文献13】欧州特許第1422307明細書

【特許文献14】欧州特許第1380657明細書

【特許文献15】ドイツ国特許第0282831明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前述のような従来技術の課題を解決し、フレッチング疲労および磨耗を低減させる、安価な低温チタン処理を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

40

本発明は、チタンまたはチタン合金を含むガスタービンエンジン構成要素を表面処理するための方法を含む。この方法は、チタン含有表面を有するガスタービンエンジン構成要素を提供することを含む。構成要素は、チタン中に炭素を拡散させるのに十分な温度、および約538（1000°F）未満に加熱される。炭素を表面中に拡散させて炭化物を形成するために、表面を炭素含有ガスに接触させる。その後、炭化物含有表面を、バインダおよび摩擦改質剤を含む潤滑材で被覆する。バインダは、好ましくは酸化チタンを含み、摩擦改質剤は、好ましくは硫化タングステンを含む。この表面と別のチタン含有表面との間の摩擦係数は、高高度大気中で約0.6未満である。

【0010】

本発明によれば、チタンを含む金属表面は、安定した炭化物を制御され予め選択された

50

距離で表面の下に形成し、かつ／または炭素をチタンマトリックス中で格子間に吸収するために、制御された条件下で、メタン、プロパン、エチレンまたはアセチレンガス、あるいはそれらの組合せなどの炭素含有ガスを浸炭剤として使用して浸炭される。表面中に形成された炭化物によって表面が硬化され、摩擦係数が低下し、フレッチングが低減される。

【 0 0 1 1 】

本発明の別の実施形態は、チタン含有圧縮機ディスクを有するガスタービンエンジン構成要素を含む。圧縮機ディスクは、炭化物を含有する表面、ならびにその上に、バインダおよび摩擦改質剤を有する潤滑剤被膜を備える。バインダは、好ましくは酸化チタンを含み、摩擦改質剤は、好ましくは硫化タングステンを含む。

10

【 0 0 1 2 】

本発明の別の実施形態は、チタン含有エーロフォイルを有するガスタービンエンジン構成要素を含む。エーロフォイルは、炭化物およびその上の潤滑剤被膜を有する１つまたは複数の表面を備える。潤滑剤被膜は、バインダおよび摩擦改質剤を含む。バインダは、好ましくは酸化チタンを含み、摩擦改質剤は、好ましくは硫化タングステンを含む。

【 0 0 1 3 】

本発明は、炭化チタンの形成を意図するが、チタン合金は、たとえばバナジウムなど、その他の炭化物形成要素を含むことができる。たとえば、炭化チタン以外に、本発明に従って処理されるバナジウム含有合金は、炭化バナジウムを含むことができる。

【 0 0 1 4 】

本発明の１つの利点は、本発明による方法によって、表面のフレッチングに対する脆弱性が低減されることである。

20

【 0 0 1 5 】

本発明の別の利点は、本発明による方法によって、炭化物および／または格子間炭素を有し耐腐食性を有する、硬化された表面がもたらされることである。

【 0 0 1 6 】

本発明の別の利点は、本発明による方法によって、耐侵食性を有する硬化された表面がもたらされることである。

【 0 0 1 7 】

本発明の別の利点は、浸炭が約 5 3 8 (1 0 0 0 ° F) 未満の低温で行われ、それによって、浸炭区域を製作するために必要とされる設備のコストが低減されることである。

30

【 0 0 1 8 】

本発明の別の利点は、フレッチング磨耗および疲労を受ける表面を、より低い頻度で交換し、修理コストおよび責任を低減させることができることである。

【 0 0 1 9 】

本発明のその他の特徴および利点は、以下の好ましい実施形態のより詳細な説明を、本発明の原理を例として示す添付の図面と併せて読むことによって明らかになるであろう。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 0 】

図 1 は、本発明による、タービンエンジン用の高圧圧縮機の一区間を示す切断図である。圧縮機は、複数のブレード 1 0 0 を備える。ブレード 1 0 0 は、エーロフォイル 1 0 1、および圧縮ディスク 1 0 7 のダブテイルスロット 1 0 5 内に配置されたダブテイル 1 0 3 を備える。ブレード 1 0 0 のダブテイル 1 0 3 は、ガスタービンエンジンの動作中にブレード 1 0 0 を保持する。本発明によるブレード 1 0 0 および圧縮ディスク 1 0 7 はチタンを含み、かつ、浸炭区域 4 0 1 (図 4 ~ 図 9 参照) を有する表面を製作するために浸炭された摩擦接触する 1 つまたは複数の表面を有する。さらに、ダブテイル 1 0 3 および圧縮ディスク 1 0 7 のダブテイルスロット 1 0 5 の、 1 つまたは複数の表面は、潤滑剤被膜 6 0 1 (図 6 ~ 図 9 参照) で被覆される。

40

【 0 0 2 1 】

図 2 は、本発明の一実施形態による圧縮機ディスク 1 0 7 を示す斜視図であり、図 2 は

50

、ブレード１００のダブルテイル１０３区間がその中に配置されているダブルテイルスロット１０５を示す。ダブルテイルスロット１０５の表面は、ブレード１００のダブルテイル１０３との摺動摩擦を受け、フレッチングを生じやすい。圧縮機ディスク１０７の表面は、浸炭区域４０１、および好ましくは潤滑剤被膜６０１（図４～図９参照）を備える。

【００２２】

図３は、本発明の一実施形態による、圧縮機ディスク１０７のダブルテイルスロット１０５内に配置されたブレード１００の切断図を示す。スロット１０５の表面の少なくとも一部分は、ダブルテイル１０３の表面の少なくとも一部分と摩擦接触する。ガスタービンエンジンが動作するとき、圧縮機ディスク１０７の回転速度の変化によってもたらされる遠心力により、ダブルテイル１０３の表面と圧縮機ディスク１０７内のダブルテイルスロット１０５の表面との間に摩擦が生じる。ダブルテイル１０３の表面とスロット１０５の表面との間の摩擦係数は、好ましくは０．６より低く維持される。好ましくは、摩擦係数は、０．４より低い。より好ましくは、摩擦係数は０．２より低い。摩擦係数の低下は、浸炭により硬化された表面によって生じる。浸炭区域４０１（図４～図９参照）は、処理されていないチタン含有表面よりもはるかに硬質である。さらに、潤滑剤被膜６０１（図６～図９参照）を適用することによって、摩擦係数がさらに低減される。摩擦係数のさらなる低下が、潤滑剤被膜６０１の組成の摩擦特性によって生じる。

【００２３】

図４～図９は、本発明による代替被膜構成を示す、図３の領域３０１から取った拡大断面図を示す。図４～図９の断面図はそれぞれ、摩擦接触する、圧縮機ディスク１０７のダブルテイルスロット１０５とダブルテイル１０３を含む。圧縮機ディスク１０７のダブルテイルスロット１０５の表面、およびダブルテイル１０３の表面は、浸炭区域４０１および潤滑剤被膜６０１をその上に適用することができる、対向表面を形成する。図４～図９は、浸炭区域４０１および潤滑剤被膜６０１の配置の代替位置を示す。潤滑剤被膜６０１は、ダブルテイル１０３、圧縮機ディスク１０７のダブルテイルスロット１０５、浸炭ダブルテイル１０３、または圧縮機ディスク１０７の浸炭されたダブルテイルスロット１０５上、あるいはそれらの組合せ上に堆積させることができる。好ましい潤滑剤被膜６０１は、限定はされないが、硫化タングステン、テルル化ピスマス、または酸化ピスマスを、リン酸アルミニウムまたは酸化チタンのバインダ内に含む。図４～図９で、圧縮機ディスク１０７およびダブルテイル１０３上の被膜の間に空間を示したが、この空間は被膜の配置を説明するためのものに過ぎない。ダブルテイルスロット１０５およびダブルテイル１０３の各表面上の被膜システムは、互いに摩擦接触し、そこで、表面が隣接し摺動または摩擦を受ける。また、図４～図９で示す浸炭区域４０１および潤滑剤被膜６０１の厚さは、説明のためのものに過ぎず、浸炭被膜４０１または潤滑剤被膜６０１の相対的な厚さを示すものではない。

【００２４】

図４は、本発明の一実施形態を示す、図３の領域３０１から取った拡大断面図を示す。図４は、圧縮機ディスク１０７のダブルテイルスロット１０５と接触する、ダブルテイル１０３を含む。圧縮機ディスク１０７のダブルテイルスロット１０５の表面４０３、およびダブルテイル１０３の表面４０９は、それぞれ浸炭されており、浸炭区域４０１を備える。表面４０５は、圧縮機ディスク上の浸炭被膜４０１の表面を含み、表面４０７と摩擦接触する。表面４０７は、ダブルテイル１０３の表面４０９上にある浸炭区域４０１の表面である。図４に示す実施形態は、ダブルテイルおよび圧縮機ディスク１０７の両方の上に浸炭区域４０１が設けられており、望ましい摩擦特性を示し互いに対して摺動する硬化された摺動表面がもたらされるという利点を有する。特に、互いに対して摺動する、硬質の、耐摩耗性を有する浸炭区域４０１の組合せによって、低い摩擦係数がもたらされ、フレッチング耐性が高まる。

【００２５】

図５は、本発明の代替実施形態を示す、図３の領域３０１から取った拡大断面図を示す。図５は、図４に示すような、ダブルテイル１０３、および圧縮機ディスク１０７のダブルテイルスロット１０５を含む。圧縮機ディスク１０７のダブルテイルスロット１０５の表面４

03は浸炭されており、浸炭区域401を備える。表面405は、圧縮機ディスク107のダブテイルスロット105上にある浸炭区域401の表面を含み、ダブテイル103の表面409と摩擦接する。図5に示す実施形態は、浸炭区域401が、圧縮機ディスク107上のみを被覆するという利点を有する。したがって、浸炭区域401を圧縮機ディスク107およびブレード100の両方に適用するのに比べ、浸炭区域401の適用に必要とされる設備および労力は少ない。

【0026】

図6は、本発明の代替実施形態を示す、図3の領域301から取った拡大断面図を示す。図6は、図4に示すような、ダブテイル103、および圧縮機ディスク107のダブテイルスロット105を含む。圧縮機ディスク107のダブテイルスロット105の表面403は浸炭されており、浸炭区域401を備える。浸炭区域401の表面405上に、潤滑剤被膜601が堆積されている。潤滑剤被膜601の表面603は、ダブテイル103の表面409と摩擦接触する。図6の実施形態は、浸炭区域401および潤滑剤被膜601が、圧縮機ディスク107のみを被覆するという利点を有する。したがって、浸炭区域401を圧縮機ディスク107のダブテイルスロットおよびエーロフォイルの両方に製作するのに比べ、浸炭区域401の製作に必要とされる設備および労力が少ない。さらに、圧縮機ディスク101が特別に処理されていないとしても、より安価なこのエーロフォイル101は、フレッチングによる損傷から保護される。浸炭区域401および潤滑剤被膜601は、ブレード100に費用を追加することなく、圧縮機ディスク107およびエーロフォイル101のシステムの保護を提供する。

【0027】

図7は、本発明の代替実施形態を示す、図3の領域301から取った拡大断面図を示す。図7は、図4に示すような、ダブテイル103、および圧縮機ディスク107のダブテイルスロット105を含む。ブレード100のダブテイル103の表面403は浸炭されており、浸炭区域401を備える。浸炭区域401の表面407上に、潤滑剤被膜601が堆積されている。潤滑剤被膜601の表面603は、圧縮機ディスク107のダブテイルスロット105の表面403と摩擦接触する。図7の実施形態は、浸炭区域401および潤滑剤被膜601が、ブレード100のダブテイル103のみを被覆するという利点を有する。ダブテイル103のみを被覆することは、ブレード100を、本発明に従って被覆するために圧縮機ディスク107から容易に取り外すことができるという利点を有する。本発明の圧縮機ディスク107およびブレード100のシステムは、圧縮機ディスク107からブレード100を取り外すことによって、既存のガスタービンエンジン内に新しく付け替えることができ、圧縮機ディスク107をエンジンから取り外す必要がない。この実施形態では、ダブテイル103によって、圧縮機ディスク107をエンジンから取り外したり交換したりする必要なく、フレッチングに対する耐性がもたらされる。

【0028】

図8は、本発明の代替実施形態を示す、図3の領域301から取った拡大断面図を示す。図8は、図4に示すような、ダブテイル103、および圧縮機ディスク107のダブテイルスロット105を含む。圧縮機ディスク107のダブテイルスロット105の表面403は浸炭されており、浸炭区域401を備える。ダブテイル103の表面409上に、潤滑剤被膜601が堆積されている。潤滑剤被膜601の表面603は、圧縮機ディスク107のダブテイルスロット105上にある浸炭区域401の表面405と摩擦接触する。図8の実施形態は、圧縮機ディスク107のダブテイルスロット105上に浸炭区域401が存在し、表面をフレッチングから保護するという利点を有する。さらに、ブレード100のダブテイル103は、潤滑剤被膜601で被覆される。潤滑剤被膜601は、ブレード100を圧縮機ディスク107から取り外し、ブレード100のダブテイル103を潤滑剤被膜601で被覆することによって、容易に補充することができる。本実施形態の潤滑剤被膜601によって、潤滑剤被膜601が磨耗して薄くなりまたは磨耗して完全に取れたときに、潤滑剤被膜601を容易に補充することが可能になる。

【0029】

図9は、本発明の一代替実施形態を示す、図3の領域301から取った拡大断面図を示す。図9は、図4に示すような、ダブテイル103、および圧縮機ディスク107のダブテイルスロット105を含む。圧縮機ディスク107のダブテイルスロット105の表面403は浸炭されており、浸炭区域401を備える。ブレード100のダブテイル103の表面409もまた浸炭されており、浸炭区域401を備える。潤滑剤被膜601が、ブレード100のダブテイル103および圧縮機ディスク107のダブテイルスロット105両方の上で、浸炭被膜401の表面407上に堆積されている。圧縮機ディスク107のダブテイルスロット105上の浸炭区域401上にある潤滑剤被膜601の表面603は、ブレード100のダブテイル103上の浸炭区域401上にある潤滑剤被膜601の表面603と摩擦接触する。図9に示す実施形態は、浸炭区域401および潤滑剤被膜601が、ブレード100のダブテイル103と圧縮機ディスク107上のダブテイルスロット105両方の上に存在し、フレッチングに対する保護を両方の表面にもたらすという利点を有する。この実施形態では、これらの被覆は、2つの潤滑剤被膜601により、潤滑剤被膜601が磨り減ることに対するさらなる保護を有する。さらにこの実施形態によって、硬質の耐摩耗性を有する浸炭区域401の対向表面が、互いに対して摺動し、低い摩擦係数をもたらし、フレッチング耐性を向上させることが可能となり、その上に堆積された潤滑剤被膜601によって、さらなるフレッチング耐性がもたらされる。

【0030】

本発明はまた、チタンを含む金属表面を浸炭するための方法を提供する。好ましい一実施形態では、ガスタービンエンジン内で使用するための、チタン含有ブレード100または圧縮機ディスク107が浸炭される。本発明による圧縮機ディスク107またはエロフォイルは、好ましくはチタン合金である。本発明の一実施形態では、圧縮機ディスク107またはブレード100は、約6重量%のアルミニウム、約4重量%のバナジウムを有し、残部が基本的にチタンである、Ti-6-4チタン合金である。ブレード100で使用するのに適した他の合金は、限定はされないが、Ti-4-4-2（約4重量%のアルミニウム、約4重量%のモリブデン、約2重量%のスズ）、Ti-6-2-4-2（約6重量%のアルミニウム、約2重量%のモリブデン、約4重量%のジルコニウム、および約2重量%のスズ）、Ti-8-1-1（約8重量%のアルミニウム、約1重量%のモリブデン、および約1重量%のバナジウム）を含む。圧縮機ディスク107で使用するのに適した他の合金は、限定はされないが、Ti-17（約5重量%のアルミニウム、約4重量%のクロム、約4重量%のモリブデン、約2重量%のジルコニウム、および約2重量%のスズ）、およびTi-6-2-4-2（約6重量%のアルミニウム、約2重量%のモリブデン、約4重量%のジルコニウム、および約2重量%のスズ）を含む。浸炭区域401を有するブレード100と共に使用するための圧縮機ディスク107の製作に適した他の合金としては、限定はされないが、INCONEL（登録商標）718、R-95、またはR-88などの、ニッケルベースの合金を含む。INCONEL（登録商標）は、ウェストバージニア州ハンティントンのHuntington Alloys Corporation社が所有する、連邦登録商標である。INCONEL（登録商標）718の組成は、当技術分野ではよく知られており、これは、約18重量%のクロム、約19重量%の鉄、約5重量%のニオブウムおよびタンタル、約3重量%のモリブデン、約0.9重量%のチタン、約0.5重量%のアルミニウム、約0.05重量%の炭素、約0.009重量%のボロン、最大約1重量%のコバルト、最大約0.35重量%のマンガン、最大約0.35重量%のシリコン、最大約0.1重量%の銅、およびニッケルである残部を含む、ニッケルベースの超合金の呼称である。R95は、約8%のコバルト、約13%のクロム、約3.5%のモリブデン、約3.5%のタングステン、約3.5%のアルミニウム、約2.5%のチタン、約3.5%のニオブウム、約0.03%のボロン、約0.03%の炭素、約0.03%のジルコニウム、約0.01%以下のバナジウム、約0.3%以下のハフニウム、約0.01%以下のイットリウム、および基本的にニッケルである残部を有する組成を含む。R-88は、約13%のコバルト、約16%のクロム、約4%のモリブデン、約4%のタングステン、約2%のアルミニウム、約3.7%のチタン、約0.75%のニオブウム、約0.4%のジル

10

20

30

40

50

コニウム、約 0.06% の炭素、約 0.010% のボロンを有し、基本的にニッケルである残部を有する組成を含む。

【0031】

本発明によれば、チタンを含む金属表面は、安定した炭化物を制御され予め選択された距離で表面の下に形成するために、制御された条件下で、メタン、プロパン、エチレングス、アセチレン、二酸化炭素、一酸化炭素、またはそれらの組合せなどの炭素含有ガスを浸炭剤として使用して浸炭される。炭化物は、炭化チタン、炭化バナジウム、および、チタン - バナジウム炭化物複合体を含めてそれらの混合物を含むことができる。これらのガスは、組み合わせて混合させることができ、または、浸炭ガスの反応性を制御するために、アルゴン、ヘリウム、または水素など、非反応性のガスをこれらのガスに加えることができる。表面中に形成された炭化チタンによって表面が硬化され、摩擦係数が低下し、フレッチングが減少する。チタンマトリックス中の格子間炭素の濃度および / または存在もまた、プロセスにおける制御要素となり得る。

【0032】

本発明は、製品の表面を清浄化する段階を含むことができる。製品表面の清浄化は、基板表面から部分的または実質的にすべての酸化物を除去すること、および、浸炭されるべき酸化物が表面から再形成されることを防止することを伴う。浸炭されるべき表面には、好ましくは酸化物が存在しない。酸化物の除去は、基板表面を損傷せずまたはそうでなくても基板表面に悪影響を与えない、機械的または化学的な方法によって実現することができる。機械的または化学的な酸化物除去方法は、限定はされないがグリットブラストまたは化学エッチングを含めて、当技術分野で知られるいかなる酸化物除去方法でもよい。そのような清浄化の後、酸化物の形成を回避しながら、表面を適当な溶液で清浄化することができる。酸化物は回避されるべきであるが、表面のいくつかの部分が浸炭されるのを防ぐために、これらの部分をマスクすることが望ましいことがある。これは、チタン含有表面が他のチタン含有表面と接触しない、かつ / またはフレッチングもしくは磨耗を受けにくいなど、いくつかの理由のうちの 1 つのために望ましいことがある。したがって、必要に応じて、浸炭を必要としない部分をマスクすることができる。

【0033】

圧縮機ディスク 107 および / またはブレード 100 の表面の部分にマスクを設けることができるが、圧縮機ディスク 107 および / またはブレード 100 全体を浸炭することによって、圧縮機ディスク 107 およびブレード 100 に所望の表面特性をもたらすことができる。たとえば、浸炭区域 401 を有するブレード 100 のエーロフォイル 101 部分は、表面にある炭化物および / または格子間炭素の存在により、耐腐食性とすることができる。耐腐食性は、エーロフォイル 101 および圧縮機ディスクが、水、および / または塩などの腐食促進物質を含む空気と接触する可能性があるため、エーロフォイル 101 および圧縮機ディスク 107 にとって望ましい。さらに、圧縮機ディスク 107 およびブレード 100 全体の浸炭によって、硬化され耐摩耗性を有する浸炭区域 401 による侵食に対する保護を、圧縮機ディスク 107 およびブレード 100 にもたらすことができる。耐侵食性は、砂または埃など研磨物質を含む空気と接触することから、たとえばエーロフォイル 101 および圧縮機ディスク 107 にとって望ましい。したがって、本発明の方法は有利には、圧縮機ディスク 107 およびブレード 100 全体を被覆するために利用することができる。

【0034】

清浄化された製品は、次いで浸炭プロセスの実施に適当な炉内に配置される。適当な炉は、真空炉、または制御された雰囲気を持することができる炉を含む。炉は、チタン中の炭素の拡散を可能にするのに十分な温度、かつ約 538 (1000 °F) 未満に加熱することができる。好ましくは、炉は 399 (750 °F) に加熱される。チタン含有製品が浸炭温度に到達した後、酸素の導入を防止する何らかの方法によって浸炭ガスを炉内に導入することができる。さらに、浸炭ガスの導入は、炭素含有ガスの濃度を変えることができるようなものであるべきである。浸炭温度までの加熱中および浸炭中は製品表

面の酸化および浸炭ガスと酸素の反応が防止されなければならないので、制御された雰囲気を維持する場合、その雰囲気は非酸化雰囲気ではなくてはならない。浸炭温度に到達すると、浸炭ガス、すなわちメタン、プロパン、エチレン、またはアセチレンが、炉内に導入される。これらの浸炭ガスは、浸炭温度より低い温度で、水素と共に、または水素を徐々に置き換えるように導入することができるが、過度にすすを形成することになる温度または体積で加えるべきではない。浸炭ガスは、所望の浸炭のために十分な炭素が製品表面に存在することを保証するように供給され、そのため、炭化チタンが形成されかつ/または炭素が格子間に吸収されることが可能になるよう、炭化物が十分な厚さの層で形成されて、表面の硬度が増大し、フレッチングが減少する。浸炭中の炭化物の形成によって、表面硬化が生じる。表面の硬度が増大するので、チタン含有表面同士の局所的な付着の発生が減少する。局所的な付着が減少することによって、フレッチング疲労および磨耗に対する耐性がより高まる。炭化物層形成の深さが制限されるように、浸炭プロセスの炭素含有ガス中の炭素の継続時間、温度、および濃度を制御することができる。

10

【0035】

浸炭は、所望の浸炭深さに到達するまで続行され、到達した時点で、活性ガスを炉内に導入することによって操作を停止させる。炭素が拡散する温度よりも製品の表面温度が低くなると、浸炭が止まる。浸炭深さは、製品が炭素含有ガスに暴露される時間、炭素含有ガス中の炭素濃度、および製品の温度を含めて、様々な要因に基づいて変わる。浸炭被膜401のための好ましい深さは、0.01インチ以下である。より好ましくは、0.001インチ以下である。本発明による浸炭プロセスは、所望の浸炭被覆401深さを達成するために、約1500時間以下の時間で行われる。好ましくは、浸炭は約1000時間以下の時間で行われる。

20

【0036】

浸炭プロセスは、浸炭ガスのチャンバをパージすることによって完了する。これは、浸炭ガスの流れを停止し、不活性ガス、すなわち窒素または水素をチャンバ内に導入することによって実現することができる。これはまた、製品を冷却する働きをする。表面上に存在するいかなるマスクも除去することができる。

【0037】

当業者には認識されるように、いくつかの操作パラメータを変えることができ、したがって、所望の炭化物層厚さが制御されるように、それらのパラメータを制御しなければならない。それらのパラメータは、限定はされないが、ガス分圧を決定するガス流量、温度、炉のタイプ、作業区域のサイズ、作業装填物、および時間を含む。

30

【0038】

加工および冷却の後、複数の製品を含むことがある作業装填物を、作業区域から取り出すことができる。いかなる任意のマスキングも、潤滑剤被膜601を適用する前または後に除去することができる。マスキングは、化学的ストリッピング、ブラスティングなどの機械的手段、またはマスキング材料に適合するその他の知られた方法など、基板表面に悪影響を及ぼさないいかなる適当な方法によって除去することもできる。

【0039】

チタンを含む圧縮機ディスク107およびエアフォイル101は、本発明の方法で使用するのに特に適している。浸炭された圧縮機ディスク107、および/または潤滑剤被膜601で被覆されたダブテイル103は、望ましい摩擦特性をもたらす。本発明は、比較的硬質の浸炭区域401と、磨耗しやすい表面上に配置することができる比較的軟質の滑らかな潤滑剤被膜601との組合せを利用する。適当な表面は、ガスタービンエンジンの圧縮機内の構成要素の表面を含む。浸炭区域401によって、圧縮機ディスク107とブレード100の間の摩擦係数が低下する。潤滑剤被膜601によってさらに、圧縮機ディスク107とブレード100の間の摩擦係数が低下し、表面間の付着が減少し、それによってフレッチングが減少する。

40

【0040】

好ましくは、摩擦係数は、ダブテイルスロット105およびダブテイル103の磨耗シ

50

ステム内で、0.6以下、好ましくは0.4以下に維持される。より好ましくは、摩擦係数は、ダブルテイルスロット105およびダブルテイル103の磨耗システム内で、0.2以下に維持される。摩擦係数は、互いに摩擦し合う2つの面の間で測定される。図4～図9に示す本発明の実施形態で、ブレード100のダブルテイル103と圧縮機ディスク107のダブルテイルスロット105の間の摩擦係数は、約0.6以下である。圧縮機ディスク107およびブレード100は、限定はされないが、金属および金属合金を含めていかなる適当な材料で製作することもできる。好ましい材料は、チタンおよびその合金を含む。その他の適当な合金は、限定はされないが、INCONEL（登録商標）718など、ニッケルベースの合金を含む。さらに、圧縮機ディスク107は、R-95およびR-88など、ニッケルベースの合金で製作することができる。

10

【0041】

潤滑剤被膜601は、バインダ、摩擦改質剤、および任意で添加剤を含む。潤滑剤被膜601のバインダは、ケイ酸ナトリウム、リン酸アルミニウム、酸化チタン、およびそれらの組合せからなる群から選択される材料を含む。摩擦改質剤は、好ましくは、バインダ全体にほぼ均一に拡散される。潤滑剤被膜601によって、圧縮機ディスク107のダブルテイルスロット105と、ブレード100のダブルテイル103との間の摩擦係数が低減される。減摩被膜バインダには、リン酸アルミニウムおよび酸化チタンが好ましい。ガスタービンエンジンおよび圧縮機が動作するとき、潤滑剤被膜601が表面の摺動により最終的に消耗することがある。潤滑剤被膜601は、弾性であり、被膜が摩擦で薄くなりまたは磨耗表面から取り去られた領域内で再生する。潤滑剤被膜601は、表面の一部分上でのその厚さが、摩擦係数を所望のレベルに維持するのに十分な滑性を摺動表面に提供するには不十分である場合、薄い。さらに、潤滑剤被膜601は、動作時に、ある位置から別の位置へと摺動表面に沿って移動することがある。潤滑剤被膜601の移動によって、材料がより少ないまたは完全に磨耗した領域が、他の位置から磨耗表面に沿って潤滑剤を受け取って、摩擦で薄くなったまたは完全に磨耗した領域から失われた被膜を再生することが可能になる。

20

【0042】

潤滑剤被膜601内で使用するためのバインダ材料は、以下の材料、すなわち(1)水、(2)ガスタービンエンジン部品の洗浄に使用される洗浄剤、(3)冬季に航空機を除氷するために使用される、当技術分野で知られた除氷剤、(4)航空機燃料、(5)油、および(6)油圧流体、のすべてに摩擦学的に適合する、何らかのバインダ材料である。材料は、摺動摩擦を受ける表面と接触し、上記で列挙した材料と接触するときに、潤滑剤被膜601内のバインダが潤滑剤被膜601の摩擦特性（たとえば滑性および耐磨耗性）を維持する場合、摩擦学的に適合する。磨耗特性を維持するために、バインダは、基板上に被覆されたままとなることができ、摩擦改質剤とバインダの分離を生じず、かつ、減摩被膜の軟化を実質的に生じない。適当なバインダ材料は、限定はされないが、ケイ酸ナトリウム、リン酸アルミニウム、酸化チタン、およびそれらの組合せを含む。摩擦学的に最も適合するバインダは、酸化チタンおよびリン酸アルミニウムを含む。

30

【0043】

摩擦改質剤は、バインダに加えたときに、ガスタービンエンジンの圧縮機内で所望の摩擦特性を維持するのに適した摩擦係数を生み出す、何らかの材料である。エーロfoil101のダブルテイル103と圧縮機ディスク107との間で生じるフレッチングの量を減少させることに加え、潤滑剤被膜601は、理想的には、水蒸気が存在しない大気など高高度大気、および高温を含めて、圧縮機の動作条件に耐えるべきである。高高度大気は、航空機が飛行中にそれに曝される大気を含む。高高度大気は、グラファイトを含有する潤滑剤が潤滑剤としての効果を失う、水蒸気が少ないまたは全くない大気を含む。高温への露出は、ガスタービンエンジンの動作によって生じる。ガスの圧縮および燃料の燃焼によって、ガスタービン内が高温になる。圧縮機の構成要素を含めて、ガスタービンエンジン内の部品は、高温に曝されることがある。本発明による浸炭区域401および潤滑剤被膜601を含む被覆システムは、約427（800°F）に上る、またはそれ以上の高温

40

50

に曝される、ガスタービンエンジン内の部品において用途が見出される。望ましい摩擦特性は、限定はされないが、摺動表面間の低い摩擦係数（すなわち高い滑性）、および摺動表面間の少ない磨耗を含む。好ましい摩擦改質剤材料は、限定はされないが、硫化タングステン（たとえば WS_2 ）、テルル化ビスマス（たとえば Bi_2Te_3 ）、硫化銅（たとえば Cu_2S ）、酸化ビスマス（たとえば Bi_2O_3 ）、およびそれらの組合せを含む。摩擦改質剤には、硫化タングステン（たとえば WS_2 ）、テルル化ビスマス（たとえば Bi_2Te_3 ）、および酸化ビスマス（たとえば Bi_2O_3 ）が好ましい。

【0044】

潤滑剤被膜601と浸炭区域401の組合せの存在によって、最も好ましい摩擦改質剤をもたないシステムにおいても、フレッチングが減少した圧縮機の動作が可能になる。たとえば、浸炭区域401上にグラファイトを含むシステムなど、比較的好ましくない潤滑剤被膜システムにおいて、浸炭区域401は、硬化された表面により、水蒸気が存在しなくてもより低い摩擦係数を維持する。したがって、潤滑剤被膜601と浸炭区域401の組合せによって、水蒸気が存在しない雰囲気中でよく機能しない潤滑剤被膜601を有するシステムにおいても、フレッチングを低減させることができる。

【0045】

表1は、本発明による潤滑剤被膜材料の例を示す。表に示す例は、単なる例であり、ここに示すバインダと摩擦改質剤の組合せに本発明を限定するものではない。表1に示す例1～例5は、特定の摩擦改質剤およびバインダの組合せの摩擦係数（COF）結果を含む。摩擦係数を決定するために、潤滑剤被膜材料で、当技術分野で知られるような摺動磨耗試験を行う。試験は、0.060インチの往復ストローク長さで行った。潤滑剤被膜材料（すなわち、不活性材料、バインダ、および摩擦改質剤）を磨耗表面上に置き、乾燥させて、減摩被膜601を形成した。次いで、被覆された磨耗表面に、50ポンドの荷重をかけ、往復運動させた。試験中に、摩擦係数を様々な温度で測定し、平均摩擦係数（すなわち平均COF）を、磨耗システムの摩擦係数として計算した。表1は、バインダ装填物に様々な摩擦改質剤を加えて行われる試験の結果生じる平均摩擦係数を有する、各例の平均摩擦係数を示す。摩擦改質剤のバインダに対する重量比1.5:1～約2.5:1に対応する、10重量%のバインダ装填物および15～25重量%の摩擦改質剤装填物を含む試験表面上の組成を乾燥させることによって、潤滑剤被膜601を形成した。組成の残部は基本的に、乾燥中に除去される不活性材料である。

【0046】

10

20

30

【表 1】

表 1

例	バインダ 10%	摩擦 改質剤 15/20/25 %	COF 初期値	室温に おける COF	204℃にお ける COF	399℃にお ける COF	平均 COF
1	酸化チタン	硫 化 タ ン グ ス テン	0.2	0.5	0.4	0.6	0.43
2	酸化チタン	テ ル ル 化 ビ ス マス	0.3	0.7	0.7	0.6	0.58
3	酸化チタン	酸 化 ビ ス マス	0.2	0.7	0.7	0.6	0.55
4	酸化チタン	硫化銅	0.3	0.6	0.7	0.6	0.55
5	リン酸アル ミニウム	硫 化 タ ン グ ス テン	0.3	0.4	0.5	0.5	0.43

摩擦改質剤は、好ましくは、バインダ重量の約10%～約500%の量で、潤滑剤被膜601に組み込まれる。より好ましくは、摩擦改質剤は、バインダ重量の約100%～約350%の量で、潤滑剤被膜601に組み込まれる。摩擦改質剤は、バインダ材料内に組み込まれ、好ましくは、バインダ材料内に封入される。封入は、限定はされないが、粉末冶金封入方法を含めて、いかなる適当な封入方法を用いて行うこともできる。磨耗を受ける表面（すなわち磨耗表面）が、バインダおよび摩擦改質剤を含む潤滑剤被膜601で被覆される。被覆のための適当な方法は、以下に限定されないが、被覆されるべき表面に潤滑剤被膜601を溶射または浸漬し、続いて潤滑剤被膜601を乾燥させ、存在する不活性材料を少なくともいくらか除去することを含む。乾燥された表面は、しっかりと粘着し磨耗表面上にわたって実質的に均質な、潤滑剤被膜601を形成する。任意で、乾燥段階中に、潤滑剤被膜601を加熱することができる。表2は、潤滑剤被膜組成内の様々な摩擦改質剤装填物の平均摩擦係数、および平均磨耗をインチで示す。さらに表2は、室温、約204（400°F）、および399（750°F）での例6～例11で使用され、表に示す平均磨耗を生じる、平均摺動サイクル（すなわち往復運動）数を示す。

【0047】

【表 2】

表 2

例	バインダ (10%の装 填物)	摩擦改質 剤	摩擦改質 剤装填物 (%)	摩 擦 改 質 剤 の バ イ ン ダ に 対 す る 重 量 比	平 均 C O F	平 均 磨 耗 (インチ)	平 均 摺 動 サイクル
6	酸化チタ ン	硫化タン グステン	25	2.5:1	0.47	0.001 -0.005	575,000
7	酸化チタ ン	硫化タン グステン	30	3.0:1	0.59	0.001 -0.005	600,000
8	酸化チタ ン	硫化タン グステン	35	3.5:1	0.40	0.001 -0.005	625,000
9	酸化チタ ン	テルル化 ビスマス	25	2.5:1	0.59	0.001 -0.004	350,000
10	酸化チタ ン	テルル化 ビスマス	30	3.0:1	0.54	0.001 -0.004	362,500
11	酸化チタ ン	テルル化 ビスマス	35	3.5:1	0.55	0.001 -0.004	312,500

表 2 に示した平均は、350000～635000サイクルの範囲であるが、例 6～例 11 のそれぞれにおいて、399 (750°F) での摺動サイクルは1000000に達した。

【0048】

対向する表面の片方または両方の上に浸炭区域 401 と潤滑剤被膜 601 の組合せを備える、本発明のダブテイルスロット 105 およびダブテイル 103 のシステムは、好ましくは、ガスタービンエンジンの圧縮機の動作温度範囲全体にわたり耐摩耗性を有する。本発明の一実施形態では、対向表面の磨耗は、少なくとも 500000 回の往復運動（すなわちサイクル数）の後で、約 0.005 インチ未満である。別の実施形態では、本発明による浸炭区域 401 と潤滑剤被膜 601 の組合せによって、約 427 (800°F) 以下の温度における 2000000 回の往復運動（すなわちサイクル数）で、約 0.005 インチ未満の、静翼アセンブリに対する磨耗が生じる。ここで各サイクルまたは往復運動は、前後に往復する運動 1 回分の動きを含む。

【0049】

ダブテイルスロット 105 とダブテイル 103 の組合せは、好ましくは、圧縮機の動作範囲全体にわたり、摺動表面間の摩擦係数を約 0.6 以下に維持する。より好ましくは、本発明によるダブテイルスロット 105 とダブテイル 103 の組合せは、摺動表面間の摩擦係数を、約 0.5 未満に維持する。特に、本発明の、ブレード 100 と接触する圧縮機ディスク 107 の表面は、好ましくは、約 427 (800°F) 以下の温度で荷重がかけられた往復運動中のブレード 100 と接触するとき、約 0.5 未満の摩擦係数を維持する。

【0050】

本発明の別の実施形態では、被膜システムにさらなる望ましい特性をもたらすために、潤滑剤被膜 601 に添加剤を含むことができる。さらなる添加剤は、より高い滑性、潤滑剤被膜 601 の表面に対するより高い付着度、または被膜のより高い均質性などの、望ま

しい特性を組成物にもたらず添加剤である。さらなる適当な添加剤は、限定はされないが、ポリテトラフルオロエチレン、定着剤、分散剤、およびそれらの組合せを含む。さらなる添加剤の例として、グラファイト、硫化モリブデン、二セレン化モリブデン、および銅が挙げられる。

【0051】

本発明での用途が見出される代替システムは、アクチュエータ機構、エンジン内の他の部分のダブテイル表面、および低い摩擦係数が必要とされるまたは望ましいその他の表面を含めて、ガスタービンエンジンのチタン含有構成要素を含む。特に、本発明は、1つのチタン含有表面が第2のチタン含有表面に対して摺動する応用例を含めて、フレッチングが生じやすい応用例における用途が見出される。摩擦接触する表面の片方または両方を処理することによって、摩擦係数が低下し、フレッチング疲労および磨耗も低減される。

10

【0052】

本発明を好ましい実施形態を参照しながら説明してきたが、本発明の範囲から逸脱することなく、様々な変更を加えることができ、同等物でその要素を置き換えることができる。したがって、本発明は、本発明を実施するために意図された最良の形態として開示した特定の実施形態に限定されるものではなく、添付の特許請求の範囲の範囲に含まれるすべての実施形態を含むものである。

【図面の簡単な説明】

20

【0053】

【図1】本発明によるタービンエンジンの、知られている高圧圧縮機の区間を示す切断図である。

【図2】本発明の一実施形態による圧縮機ディスクの斜視図である。

【図3】本発明による、圧縮機ディスクのスロット内に配置されたエーロfoilダブテイルを示す切断図である。

【図4】本発明の一実施形態を示す、図3から取った拡大断面図である。

【図5】本発明の一代替実施形態を示す、図3から取った拡大断面図である。

【図6】本発明の一代替実施形態を示す、図3から取った拡大断面図である。

【図7】本発明の一代替実施形態を示す、図3から取った拡大断面図である。

30

【図8】本発明の一代替実施形態を示す、図3から取った拡大断面図である。

【図9】本発明の一代替実施形態を示す、図3から取った拡大断面図である。

【符号の説明】

【0054】

- 100 ブレード
- 101 エーロfoil
- 103 ダブテイル
- 105 ダブテイルスロット
- 107 圧縮機ディスク
- 301 領域
- 401 浸炭区域
- 403 表面
- 405 表面
- 407 表面
- 409 表面
- 601 潤滑剤被膜
- 603 表面

40

【図 1】

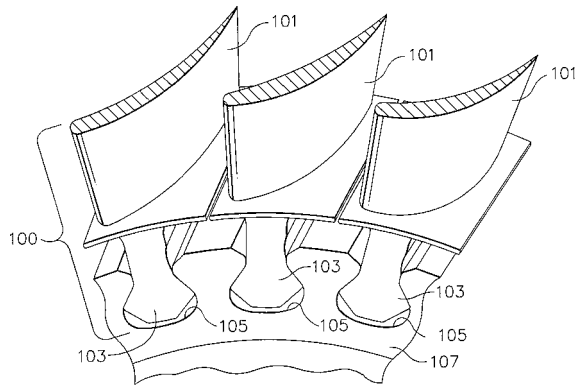


FIG. 1

【図 2】

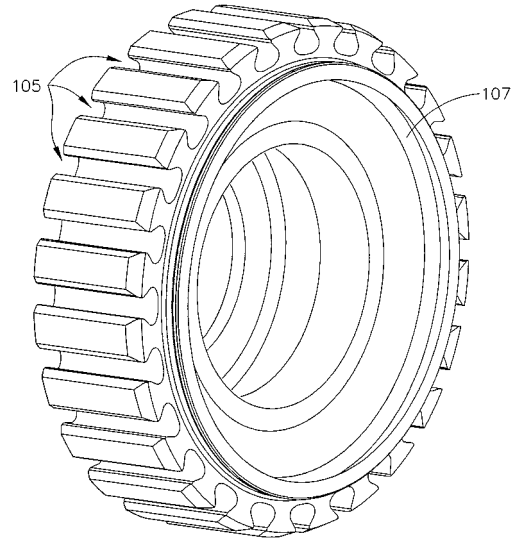


FIG. 2

【図 3】

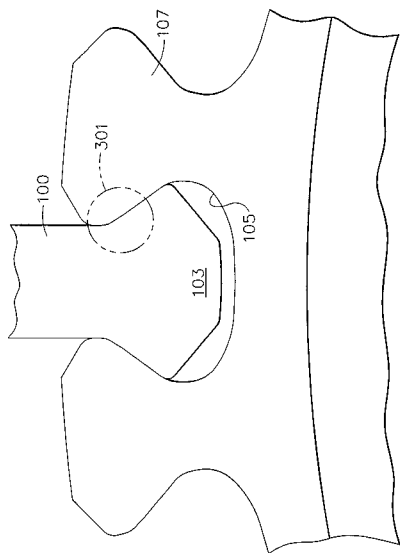


FIG. 3

【図 4】

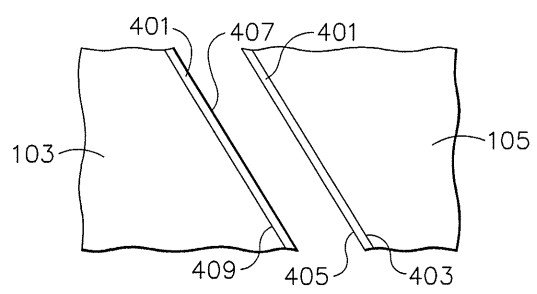


FIG. 4

【図 5】

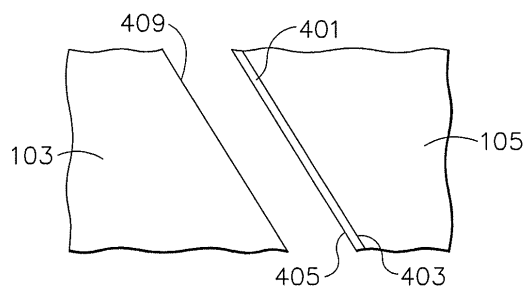


FIG. 5

【図 6】

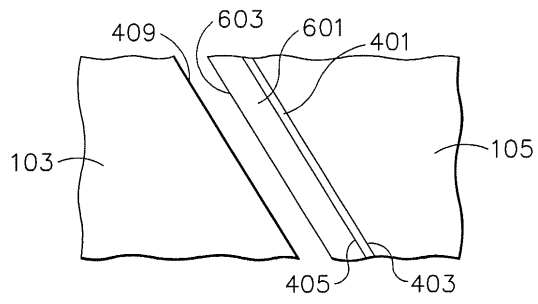


FIG. 6

【図 8】

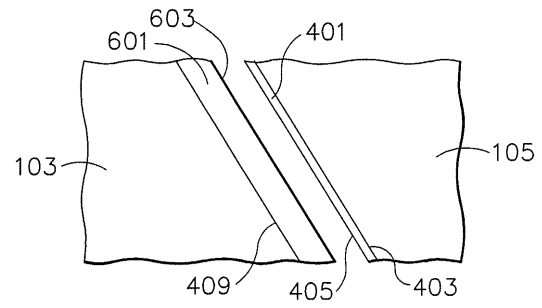


FIG. 8

【図 7】

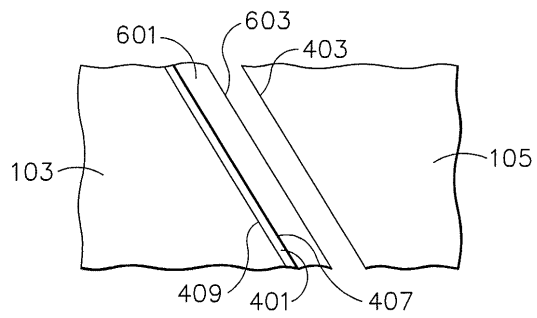


FIG. 7

【図 9】

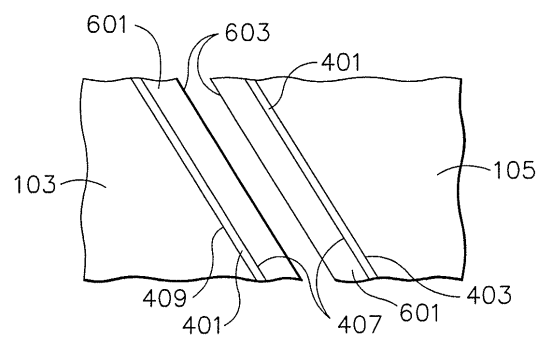


FIG. 9

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-012208(JP,A)
特開2003-041359(JP,A)
特開平08-259244(JP,A)
特開平06-249397(JP,A)
特開平11-062995(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 23 C	8 / 00	~	12 / 02
C 23 C	24 / 00	~	30 / 00
C 21 D	1 / 06		
F 01 D	5 / 28		