

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5067775号
(P5067775)

(45) 発行日 平成24年11月7日 (2012. 11. 7)

(24) 登録日 平成24年8月24日 (2012. 8. 24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 41/89 (2006. 01)

C O 4 B 41/89 A

F O 1 D 5/28 (2006. 01)

F O 1 D 5/28

B 3 2 B 9/00 (2006. 01)

B 3 2 B 9/00 A

請求項の数 10 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2006-160405 (P2006-160405)
 (22) 出願日 平成18年6月9日 (2006. 6. 9)
 (65) 公開番号 特開2006-347870 (P2006-347870A)
 (43) 公開日 平成18年12月28日 (2006. 12. 28)
 審査請求日 平成21年6月3日 (2009. 6. 3)
 (31) 優先権主張番号 11/150, 097
 (32) 優先日 平成17年6月13日 (2005. 6. 13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタディ、リバーロード、1 番
 (74) 代理人 100137545
 弁理士 荒川 聡志
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100129779
 弁理士 黒川 俊久
 (72) 発明者 ブライアン・トーマス・ヘイゼル
 アメリカ合衆国、オハイオ州、ウエスト・
 チェスター、コヨーテ・コート、6 4 5 0
 番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン含有基材用の耐食 E B C の結合コートおよび同物を製造するプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

物品 (1 0) に皮膜を設ける方法であって、
 ケイ素含有基材 (3 0) を準備する段階と、
 前記基材 (3 0) の上に、クロム、タンタル、チタン、タングステン、ジルコニウム、
 ハフニウム及び希土類のケイ化物並びにこれらの親和性のある組合せからなる群から選択
 される金属ケイ化物を含むボンドコート層 (4 2) を設ける段階と、
 任意には、ボンドコート層 (4 2) の上にシリカスケール層 (5 8) を設ける段階と、
 前記ボンドコート層 (4 2) 又はシリカスケール層 (5 8) の上に、反応生成耐食性金
 属ケイ酸塩層 (6 6) を含む雰囲気バリアコーティング (5 0) を形成する段階であって
 、前記金属ケイ酸塩が、ケイ酸イットリウム、ケイ酸スカンジウム、ケイ酸ジルコニウム
 、ケイ酸ハフニウム、希土類金属ケイ酸塩又はこれらの組合せからなる群から選択される
 ものであり、反応生成耐食性金属ケイ酸塩のケイ素源が、シリカスケール層 (5 8) が存
 在する場合にはシリカスケール層 (5 8) であり、シリカスケール層 (5 8) が存在しな
 い場合にはケイ化物含有ボンドコート層 (4 2) である、雰囲気バリアコーティング (5
 0) を設ける段階と
 を含む方法。

【請求項 2】

前記ボンドコート層 (4 2) が 1 5 3 7 以上の融点を有する金属ケイ化物を含む、請
 求項 1 記載の方法。

10

20

【請求項 3】

前記金属ケイ化物が 1 6 4 8 以上の融点を有する、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記金属ケイ化物が、三ケイ化チタン、三ケイ化クロム、二ケイ化ハフニウム、三ケイ化タンタル、二ケイ化タンタル、二ケイ化タングステン、二ケイ化ジルコニウム、二ケイ化ガドリニウム、二ケイ化ランタン、ケイ化ネオジム、三ケイ化イッテルビウム及びこれらの親和性のある組合せからなる群から選択される、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記ボンドコート層 (4 2) が基材 (3 0) に隣接していて、1 3 ~ 2 5 4 μm の厚さを有する、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】

前記基材 (3 0) が、ケイ素含有セラミック材料、ケイ素金属合金又はこれらの組合せを含む、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

前記物品 (1 0) がタービン部品 (1 2) 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】

前記反応生成耐食性金属ケイ酸塩層 (6 6) が最大 1 2 7 ミクロンまでの厚さを有する、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

前記反応生成耐食性金属ケイ酸塩層 (6 6) が金属供給源と前記ケイ素源の反応により形成される、請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 0】

前記雰囲気バリアコーティング (5 0) を形成する段階が、前記反応生成耐食性金属ケイ酸塩層 (6 6) の上にさらに遮熱コーティング (7 8) を形成することを含む、請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、広範に、シリコン含有基材、オーバーレイケイ素化合物含有結合コート層、および耐食金属ケイ酸塩を含む耐食外層を備えるオーバーレイ雰囲気バリアコーティング (E B C) を含む物品に関する。本発明は、さらに広範に、ケイ素化合物含有結合コート層上に E B C の耐食外層を形成するプロセスに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ガスタービンエンジンのより高い動作温度は、効率を高めるために絶えず追求されている。しかし、動作温度が上昇すると、エンジンのコンポーネントの高温耐久性も、それに応じて高まらなければならない。高温運転能力の著しい向上は、鉄、ニッケル、およびコバルトベースの超合金を介して達成された。超合金は、ガスタービンエンジン全体を通して使用されるガスタービンコンポーネント、および特に高温になるセクションに広範に利用されてきたが、代替の軽量基材物質が提案され、探し求められている。

【0 0 0 3】

炭化ケイ素 (S i C) をマトリックス材および/または補強材 (例えば、ファイバ) として含むものなど、シリコンを含有するセラミック材料は、現在、ガスタービンエンジン、熱交換器、内燃機関などの高温用途向けの基材として使用されている。これらのシリコン含有マトリックス/補強材は、一般に、セラミックマトリックス複合材料 (C M C) と呼ばれる。マトリックス材および/または補強材として使用されるこれらのシリコン含有材料は、重量を減らす一方で、そのような基材を含むタービンコンポーネントの強度およ

10

20

30

40

50

び耐久性を維持することができ、また現在、エーロフォイルを含むタービンコンポーネント（例えば、コンプレッサ、タービン、ペーンなど）、燃焼器、および軽量であることが望ましい他のタービンコンポーネントなどの、ガスタービンエンジンの高温セクションで使用される多数のタービンコンポーネント用に考えられている。

【 0 0 0 4 】

動作温度が上昇すると、そのような C M C 材料の高温耐久性も、それに応じて高まらなければならない。多くの用途において、防護コーティングは、シリコン含有基材にとって有益であるか、または必要である。このようなコーティングは、腐食性含水雰囲気内でシリコン含有材料を劣化させる主要なメカニズム、つまり、揮発性の一酸化ケイ素（ SiO ）および水酸化ケイ素（ $\text{Si}(\text{OH})_4$ ）生成物の形成を抑制することにより、雰囲気保護を実現すべきである。したがって、シリコン含有基材に対する雰囲気バリアコーティング（EBC）システムの必要な要求条件は、水蒸気を含む高温雰囲気（環境）における安定性である。これらのコーティングシステムの他の重要な特性としては、シリコン含有基材に適合する熱膨張率（CTE）、酸化剤の低透過性、低熱伝導率、ならびにシリコン含有基材および典型的には酸化により形成されるオーバーレイシリカスケールとの化学的親和性が考えられる。

【 0 0 0 5 】

さまざまな単層および多層 EBC システムを調査したが、それぞれに、雰囲気保護およびシリコン含有基材との親和性に関する欠点があった。例えば、EBC システムは、高温での酸化および水性雰囲気（例えば、蒸気）の存在下での劣化からシリコン含有 C M C 基材を保護するものとして提案されている。これらの蒸気耐性のある EBC システムとしては、例えば、同一出願人による、2000 年 10 月 10 日に発行された米国特許第 6,129,954 号（Spitsberg 他）、および 1999 年 2 月 9 日に発行された米国特許第 5,869,146 号（McCluskey 他）で開示されているムライト（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）を含むものがある。ムライトを含む、または含まない、追加の遮熱コーティングを備える、または備えない、アルミノケイ酸バリウムストロンチウム（BSAS）を含む他の蒸気耐性のある EBC システムは、例えば、同一出願人による、1999 年 11 月 16 日に発行された米国特許第 5,985,470 号（Spitsberg 他）、2002 年 9 月 3 日に発行された米国特許第 6,444,335 号（Wang 他）、2003 年 8 月 19 日に発行された米国特許第 6,607,852 号（Spitsberg 他）、および 2002 年 6 月 25 日発行された米国特許第 6,410,148 号（Eaton 他）で開示されている。

【 0 0 0 6 】

これらの蒸気耐性を有する EBC は、ものによっては、（1）シリコン含有基材に隣接するシリコン結合コート層、（2）結合コート層に被さり、隣接する組合せムライト BSAS（例えば、80% のムライト 20% BSAS）転位層、および（3）BSAS を含む外部バリア（障壁）からなる本質的 3 層システムを含む。例えば、同一出願人による、2002 年 6 月 25 日に発行された米国特許第 6,410,148 号（Eaton 他）を参照されたい。シリコン結合コート層は、シリコン含有基材（例えば、 SiC/SiC 基材）に十分接着し、犠牲的な酸化層としても機能しうる。ムライト BSAS 転位層は、典型的には BSAS を含む外部バリアとシリコン結合コート層上に形成する下にあるシリカスケールとの間の高速反応を妨げる。BSAS を含む外部バリア層は、蒸気および他の高温水性雰囲気に対する抵抗性が比較的高い。

【 0 0 0 7 】

BSAS を含むこれらの蒸気耐性を有する EBC は、典型的には、プラズマ溶射などの熱溶射法によりシリコン含有 C M C 基材上に蒸着される。プラズマ溶射は、特定の用途には適しない可能性のある比較的厚いコーティングまたは層を形成する傾向がある。さらに、BSAS を含むこれらの蒸気耐性を有する EBC は、他の形態の雰囲気攻撃に対し十分な耐性を有しない場合もありうる。

【 0 0 0 8 】

10

20

30

40

50

これらの蒸気耐性を有する3層EBCシステムは、元々、シリコン含有CMC基材のEBC表面温度が約2200°F(1204)を超えないガスタービンコンポーネント用に開発されたものである。将来のガスタービンコンポーネント用途では、シリコン含有CMC基材のEBC表面温度が、約2200°F(1204)よりも十分に高くなることが予想される。

【0009】

これらの予想される高い表面温度からの何らかの断熱は、3層EBCシステムの上に1つまたは複数の遮熱コーティング(TBC)層を含めることにより対応することができる。同一出願人による、2002年9月3日に発行された米国特許第6,444,335号(Wang他)を参照のこと(YSZおよびBSASを含む中間層に被さる断熱YSZトップコート層、ムライト、および/または任意選択のシリコン層によりシリコン含有基材に接着できるムライト含有層を覆うアルミナを含むT/EBCシステム)。これらの追加のTBC層であっても、シリコン結合コート層だけでなくシリコン含有CMC基材は、約2200°F(1204)を軽く超える実効温度に曝されることが予想される。

【0010】

したがって、(1)プラズマ溶射などの熱溶射法により実現されるものよりも薄いコーティングの厚さであり、および/または(2)高温水性雰囲気(例えば、蒸気)のほかには他の腐食剤による雰囲気攻撃に耐えられるように形成することができるシリコン含有基材(例えば、CMC)用の雰囲気バリアコーティング(EBC)を実現できることが望ましいであろう。さらに、EBCと基材との間が約2200°F(1204)を十分に超える実効接触面温度に曝される場合であっても、そのようなEBCをシリコン含有(例えば、CMC)基材に接着することができる結合コート層を実現することができることが望ましいであろう。

【特許文献1】米国特許第6,129,954号

【特許文献2】米国特許第5,869,146号

【特許文献3】米国特許第5,985,470号

【特許文献4】米国特許第6,444,335号

【特許文献5】米国特許第6,607,852号

【特許文献6】米国特許第6,410,148号

【特許文献7】米国特許第5,660,885号

【特許文献8】米国特許第6,025,078号

【特許文献9】米国特許第6,333,118号

【特許文献10】米国特許第6,117,560号

【特許文献11】米国特許第6,177,200号

【特許文献12】米国特許第6,284,323号

【特許文献13】米国特許第6,319,614号

【特許文献14】米国特許第6,387,526号

【特許文献15】米国特許第5,759,032号

【特許文献16】米国特許第5,985,368号

【特許文献17】米国特許第6,294,261号

【特許文献18】米国特許第5,645,893号

【特許文献19】米国特許第5,716,720号

【特許文献20】米国特許第5,332,598号

【特許文献21】米国特許第5,047,612号

【特許文献22】米国特許第4,741,286号

【非特許文献1】"Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Ed., Vol. 1, 24, pp. 882-883 (1984)

【非特許文献2】"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Ed., Vol. 15, page 255

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】**【0011】**

本発明は、上記従来技術の課題を解決することを目的の一つとする。

【課題を解決するための手段】**【0012】**

本発明の一実施形態は、広範に、シリコン含有基材と、基材に隣接し、その上に載るケイ素化合物含有結合コート層と、結合コート層に被さる雰囲気バリアコーティングとを備え、雰囲気バリアコーティングは、耐食金属ケイ酸塩を含む耐食外層を含む、物品を対象とする。

【0013】

本発明の他の実施形態は、広範に、(a) 基材に被さるケイ素化合物含有結合コート層を有するシリコン含有基材を実現する工程と、(b) 耐食金属ケイ酸塩を含む耐食層を結合コート層上に形成する工程とを含むプロセスを対象とする。

【0014】

本発明の他の実施形態は、広範に、(a) 基材の上にケイ素化合物含有結合コート層を有するシリコン含有基材を実現する工程と、(b) 耐食金属ケイ酸塩を含む厚さが最大約5ミル(127ミクロン)までの耐食層を結合コート層上に形成する工程とを含むプロセスを対象とする。

【0015】

本発明の物品およびプロセスの実施形態は、耐食性を備える雰囲気バリアコーティングを有するシリコン含有基材を含む物品に関して多数の長所および利点を提供する。ケイ素化合物含有結合コート層は、約1204 (2200°F) を超える動作温度であっても、また特に約1204 (2200°F) を軽く上回る、下になるシリコン含有基材への雰囲気バリアコーティングの接着性を改善する。ケイ素化合物含有結合コート層は、さらに、任意選択の保護シリカスケール層をその上に形成するための、またはシリカスケール層のない場合には雰囲気バリアコーティングの反応生成耐食金属ケイ酸塩を含む耐食層を形成するためのシリコンの供給源ともなりうる。ケイ素化合物含有結合コート層は、典型的に前シリコン結合コート層よりも融点がかなり高い金属ケイ素化合物を含むため、ケイ素化合物含有結合コート層は、約1204 (2200°F) を超える動作温度に曝されたときでも、接着および他の機械特性に対する悪影響に耐えられる。本発明のプロセスのいくつかの実施形態は、さらに、比較的薄い層、例えば、厚さ最大約5ミル(127ミクロン)までの層として雰囲気バリアコーティングの耐食外層を形成することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0016】**

本明細書で使用されているように、「雰囲気バリアコーティング」(これ以降「EBC」という用語は、さまざまな種類の雰囲気攻撃に対抗して下にあるケイ素化合物含有結合コート層およびシリコン含有基材の雰囲気保護を行うことができるコーティングシステムを意味する。雰囲気バリアコーティングが防護のため対抗するさまざまな種類の雰囲気攻撃は、高温、水性雰囲気(例えば、蒸気)、他の雰囲気汚染組成物および腐食剤、例えば、カルシウム、マグネシウムなどの酸化物、またはそれらの混合物、さらにカルシウム、マグネシウム、ナトリウムなどの硫酸塩および/または塩化物、またはそれらの混合物などから形成されるものにより引き起こされる攻撃を含む。これらのカルシウム、マグネシウム、ナトリウムなどの酸化物、硫酸塩、および/または塩化物、またはそれらの混合物は、一般に「CMAS」と呼ばれる、摂取された海塩または混合されたカルシウム-マグネシウム-アルミニウム-シリコン-酸化物システム(Ca--Mg--Al--SiO)を含む汚染組成物に由来しうる。例えば、これらのCMAS雰囲気汚染組成物を説明している、1997年8月26日に発行された米国特許第5,660,885号(Hasz他)を参照のこと。EBCは、外部耐食層に、1つまたは複数の任意選択の層を加えたものを含む。

【0017】

10

20

30

40

50

本明細書で説明されているように、「耐食層」という用語は、高温、水性雰囲気（例えば、蒸気）、他の雰囲気汚染組成物および腐食剤、例えば、カルシウム、マグネシウムなどの酸化物、またはそれらの混合物、さらにカルシウム、マグネシウム、ナトリウムなどの硫酸塩および/または塩化物、またはそれらの混合物、C M A Sなどの混合されたカルシウム - マグネシウム - アルミニウム - シリコン - 酸化物システムなどから形成されるものにより引き起こされる攻撃を含む、さまざまな種類の雰囲気攻撃に対抗する十分な量またはレベルの耐食金属ケイ酸塩を含む1つまたは複数の層を意味する。耐食層は、少なくとも約90%の耐食金属ケイ酸塩、典型的には、少なくとも約95%の耐食金属ケイ酸塩、より典型的には99%の耐食金属ケイ酸塩を含むことができる。

【0018】

本明細書で使用されているように、「耐食金属ケイ酸塩」という用語は、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムなどの硫酸塩および/または塩化物、またはそれらの混合物（例えば、海塩）、カルシウム、マグネシウムなどの酸化物、またはそれらの混合物（例えば、C M A Sなど）などにより引き起こされる雰囲気攻撃に少なくとも耐性を有する金属ケイ酸塩を意味する。これらの金属ケイ酸塩は、さらに、高温、水性雰囲気（例えば、蒸気）などを含む、他の雰囲気汚染組成物および腐食剤により起こされる雰囲気攻撃に耐性を有する場合もある。本明細書で使用するのに適している耐食金属ケイ酸塩は、ケイ酸イットリウム、ケイ酸スカンジウム、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸ハフニウム、希土類金属ケイ酸塩、例えばケイ酸ランタン、ケイ酸セリウム、ケイ酸プラセオジウム、ケイ酸ネオジウム、ケイ酸プロメチウム、ケイ酸サマリウム、ケイ酸ユウロピウム、ケイ酸ガドリニウム、ケイ酸テルビウム、ケイ酸ジスプロシウム、ケイ酸ホルミウム、ケイ酸エルビウム、ケイ酸ツリウム、ケイ酸イッテルビウム、ケイ酸ルテチウムなど、さらに、これらの金属ケイ酸塩のさまざまな組合せを含むことができる。金属ケイ酸塩は、モノシリケート、ジシリケート、オルトシリケート、メタシリケート、ポリシリケートなど、またはこれらの組合せの形態とすることができる。典型的には、耐食金属ケイ酸塩は、ケイ酸イットリウム、ケイ酸スカンジウム、ケイ酸ルテチウム、ケイ酸イッテルビウム、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸ハフニウム、またはそれらの組合せ、およびより典型的には、ケイ酸イットリウム、ケイ酸イッテルビウム、またはケイ酸ルテチウムである。

【0019】

本明細書で使用されているように、「反応生成耐食金属ケイ酸塩」という用語は、金属供給源とシリカ供給源の反応により形成される耐食金属ケイ酸塩を意味する。反応生成耐食金属ケイ酸塩は、金属供給源（例えば、金属酸化物、金属硝酸塩、金属塩化物など）と例えば、単に金属供給源（例えば、金属酸化物）と混合、ブレンド、または他の何らかの方法で組み合わせられ、次いで、ケイ素化合物含有結合コート層の表面に反応結合されるシリカ粉末に由来するシリカ供給源との間の反応生成物として形成することができる。それとは別に、シリカ供給源は、シリカ化合物含有結合コート層に被さり、典型的には隣接するシリカ層、例えば、ケイ素化合物含有結合コート層から自然に形成される、または例えば、ケイ素化合物含有結合コート層の一部を事前酸化してシリカスケール層をその上に形成すること、ケイ素化合物含有結合コート層上にシリコンを蒸着し、次いで蒸着されたシリコンを事前酸化してシリカスケール層を形成すること、ケイ素化合物含有結合コート層上にシリカを蒸着してシリカスケール層を形成することなどにより、ケイ素化合物含有結合コート層から意図的にまたは故意に形成されるシリカスケール層からのケイ素化合物含有結合コート層を由来とすることができる。

【0020】

本明細書で使用されているように、「ケイ素化合物含有結合コート層」という用語は、オーバーレイEBCシステムのシリコン含有基材への接着の促進、改善などを行い、シリコン金属合金（本明細書では、「金属ケイ素化合物」ともいう）を含む、結合コート層意味する。典型的には、ケイ素化合物含有結合コート層は、融点が少なくとも約1537（2800°F）、より典型的には少なくとも約1648（3000°F）である金属ケイ素化合物を含む。これらの金属ケイ素化合物は、モノシリサイド、ジシリサイド、ト

10

20

30

40

50

リシリサイドなどとすることができ、またクロム、モリブデン、ニオブ、タンタル、チタン、タングステン、ジルコニウム、希土類（ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、など）など、または親和性のあるそれらの組合せとすることができる。本明細書で使用するのに好適な金属ケイ素化合物は、チタントリシリサイド、チタンジシリサイド、クロムトリシリサイド、モリブデントリシリサイド、モリブデンジシリサイド、ニオブトリシリサイド、ニオブジシリサイド、ハフニウムジシリサイド、タンタルトリシリサイド、タンタルジシリサイド、タングステンジシリサイド、ジルコニウムジシリサイド、さらに、ガドリニウムジシリサイド、ランタンジシリサイド、ネオジウムシリサイド、イッテルビウムトリシリサイドなどの希土類ジシリサイドおよびトリシリサイド、またはこれらの親和性のある組合せを含む。

10

【0021】

本明細書で使用されているように、「シリコン含有基材」という用語は、シリコン含有セラミック材料、金属ケイ素化合物（組成上、ケイ素化合物含有結合コート層を含むものと異なる場合）、またはそのようなシリコン含有セラミック材料およびシリコン金属合金の組合せを含むものを含む、シリコン含有基材を意味する。シリコン含有基材は、シリコン含有材料の実質的に連続するマトリックスを含むことができ、不連続マトリックスなどの中に分散される、埋め込まれるなどされたファイバ、粒子などの離散要素で強化されたシリコン含有材料の連続マトリックスを含む組成物とすることができる。ファイバ、粒子などの離散要素は、シリコン含有セラミック材料から形成されるか、または他の材料、例えば、カーボンファイバから形成されるようにできる。シリコン含有セラミックスの連続マトリックス内に分散、埋め込みなどがなされたファイバ、粒子などのそのような組合せは、典型的にはセラミックマトリックス複合材料またはCMCと呼ばれる。典型的なCMCは、通常シリコンベースのファイバによりファイバ補強された連続シリコン含有セラミックマトリックスを含む。これらの補強ファイバは、典型的には、複合材料システムの構造的な安全性を付与し、保持するためファイバ表面を完全に被覆するコーティング材料を含む。典型的なファイバコーティング材料は、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、炭素などを含む。好適なシリコン含有セラミック材料は、炭化ケイ素、窒化炭化ケイ素、酸窒化ケイ素、酸窒化化アルミニウム、またはこれらの組合せを含む。シリコン含有基材として有用な好適な金属ケイ素化合物は、モリブデンシリサイド、ニオブシリサイド、鉄シリサイドなど、またはこれらの組合せを含む。本明細書で使用するのに好適な例示されているシリコン含有基材は、炭化ケイ素コーティング炭化ケイ素ファイバ強化炭化ケイ素粒子およびシリコンマトリックス、カーボンファイバ強化炭化ケイ素マトリックス、炭化ケイ素ファイバ強化シリコン窒化ケイ素マトリックスなどを含む。

20

30

【0022】

本明細書で使用されているように、「遮熱コーティング」（これ以降「TBC」）という用語は、物品の耐食金属ケイ酸塩保護層、蒸気耐性障壁コーティング、シリコン含有基材などへの熱の流れを減らす、つまり、遮熱を形成し、融点が典型的には少なくとも約1426（2600°F）、より典型的には約1900 から約2750（約3450°Fから約4980°F）までの範囲であるセラミック材料を含むコーティングを意味する。遮熱コーティングに適しているセラミック材料は、酸化アルミニウム（アルミナ）、つまり、未水合および水和形態を含む Al_2O_3 を含む化合物および組成物、さまざまなジルコニア、特に、イットリア安定化ジルコニア、セリア安定化ジルコニア、カルシア安定化ジルコニア、スカンジウム安定化ジルコニア、マグネシア安定化ジルコニア、インジウム安定化ジルコニア、イッテリビア安定化ジルコニアなど、さらに、そのような安定化されたジルコニアの混合物などの相安定化ジルコニア（例えば、酸化イットリウムなどのさまざまな安定剤金属酸化物とブレンドされたジルコニア）を含む。例えば、好適なジルコニアの説明については、"Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Ed., Vol. 24, pp. 882-883 (1984)を参照されたい。好適なイットリア安定化ジルコニア

40

50

は、約 1 から約 20 % のイットリア（イットリアとジルコニアの組合せ重量に基づき）、より典型的には約 3 から約 10 % のイットリアを含むことができる。これらの相安定化ジルコニアは、さらに、ジスプロシア、エルビア、ユウロピア、ガドリニア、ネオジミア、プラセオジミア、ウラニア、およびハフニアなどの第 2 の金属（例えば、ランタニド、またはアクチニド）を含み、遮熱コーティングの熱伝導性さらに下げることができる。例えば、両方とも参照により組み込まれている、2002 年 2 月 15 日に発行された米国特許第 6,025,078 号（Rickerby 他）、および 2001 年 12 月 21 日に発行された米国特許第 6,333,118 号（Alperine 他）を参照のこと。遮熱コーティングに適しているセラミック材料は、さらに、一般化学式 $A_2B_2O_7$ のパイロクロアも含み、A は価数 3 + または 2 + の金属（例えば、ガドリニウム、アルミニウム、セリウム、ランタン、またはイットリウム）であり、B は、価数 4 + または 5 + の金属（例えば、ハフニウム、チタン、セリウム、またはジルコニウム）であり、A および B の価数の合計は 7 である。このタイプの代表的な材料は、ジルコン酸ガドリニウム、チタン酸ランタン、ジルコン酸ランタン、ジルコン酸イットリウム、ハフニウム酸ランタム、ジルコン酸セリウム、セリウム酸アルミニウム、ハフニウム酸セリウム、ハフニウム酸アルミニウム、およびセリウム酸ランタンを含む。2000 年 9 月 12 日に発行された米国特許第 6,117,560 号（Maloney）、2001 年 1 月 23 日に発行された米国特許第 6,177,200 号（Maloney）、2001 年 9 月 4 日に発行された米国特許第 6,284,323 号（Maloney）、2001 年 11 月 20 日に発行された米国特許第 6,319,614 号（Beele）、および 2002 年 5 月 14 日に発行された米国特許第 6,387,526 号（Beele）を参照のこと。ただし、すべて参照により本明細書に組み込まれている。

【0023】

本明細書で使用されているように、「CTE」という用語は、材料の熱膨張率を意味し、典型的には、 $10^{-6} / ^\circ F$ または $10^{-6} /$ 単位で定義されている。

【0024】

本明細書で使用されているように、「含む」という用語は、さまざまな組成物、化合物、成分、コーティング、基材、層、工程などを本発明において結合的に使用できることを意味している。したがって、「含む」という用語は、「～本質的になる」および「～なる」というより制限的な用語を包含する。

【0025】

本明細書で使用されているすべての量、部、比、および割合は、特に断りのない限り、重量単位である。

【0026】

以前には、EBC システム（耐食金属ケイ酸塩を含む外部耐食層を有するものを含む結合コート層）を下にあるシリコン含有基材に接着するための結合コート層は、シリコンを含んでいた。典型的には、この比較的薄い結合コート層は、厚さが約 3 から約 6 ミル（約 76 から約 152 ミクロン）の範囲である。例えば、同一出願人による、2002 年 6 月 25 日に発行された米国特許第 6,410,148 号（Eaton 他）を参照されたい。

【0027】

高温用途で使用されるシリコン含有基材の EBC の結合コート層は、約 1204 （2200 °F）よりも高い、特に約 1204 （2200 °F）よりも十分高い例えば約 1315 （2400 °F）の上方の実効温度に曝される場合がある。本発明の物品およびプロセスの実施形態は、シリコンの融点が約 1410 （2570 °F）であっても、そのような高温に曝されるシリコン結合コート層の接着性および他の機械的特性が悪影響を受ける可能性があるという発見に基づいている。例えば、このような高い温度は、シリコン結合コート層が EBC システムを下にあるシリコン含有基材に接着する能力だけでなく、EBC システム内に他の機械的応力を引き起こす能力に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0028】

本発明の物品およびプロセスのいくつかの実施形態で使用されるケイ素化合物含有結合

10

20

30

40

50

コート層は、約 1204 (2200 °F) よりも高い、特に約 1204 (2200 °F) よりも十分高い例えば約 1315 (2400 °F) の上方のより高い実効温度に曝される結合コート層により引き起こされる問題を解決する。これらの結合コート層が含む金属ケイ素化合物は、シリコンよりも融点がかなり高く、例えば、融点は、典型的には少なくとも約 1537 (2800 °F)、より典型的には少なくとも 1648 (約 3000 °F) である。その結果、本発明の物品およびプロセスのいくつかの実施形態のケイ素化合物含有結合コート層は、特にシリコン結合コート層に比べて、高い温度に曝されるため、機械的特性 (例えば、接着性および応力特性) に対する悪影響を受けにくい。

【0029】

より高い温度に効果的に対応できるが、本発明の物品およびプロセスのいくつかの実施形態において使用されるケイ素化合物含有結合コート層は、置き換えられるシリコン結合コート層の他の望ましい物理特性および化学特性を保持する。例えば、ケイ素化合物含有結合コート層は、耐食層含有 EBC システムが下にあるシリコン含有基材に接着する能力を改善する。さらに、ケイ素化合物含有結合コート層は、任意選択の保護シリカスケール層をその上に形成するための、またはシリカスケール層のない場合には EBC の反応生成耐食金属ケイ酸塩を含む耐食層を形成するためのシリコン供給源となりうる。

【0030】

これらのケイ素化合物含有結合コート層は、物品が高温腐食雰囲気、特に通常ガスタービンエンジン動作中に出現するより高い温度の腐食雰囲気で動作、またはそこに曝される、オーバーレイ耐食層含有 EBC システムをシリコン含有基材に接着するさまざまな物品の場合に有用である。これらの物品は、タービンエンジン (例えば、ガスタービンエンジン) パーツおよびコンポーネントの形態とすることができ、これらは、タービンブレード、ペーン、およびプリスクなどのタービンエーロfoil、タービンシュラウド、タービンノズル、ライナ、デフレクタ、およびそれぞれのドームアセンブリなどの燃焼器コンポーネント、ガスタービンエンジンのオーギュメントハードウェアなどを含む。本発明の物品のいくつかの実施形態で使用されるケイ素化合物含有結合コート層は、タービンブレードおよびペーン、および特にそのようなブレードおよびペーンのエーロfoil部分の形態のシリコン含有基材を含む物品に特に有用である。しかし、本発明の物品のいくつかの実施形態の以下の説明は、タービンブレードおよびペーン、特にそれらのブレードおよびペーンを含むそのエーロfoil部分を参照しているが、ケイ素化合物含有結合コート層は、シリコン含有基材を含む他の物品においてオーバーレイ耐食層含有 EBC システムを接着するの有用であることも理解されるであろう。

【0031】

本発明のさまざまな実施形態は、後述のように図面を参照することによりさらに説明される。図面を参照すると、図 1 は、タービンブレードまたはタービンペーンなどのガスタービンエンジンのコンポーネント物品、および特に、10 と一般に示されているタービンブレードを示している。(タービンペーンは、関連部分に関して類似の外観を有する。) ブレード 10 は、一般に、ガスタービンエンジンの運転中に高温燃焼ガスが当てられ、したがって表面が高温水性雰囲気 (例えば、蒸気)、さらには、CMAS または海塩などの他の雰囲気汚染物質による潜在的雰囲気攻撃に曝される、エーロfoil 12 を備える。エーロfoil 12 は、凹状の 14 として示されている「高圧側」、および凸状であり、ときには、「低圧側」または「後側」とも呼ばれる 16 として示されている吸引側を有する。動作時に、高温燃焼ガスが、高圧側 14 に当てられる。ブレード 10 は、ブレード 10 の根元部分 20 に形成されているダブテール 18 でタービンディスク (図に示されていない) に固定される。ブレード 10 のいくつかの実施形態では、多数の内部通路は、エーロfoil 12 の内部を通り、エーロfoil 12 の表面内の 22 として示されている開口部で終わる。動作中、冷却用空気の流れは、内部通路 (図に示されていない) を通り、エーロfoil 12 を冷やすか、または温度を下げる。

【0032】

図 2 を参照すると、シリコン含有基材を含むブレード 10 のエーロfoil 12 の基部

10

20

30

40

50

材料は、一般に 30 として示されている。基材 30 の表面 34 は、基材加工汚染を除去し（例えば、表面 34 を清浄化する）、接着性を改善するために結合コート層をその表面に形成する前に前処理することができる。例えば、基材 30 は、表面 34 をグリットブラスト工程に通すことにより前処理することができる。このグリットブラスト工程は、典型的には、炭化ケイ素ファイバ強化 CMC 基材などの基材 30 の表面 34 に損傷が生じないように、慎重に行われる。また、グリットブラスト法に使用される粒子は、望ましくない汚染を除去できるように十分堅くなければならないが、基材 30 の著しい侵食除去を引き起こすほど堅いものであってはならない。グリットブラスト法で典型的に使用される研磨粒子は、基材 30 の表面 34 に対する著しい衝撃損傷を防ぐように十分小さい。基材、例えば、炭化ケイ素 CMC 基材を加工する場合、グリットブラスト法は、典型的に、アルミナ粒子を使って実行され、その粒子サイズは、典型的には、約 30 ミクロン以下、その速度は、典型的には、約 150 から約 200 m / 秒である。

10

【0033】

図 2 に示されているように、基材 30 の表面 34 に隣接し、被さっているのは、一般に 42 として示されているケイ素化合物含有結合コート層である。結合コート層 42 は、典型的には、約 0.5 から約 10 ミル（約 13 から約 254 ミクロン）、より典型的には、約 1 から約 6 ミル（約 25 から約 152 ミクロン）の厚さを有する。この結合コート層 42 は、遮熱コーティングを形成することについて後述するように、または当業者によく知られているように、気相成長法、パックセメンテーション法、高速フレイム溶射（HVOF）法、プラズマ溶射法、電子ビーム物理的気相成長（EB-PVD）、イオンプラズマなどの物理的気相成長（PVD）法、プラズマ溶射（例えば、空気プラズマ溶射）などの熱溶射法、化学気相成長（CVD）法を含む、金属ケイ素化合物から層を形成するのに好適なプロセスにより表面 34 上に施すか、または蒸着するか、または他の何らかの形で形成することができる。

20

【0034】

また図 2 に示されているように、結合コート層 42 に隣接し、その上に被さるのは、一般に 50 として示されている耐食層含有雰囲気バリアコーティング（EBC）である。さらに図 2 に示されているように、EBC 50 は、任意選択で、保護内部シリカスケール層 58 を含むことができる。例えば、ケイ素化合物含有結合コート層 42 の小さな部分または断片を事前酸化し、保護内部シリカスケール層 58 を形成すると都合がよい場合がある。この事前酸化されたシリカスケール層 58 は、例えば、ケイ素化合物含有結合コート層 42 を約 800 から約 1300 の温度に、約 15 分から約 100 時間の間、曝すことにより形成することができる。

30

【0035】

図 2 に示されているように、シリカスケール層 50（またはシリカスケール層 58 がない場合に結合コート層 42）に隣接し、それに被さるのは、一般に 66 として示されている EBC 50 の外部耐食層である。典型的には、耐食外層 66 は、耐食金属ケイ酸塩をシリカスケール層 58、またはシリカスケール層 58 がない場合には結合コート層 42 に単純に施すか、または何らかの方法で蒸着し、例えば、物理的気相成長（PVD）法（例えば、電子ビーム物理的気相成長（EB-PVD）、イオンプラズマなど）、熱溶射法（例えば、空気プラズマ溶射などのプラズマ溶射）、化学気相成長（CVD）法などの従来のコーティング方法を使用して、後述のように、遮熱コーティングを形成し、耐食金属ケイ酸塩のスラリーまたはゲルコーティング組成物から蒸着し（スラリー内に分散されている粉末として）、その後、後述のように、蒸着粉末を加熱または発火させ、シリカスケール層 58 または結合コート層 42 上に耐食層 66 を溶融または焼結することにより形成することができる。それとは別に、耐食層 66 は、金属源（例えば、イットリウムなどの金属酸化物、金属硝酸塩、金属塩化物、金属フッ化物、金属臭化物などの金属ハロゲン化物）を、例えば、金属源と混合、ブレンド、または他の何らかの方法で組み合わせられたシリカ粉末、またはそれとは別に、ケイ素化合物含有結合コート層 42（シリカスケール層 58 がない場合）、シリカスケール層 58 などを由来としうるシリカ源と反応させることにより調合

40

50

することができる。

【0036】

耐食層66は、所望の厚さに合わせて形成することができ、この特定の厚さは、典型的には、層66を形成するために使用される技術に依存する。例えば、厚さを増すために、プラズマ溶射（例えば、空気プラズマ溶射）などの熱溶射法により厚さが約30ミル（762ミクロン）、典型的には約1から約30ミル（約13から約762ミクロン）、より典型的には約2から約10ミル（約25から約254ミクロン）の範囲となるように耐食層66を形成することができる。耐食層66は、さらに、比較的薄い厚さ、例えば、厚さ最大約5ミル（127ミクロン）となるように形成することもできる。比較的薄い層として形成された場合、耐食外層66は、典型的には、約0.5から約5ミル（約13から約127ミクロン）、より典型的には、約1から約2.5ミル（約25から約64ミクロン）の厚さを有するように形成することができる。

10

【0037】

比較的薄い耐食層66を形成する本発明のプロセスのいくつかの実施形態は、スラリゲルコーティング蒸着法などを含む。同一出願人による、1998年6月2日に発行された米国特許第5,759,032号（Sangeeta他）、1999年11月16日に発行された米国特許第5,985,368号（Sangeeta他）、および2001年9月25日に発行された米国特許第6,294,261号（Sangeeta他）（参照により本明細書に組み込まれている関連部分）には、好適なスラリゲルコーティング蒸着法が説明されているので参照されたい。比較的薄い耐食層66を形成するスラリゲルコーティング蒸着は、典型的には、スラリまたはゲルコーティング組成物からの耐食金属ケイ酸塩の粒子（例えば、粉末）を蒸着し、その後、蒸着された粒子を十分に高い温度まで加熱または発火させて、粒子を熔融または焼結して熔融耐食層66にすることを必要とする。

20

【0038】

耐食金属ケイ酸塩の粒子に加えて、スラリまたはゲル組成物は、液体担体も含む。液体担体の制限しない実施例としては、水、エタノールなどの低級アルコール（つまり、主鎖内の炭素原子が1~4個ある）、テトラクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤、およびこれらの物質のどれかの親和性のある混合物がある。液体担体の選択は、後処理時に必要な蒸発速度、下にある層（例えば、シリカスケール層58または結合コート層42）へのスラリまたはゲルの接着の効果、担体内の添加物およびその他の成分の溶解度、担体内の粒子の「分散性」（例えば、粉末）、さらに、取り扱い要件、コスト、入手性、環境/安全上の注意などのさまざまな因子に依存する。液体担体の量は、通常、懸濁液中のスラリまたはゲルの粒子を保持しつつ最小にされる。そのレベルよりも高い量を使用して、スラリまたはゲルからの粒子を蒸着するために使用される方法に応じて、スラリまたはゲル組成物の粘度を調整することができる。

30

【0039】

スラリまたはゲル組成物は、スリップキャストリング、ブラシペインティング、ディッピング、溶射、またはスピンコーティングを含む、当業でよく知られているさまざまな手法により蒸着することができる。溶射コーティングは、多くの場合、スラリまたはゲルからの粒子をエロフォイル12などのタービンコンポーネントに蒸着する最も簡単な方法である。溶射用のスラリまたはゲルコーティングの粘度は、使用する液体担体の量を変えることにより頻繁に調整することができる。スラリまたはゲルからの粒子を蒸着した後、蒸着粒子を十分な温度になるまで加熱または発火させ、粒子を熔融または焼結して、熔融耐食密封剤層にする。蒸着粒子を加熱/発火させる適切な時間/温度は、もちろん、スラリまたはゲル中の特定の金属ケイ酸塩粒子を含む、さまざまな因子に左右される。

40

【0040】

それとは別に、比較的薄い耐食層66は、金属源とシリカ源（つまり、反応生成耐食金属ケイ酸塩）とを反応させることにより、化学気相成長（CVD）法、バックセメンテーション法など、当業でよく知られている手法を含む、拡散コーティング（例えば、アルミナイド拡散コーティング）を形成するために使用されるプロセスまたは手法に似たプロセ

50

スまたは手法を使って、シリカスケール層 5 8（またはシリカスケール層 5 8 がない場合には結合コート層 4 2）上に形成することができる。典型的には、比較的薄い耐食層 6 6 の層は、金属酸化物（例えば、イットリア）とシリカ粉末との反応結合、耐食金属ケイ酸塩を含む微粉化粉末の拡散焼結などにより形成される。

【 0 0 4 1 】

図 2 にさらに示されているように、7 4 として一般に示されている任意選択の遮熱コーティング（T B C）は、耐食外層 6 6 上に、またはそれを覆う形で形成することができるが、C T E 親和性のために間に追加の転位層を入れることもできる。C T E 親和性のため T B C と共に B S A S、ムライト、および / またはアルミナを含むそのような転位層を使用することについては、同一出願人による 2 0 0 2 年 9 月 3 日に発行された米国特許第 6 , 4 4 4 , 3 3 5 号（W a n g 他）（その関連部分は参照により組み込まれている）を参照のこと。

【 0 0 4 2 】

T B C 7 4 は、断熱特性をもたらす適当な厚さを持つことができる。T B C 7 4 は、典型的には、約 1 から約 3 0 ミル（約 2 5 から約 7 6 9 ミクロン）、より典型的には、約 3 から約 2 0 ミル（約 7 5 から約 5 1 3 ミクロン）の厚さを有する。T B C 7 4 は、さまざまな従来の遮熱コーティング法により耐食外層 7 4 上に（転位層あり、またはなしで）形成することができる。例えば、T B C 7 4 は、電子ビーム P V D（E B - P V D）、フィルタードアーク蒸着などの物理的気相成長（P V D）、またはスパッタリングにより耐食外層 7 4 上に形成することができる。本明細書で使用するのに適しているスパッタリング法は、限定はしないが、直流ダイオードスパッタリング、高周波スパッタリング、イオンビームスパッタリング、反応性スパッタリング、マグネトロンスパッタリング、およびステアードアークスパッタリングを含む。P V D 法は、垂直マイクロクラック構造などの歪み耐性または許容性のある微細構造を持つ T B C 7 4 を形成することができる。E B - P V D 法は、コーティング密着性を増強する、歪み耐性の高い柱状構造を形成することができる。例えば、E B - P V D 法を含む P V D 法により T B C を適用するためのさまざまな装置および方法を開示している、1 9 9 7 年 7 月 8 日に発行された米国特許第 5 , 6 4 5 , 8 9 3 号（R i c k e r b y 他）（特に列 3、行 3 6 ~ 6 3）および 1 9 9 8 年 2 月 1 0 日に発行された米国特許第 5 , 7 1 6 , 7 2 0 号（M u r p h y）を参照のこと（すべて、参照により本明細書に組み込まれている）。

【 0 0 4 3 】

T B C 7 4 を形成するための他の手法は、熱溶射である。本明細書で使用されているように、「熱溶射」という用語は、セラミック材料の加熱および典型的にはその少なくとも一部または全部の熱溶融、および典型的には加熱されたガス流内への封じ込めによる耐食外層 6 6 上への加熱 / 溶融されたセラミック材料の蒸着を伴う T B C 7 4 の溶射、塗布、または他の何らかの方法による蒸着を行う方法を意味する。好適な熱溶射蒸着法は、空気プラズマ溶射（A P S）および真空プラズマ溶射（V P S）などのプラズマ溶射、高速フラーム溶射（H V O F）、爆発溶射、ワイヤ溶射など、さらにこれらの手法の組合せを含む。本明細書で使用するのに特に好適な熱溶射蒸着法は、プラズマ溶射である。適当なプラズマ溶射法は、当業者によく知られている。例えば、"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Ed., Vol. 15, page 255、およびそこに挙げられている参考文献、さらに 1 9 9 4 年 7 月 2 6 日に発行された米国特許第 5 , 3 3 2 , 5 9 8 号（K a w a s a k i 他）、1 9 9 1 年 9 月 1 0 日に発行された米国特許第 5 , 0 4 7 , 6 1 2 号（S a v k a r 他）、および 1 9 9 8 年 5 月 3 日に発行された米国特許第 4 , 7 4 1 , 2 8 6 号（I t o h 他）（参照により本明細書に組み込まれる）には、プラズマ溶射を実行するための装置を含む、本明細書で使用するのに適しているプラズマ溶射のさまざまな態様を説明しているので、参照されたい。

【 0 0 4 4 】

本発明のさまざまな実施形態について説明されているが、これは、付属の請求項で定義されているように、本発明の精神と範囲を逸脱することなく、さまざまな修正を加えられ

10

20

30

40

50

ることは当業者には明白なことであろう。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 5 】

【図 1】雰囲気バリアコーティング、ケイ素化合物含有結合コート層、およびシリコン含有基材を含む本発明のいくつかの実施形態が有用であるタービンプレードの斜視図である。

【図 2】任意選択のオーバーレイ遮熱コーティング（TBC）を備える、本発明の雰囲気バリアコーティング、ケイ素化合物含有結合コート層、およびシリコン含有基材の一実施形態を示す、直線 2 - 2 にそって取った、図 1 のタービンプレードのエーロフォイル部分を通る拡大断面図である。

10

【符号の説明】

【 0 0 4 6 】

- 1 0 タービンプレード
- 1 2 エーロフォイル
- 1 4 エーロフォイル 1 2 の高圧側
- 1 6 エーロフォイル 1 2 の低圧側
- 1 8 ダブテール
- 2 0 ブレード 1 0 の根元セクション
- 2 2 冷却用孔
- 3 0 シリコン含有基材
- 3 4 基材表面
- 4 2 ケイ素化合物含有結合コート層
- 5 0 雰囲気バリアコーティング（EBC）
- 5 8 コーティング 5 0 の任意選択の内部シリカスケール層
- 6 6 コーティング 5 0 の耐食外層
- 7 4 任意選択の遮熱コーティング（TBC）

20

【図 1】

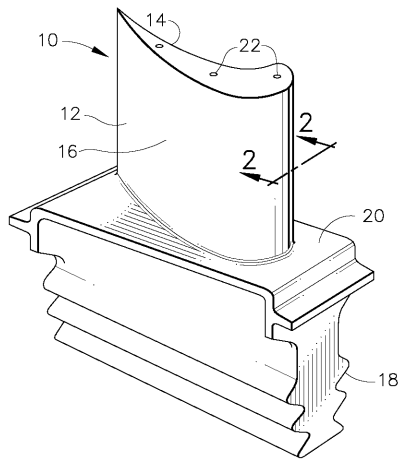


FIG. 1

【図 2】

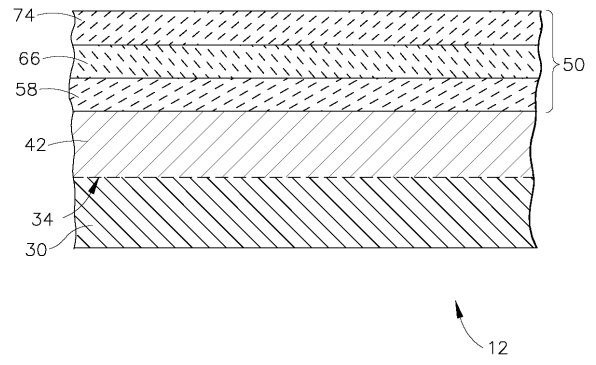


FIG. 2

フロントページの続き

(72)発明者 イリーネ・スピッツバーグ

アメリカ合衆国、オハイオ州、ラブランド、ウォータース・エッジ・コート、12051番

(72)発明者 ブレット・アレン・ボウトウェル

アメリカ合衆国、オハイオ州、リバティー・タウンシップ、エッジワース・ドライブ、6847番

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 特開2006-151720(JP,A)

特開平07-089779(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 41/89

B32B 9/00

F01D 5/28

F02C 7/00