

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-88140

(P2011-88140A)

(43) 公開日 平成23年5月6日(2011.5.6)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 0 8 B 3 / 0 8 (2006.01) B O 8 B 3 / 0 8 A 3 B 2 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2010-234225 (P2010-234225)
 (22) 出願日 平成22年10月19日 (2010.10.19)
 (31) 優先権主張番号 12/582, 347
 (32) 優先日 平成21年10月20日 (2009.10.20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板の洗浄方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】タービンエンジン部品の基板から砂粒子を除去する方法を提供する。

【解決手段】砂粒子を基板 1 2 から除去する方法は、 $H_x A F_6$ を含有する酸性溶液で基板 1 2 を処理するステップを含む。このとき、AはSi、Ge、Ti、Zr、Al、及びGaから成る群から選択され、 $H_x A F_6$ は約5重量パーセントから約40重量パーセントの範囲内の濃度で存在する。 $H_x A F_6$ 酸性溶液は、水溶液とすることができる。 $H_x A F_6$ 酸の濃度は、約10重量パーセントから約30重量パーセントの範囲内とすることができる。 $H_x A F_6$ 酸性溶液の温度を、処理中は約100°C以下に維持することができる。

【選択図】 図 1

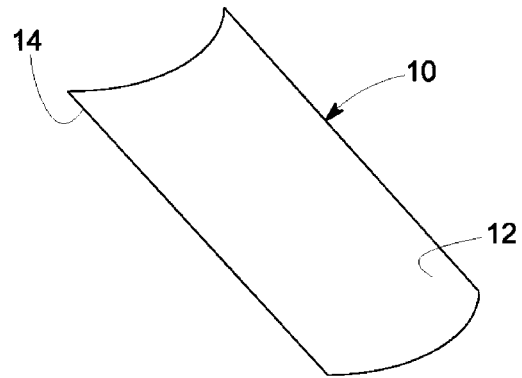


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

砂粒子を基板から除去する方法であって、
 $H_x A F_6$ を含有する酸性溶液で基板を処理するステップを含み、
 A が Si 、 Ge 、 Ti 、 Zr 、 Al 、及び Ga から成る群から選択され、
 $H_x A F_6$ が約 5 重量パーセントから約 40 重量パーセントの範囲内の濃度で存在する、方法。

【請求項 2】

前記 $H_x A F_6$ 酸性溶液が水溶液である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 $H_x A F_6$ 酸の濃度が約 10 重量パーセントから約 30 重量パーセントの範囲内である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記 $H_x A F_6$ 酸性溶液の温度を、処理中は約 100 °C 以下に維持する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記基板を前記フルオロケイ酸性溶液で処理する前に湿潤剤で処理する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記湿潤剤が界面活性剤を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記基板を前記湿潤剤で処理する前に水で濯ぐことを更に含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

前記基板を前記 $H_x A F_6$ 酸性溶液で処理した後に水で濯ぐことを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも 1 つの保護コーティングが前記基板を覆っており、
 除去される砂粒子は前記保護コーティングの表面に接着する砂粒子である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

超合金基板に施された少なくとも 1 つの保護コーティングの表面から砂粒子を除去する方法であって、

コーティングが施された前記基板を、 $H_x A F_6$ を含有する酸性溶液で処理するステップを含み、

A が Si 、 Ge 、 Ti 、 Zr 、 Al 及び Ga から成る群から選択され、

$H_x A F_6$ が約 5 重量パーセントから約 40 重量パーセントの範囲内の濃度で存在する、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板表面の洗浄に関し、特に、エアフォイル等のタービンエンジンの表面から砂粒子を除去することに関する。

【背景技術】

【0002】

最近、タービン部品の性能を著しく低下させる大きな要因として、砂の付着が浮上している。例えば、国内線を飛行する航空機エンジンでは、大抵、飛行待機時、離陸時、着陸時に大量の砂を吸引することによって、かなりの砂が付着する。砂付着の主なメカニズムは、砂を取り込むことによる圧縮機ブレードの粗さの増大であることが判明している。具体的には、このような粗さ増大は、粒子の衝突によってマイクロピットが生じた結果であ

10

20

30

40

50

る。その後、大きさが10ミクロン未満の砂粒子がこれらのマイクロピットに堆積し、付着層が形成される。圧縮機下流の段が高温になると、砂粒子の焼き付きが生じ、エアフォイルと砂の接着力が大きくなる。その結果、タービン部品の洗浄に頻繁に採用される水洗浄処理では、大抵、堆積した砂粒子を首尾よく除去することができない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】米国特許第7497220B2号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

したがって、タービンエンジン部品等から砂粒子及び砂付着層を除去するが、エアフォイル表面下にも、エアフォイル表面を覆う如何なる保護コーティングにも、最小限の影響しか与えない、或いは全く影響を与えない方法が、当該技術分野で依然として必要である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の主な実施形態は、砂粒子を基板から除去する方法に関する。この方法は、 $H_x A F_6$ を含有する酸性溶液で基板を処理するステップを含む。このとき、AはSi、Ge、Ti、Zr、Al、及びGaから成る群から選択され、 $H_x A F_6$ は約5重量パーセントから約40重量パーセントの範囲内の濃度で存在する。

20

【0006】

全図面を通して対応する部品に対応する符号で示す添付図面を参照しながら次の詳細な説明を読むと、本発明のこれら及びその他の特徴、態様、利点の理解が深まるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】タービンエンジン部品の一部を示す断面図である。

【図2】砂粒子を基板から除去する方法である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

30

本発明の実施形態は、砂粒子を基板から除去する方法に関する。この方法は、濃度が約5重量パーセントから約40重量パーセントの範囲内の $H_x A F_6$ 酸性溶液で、基板を処理するステップを含む。以下に詳細に説明するように、一般的には、下層コーティングに殆ど損傷をきたすことなく基板から砂粒子を除去するには、例えば水溶液中の $H_x A F_6$ 酸濃度を低くする等の比較的穏やかな処理条件、比較的低温、比較的短い処理時間が好適である。

【0009】

本明細書で使用する場合、「砂」は、概して微細な岩及び鉱物粒子から成る自然発生の粒状物質を指す。砂の最も一般的な成分は、大抵はシリカ(二酸化ケイ素: $S i O_2$)であり、典型的には石英の形態である。しかし、砂の組成は多岐にわたる。幾つかの実施形態において、「砂」という表現は、特に「C M A S」物質を指す。この物質は、カルシア、マグネシア、アルミナ、シリカの混合物がベースの物質である。砂粒子の粒径は、通常はサブミクロンである。一実施形態において、砂粒子の平均粒径は約0.5ミクロンから約10ミクロンの範囲内である。

40

【0010】

砂漠地帯がある地理的な位置を飛行中の航空機エンジンでは、砂が頻繁に付着することがわかっている。そのような航空機エンジンの圧縮機部分にあるエアフォイルに、微細な砂が大量に堆積する。ブレード等のタービン部品の表面に砂が堆積し、その結果、空気の流れが低減するとともに燃料消費率(SFC)が大幅に増加する可能性がある。砂は、粒子形態とガラス層の両方の形態で堆積する。

50

【0011】

大きさが10ミクロン未満の砂粒子が圧縮機のエアfoilに堆積する。圧縮機下流の段が高温の場合、砂粒子の焼き付きが生じ、エアfoilと砂の接着力が高まる。砂粒子が焼き付きを起こすと、エアfoil上にセメント状の砂粒子の層が形成される。すると、タービン部品の洗浄に有効なことが多い水洗浄でも、堆積した砂粒子を首尾よく除去できないことが多い。

【0012】

このプロセスは、選択した温度の H_xAF_6 酸の穏やかな水溶液で、選択した時間だけ基板を処理し、その後、タービンエンジン部品を水性媒体中で濯ぐことを含む。本明細書で使用する場合、「 H_xAF_6 酸の穏やかな水溶液」という表現は、リン酸等の強酸が実質的に入っていない H_xAF_6 酸水溶液を指す。本発明のプロセスでは、式 H_xAF_6 で表されるフルオロケイ酸又はその誘導体を用いる。この式において、Aは、Si、Ge、Ti、Zr、Al、及びGaから成る群から選択される。下付き文字「x」の数は、1から6、より一般的には1から3である。この種の物質は、市販されているか、又は特段の労力を要することなく調製可能である。好適な酸は、 H_2SiF_6 である。 H_2SiF_6 には、例えば「ヒドロフルオロケイ酸」、「フルオロケイ酸」、「フルオケイ酸」、「ヘキサフルオロケイ酸」、「HFS」等、様々な呼称がある。この種の物質は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,599,416号(Kool他)に開示されている。

10

【0013】

本明細書に記述するように、 H_xAF_6 化合物を使用すると、砂除去プロセスに多くの利点をもたらされる。多くの場合、そのような処理は、例えば高い除去率が要求されるとき等に非常に好適である。驚くべきことに、フルオロケイ酸及び/又はフルオロケイ酸誘導体の水溶液を用いると、以下に説明するように、下地金属合金表面にも、介在する如何なるコーティングにも損傷を与えることなく、エアfoil表面から砂粒子を除去できることが明らかになった。

20

【0014】

また、 H_xAF_6 酸の前駆体も使用できる。本明細書で使用する場合、「前駆体」は、結合して H_xAF_6 酸又はそのジアニオン AF_6^{2-} を形成し得る、或いは、例えば熱的作用、攪拌、触媒等の反応条件下で H_xAF_6 酸又はそのジアニオンに変化し得る、化合物又は化合物群を指す。このように、 H_xAF_6 酸は、例えば反応槽内等においてその場で生成できる。

30

【0015】

一例として、前駆体は、場合によってはジアニオンがイオン結合している金属塩、無機塩、又は有機塩である。非限定的な例として、Ag、Na、Ni、Kの塩だけでなく、例えば第四級アンモニウム塩等の有機塩が含まれる。これらの塩を水溶液に溶解させると、大抵は H_xAF_6 酸が生じる。 H_2SiF_6 の場合に便利に使用可能な塩は、 Na_2SiF_6 である。

【0016】

当業者であれば、水性組成物中で H_xAF_6 が生成される化合物の用法を熟知している。例えば、ケイ素含有化合物をフッ素含有化合物と反応させることによって、 H_2SiF_6 をその場で生成できる。典型的なケイ素含有化合物は SiO_2 であり、典型的なフッ素含有化合物はフッ化水素酸(すなわち、フッ化水素水溶液)である。

40

【0017】

図1では、典型的なタービンエンジン部品の一部の断面図を示し、その全体を参照符号10で示す。この場合のタービンエンジン部品は、エアfoilである。部品10には凹面12及び凸面14が含まれる。砂粒子の除去は、いずれかの表面から、或いは、これらの表面中の通路、凹み、又は様々なキャビティから可能である。

【0018】

タービンエンジン部品の種類は、これらに限定することを意図しないが、シュラウド、

50

バケット又はブレード、ノズル又はベーン、ダイヤフラム部品、シール部品、バルブステム、ノズルボックス、ノズルプレート等、様々であり得る。「ブレード」と「バケット」という表現は、互換的に使用可能である。概して、ブレードは航空機タービンエンジンの回転エアフォイルであり、バケットは地上発電用タービンエンジンの回転エアフォイルである。また、「ノズル」（概して蒸気又はガスタービンの固定ベーンを指す）と「ベーン」の表現も互換的に使用可能である。

【0019】

基板12等のタービンエンジン部品は、概して様々な金属合金、例えば鋼又はその合金、或いはチタン合金（例えばTi-6Al-4V）等から成る。幾つかの好適な実施形態において、タービンエンジン部品は、しばしば絶対溶融温度の約0.7を超える高温で使用可能な超合金で形成される。この超合金は、ニッケル、コバルト、鉄、又はこれらのいずれかの組み合わせがベースである。その多くは、上述したKool他による特許に開示されている。

10

【0020】

当業者に周知のように、最も多くの場合、タービンエンジン部品には1つ以上の保護コーティングが施されている。したがって、本発明は、コーティングされていない基板からの砂の除去だけでなく、このようなコーティングの表面からの砂の除去も企図している。一般的には、例えば上述したKoolの特許に開示の拡散コーティング又は上張りコーティング等、多種多様な種類の保護コーティングが用いられる。その上、「MCrAl(X)」物質（金属コーティングとみなす）のような上張りコーティングは、遮熱コーティング(TBC)で被覆されている可能性もある。後者の非限定的な例として、例えばイットリア安定化ジルコニア等のセラミックコーティングが含まれる。参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,921,586号(Zhao他)に、TBCが幾つか開示されている。保護コーティングの厚みは、例えば被覆される物品の種類、基板の組成、物品が暴露されるであろう環境条件等の様々な要因に依存する。

20

【0021】

図2は、砂粒子を基板から除去する、例示的且つ非限定的な方法を示す流れ図である。ブロック20において、濃度が約5重量パーセントから約40重量パーセントの範囲内の H_xAF_6 酸性溶液を用いて、基板を処理する。例えば、 H_xAF_6 酸性溶液の浴液中に、基板を少なくとも部分的に浸すことによって、基板を処理する。処理中に浴液を機械的に攪拌してもよい。

30

【0022】

用いる H_xAF_6 酸の好適な濃度は、様々な要因に依存すると思われる。それらには、除去される砂の種類及び量、基板上の砂の場所、基板の種類、基板及び砂物質の熱履歴（例えば、砂が基板にどれだけ密着しているか）、処理に適用する時間及び温度、処理用溶液中での H_xAF_6 酸の安定性が含まれる。

【0023】

基本的には、 H_xAF_6 酸を処理用組成物中に約5重量パーセントから約40重量パーセントの範囲内の濃度で存在させる。通常、その濃度は、約10重量パーセントから約30重量パーセントの範囲内である。 H_2SiF_6 の場合の好適な濃度（ここではモル単位で表す）は、約0.2Mから約2.2Mである。 H_xAF_6 酸の量と以下に記述する他の成分の量の調整は、化学量論的パラメーターを考慮し、基板からの砂除去に対する個々の組成物の効果を検証することによって、容易に可能である。

40

【0024】

H_xAF_6 酸性溶液の温度は、通常、約100°C以下に維持される。幾つかの具体的実施形態では、その温度を約50°C未満に維持する。幾つかの特に好適な実施形態では、温度範囲を約50°Cから約80°Cにする。一般的に、基板を H_xAF_6 酸で処理する間の圧力は、周囲圧力が適当である。

【0025】

砂粒子の除去に要する時間（すなわち、水性組成物中に浸漬する時間）は実に多様であ

50

る。適切な時間の選択に影響する要因には、除去される砂ベースの物質の個々の組成だけでなく、その密度及び厚みも含まれる。また、時間は、 $H_x A F_6$ 酸性溶液の温度によっても変化する。例えば、フルオロケイ酸性溶液の温度を高くすればするほど処理時間を短くし、その逆でもよい。通常は、処理用湿潤剤の浴液中に、基板を約1分から約36時間、好適には約5分から約8時間の範囲で、少なくとも部分的に浸漬する。或る場合に特に好適な浸漬時間は、約10分から約2時間の範囲内である。基板を浴液中に浸漬する時間は、通常、浴液温度と、基板を覆う保護コーティングの種類に依存する。例えば、M C r A l Y 及び T B C 等の保護コーティングを有する基板の場合、そのような保護コーティングは $H_x A F_6$ 酸性溶液に対して不活性なので、浸漬時間が長い方がよい。したがって、そのような保護コーティングの場合、その下側にある基板は、基板を $H_x A F_6$ 酸性溶液中に長時間浸漬した後でも、殆ど損傷を受けないままである。

10

【0026】

本発明で用いる水性組成物に、様々な作用を呈するその他様々な添加剤を含めてもよい。これらの添加剤の非限定的な例は、阻害剤、分散剤、界面活性剤、キレート剤、湿潤剤、解膠剤、安定剤、沈降防止剤、消泡剤である。当業者であれば、そのような添加剤の具体的な種類及びその使用に効果的な濃度を熟知している。水性組成物の阻害剤の例は、上述した酢酸のような比較的弱い酸である。そのような物質は、水性組成物中の主要な酸の活性を低下させる傾向がある。これは、場合によっては望ましいことであり、例えば基礎コーティング又は基板表面の損傷の可能性を低下させる。

20

【0027】

本発明の $H_x A F_6$ 酸の水溶液は、基板上の砂粒子含有堆積物の除去に効果的なだけでなく、通常はエアフォイルの下地金属及び保護コーティングのいずれにも無害である。つまり、処理工程を適切に監視すれば、下地表面に悪影響をきたすことはない。

【0028】

任意で、ブロック22に示すように、基板を $H_x A F_6$ 酸性溶液で処理する前に、界面活性剤等の湿潤剤で処理してもよい。このような湿潤剤を用いて処理すると、砂粒子と $H_x A F_6$ 酸の間に良好な相互作用が助長され、コーティングからの砂粒子の除去が促進される。

【0029】

適切な界面活性剤の非限定的な例には、洗浄剤、酸に対して安定な界面活性剤、酸に対して不安定な界面活性剤、又はこれらの組み合わせが含まれる。酸に対して安定な界面活性剤の例にはポリエチレンオキドが含まれるが、これは T r i t o n $x - 100$ ^{T M} (Research Chemicals社が [C A S No. 9002-93-1] として製造) として市販されている。酸に対して不安定な界面活性剤の例には第三リン酸塩ナトリウムが含まれ、これは A l c o n o x T S P ^{T M} として市販されている。

30

【0030】

任意で、ブロック24に示すように、基板を湿潤剤で処理する前に水で濯いでもよい。基板を水で濯ぐことで、あらゆる泥粒子又は固着していない砂粒子を基板の表面から除去できる。

【0031】

任意で、ブロック26において、基板を $H_x A F_6$ 酸性溶液で処理した後に水又は他の液体で濯ぐことで、あらゆる破片又は望ましくない化学物質を基板表面から除去できる。一実施形態では、水噴霧を用いて濯ぎを行う。

40

【0032】

濯ぎステップ26に加えて(又はその代わりに)、砂が付着した表面の処理に、残存するあらゆる残留砂を除去する目的、或いはその他の目的で、次のステップを少なくとも1つ以上含めてもよい。参照した K o o l の特許に開示されているように、洗浄後工程又は「染み除去」工程を実施してもよい。その形態は、基板又は保護コーティングへの損傷を最小限に抑える研磨ステップであってもよい。一例として、酸化アルミニウム粒子を含んだ加圧空気流を表面全体に当てる、砂粒の吹き付けを行ってもよい。その空気圧は、通常

50

は約100psi未満である。砂粒の吹き付けは、あらゆる残存物質を十分に除去できる時間にわたり実施される。表面の研磨に適した他の公知技術を砂粒吹き付けの代わりに用いてもよい。その多くが、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,976,265号に開示されている。例えば、例えば重合体、金属、又はセラミック繊維から成るパッド等の繊維パッドを用いて表面を手で摩擦してもよい。代替的に、アルミナ又は炭化ケイ素粒子を埋め込んだ可塑性のホイール又はベルトを用いて表面を研磨してもよい。代替的に、そのようなホイール又はベルトに、液状の研磨材料を用いてもよい。これらの代替技術では、表面にかかる接触力が、上述の砂粒吹き付け技術で用いた力と同等に維持されるように制御することになる。

【0033】

あらゆる残存物質を除去するにあたり、研磨の代わりに他の技術（又は技術の組み合わせ）を用いてもよい。その例には、物品を回転させること（例えばウォータータンピング）、又は物品の表面をレーザーで剥離することが含まれる。代替的に、残存物質を表面から削り取ってもよい。更に代替的に、音波（例えば超音波）を表面に当てて振動を生じさせることで、劣化した材質を振り落としてもよい。このような代替技術の各々に関して、当業者であれば、（研磨技術の場合のように）基板又は基礎保護コーティングへの損傷が最小限になるように、物品表面にかける関連の力を制御するための操作の調節を熟知しているであろう。場合によっては、例えば水又は水と湿潤剤の組み合わせを用いて、このステップの後に物品の濯ぎを行う。

【0034】

残留物除去ステップ中に、浴液を機械的に攪拌してもよい。例えば、基板をH_xA F₆酸性溶液中で処理している間、（上述したように）浴液を機械的に攪拌してもよい。一実施形態では、基板を湿潤剤で処理している間に浴液を機械的に攪拌する。

【0035】

上述したように、本発明によって、例えば凹み、中空領域、通路、又は穴等の、物品のいかなる内部領域又はキャビティからも効果的に砂を除去することもできる。タービンエアフォイルの場合、内部領域の形態は大抵、半径方向の冷却穴又は蛇行通路である。本技術のプロセスは相乗効果をもたらし、その結果、砂粒子が密着したエアフォイル及び他のタービンエンジン部品を極めて効果的に洗浄する方法が得られる。

【0036】

本明細書では、本発明の一部の特徴のみを図示及び説明したが、当業者には多くの修正及び改変が想到可能である。したがって、添付の特許請求の範囲は、このような修正及び改変も全て、本発明の技術的範囲に含まれるものとして包含することを理解されたい。

10

20

30

【図1】

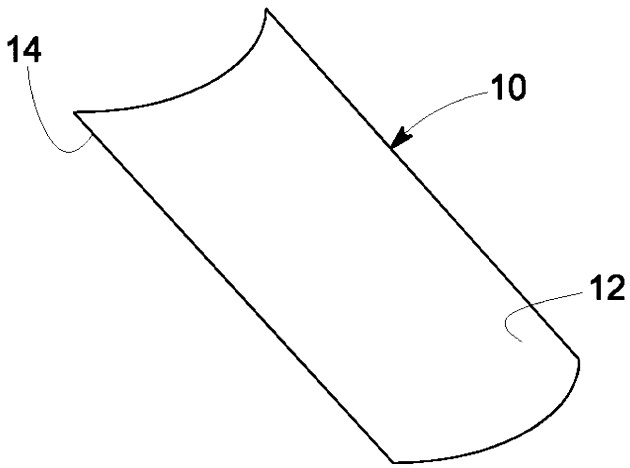


FIG. 1

【図2】

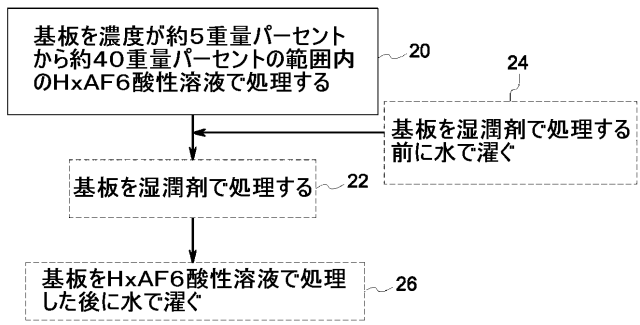


FIG. 2

フロントページの続き

- (72)発明者 クリパ・キラン・ヴァラナシ
アメリカ合衆国、マサチューセッツ州、ケンブリッジ、ナンバー 2 - 23 ビー、メモリアル・ドライブ、100番
- (72)発明者 ローレンス・バーナード・クール
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、ケイ 1 - 4 エイ 59、ビルディング、パテント・ドケット・ルーム、ワン・リサーチ・サークル、ジーイー・グローバル・リサーチ
- (72)発明者 ガブリエル・クワドー・オフォリ・オカイ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、キャサリン・ウッズ、1013番
- Fターム(参考) 3B201 AA46 BB82 BB94 BB96 CC01

【外国語明細書】

2011088140000001.pdf