

(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2020-523477  
(P2020-523477A)

(43) 公表日 令和2年8月6日(2020.8.6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 3 C</b> 4/04 (2006.01)	C 2 3 C 4/04	4 K O 3 1
<b>C 2 3 C</b> 4/134 (2016.01)	C 2 3 C 4/134	
<b>C 2 3 C</b> 4/129 (2016.01)	C 2 3 C 4/129	
<b>F O 2 C</b> 7/00 (2006.01)	F O 2 C 7/00 C	
<b>F O 1 D</b> 25/00 (2006.01)	F O 1 D 25/00 L	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2019-568288 (P2019-568288)  
 (86) (22) 出願日 平成30年6月11日 (2018.6.11)  
 (85) 翻訳文提出日 令和2年2月5日 (2020.2.5)  
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2018/051349  
 (87) 国際公開番号 W02018/229406  
 (87) 国際公開日 平成30年12月20日 (2018.12.20)  
 (31) 優先権主張番号 1755211  
 (32) 優先日 平成29年6月12日 (2017.6.12)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 フランス (FR)

(71) 出願人 502255911  
 サフラン  
 フランス国 75015 パリ プールヴ  
 ザール デュジェネラル マルシャル ヴ  
 ザラン 2  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100123582  
 弁理士 三橋 真二  
 (74) 代理人 100112357  
 弁理士 廣瀬 繁樹  
 (74) 代理人 100160705  
 弁理士 伊藤 健太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆ターボ機械部品および関連製造方法

(57) 【要約】

被覆ターボ機械部品は、基材(21)および該基材(21)上に存在するアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)に対する保護層(22)を備える。この保護層(22)は、アルミノケイ酸カルシウムマグネシウムCMASの存在下、アパタイト相又はアノーサイトを形成することができる、アルミノケイ酸カルシウムマグネシウムCMASに対する保護材料の第一相(220)および前記第一相中に分散された少なくとも一つのケイ酸希土類RE<sup>a</sup>塩の粒子を含む第二相(221)を含む。

【選択図】 図2A

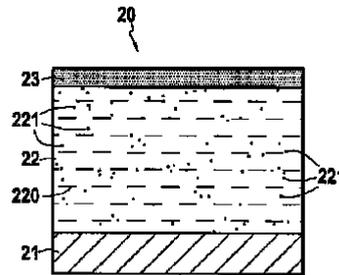


FIG.2A

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材(21)および前記基材上に存在する少なくとも1つのアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)保護層(22)を備える被覆ガスタービンエンジン部品(20)であって、前記保護層(22)はアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)の存在下アパタイト相又はアノーサイト相を形成することができるアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)保護材料の第一相(220)および前記第一相中に分散された少なくとも1つのケイ酸希土類 $RE^a$ 塩の粒子を含む第二相(221)を含み、

前記アパタイト相又はアノーサイト相を形成することができる第一相のアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)保護材料は次の材料の1つ又は次の材料のいくつかの混合物:

ジルコン酸希土類塩 $RE^b_2Zr_2O_7$ 、

式中、 $RE^b = Y$ (イットリウム)、 $La$ (ランタン)、 $Ce$ (セリウム)、 $Pr$ (プラセオジウム)、 $Nd$ (ネオジウム)、 $Pm$ (プロメチウム)、 $Sm$ (サマリウム)、 $Eu$ (ユーロピウム)、 $Gd$ (ガドリニウム)、 $Tb$ (テルビウム)、 $Dy$ (ジスプロシウム)、 $Ho$ (ホルミウム)、 $Er$ (エルビウム)、 $Tm$ (ツリウム)、 $Yb$ (イッテルビウム)、 $Lu$ (ルテチウム)、

安定化ジルコニア、

デルタ相 $A_4B_3O_{12}$ 、

式中、 $A = Y$ 、 $Lu$ および $B = Zr$ 、 $Hf$ 、

$Y_2O_3$ と $ZrO_2$ との複合体、

イットリウム・アルミニウム・ガーネット(YAG)、

複合体 $YSZ - Al_2O_3$ 又は $YSZ - Al_2O_3 - TiO_2$ 、

に相当する、部品。

## 【請求項 2】

前記少なくとも1つのケイ酸希土類塩は、一ケイ酸希土類塩 $RE^a_2SiO_5$ 又は二ケイ酸希土類塩 $RE^a_2Si_2O_7$ であり、 $RE^a$ は: $Y$ (イットリウム)、 $La$ (ランタン)、 $Ce$ (セリウム)、 $Pr$ (プラセオジウム)、 $Nd$ (ネオジウム)、 $Pm$ (プロメチウム)、 $Sm$ (サマリウム)、 $Eu$ (ユーロピウム)、 $Gd$ (ガドリニウム)、 $Tb$ (テルビウム)、 $Dy$ (ジスプロシウム)、 $Ho$ (ホルミウム)、 $Er$ (エルビウム)、 $Tm$ (ツリウム)、 $Yb$ (イッテルビウム)、 $Lu$ (ルテチウム)から選択される、請求項1に記載の部品。

## 【請求項 3】

前記アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)保護層(22)に分散されたケイ酸希土類 $RE^a$ 塩粒子は、 $5\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ の平均サイズを有する、請求項1又は2に記載の部品。

## 【請求項 4】

前記アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)保護層(22)は、 $1\% \sim 80\%$ の前記少なくとも1つのケイ酸希土類塩粒子の体積含有率を有する、請求項1~3のいずれか一項に記載の部品。

## 【請求項 5】

前記アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)保護層(22)中に存在するケイ酸希土類 $RE^a$ 塩セラミック粒子の体積百分率は前記保護層の厚さ方向に変化し、前記ケイ酸希土類 $RE^a$ 塩セラミック粒子の体積百分率は前記基材(21)と隣接する層の第一ゾーンと前記第一ゾーンから離れた前記層の第二ゾーンとの間で徐々に増加する、請求項4に記載の部品。

## 【請求項 6】

前記アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)保護層(22)は、 $1\text{ }\mu\text{ m} \sim 1000\text{ }\mu\text{ m}$ の厚さを有する、請求項1~5のいずれか一項に記載の部品。

## 【請求項 7】

10

20

30

40

50

前記基材(21)と前記アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)保護層(22)との間に配置された熱バリア層をさらに備える、請求項1~6のいずれか一項に記載の部品。

【請求項8】

前記基材(21)はニッケル又はコバルトベース超合金であり、その表面上にアルミノ形成ボンディングコートを有する、請求項1~7のいずれか一項に記載の部品。

【請求項9】

前記基材(21)の直上又は前記基材上に存在する熱バリア層上にアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)保護層(22)を形成する少なくとも1つの工程を含む、請求項1~8のいずれか一項に記載のガスタービンエンジン部品(20)の製造方法であって、前記形成工程を次の方法：

- アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)保護材料の粉末もしくは前駆体およびケイ酸希土類RE塩の粉末もしくは前駆体を含有する少なくとも1つの懸濁液からのサスペンションプラズマ溶射法、

- アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)保護材料の粉末もしくは前駆体およびケイ酸希土類RE塩の粉末もしくは前駆体を含有する少なくとも1つの懸濁液からの高速フレイム溶射法、

- ケイ酸希土類RE塩セラミック前駆体を含有する溶液又はケイ酸希土類RE塩セラミック粉末懸濁液からのサスペンションプラズマ溶射法又は高速フレイム溶射法と組合せた、アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム(CMAS)保護材料の粉末の大気圧プラズマ溶射法

のうち1つによって行う、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、航空用又は地上用ガスタービンエンジンの高温部品に使用される部品などの高温環境において断熱部品に使用される保護被膜の分野全般に関する。

【背景技術】

【0002】

ガスタービンエンジン、特に、定置陸上システム用又は航空推進用の高圧タービン(HPT)の効率を向上させるために、ますますより高温が検討されている。これらの条件下、金属合金又はセラミック複合材料(CMC)などの使用される材料は、主に、その機能的統合性を保証しかつ周囲雰囲気によるその酸化/腐食を限定するように、十分に低い表面温度を維持するための保護を必要とする。

【0003】

「熱バリア」(TB)又は「耐環境コーティング」(EBC)保護は、その主要機能が被覆構成部品の表面温度を限定することであるセラミック被膜によってそれ自体が表面を覆われた基材の基礎材料(金属合金又は複合材料)の表面上に成膜された酸化/腐食を保護するボンディングコートから一般的に成る複合多層スタックである。酸化/腐食に対するその保護機能を保証し、かつセラミック被膜の接着を促進するために、ボンディングコートを事前に酸化して熱バリアの場合に、その表面上に「熱成長酸化物」(TGO)と呼ばれる高密度アルミナ層を形成する。このような保護系は、特に、文献D. R. Clarke, M. Oechsner, N. P. Padture, "Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines", MRS Bulletin, 37, 2012, pp 892-898 および D. Zhu, R. A. Miller, "Thermal and Environmental Barrier Coatings for Advanced Propulsion Engine Systems", NASA Technical Memorandum, 213129, 2004に記載されている。

【0004】

一方では、これらの系(TBおよびEBC)の耐用寿命は、熱サイクルに対するスタックの耐性に依存し、他方では、環境ストレス(固体粒子、薬品耐性、腐食、その他によるエロージョン)に対する外層の耐性に依存する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

特に、一般名 C M A S (カルシウム、マグネシウム、アルミニウムおよびケイ素の酸化物)として一般に知られている砂又は火山灰粒子(無機シリカ型化合物に富む)に富む環境に晒される場合に、これらの系は非常に速く劣化する。熔融 C M A S を熱又は環境バリアに浸入させると、概して:

- ・機械的破損(層間剥離)に至る浸入層の強化;
  - ・熱バリアの化学溶解および異なる特性および/又は体積を有する再結晶化生成物による不安定化
- により分解する結果となる。

## 【 0 0 0 6 】

この問題を克服するために、いわゆる「耐 C M A S」組成物が開発され、これは、文献 C. G. Levi, J. W. Hutchinson, M. -H. Vidal-Setif, C. A. Johnson, "Environmental degradation of thermal barrier coatings by molten deposits", MRS Bulletin, 37, 2012, pp 932-941に記載されているように、C M A S との化学反応による防水バリア層の形成を可能とする。使用される耐 C M A S 組成物は、C M A S 中に溶解し、C M A S より高い融点を有する高密度保護相を形成する。非常に有望な耐 C M A S 材料であるジルコン酸希土類塩のファミリーの場合、この溶解は、ブロッキングとなる  $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  (RE = 希土類) 型のアパタイト相だけでなく、部分安定化ジルコニア型(主にホタル石の形態)、スピネル、又はさらに文献 S. Kramer, J. Yang, C. G. Levi, "Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts", Journal of the American Ceramic Society, 91, 2008, pp 576-583 and H. Wang, "Reaction mechanism of CaO-MgO- $A_{12}O_3$ -SiO<sub>2</sub> (CMAS) on lanthanide zirconia thermal barrier coatings", PHD Thesis, Auburn University, USA, 2016に記載されているケイ酸希土類塩の「寄生相」又は第二相の形成を可能とする。しかしながら、これらの第二相は、耐 C M A S 被膜の有益な効果を低下させる体積および/又は熱機械的もしくは機械的特性を有する。

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 7 】

したがって、C M A S 反応ゾーンを保護相表面近傍にとどめ、第二相の形成を限定する C M A S 保護層を備えるガスタービンエンジン部品に対するニーズがある。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 8 】

したがって、本発明の主目的は、基材および前記基材上にある少なくとも1つのアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム C M A S 保護層を備える被覆ガスタービンエンジン部品を提供することにより、被膜へのその深い浸入を限定するために、液体汚染物質を遮断する層又は相を形成する C M A S 保護層の反応能力又は速度を増大することであり、層はアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム C M A S の存在下アパタイト相又はアノーサイト相の形成を可能とするアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム C M A S の第一相および前記第一相中に分散された少なくとも1つのケイ酸希土類  $RE^a$  塩の粒子を含む第二相を備える。

## 【 0 0 0 9 】

層中に存在する細孔および/又は垂直の亀裂網内の液体 C M A S の毛管浸入深さを限定するために、C M A S 保護層の第一相又はマトリックス相中に分割した形態でケイ酸希土類塩を添加することにより、後者の反応性を増大させる。実際、ケイ酸希土類塩は、保護アパタイト相の前駆体である。したがって、第二相は、保護アパタイト相の「活性化」相である。結果として、このように得られた C M A S 保護層の耐用寿命は、この第二相の添加のない同保護層に対して期待されるものと比較して増加する。加えて、C M A S 保護層の基礎材料中にケイ酸希土類塩粒子を含有することにより、遮断相の形成中、層の保護効果を限定する機械的特性を有する第二層の形成を限定することを可能とする。

10

20

30

40

50

## 【0010】

本発明の特定の態様によれば、保護層の第二相に使用されるケイ酸希土類塩は、一ケイ酸希土類塩  $RE^a_2SiO_5$  又は二ケイ酸希土類塩  $RE^a_2Si_2O_7$  であり、ここで  $RE^a$  は：Y（イットリウム）、La（ランタン）、Ce（セリウム）、Pr（プラセオジウム）、Nd（ネオジウム）、Pm（プロメチウム）、Sm（サマリウム）、Eu（ユーロピウム）、Gd（ガドリニウム）、Tb（テルビウム）、Dy（ジスプロシウム）、Ho（ホルミウム）、Er（エルビウム）、Tm（ツリウム）、Yb（イッテルビウム）、Lu（ルテチウム）から選択される。

## 【0011】

本発明の別の特定の態様によれば、CMAS 保護層中に分散されたケイ酸希土類  $RE^a$  塩粒子は、5 nm ~ 50  $\mu$ m、より好ましくは 5 nm ~ 1  $\mu$ m の平均サイズを有する。

10

## 【0012】

本発明の別の特定の態様によれば、CMAS 保護層は、1% ~ 80% のケイ酸希土類塩粒子の体積含有率を有する。

## 【0013】

本発明の別の特定の態様によれば、CMAS 保護層中に存在するケイ酸希土類  $RE^a$  塩セラミック粒子の体積百分率は保護層の厚さ方向で変化し、ケイ酸希土類  $RE^a$  塩セラミック粒子の体積百分率は前記基材に隣接する前記層の第一ゾーンと第一ゾーンから離れている前記層の第二ゾーンとの間において徐々に増大している。

## 【0014】

本発明の別の特定の態様によれば、CMAS 保護層は、1  $\mu$ m ~ 1000  $\mu$ m の厚さを有する。

20

## 【0015】

本発明の別の特定の態様によれば、アバタイト相又はアノーサイト相を形成することができる第一相のアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム CMAS 保護材料は、次の材料のうちの一つ又は次の材料のいくつかの混合物に相当する：ジルコン酸希土類塩  $RE^b_2Zr_2O_7$ 、式中、 $RE^b = Y$ （イットリウム）、La（ランタン）、Ce（セリウム）、Pr（プラセオジウム）、Nd（ネオジウム）、Pm（プロメチウム）、Sm（サマリウム）、Eu（ユーロピウム）、Gd（ガドリニウム）、Tb（テルビウム）、Dy（ジスプロシウム）、Ho（ホルミウム）、Er（エルビウム）、Tm（ツリウム）、Yb（イッテルビウム）、Lu（ルテチウム）、安定化ジルコニア、デルタ相  $A_4B_3O_{12}$ 、式中、 $A = Y$ 、Lu および  $B = Zr$ 、Hf、 $Y_2O_3$  と  $ZrO_2$  との複合体、イットリウム・アルミニウム・ガーネット（YAG）、複合体  $YSZ - Al_2O_3$  又は  $YSZ - Al_2O_3 - TiO_2$ 。

30

## 【0016】

本発明の別の特定の態様によれば、基材とアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム CMAS 保護層との間に熱バリア層が配置されている。

## 【0017】

本発明の別の特定の態様によれば、基材はニッケル又はコバルト系超合金から成り、その表面上にアルミノ形成ボンディング層を備える。

40

## 【0018】

本発明は、基材の直上又は基材上に存在する熱バリア層の直上にアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム CMAS 保護層を形成する少なくとも一つの工程を含む本発明によるガスタービンエンジン部品の製造方法であって、前記形成工程を次の方法：

- アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム CMAS 保護材料の粉末もしくは前駆体およびケイ酸希土類  $RE$  塩の粉末もしくは前駆体又はそのいずれかの組合せを含有する懸濁液からのサスペンションプラズマ溶射法、

- アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム CMAS 保護材料の粉末もしくは前駆体およびケイ酸希土類  $RE$  塩の粉末もしくは前駆体又はそのいずれかの組合せを含有する懸濁液からの高速フレイム溶射法、

50

- ケイ酸希土類 R E 塩セラミック前駆体を含有する溶液又はケイ酸希土類 R E 塩セラミック粉末懸濁液からのサスペンションプラズマ溶射法又は高速フレイム溶射法と組合せた、アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム C M A S 保護材料の粉末の大気圧プラズマ溶射法のうち1つで行う、方法にも関する。

【図面の簡単な説明】

【0019】

本発明の他の特徴および利点は、いかなる拘束もなく例示的实施形態を例証する附属の図面を参照して以下に示される記載から明らかになるだろう。図面に関して：

【図1】図1Aおよび1Bは、従来技術によるアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム C M A S 保護層への液体汚染物質の浸入を示す。 10

【図2】図2Aおよび2Bは、本発明によるアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム C M A S 保護層への液体汚染物質の浸入を示す。

【図3】本発明によるガスタービンエンジン部品の製造方法の第一の例示的实施形態である。

【図4】本発明によるガスタービンエンジン部品の製造方法の第二の例示的实施形態である。

【図5】本発明によるガスタービンエンジン部品の製造方法の第三の例示的实施形態である。

【図6】本発明によるガスタービンエンジン部品の製造方法の第四の例示的实施形態である。 20

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明は、概して、アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム C M A S 保護材料の相を含む保護層で被覆されたガスタービンエンジン部品に適用する。「C M A S 保護材料」は、特に、少なくとも1つのアパタイト相又はアノーサイト相の形成によって、保護層への溶融 C M A S の浸入を防止又は低減する全ての材料を意味する。

【0021】

非限定的例によって、アパタイト相又はアノーサイト相を形成しそうであるアルミノケイ酸カルシウムマグネシウム C M A S 保護材料は、次の材料のうちの1つ又は次の材料のいくつかの混合物に相当する： 30

- ジルコン酸希土類塩  $RE^b_2Zr_2O_7$ 、式中、 $RE^b = Y$  (イットリウム)、 $La$  (ランタン)、 $Ce$  (セリウム)、 $Pr$  (プラセオジウム)、 $Nd$  (ネオジウム)、 $Pm$  (プロメチウム)、 $Sm$  (サマリウム)、 $Eu$  (ユーロピウム)、 $Gd$  (ガドリニウム)、 $Tb$  (テルビウム)、 $Dy$  (ジスプロシウム)、 $Ho$  (ホルミウム)、 $Er$  (エルビウム)、 $Tm$  (ツリウム)、 $Yb$  (イッテルビウム)、 $Lu$  (ルテチウム)、
- 安定化ジルコニア、
- デルタ相  $A_4B_3O_{12}$ 、式中、 $A$  は： $Y$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Pm$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$  および  $Lu$  から選択されるいずれかの元素であり、 $B = Zr$ 、 $Hf$ 、
- $Y_2O_3$  と  $ZrO_2$  とを含む複合体、
- イットリウム・アルミニウム・ガーネット (YAG)、
- $YSZ - Al_2O_3$  又は  $YSZ - Al_2O_3 - TiO_2$  複合体。

【0022】

本発明は、より詳細には、ジルコン酸希土類塩  $RE^b_2Zr_2O_7$  (式中、 $RE^b = Y$ 、 $La$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Gd$ 、 $Dy$ 、 $Yb$ )、 $A = Y$ 、 $Dy$  又は  $Yb$  のデルタ相、および複合体  $Y_2O_3 - ZrO_2$  に適用する。

【0023】

本発明によれば、C M A S 保護層のマトリックスを構成するこの第一相に、そのマトリックスを第一相により形成される保護層中に分散された少なくとも1つのケイ酸希土類 R 50

E塩の粒子の形態で第二相を添加する。

【0024】

本発明者らは、一ケイ酸希土類塩又は二ケイ酸希土類塩はCMA Sの存在下で反応して、液体ガラス中に溶解されないで、保護層中への液体CMA Sの浸入深さを限定する遮蔽層であるアパタイト相を形成することができることを見出した。したがって、本発明者らは、CMA S保護材料中に分散された一ケイ酸希土類塩および/又は二ケイ酸希土類塩フィラーの形態での添加により、アパタイト相の形成のための「活性化」相を構成することを決定した。CMA S保護材料中に分散されたフィラーを用いてCMA S保護材料の反応性をこのように低下させることにより、異なる反応機構の使用による液体CMA Sのための遮蔽相を形成することができ、この遮蔽相は第一相のCMA S保護材料と第二相のケイ酸希土類塩粒子との間に独立して形成される。これは、材料の体積中への液体CMA Sの浸入を限定する。したがって、保護層へのCMA Sの浸入の深さを限定することにより、CMA S保護材料の溶解によって生じる第二相だけでなく、遮蔽相の形成から生じる熱機械的特性変化又は体積変化が限定される。保護層のコアにおける機械的応力も低下し、これにより動作条件下での保護の耐用寿命は増加する。

10

【0025】

CMA S保護層のマトリックス又は第一相中に分散された粒子は、一ケイ酸希土類塩 $RE^a_2SiO_5$ 又は二ケイ酸希土類塩 $RE^a_2Si_2O_7$ から成り得、 $RE^a$ は：Y（イットリウム）、La（ランタン）、Ce（セリウム）、Pr（プラセオジウム）、Nd（ネオジウム）、Pm（プロメチウム）、Sm（サマリウム）、Eu（ユーロピウム）、Gd（ガドリニウム）、Tb（テルビウム）、Dy（ジスプロシウム）、Ho（ホルミウム）、Er（エルビウム）、Tm（ツリウム）、Yb（イッテルビウム）、Lu（ルテチウム）から選択される。より好ましくは、一ケイ酸希土類塩 $RE^a_2SiO_5$ 又は二ケイ酸希土類塩 $RE^a_2Si_2O_7$ の希土類 $RE^a$ は：La、Gd、Dy、Yb、Y、Sm、Ndから選択される。

20

【0026】

CMA S保護層中に分散された粒子として存在するアパタイト相の形成のための第二「活性化」相を、粉末、懸濁液、溶液中の前駆体又はこれらの異なる形態の組合せから得ることができる。

【0027】

第一相中に分散されたケイ酸希土類RE塩粒子は、好ましくは、5nm～50μm、特に好ましくは5nm～1μmの平均サイズを有する。本開示中、用語「・・・～・・・」は、境界を含むと理解されるべきである。

30

【0028】

保護層は、1%～80%、好ましくは1%～30%であり得るケイ酸希土類塩粒子の体積含有率を有する。

【0029】

保護層は、耐CMA S材料の第一相およびケイ酸希土類塩粒子の第二相の体積百分率が保護層の厚さと共に変化する組成勾配を有してよい。より正確に言えば、CMA S保護層中に存在するケイ酸希土類RE塩セラミック粒子の体積百分率は保護層の厚さと共に変化することができ、ケイ酸希土類RE塩セラミック粒子の体積百分率は基材と隣接する前記層の第一ゾーンと第一ゾーンから離れている前記層の第二ゾーンとの間で徐々に増加する。このようなケイ酸希土類 $RE^a$ 塩粒子の含有率勾配を保護層に導入することにより、反応性およびCMA S耐性効果は、保護層のこの一における高濃度のケイ酸希土類塩により前記保護層の上面近傍において好ましく、一方、基材近くの保護層中の低濃度のケイ酸希土類塩により系の熱機械的耐性を維持する。ケイ酸希土類塩と基材材料との間の膨張係数差がかなりあるので、ケイ酸希土類塩は、基材近傍における保護層強度を低下させ得る熱膨張の低い係数を有する。

40

【0030】

保護層は、好ましくは、良好な断熱特性を可能とする多孔質構造を有する。保護層は、層中に初期に存在する、又は使用中に形成する垂直亀裂を有し得、これは、層により高い

50

変形能力を与え、したがって、より長期の耐用寿命を得る。保護層の多孔質および亀裂のあるミクロ構造（初期又は使用中）を、それ自体周知の層の形成（成膜）過程の制御により主に得る。

【0031】

創表面近傍における液体CMA Sに対する遮蔽相の形成を可能とする保護層中の第二「活性化」相の存在のおかげで、これらの多孔性および亀裂は、従来技術の熔融CMA Sの浸入のための好ましい経路をもはや構成しない。したがって、第一相で使用されるCMA S保護材料の有効性は保たれる。

【0032】

図1A、1B、2Aおよび2Bは、本発明によるアルミノケイ酸カルシウムマグネシウムCMA S保護層、すなわち、上記第一相および第二相、ならびに従来技術によるアルミノケイ酸カルシウムマグネシウムCMA S保護層を含む複合保護層により得られた効果を示す。より正確に言えば、図1Aは、AM1ニッケルベース超合金基材11から成り、 $Gd_2Zr_2O_7$ から成る従来技術によるCMA S保護層12で被覆された部品10であって、該部品はCMA S13の存在下にある部品を示し、一方、図1Bは、CMA S13を熔融させ、CMA S液体汚染物質14として保護層12に浸入させるように高温に暴露される場合の部品10を示す。

10

【0033】

図2Aは、AM1ニッケルベース超合金から成り、本発明によるCMA S保護層22で被覆された基材21から成る部品20であって、層22は $Gd_2Zr_2O_7$ から成る第一相220および層22中に分散され $Gd_2Si_2O_7$ から成る第二相221を含み、該部品はCMA S23の存在下にある部品を示し、一方、図2Bは、CMA S23を熔融させ、CMA S液体汚染物質24として保護層22に浸入させるように高温に暴露された場合の部品20を示す。

20

【0034】

図1Bに示されている従来技術による保護層の場合、遮蔽アパタイト相15を形成するが、この領域においてかなりな量でホタル石 $Zr(Gd, Ca)O_x$ などの第二相16を形成する前に、CMA S液体汚染物質14は保護層12に深く浸透し、亀裂17が保護層12の下層部分において生ずる。

【0035】

異なる方法では、図2Bに示されている本発明による保護層の場合、保護層22へのCMA S汚染物質24の浸入深さは、型 $Ca_2Gc_{18}(SiO_4)_6O_2$ の遮蔽アパタイト相25および26の迅速な形成により限定され、CMA S24の液体汚染物質が保護層24の表面近くに含有されることを可能とする。加えて、第二相27（ホタル石 $Zr(Gd, Ca)O_x$ など）がアパタイト相25および26中に見られる場合、これらの第二相は、従来技術の保護層の場合よりずっと少量で存在し、亀裂を保護層22の下層部分に生じさせない。

30

【0036】

本発明によるアルミノケイ酸カルシウムマグネシウムCMA S保護層は、 $1\mu m \sim 1000\mu m$ 、好ましくは $5\mu m \sim 200\mu m$ の厚さを有する。

40

【0037】

本発明の主題であるガスタービンエンジン部品の基材を、ニッケル又はコバルトベース超合金から製造することができる。この場合、基材は、その表面にアルミノ形成ボンディングコートをもよほす。例えば、アルミノ形成ボンディングコートとしては、M Cr Al Y合金（式中、 $M = Ni, Co, Ni$ および $Co$ ）、ニッケルアルミナイド型p-NiAl（Pt、Hf、Zr、Y、Si又はこれらの元素の組合せにより修飾されていてもよい）、合金 - Ni - ' - Ni<sub>3</sub>Alのアルミナイド（Pt、Cr、Hf、Zr、Y、Si又はこれらの元素の組合せにより修飾されていてもよい）、MAX相（ $M_{n+1}A X_n$ （ $n = 1, 2, 3$ ）、式中、 $M = Sc, Y, La, Mn, Re, W, Hf, Zr, Ti$ ； $A = IIIA$ 族、 $IVA$ 族、 $VA$ 族、 $VI A$ 族； $X = C, N$ ）、又は他の適切なボンディ

50

ングコート、ならびにその混合物を挙げることができる。基材は、超合金 A M 1、M C - N G、C M S X 4 および誘導体、又は R e n e および誘導体から成り得る。

【 0 0 3 8 】

ボンディング層を、物理蒸着法 ( P V D )、A P S、H V O F、減圧プラズマ溶射法 ( L P P S ) 又は派生方法、イナートプラズマ溶射法 ( I P S )、化学蒸着法 ( C V D )、S n e c m a 気相アルミナ化法 ( S V P A )、放電プラズマ焼結法、電解析出法、ならびに他の適切な成膜および形成方法により形成および成膜することができる。

【 0 0 3 9 】

本発明において使用される基材は、製造しようとするガスタービンエンジン部品の形状に応じた形状を有する。本発明による保護層を備えるターボ機械部品は、これに限らないが、ブレード、ノズル羽根、高圧タービンリングおよび燃焼室壁であり得る。

10

【 0 0 4 0 】

複合アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム保護層すなわち、上記定義された第一相および第二相を含む保護層を、ガスタービンエンジン部品の基材に直接適用することができる。この場合、本発明の保護層は、基材のための熱バリアを構成する。

【 0 0 4 1 】

可変の実施形態によれば、熱バリア層は、基材と本発明の複合保護層との間、又はアルミノ形成ボンディングコートと本発明の複合保護層との間に配置されていてよく、この場合、後者は、高温液体アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム C M A S 汚染物質に対する保護を提供していても提供していなくてもよい熱バリア層表面上の機能層として使用される。非限定的例によって、熱バリア層を、7% ~ 8% の質量含有率の  $Y_2O_3$  を含むイットリア安定化ジルコニア ( yttria-stabilized zirconia ) から製造することができる。その上に本発明の複合保護層が作製される熱バリア層は、ミクロ構造、均質、均質かつ多孔質、垂直ミクロ亀裂、垂直ミクロ亀裂かつ多孔質、柱状、柱状かつ多孔質、ならびにこれらの異なるミクロ構造を含む構造を有してよい。

20

【 0 0 4 2 】

熱バリア層を、電子ビーム、物理蒸着法 ( E B - P V D )、A P S、H V O F、ゾルゲル、S P S、溶液前駆体プラズマ溶射法 ( S P P S )、H V S F S 又は他の適切な方法により形成および成膜することができる。

【 0 0 4 3 】

本発明の複合保護層を、次の方法：

- 大気圧プラズマ溶射法 ( A P S )、
- 高速酸素燃料 ( H V O F )、
- サスペンションプラズマ溶射法 ( S P S )、
- 溶液前駆体プラズマ溶射法 ( S P P S )、
- サスペンション-H V O F ( S - H V O F ) としても公知の高速サスペンションフレーム溶射法 ( H V S F S )

の1つによって形成および成膜してもよい。

30

【 実施例 】

【 0 0 4 4 】

実施例 1

図 3 に示されているように、本発明によるガスタービンエンジン部品 3 0 の製造方法を、その上に複合アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム C M A S 保護層 3 2 を S P S により塗布された A M 1 ニッケルベース超合金から成る基材 3 1 上で行い、該保護層 3 2 は、本発明により、アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム C M A S 保護材料として  $Gd_2Zr_2O_7$  の第一相および保護アパタイト相の活性化相として保護層 3 2 中に分散された粒子の形態で  $Y_2Si_2O_7$  の第二相を含む。

40

【 0 0 4 5 】

この実施例では、懸濁液 4 2 中に耐 C M A S 材料の粉末、 $Gd_2Zr_2O_7$ 、および保護層 3 2 の具現化に適合した体積比率で活性化相 4 1、 $Y_2Si_2O_7$  を含有する溶液 4 0 を

50

使用する。この溶液 40 を、溶液 40 の熱処理を可能とするプラズマトーチ 43 によって生成されるプラズマジェット 44 中に同じ懸濁液注入器 42 により注入する。この実施例では、 $Y_2Si_2O_7$  相の前駆体は、エタノール中に溶解された硝酸イットリウム  $Y(NO_3)_3$  およびテトラエチルオルソシリケート  $Si(OC_2H_5)_4$  であってよい。これは、結果として、耐 CMA S 材料として  $Gd_2Zr_2O_7$  の第一相を含む保護層 32 を得て、この層 32 のマトリックスおよびこの層 32 のマトリックス中に微細に分散された粒子の形態の保護アパタイト相の活性因子として  $Y_2Si_2O_7$  の第二相を形成する。

#### 【0046】

実施例は、他の耐 CMA S 材料又は他のケイ酸塩材料の可能性を排除しない。実施例は、また、耐 CMA S 相のための前駆体溶液および / 又はケイ酸相のための懸濁粉末の使用を排除しない。プラズマトーチを使用しないが、HVOF 機器を使用することによって複合被膜を得ることもできる。

10

#### 【0047】

##### 実施例 2

図 4 に示されているように、本発明によるガスタービンエンジン部品 50 の製造方法を、その上に複合アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム CMA S 保護層 52 を SPS により塗布された AM1 ニッケルベース超合金から成る基材 51 上で行い、該保護層 52 は、本発明により、アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム CMA S 保護材料として  $Gd_2Zr_2O_7$  の第一相および保護アパタイト相の活性化相として保護層 52 中に分散された粒子の形態で  $Y_2Si_2O_7$  の第二相を含む。

20

#### 【0048】

この実施例では、懸濁液 610 中に耐 CMA S 材料、 $Gd_2Zr_2O_7$  の粉末を含有する第一溶液 61、および保護層 52 の具現化に適合した体積比率で活性化相 620 の液体前駆体、 $Y_2Si_2O_7$  を含有する第二溶液 62 を使用する。この 2 つの溶液 61 および 62 を、溶液 61 および 62 の熱処理を可能とするプラズマトーチ 65 によって生成されるプラズマジェット 64 中に同じ懸濁液注入器 63 により注入する。この実施例では、 $Y_2Si_2O_7$  相の前駆体は、エタノール中に溶解された硝酸イットリウム  $Y(NO_3)_3$  およびテトラエチルオルソシリケート  $Si(OC_2H_5)_4$  であってよい。実施例は、他の耐 CMA S 材料又は他のケイ酸塩材料の可能性を排除しない。これは、結果として、耐 CMA S 材料として  $Gd_2Zr_2O_7$  の第一相を含む保護層 32 を得て、この層 32 のマトリックスおよびこの層 32 のマトリックス中に微細に分散された粒子の形態の保護アパタイト相の活性因子として  $Y_2Si_2O_7$  の第二相を形成する。

30

#### 【0049】

実施例は、また、耐 CMA S 相のための前駆体溶液および / 又はケイ酸相のための懸濁粉末の使用を排除しない。プラズマトーチを使用しないが、HVOF 機器を使用することによって複合被膜を得ることもできる。

#### 【0050】

##### 実施例 3

図 5 に示されているように、本発明によるガスタービンエンジン部品 70 の製造方法を、その上に複合アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム CMA S 保護層 72 を SPS により塗布された AM1 ニッケルベース超合金から成る基材 71 上で行い、該保護層 72 は、本発明により、アルミノケイ酸カルシウムマグネシウム CMA S 保護材料として  $Gd_2Zr_2O_7$  の第一相および保護アパタイト相の活性化相として保護層 72 中に分散された粒子の形態で  $Y_2Si_2O_7$  の第二相を含む。

40

#### 【0051】

この実施例では、懸濁液 810 中に耐 CMA S 材料の粉末、 $Gd_2Zr_2O_7$  を含有する第一溶液 81、および保護層 72 の具現化に適合した体積比率で活性化相 820、 $Y_2Si_2O_7$  の液体前駆体を含有する第二溶液 82 を使用する。溶液 81 および 82 を、溶液 81 および 82 の熱処理を可能とするプラズマトーチ 86 によって生成されるプラズマジェット 85 のコア中に、それぞれ、第一および第二の特定の懸濁液注入器 83 および 84 に

50

より注入する。この実施例では、 $Y_2Si_2O_7$ 相の前駆体は、エタノール中に溶解された硝酸イットリウム $Y(NO_3)_3$ およびテトラエチルオルソシリケート $Si(OC_2H_5)_4$ であってよい。これは、結果として、耐CMA S材料として $Gd_2Zr_2O_7$ の第一相を含む保護層32を得て、この層32のマトリックスおよびこの層32のマトリックス中に微細に分散された粒子の形態の保護アパタイト相の活性因子として $Y_2Si_2O_7$ の第二相を形成する。

【0052】

実施例は、他の耐CMA S材料又は他のケイ酸塩材料の可能性を排除しない。実施例は、また、耐CMA S相のための前駆体溶液および/又はケイ酸相のための懸濁粉末の使用を排除しない。プラズマトーチを使用しないが、HVOF機器を使用することによって複合被膜を得ることもできる。

10

【0053】

実施例4

図6に示されているように、本発明によるガスタービンエンジン部品90の製造方法を、SPSおよびAPSの複合により複合アルミノケイ酸カルシウムマグネシウムCMA S保護層92を成膜されたAM1ニッケルベース超合金から成る基材91上で実施し、保護層92は、本発明により、アルミノケイ酸カルシウムマグネシウムCMA S保護材料として $Gd_2Zr_2O_7$ の第一相および保護アパタイト相のための活性化相として保護層92中に分散された粒子の形態で $Y_2Si_2O_7$ の第二相を含む。

【0054】

この実施例では、耐CMA S材料、 $Gd_2Zr_2O_7$ の粒子111から成る粉末110、および保護層92の具現化に適合した体積比率で活性化相121の液体前駆体、 $Y_2Si_2O_7$ を含有する溶液120を使用する。粉末110のため、APS方法を使用し、これにより、粉末110を第一特定注入器101により粉末110の熱処理を可能とするプラズマトーチ104により生成されるプラズマジェット103のコアに注入する。溶液120のため、SPSを使用し、溶液120を、第二特定注入器102により相121の熱処理を可能とするプラズマトーチ104により生成されるプラズマジェット103のコアに注入する。この実施例では、 $Y_2Si_2O_7$ 相の前駆体は、エタノール中に溶解された硝酸イットリウム $Y(NO_3)_3$ およびテトラエチルオルソシリケート $Si(OC_2H_5)_4$ であってよい。これは、結果として、耐CMA S材料として $Gd_2Zr_2O_7$ の第一相を含む保護層32を得て、この層32のマトリックスおよびこの層32のマトリックス中に微細に分散された粒子の形態の保護アパタイト相の活性因子として $Y_2Si_2O_7$ の第二相を形成する。

20

30

【0055】

実施例は、他の耐CMA S材料又は他のケイ酸塩材料の可能性を排除しない。実施例は、また、耐CMA S相のための前駆体溶液および/又はケイ酸相のための懸濁粉末の使用を排除しない。プラズマトーチを使用しないが、HVOF機器を使用することによって複合被膜を得ることもできる。

【 図 1 A 】

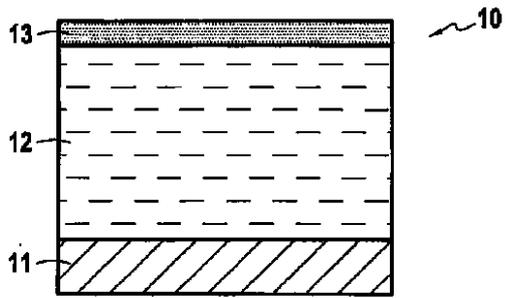


FIG.1A

【 図 1 B 】

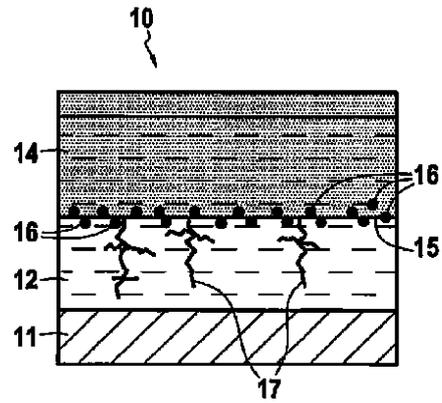


FIG.1B

【 図 2 A 】

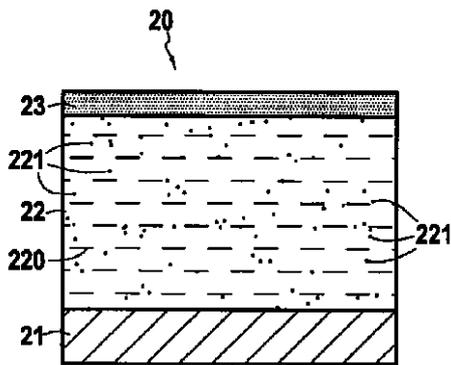


FIG.2A

【 図 2 B 】

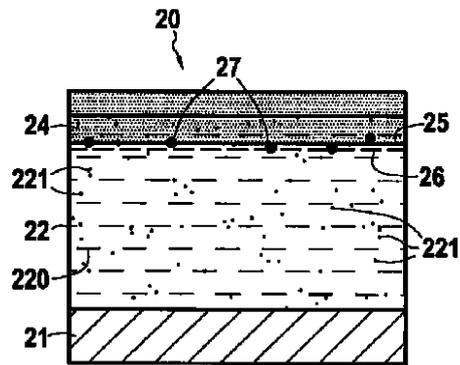


FIG.2B

【 図 3 】

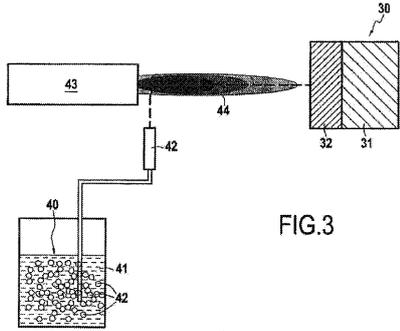


FIG.3

【 図 5 】

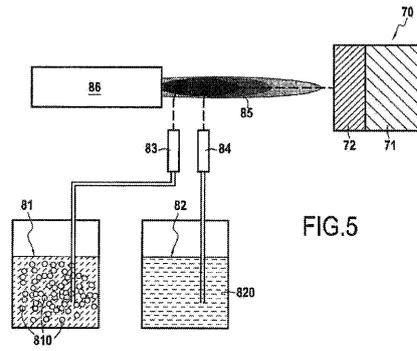


FIG.5

【 図 4 】

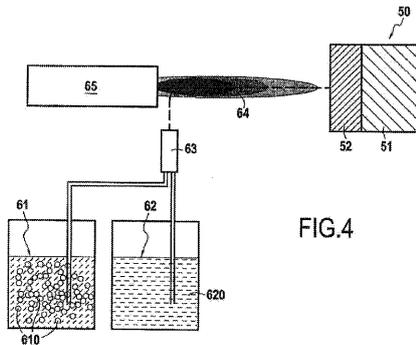


FIG.4

【 図 6 】

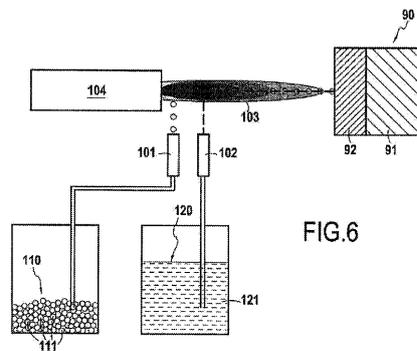


FIG.6

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2018/051349
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. F01D5/28 C23C30/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) F01D C23C		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 202 212 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 30 June 2010 (2010-06-30) paragraphs [0026], [0027], [0030] - [0033], [0038] ----- -/--	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 July 2018		Date of mailing of the international search report 30/08/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ketelheun, Anja

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2018/051349

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BRYAN J. HARDER ET AL: "Chemical and Mechanical Consequences of Environmental Barrier Coating Exposure to Calcium-Magnesium-Aluminosilicate : Chemical and Mechanical Consequences of EBC Exposure to CMAS", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY., vol. 94, no. s1, 17 March 2011 (2011-03-17), pages s178-s185, XP055495764, US ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04448.x Résumé; page 7, column 2 -----	1-9
A	WO 2009/091721 A2 (ROLLS ROYCE CORP [US]; LEE KANG N [US]) 23 July 2009 (2009-07-23) paragraph [0050]; figure 3 -----	5
A	WO 2011/110794 A1 (CENT NAT RECH SCI) 15 September 2011 (2011-09-15) page 9, lines 23-24 page 11, lines 3-11; figure 1 -----	6-8
A	WO 2015/116300 A2 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 6 August 2015 (2015-08-06) page 11, lines 3-8; figure 1 -----	1-9
A	EP 2 778 147 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 17 September 2014 (2014-09-17) paragraph [0013]; figure 1 -----	1-9

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/051349

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2202212	A2	30-06-2010	EP 2202212 A2 30-06-2010
			JP 5496595 B2 21-05-2014
			JP 2010143817 A 01-07-2010
			US 2010158680 A1 24-06-2010
-----			
WO 2009091721	A2	23-07-2009	CA 2712248 A1 23-07-2009
			EP 2245096 A2 03-11-2010
			US 2009186237 A1 23-07-2009
			US 2014065438 A1 06-03-2014
			WO 2009091721 A2 23-07-2009
-----			
WO 2011110794	A1	15-09-2011	BR 112012022932 A2 22-05-2018
			CA 2792518 A1 15-09-2011
			CN 102947485 A 27-02-2013
			EP 2545198 A1 16-01-2013
			FR 2957358 A1 16-09-2011
			JP 5759488 B2 05-08-2015
			JP 2013522462 A 13-06-2013
			RU 2012143608 A 20-04-2014
			US 2013130052 A1 23-05-2013
			WO 2011110794 A1 15-09-2011
-----			
WO 2015116300	A2	06-08-2015	EP 3077563 A2 12-10-2016
			US 2016347671 A1 01-12-2016
			WO 2015116300 A2 06-08-2015
-----			
EP 2778147	A2	17-09-2014	EP 2778147 A2 17-09-2014
			JP 2014177702 A 25-09-2014
			US 2014272467 A1 18-09-2014
-----			

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051349

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. F01D5/28 C23C30/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) F01D C23C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 2 202 212 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 30 juin 2010 (2010-06-30) alinéas [0026], [0027], [0030] - [0033], [0038] ----- -/--	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
27 juillet 2018		30/08/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Ketelheun, Anja

1

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051349

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>BRYAN J. HARDER ET AL: "Chemical and Mechanical Consequences of Environmental Barrier Coating Exposure to Calcium-Magnesium-Aluminosilicate : Chemical and Mechanical Consequences of EBC Exposure to CMAS", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY., vol. 94, no. s1, 17 mars 2011 (2011-03-17), pages s178-s185, XP055495764, US  ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04448.x  Résumé;  page 7, colonne 2</p>	1-9
A	<p>WO 2009/091721 A2 (ROLLS ROYCE CORP [US]; LEE KANG N [US])  23 juillet 2009 (2009-07-23)  alinéa [0050]; figure 3</p>	5
A	<p>WO 2011/110794 A1 (CENT NAT RECH SCI)  15 septembre 2011 (2011-09-15)  page 9, lignes 23-24  page 11, lignes 3-11; figure 1</p>	6-8
A	<p>WO 2015/116300 A2 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 6 août 2015 (2015-08-06)  page 11, lignes 3-8; figure 1</p>	1-9
A	<p>EP 2 778 147 A2 (GEN ELECTRIC [US])  17 septembre 2014 (2014-09-17)  alinéa [0013]; figure 1</p>	1-9

1

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051349

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2202212	A2	30-06-2010	EP 2202212 A2	30-06-2010
			JP 5496595 B2	21-05-2014
			JP 2010143817 A	01-07-2010
			US 2010158680 A1	24-06-2010
-----				
WO 2009091721	A2	23-07-2009	CA 2712248 A1	23-07-2009
			EP 2245096 A2	03-11-2010
			US 2009186237 A1	23-07-2009
			US 2014065438 A1	06-03-2014
			WO 2009091721 A2	23-07-2009
-----				
WO 2011110794	A1	15-09-2011	BR 112012022932 A2	22-05-2018
			CA 2792518 A1	15-09-2011
			CN 102947485 A	27-02-2013
			EP 2545198 A1	16-01-2013
			FR 2957358 A1	16-09-2011
			JP 5759488 B2	05-08-2015
			JP 2013522462 A	13-06-2013
			RU 2012143608 A	20-04-2014
			US 2013130052 A1	23-05-2013
			WO 2011110794 A1	15-09-2011
-----				
WO 2015116300	A2	06-08-2015	EP 3077563 A2	12-10-2016
			US 2016347671 A1	01-12-2016
			WO 2015116300 A2	06-08-2015
-----				
EP 2778147	A2	17-09-2014	EP 2778147 A2	17-09-2014
			JP 2014177702 A	25-09-2014
			US 2014272467 A1	18-09-2014
-----				

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	F 0 2 C 7/00	D
	F 0 1 D 25/00	X

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72) 発明者 リュック ビアンキ  
 フランス国, 7 7 5 5 0 モワシー - クラマイエル, ロン - ポワン ルネ ラボー - レオ, セノオ  
 サフラン エアークラフト エンジンス ペイ(アジイ)

(72) 発明者 オーレリアン ジュリア  
 フランス国, 7 7 5 5 0 モワシー - クラマイエル, ロン - ポワン ルネ ラボー - レオ, セノオ  
 サフラン エアークラフト エンジンス ペイ(アジイ)

(72) 発明者 バンジャマン ドミニク ロジェ ジョゼフ ベルナール  
 フランス国, 7 7 5 5 0 モワシー - クラマイエル, ロン - ポワン ルネ ラボー - レオ, セノオ  
 サフラン エアークラフト エンジンス ペイ(アジイ)

F ターム(参考) 4K031 AA08 AB02 AB03 AB07 AB08 AB09 CB43 CB48 CB50 DA01  
 DA04