

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C22C 19/07 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680006735.9

[43] 公开日 2008年2月27日

[11] 公开号 CN 101133173A

[22] 申请日 2006.11.30

[21] 申请号 200680006735.9

[30] 优先权

[32] 2005.12.2 [33] EP [31] 05026378.9

[86] 国际申请 PCT/EP2006/069104 2006.11.30

[87] 国际公布 WO2007/063091 德 2007.6.7

[85] 进入国家阶段日期 2007.8.31

[71] 申请人 西门子公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 沃纳·施塔姆

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 侯宇

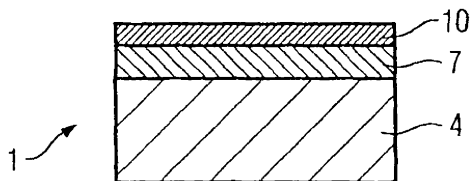
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

[54] 发明名称

合金，防止构件高温腐蚀和/或氧化的保护层及构件

[57] 摘要

已知高铬含量的保护层和附加地硅构成脆化相，该脆化相在使用期间受碳的影响进一步变脆。按本发明的保护层的成分为27%至31%镍；23%至29%铬；7%至11%铝；0.5%至0.7%钇和/或包括钪和稀土元素的元素组中的至少一种等效金属；任选0.6%至0.8%硅；任选0.5%至0.7%锆以及其余为钴。



1. 一种合金，它含以下元素(数据按重量%)：
27%至31%镍；
23%至29%铬；
7%至11%铝；
0.5%至0.7%钇和/或包括铈和稀土元素的元素组中至少一种金属；
任选0.6%至0.8%的硅；
任选0.5%至0.7%的锆；
其余钴。
2. 按照权利要求1所述的合金，含27重量%至29重量%镍，尤其28重量%镍。
3. 按照权利要求1所述的合金，含29重量%至31重量%镍，尤其30重量%镍。
4. 按照权利要求1、2或3所述的合金，含23重量%至25重量%铬，尤其24重量%铬。
5. 按照权利要求1、2或3所述的合金，含27重量%至29重量%铬，尤其28重量%铬。
6. 按照权利要求1、2、3、4或5所述的合金，含7重量%至9重量%铝，尤其8重量%铝。
7. 按照权利要求1、2、3、4或5所述的合金，含9重量%至11重量%铝，尤其10重量%铝。
8. 按照权利要求1至7中一项或多项所述的合金，含0.6%钇。
9. 按照权利要求1至8中一项或多项所述的合金，含硅，尤其0.7%硅。
10. 按照权利要求1至9中一项或多项所述的合金，含锆，尤其0.6%锆。
11. 按照权利要求1至10中一项或多项所述的合金，由钴、镍、铝、铬、钇和任选锆和/或硅组成。
12. 按照权利要求1、9或11所述的合金，含硅，不含锆。
13. 按照权利要求1、10或11所述的合金，含锆，不含硅。
14. 一种保护层(7)，用于防止构件(1、120、130、155)尤其在高温下发

生腐蚀和/或氧化,它有按照权利要求 1 至 13 中一项或多项所述的合金成分。

15. 一种构件,尤其是燃气轮机(100)的构件(120、130、155),为了防止高温腐蚀和氧化,它有按照权利要求 14 所述的保护层(7)。

16. 按照权利要求 15 所述的构件,其中,在所述保护层(7)上施加一隔热层(10)。

17. 按照权利要求 15 或 16 所述的构件,其中,所述构件(120、130、155)的基层(4)是镍基的。

18. 按照权利要求 15 或 16 所述的构件,其中,所述构件(120、130、155)的基层(4)是钴基的。

合金，防止构件高温腐蚀和/或氧化的保护层及构件

本发明涉及一种按权利要求 1 所述的合金、一种按权利要求 14 所述防止构件高温腐蚀和/或氧化的保护层以及一种按权利要求 15 所述的构件。

本发明尤其涉及一种用于由镍基或钴基超级高温合金组成的构件的保护层。

由现有技术已知许多应提高其耐腐蚀性和/或抗氧化性的金属构件的保护层。这些保护层中大多数已知统称为 MCrAlX，其中 M 代表包括铁、钴和镍的元素组中至少一种元素，以及其他重要的组成部分是铬、铝和 X=钇，其中，后者也可以全部或部分由包括铈和/或稀土元素的元素组中一种与其等效的元素代替。

由美国专利 4005989 和 4034142 已知这种类型的典型镀层。

US6280857B1 公开了一种保护层，它公开了镍基的元素钴、铬和铝，有选择地添加铌以及强制掺合钇和硅。

EP1439245A1 公开了一种钴基的含铌层。

不仅在地面燃气轮机中而且在航空发动机中提高进口温度的努力，在燃气轮机专业领域具有重要意义，因为进口温度是通过燃气轮机能达到的热动力效率重要的决定性参数。通过使用专门研制的合金作为要承受高热负荷的构件如导向叶片和工作叶片的母材金属，尤其通过使用单晶超级高温合金，可以使进口温度明显超过 1000℃。在此期间，现有技术允许的进口温度在地面燃气轮机中为 950℃和以上以及在航空发动机中为 1100℃和以上。

由 WO91/01433A1 得知具有单晶基层的涡轮叶片结构的例子，涡轮叶片本身可以是复杂结构。

在此期间发展的高负荷构件用的母材金属的物理承载能力针对进口温度可能的进一步提高基本上没有问题，而为了获得足够的抗氧化和腐蚀的能力则必须归诸于保护层。除了在可预期的温度为数量级 1000℃的烟气作用下保护层应有足够的化学稳定性外，尤其鉴于保护层与母材金属之间力学的相互作用，保护层还必须有足够良好的力学性能。保护层尤其必须有足够的延性，以便能依随母材金属可能的变形并不会断裂，因为要不然会形成氧化和

腐蚀的侵入点。在这里暴露出来的典型问题是，提高能改善保护层抗氧化和腐蚀的能力的元素如铝和铬的份额，会导致恶化保护层的延性，从而应估计到当遇到在燃气轮机中通常出现的机械负荷时将产生机械故障，尤其形成裂纹。

因此本发明的目的是提供一种合金和一种保护层，它有良好的高温耐腐蚀和抗氧化性，有良好的长期稳定性并除此之外特别好地适应尤其在燃气轮机中在高温下可预期的机械负荷。

此目的通过按权利要求 1 所述的合金和按权利要求 14 所述的保护层达到。

本发明另一个目的在于提出一种能更好地防腐蚀和氧化的构件。

此目的通过按权利要求 15 所述的构件，尤其是燃气轮机或汽轮机的构件达到，它有上述类型用于防止高温腐蚀和氧化的保护层。

在从属权利要求中列举其他有利的措施。在从属权利要求中列举的措施可按有利的方式互相任意组合。

本发明尤其基于下列认识：保护层在层内和在保护层与母材金属之间的过渡区内显示脆性离析。这种随着使用时间和使用温度强化的脆化相，导致在工作中层内及层-母材金属界面内非常明显的纵向裂纹，接着导致层的脱离。通过与可能从母材金属扩散到层内或在炉中热处理时经表面扩散到层内的碳的相互作用，进一步增大离析物的脆性。由于脆性离析物的氧化更增强导致裂纹形成的动力。在这里镍的影响也是重要的，它决定热和力学性能。

下面详细说明本发明。其中：

图 1 表示带有保护层的分层系统；

图 2 表示超级高温合金的成分；

图 3 表示燃气轮机；

图 5 表示涡轮叶片透视图；以及

图 4 表示燃烧室透视图。

按本发明，用于防止构件高温腐蚀和氧化的保护层 7(图 1)包括下列元素(份额的数据按重量%)：

27%至31%镍；

23%至29%铬；

7%至11%铝；

0.5%至0.7%钇和/或包括铈和稀土元素的元素组中至少一种金属; 任选0.6%至0.8%硅和/或任选0.5%至0.7%锆; 其余钴(CoNiCrAlY)。

优选地或只添加硅或只添加锆。一些特殊的实施例是:

- 1) Co - 30Ni - 28Cr - 8Al - 0.6Y
- 2) Co - 30Ni - 28Cr - 8Al - 0.6Y - 0.7Si
- 3) Co - 28Ni - 24Cr - 10Al - 0.6Y - 0.6Zr。

可以肯定, 各种元素的份额就它们的作用而言特别协调。通过选择 27重量%至31重量%的镍, 非常明显和超比例地改善了保护层7的热和力学特性。与减少尤其在高力学性能时起负面作用的脆化相结合, 通过所选择的镍含量降低机械应力改善了力学性能。

保护层在耐腐蚀性良好的同时有特别好的抗氧化能力, 以及其特征还在于特别好的延性, 所以它特别有资格应用在进一步提高进口温度的燃气轮机中。在工作期间几乎不发生脆化。

在要喷镀的粉末中的微量元素起同样重要的作用, 它们形成离析并因而意味脆化。粉末例如通过等离子喷镀施加(APS 大气等离子喷涂、LPPS 低压等离子喷涂、VPS 真空等离子喷涂、...)。同样可以设想其他的方法(PVD 物理汽相沉积、CVD 化学汽相沉积、低温气体喷镀)。

所说明的保护层7还起超级高温合金粘附剂层的作用。在此保护层上可以施加另一些层, 尤其是陶瓷隔热层10。

在所述构件中保护层7有利地镀敷在由镍基或钴基超级高温合金组成的基层4上。作为基层尤其考虑以下成分(数据按重量%):

0.1%至0.15%	碳
18%至22%	铬
18%至19%	钴
0%至2%	钨
0%至4%	钼
0%至1.5%	钽
0%至1%	铌
1%至3%	铝
2%至4%	钛
0%至0.75%	铪

选择少量硼和/或锆，其余镍。这种类型的成分已知作为铸造合金，名称为 GTD222、IN939、IN6203 和 Udimet500。

在图 2 中列举了用于构件基层的其他可选用的方案。

在构件 1 上保护层 7 的厚度值优选地在约 100 μm 与 300 μm 之间。

当构件在材料温度约 950 $^{\circ}\text{C}$ 、在航空燃气轮机中则约为 1100 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下受烟气作用期间，所述保护层 7 特别适用于防止构件腐蚀和氧化。

因此按本发明的保护层 7 特别有资格保护燃气轮机 100 的构件，尤其是导向叶片 120、工作叶片 130 或其他受燃气轮机涡轮前或内热燃气作用的部件。保护层 7 可以用作表层(保护层是外层)或用作连接层(保护层是中间层)。

图 1 作为构件表示一个分层系统 1。分层系统 1 具有一个基层 4。基层 4 可以是金属和/或陶瓷。尤其在涡轮构件中，例如汽轮机或燃气轮机(100)(图 3)的涡轮工作叶片 120(图 5)或涡轮导向叶片 130(图 3、5)、燃烧室衬里 155(图 4)以及其他机匣构件，基层 4 由镍基、钴基或铁基超级高温合金组成。优选使用钴基或镍基超级高温合金。在基层 4 上存在按本发明的保护层 7。优选地，此保护层 7 通过 LPPS(低压等离子喷镀)施加。它可以用作外层(未表示)或中间层(图 1)。在后一种情况下，在保护层 7 上存在一个陶瓷隔热层 10。保护层 7 可以施加在新制构件上和经整修重新加工的构件上。再加工(整修)的意思是，构件 1 在它们使用后必要时除去镀层(隔热层)和例如通过酸处理(酸剥离)去除腐蚀和/或氧化产物。必要时还必须修理裂纹。在这之后这种构件可再镀层，因为基层 4 非常昂贵。

图 3 举例表示燃气轮机 100 的局部纵剖面。燃气轮机 100 在内部有一个绕旋转轴线 102 旋转地支承的带轴 102 的转子 103，它也称为涡轮转子。沿转子 103 彼此相继地有进气机匣 104、压气机 105、例如花托状有多个同轴排列的燃烧器 107 的燃烧室 110，尤其是环形燃烧室、涡轮 108 和排气机匣 109。环形燃烧室 110 与一个例如环形的热燃气通道 111 连通。在那里例如四个串联的涡轮级 112 构成涡轮 108。每个涡轮级 112 例如由两个叶片环构成。沿工质 113 的流向看，在热燃气通道 111 内随导向叶片环 115 之后的的是一个由工作叶片 120 组成的叶片环 125。

在这里，导向叶片 130 固定在静子 143 的一个内机匣 138 上，反之，叶片环 125 的工作叶片 120 例如借助涡轮盘 133 安装在转子 103 上。在转子 103 上连接发电机或加工机械(图中未表示)。在燃气轮机 100 运行期间，由压气

机 105 通过进气机匣 104 吸入并压缩空气 135。压气机 105 在涡轮一侧的端部制备好的压缩空气供入燃烧器 107，并在那里与燃料混合。然后此混合物为了形成工质 113 在燃烧室 110 内燃烧。工质 113 从那里流出，沿热燃气通道 111 经过导向叶片 130 和工作叶片 120。工质 113 在工作叶片 120 处膨胀，传递冲量，因此工作叶片 120 推动转子 103，以及转子驱动与它连接的加工机械。

遭遇热工质 113 的构件在燃气轮机 100 运行期间受到热负荷。除了作为环形燃烧室 106 衬垫的热屏片外，沿工质 113 流向看第一级涡轮 112 的导向叶片 130 和工作叶片 120 热负荷最大。为了承受住那里存在的温度，它们可借助一种冷却剂冷却。构件的基层同样可以有一种定向结构，也就是说，它们是单晶体(SX 结构)或只有纵向晶粒(DS 结构)。作为构件的材料，尤其用于涡轮叶片 120、130 及燃烧室 110 构件的材料，例如采用铁基、镍基或钴基的超级高温合金。例如由 EP1204776B1、EP1306454、EP1319729A1、WO99/67435 或 WO00/44949 已知这些超级高温合金；这些文件在合金的化学成分方面是本申请公开内容的一部分。

导向叶片 130 有一个面朝涡轮 108 内机匣 138 的导向叶片叶根(图中未表示)和一个与导向叶片叶根对置的导向叶片顶部。导向叶片顶部面朝转子 103 并固定在静子 143 的固定环 140 上。

图 5 表示涡轮机工作叶片 120 或导向叶片 130 的透视图，它沿纵轴线 121 延伸。

涡轮机可以是飞机或发电用的电站的燃气轮机、汽轮机或压缩机。

叶片 120、130 沿纵轴线 121 彼此相继地有固定区 400、与之邻接的叶片平台 403 以及叶身 406 和叶片顶端 415。作为导向叶片 130，叶片 130 在其叶片顶端 415 可以有另一个平台(图中没有表示)。

在固定区 400 内构成叶根 183，它用于将工作叶片 120、130 固定在轴或盘上(图中没有表示)。叶根 183 例如设计为锤头状。也可以不同地设计为枞树形或燕尾形叶根。叶片 120、130 有用于一种在叶身 406 上流过的介质的进口边 409 和出口边 412。

在传统的叶片 120、130 中叶片 120、130 所有的区域 400、403、406 例如均使用实心的金属材料，尤其超级高温合金。例如由 EP1204776B1、EP1306454、EP1319729A1、WO99/67435 或 WO00/44949 已知这些超级高温

合金; 这些文件在合金的化学成分方面是本申请公开内容的一部分。在这里, 叶片 120、130 可通过还借助定向凝固的铸造法、通过锻造法、通过铣削法或组合这些方法制成。

有单晶结构或多结构的工件用作一些机器的构件, 这些机器在运行时遭受高的机械、热和/或化学负荷。这种单晶工件的制造例如通过熔体的定向凝固完成。在这里涉及铸造方法, 按此方法液态的金属合金定向凝固为单晶结构, 亦即单晶工件。其中树枝状晶体沿热流定向, 以及, 或构成一种条状晶体结构(柱状的, 亦即沿工件的全长延伸的晶粒, 以及在这里按一般的习惯用语称为定向凝固的晶粒), 或构成一种单晶结构, 亦即整个工件由单个晶体组成。在此方法中必须避免转变为球状(多晶的)凝固, 因为通过不定向生长必然构成横向和纵向的晶界, 它们使定向凝固或单晶构件的良好特性消失。因此, 若笼统地谈论定向凝固组织, 则既指没有晶界或最多有小角度晶界的单晶体, 也指条状晶体结构, 它们虽然有纵向延伸的晶界, 但没有横向晶界。对于上述第二种晶体结构人们还称其为定向凝固结构(directionally solidified structures)。这些方法由 US-PS6024792 和 EP0892090A1 已知; 这些文件在凝固方法方面是本申请公开内容的一部分。

叶片 120、130 同样可以有按本发明的防腐或防氧化的保护层 7。密度优选地为理论密度的 95%。在 MCrAlX 层(作为中间层或作为最外层)上构成一个保护性氧化铝层(TGO=thermal grown oxide layer: 热生长氧化层)。

在 MCrAlX 上还可以存在一个隔热层, 它优选地是最外层, 以及例如由 ZrO_2 、 Y_2O_3 - ZrO_2 组成, 也就是说, 通过氧化钇和/或氧化钙和/或氧化镁, 它是不稳定、部分稳定或完全稳定的。隔热层覆盖整个 MCrAlX 层。采用恰当的镀层工艺, 例如电子束喷雾(EB-PVD), 在隔热层内生成条状晶粒。可以设想其他镀层方法, 例如大气等离子喷镀(APS)、LPPS、VPS 或 CVD。隔热层可以有多孔、易感细微裂纹或宏观裂缝的晶粒以改善耐热冲击性。因此优选地隔热层比 MCrAlX 层多孔。

叶片 120、130 可以设计为空心或实心。若叶片 120、130 应冷却, 则它们是空心的和必要时还有气膜冷却孔 418(图中用虚线表示)。

图 4 表示燃气轮机 100 的燃烧室 110。此燃烧室 110 例如设计为所谓的环形燃烧室, 其中多个沿周向绕旋转轴线 102 排列的燃烧器 107 汇入一个公共的产生火焰 156 的燃烧室腔 154 内。为此, 燃烧室 110 总体上设计为环形

结构，它围绕着旋转轴线 102 定位。

为了达到比较高的效率，燃烧室 110 针对工质 M 比较高的约 1000°C 至 1600°C 温度设计。为了即使在这种对于材料不利的运行参数下仍能有比较长的使用寿命，燃烧室壁 153 在其面朝工质 M 那一侧设置一种由热屏元件 155 构成的内衬。

此外，基于燃烧室 110 内部高的温度，可为热屏元件 155 或为其固定件设置冷却系统。因此热屏元件 155 例如是空心的并在必要时还有汇入燃烧室腔 154 内的气膜冷却孔(未表示)。

每个由合金制成的热屏元件 155 在工质侧设计有一种特别耐热的保护层(MCrAlX 层和/或陶瓷层)或用耐高温的材料(实心陶瓷片)制成。这些保护层 7 可类似于涡轮叶片 120、130，也就是说这意味着例如 MCrAlX；其中 M 是元素组铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)中至少一种元素，X 是一种活性元素以及代表钇(Y)和/或硅和/或代表至少一种稀土元素，或者铪(Hf)。这些合金由 EP0486489B1、EP0786017B1、EP0412397B1 或 EP1306454A1 是已知的。

在 MCrAlX 上还可以存在一个例如陶瓷隔热层以及例如由 ZrO_2 、 Y_2O_3 - ZrO_2 组成，也就是说，通过氧化钇和/或氧化钙和/或氧化镁，它是不稳定、部分稳定或完全稳定的。采用恰当的镀层工艺，例如电子束喷雾(EB-PVD)，在隔热层内生成条状晶粒。可以设想其他镀层方法，例如大气等离子喷镀(APS)、LPPS、VPS 或 CVD。隔热层可以有孔、易感细微裂纹或宏观裂缝的晶粒以改善耐热冲击性。

再加工(整修)的意思是，涡轮叶片 120、130、热屏元件 155 在它们使用后必要时必须除去防护层(例如通过喷砂处理)。然后进行腐蚀和/或氧化层亦即腐蚀和/或氧化产物的去除。必要时也还应修理涡轮叶片 120、130 或热屏元件 155 中的裂纹。在这之后进行涡轮叶片 120、130、热屏元件 155 的再加工和重新使用涡轮叶片 120、130 或热屏元件 155。

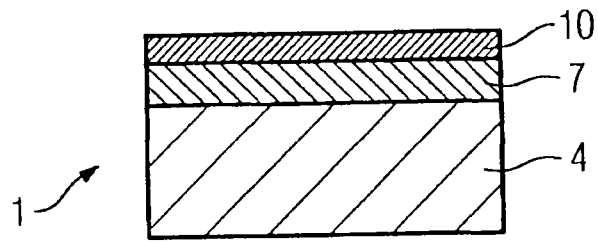


图 1

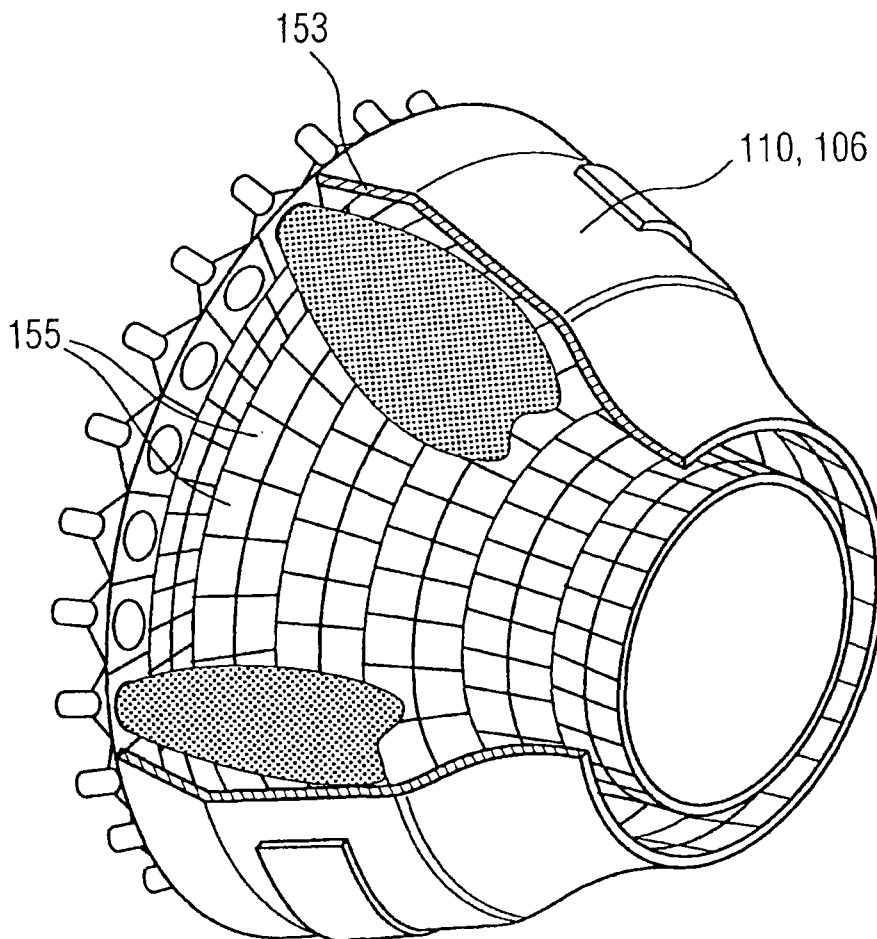


图 4

材料	化学成分 %												
	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	B	Zr	Hf
镍基精铸合金													
GTD 222	0.10	22.5	其余	19.0		2.0	1.0		1.2	2.3	0.008		
IN 939	0.15	22.4	其余	19.0		2.0	1.4	1.0	1.9	3.7	0.009	0.10	
IN 6203 DS	0.15	22.0	其余	19.0		2.0	1.1	0.8	2.3	3.5	0.010	0.10	0.75
Udimet 500	0.10	18.0	其余	18.5	4.0				2.9	2.9	0.006	0.05	
IN 738 LC	0.10	16.0	其余	8.5	1.7	2.6	1.7	0.9	3.4	3.4	0.010	0.10	
SC 16	<0.01	16.0	其余		3.0		3.5		3.5	3.5	<0.005	<0.008	
Rene 80	0.17	14.0	其余	9.5	4.0	4.0			3.0	5.0	0.015	0.03	
GTD 111	0.10	14.0	其余	9.5	1.5	3.8	2.8		3.0	4.9	0.012	0.03	
GTD 111 DS													
IN 792 CC	0.08	12.5	其余	9.0	1.9	4.1	4.1		3.4	3.8	0.015	0.02	
IN 792 DS	0.08	12.5	其余	9.0	1.9	4.1	4.1		3.4	3.8	0.015	0.02	1.00
MAR M 002	0.15	9.0	其余	10.0		10.0	2.5		5.5	1.5	0.015	0.05	1.50
MAR M 247 LC DS	0.07	8.1	其余	9.2	0.5	9.5	3.2		5.6	0.7	0.015	0.02	1.40
CMSX-2	<.006	8.0	其余	4.6	0.6	8.0	6.0		5.6	1.0	<.003	<.0075	
CMSX-3	<.006	8.0	其余	4.6	0.6	8.0	6.0		5.6	1.0	<.003	<.0075	0.10
CMSX-4		6.0	其余	10.0	0.6	6.0	6.0		5.6	1.0		Re=3.0	0.10
CMSX-6	<.015	10.0	其余	5.0	3.0	<.10	2.0	<.10	4.9	4.8	<.003	<.0075	0.10
PWA 1480 SX	<.006	10.0	其余	5.0		4.0	12.0		5.0	1.5	<.0075	<.0075	
PWA 1483 SX	0.07	12.2	其余	9.0	1.9	3.8	5.0		3.6	4.2	0.0001	0.002	
钴基精铸合金													
FSX 414	0.25	29.0	10	其余		7.5					0.010		
X 45	0.25	25.0	10	其余		8.0					0.010		
ECY 768	0.65	24.0	10	51.7		7.5	4.0		0.25	0.3	0.010	0.05	
MAR-M-509	0.65	24.5	11	其余		7.5	4			0.3	0.010	0.60	
CM 247	0.07	8.3	其余	10.0	0.5	9.5	3.2		5.5	0.7			1.5

图 2

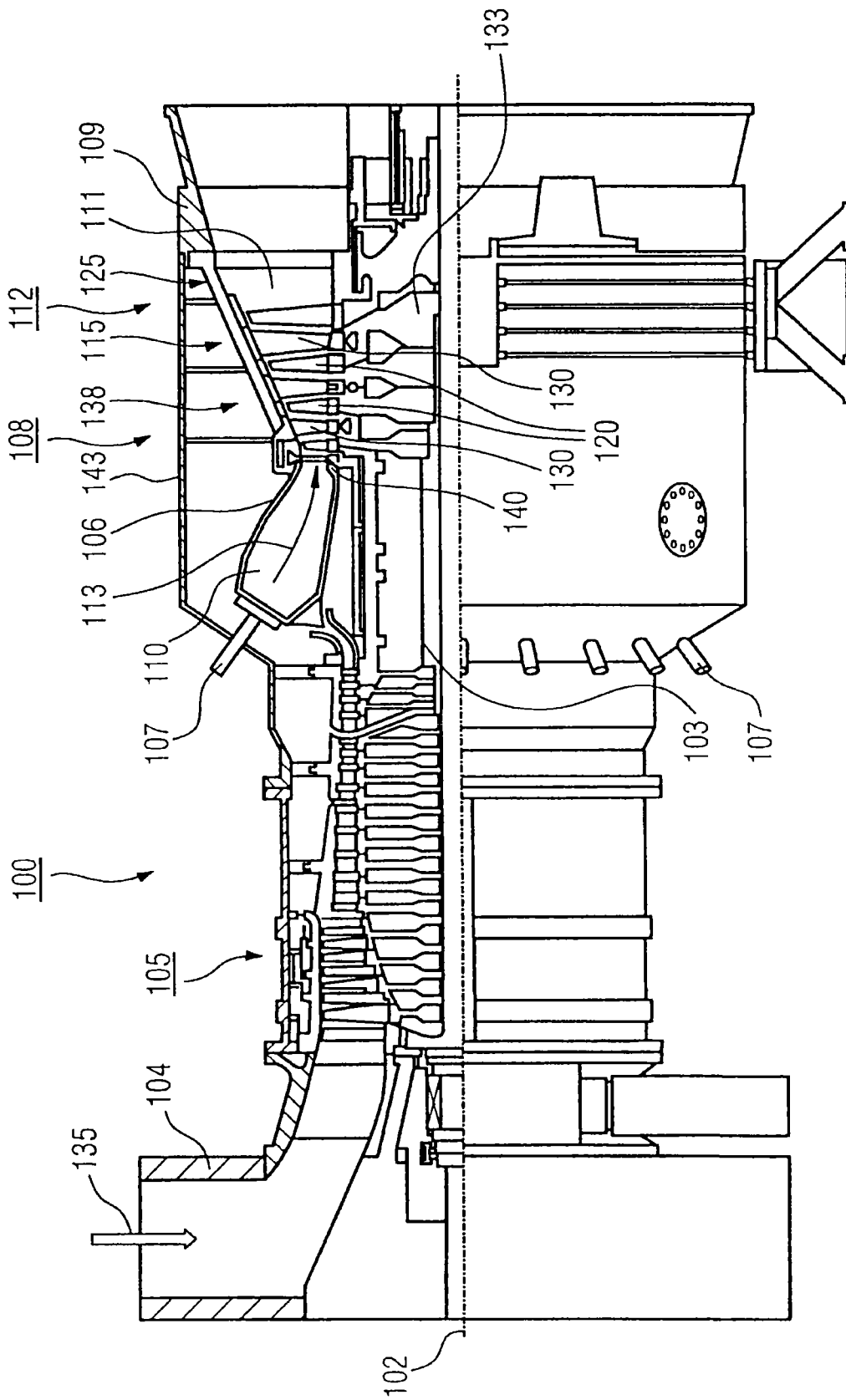


图 3

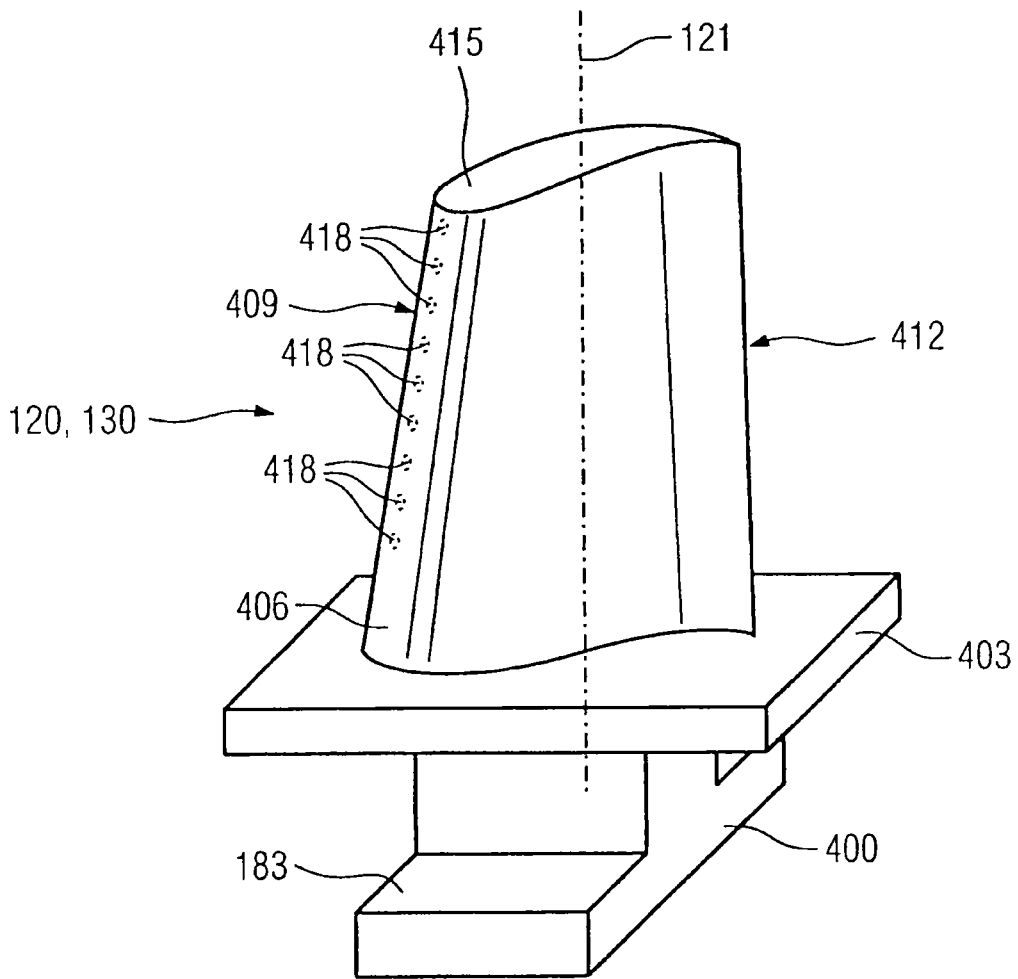


图 5