



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101300374 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 10

(21) 申请号 200680041017. 5

(22) 申请日 2006. 10. 13

(30) 优先权数据

05024114. 0 2005. 11. 04 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 05. 04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/067370 2006. 10. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02007/051695 DE 2007. 05. 10

(73) 专利权人 西门子公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 E·舒曼 R·素布拉马尼安

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 温宏艳 林森

(51) Int. Cl.

G23C 28/00 (2006. 01)

F01D 5/28 (2006. 01)

F01D 25/00 (2006. 01)

G23C 14/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1427085 A, 2003. 07. 02, 权利要求 5.

CN 1253878 A, 2000. 05. 24, 实施例 I, 说明书第 4 页 2-8 行, 第 6 页 6-16 行, 第 10 页 29-31 行, 第 11 页 1-7 行, 表 II.

审查员 赵妍妍

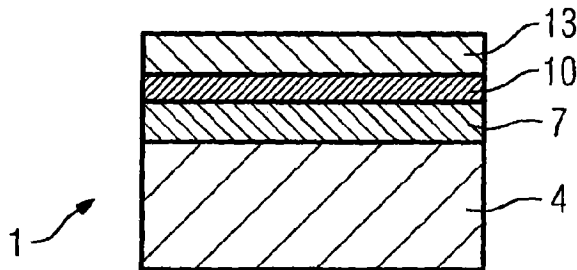
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 4 页

(54) 发明名称

具有烧绿石相的双层热防护层系统

(57) 摘要

除了良好的绝热性能,绝热层体系还必须还具备绝热层的长使用寿命。本发明的层体系(1)包括具有特定彼此适配的层顺序:金属粘附层(7),其由NiCoCrAlX构成,陶瓷内层(10)和陶瓷外层(13),陶瓷外层含有至少80%的烧绿石相Gd₂Zr₂O₇或Gd₂Hf₂O₇。



1. 层体系,其包括
基材 (4),
金属粘附层 (7),其由 NiCoCrAlX 合金构成,
在金属粘附层 (7) 上的陶瓷内层 (10),
其中
在陶瓷内层 (10) 上存在陶瓷外层 (13),该陶瓷外层 (13) 含至少 80 重量%的烧绿石相 $Gd_2Zr_2O_7$,其中内层 (10) 的层厚为内层 (10) 和外层 (13) 的总层厚的 10%至 40%。
2. 权利要求 1 所述的层体系,
其中,
代替 $Gd_2Zr_2O_7$,存在的是 $Gd_2Hf_2O_7$ 。
3. 权利要求 1 所述的层体系,
其中,
内层 (10) 的层厚为内层 (10) 和外层 (13) 的总层厚的 10%至 30%。
4. 权利要求 1 所述的层体系,
其中,
内层 (10) 的层厚为内层 (10) 和外层 (13) 的总层厚的 10%至 20%。
5. 权利要求 1 所述的层体系,
其中,
内层 (10) 的层厚为内层 (10) 和外层 (13) 的总层厚的 20%至 40%。
6. 权利要求 1 所述的层体系,
其中,
内层 (10) 的层厚为内层 (10) 和外层 (13) 的总层厚的 20%至 30%。
7. 权利要求 1 所述的层体系,
其中,
内层 (10) 的层厚为内层 (10) 和外层 (13) 的总层厚的 30%至 40%。
8. 权利要求 1 所述的层体系,
其特征在于,
内层 (10) 的层厚为 $40\ \mu\text{m}$ 至 $60\ \mu\text{m}$ 。
9. 权利要求 1 所述的层体系,
其中,
所述金属粘附层 (7) 具有下列组成 (重量%):
11% -13% 钴,
20% -22% 铬,
10.5% -11.5% 铝,
0.3% -0.5% 钇,
1.5% -2.5% 铈,
余量的镍。
10. 权利要求 1 所述的层体系,
其中,

所述金属粘附层(7)具有下列组成(重量%):

24% -26% 钴

16% -18% 铬,

9.5% -10.5% 铝,

0.3% -0.5% 钇,

1.0% -2.0% 铈,

余量的镍。

11. 权利要求 1 所述的层体系,

其中,

所述金属粘附层(7)具有下列组成(重量%):

29% -31% 镍,

27% -29% 铬,

7% -9% 铝,

0.5% -0.7% 钇,

0.6% -0.8% 硅,和

余量的钴。

12. 权利要求 1 所述的层体系,

其中,

所述金属粘附层(7)具有下列组成(重量%):

27% -29% 镍,

23% -25% 铬,

9% -11% 铝,

0.3% -0.7% 钇,和

余量的钴。

13. 权利要求 1 所述的层体系,

其中,

所述钇稳定化的氧化锆层含 6 重量% -8 重量%的钇。

14. 权利要求 1 所述的层体系,

其中,

内层(10)和外层(13)的总层厚为 300 μm 。

15. 权利要求 1 所述的层体系,

其特征在于,

内层(10)和外层(13)的总层厚为 400 μm 。

16. 权利要求 1、18 或 19 所述的层体系,

其特征在于,

总层厚为至多 800 μm 。

具有烧绿石相的双层热防护层系统

[0001] 本发明涉及根据权利要求 1 的含烧绿石的层体系。

[0002] 这样的层体系具有包括基于镍或钴的金属合金的基材。这样的产品特别用作燃气轮机的组件,特别是用作燃气轮机桨叶或者隔热板。该部件暴露于腐蚀性的燃烧气体的热气流。因此,它们必须能经受高热负荷状态。此外,要求这些部件是耐氧化和耐腐蚀的。特别是对于移动部件,例如燃气轮机叶片,还有静态部件,还存在机械要求。其中有部件暴露于热气体的燃气轮机的功率和效率随工作温度升高而增加。为了实现高效率和高功率,用陶瓷材料涂覆特别是暴露于高温的那些燃气轮机部件。这些陶瓷材料用作热气流和金属基材之间的绝热层。

[0003] 通过涂覆,金属基底受到保护以免遭腐蚀性的热气流损害。在这里,现代的部件通常包含分别实现特定功能的多个涂料。因此,该体系是多层系统。

[0004] 燃气轮机的功率和效率随工作温度上升而增加,因此总是试图通过改善涂层系统来提高燃气轮机的性能。

[0005] EP 0 944 746 B1 公开了烧绿石作为绝热层的用途。但是,用作绝热层的材料不仅要求良好的绝热性能,而且要求对基材良好的粘附性。

[0006] EP0992603A1 公开了氧化钷和氧化铈的绝热层体系,其据称并不含烧绿石型结构。

[0007] 因此,本发明的一个主题是提供具有良好的绝热性能和良好的对基材粘附性因而具有整个层体系的长使用期限的层体系。

[0008] 本发明基于如下发现:为了实现长使用期限,整个体系必须作为整体考虑,而不应当作为单层或者彼此分开的某些层分开考虑,和相对彼此进行分别优化。

[0009] 该目的是通过本发明的层体系实现的,其包括

[0010] 基材 (4),

[0011] 金属粘附层 (7),其由 NiCoCrAlX 合金构成,

[0012] 在金属粘附层 (7) 上的陶瓷内层 (10),特别是经稳定化的氧化铈层,特别是钇稳定化的氧化铈层,

[0013] 其中

[0014] 在陶瓷内层 (10) 上存在陶瓷外层 (13),该陶瓷外层 (13) 含至少 80 重量%、特别是 100 重量%的烧绿石相 $Gd_2Zr_2O_7$,其中内层 (10) 的层厚为内层 (10) 和外层 (13) 的总层厚的 10%至 50%。

[0015] 从属权利要求描述了进一步的有益的措施,其可以以任何期望的方式组合。

[0016] 附图说明

[0017] 图 1 示出了本发明的层体系。

[0018] 图 2 示出了一片高温合金,

[0019] 图 3 示出了涡轮机叶片的透视图,

[0020] 图 4 示出了燃烧室的透视图,

[0021] 图 5 示出了燃气轮机。

[0022] 图 1 示出了本发明的层体系 1。

[0023] 层体系 1 包括金属基材 4, 特别对于处于高温下的部件, 其由基于镍或钴的高温合金构成 (图 2)。

[0024] 直接在基材 4 上, 优选存在特别是 NiCoCrAlX 类型的金属粘附层 7, 所述金属粘附层 7 优选由下列组成:

[0025] (11-13) 重量% 钴, 特别是 12 重量% Co,

[0026] (20-22) 重量% 铬, 特别是 21 重量% Cr,

[0027] (10.5-11.5) 重量% 铝, 特别是 11 重量% Al,

[0028] (0.3-0.5) 重量% 钇, 特别是 0.4 重量% Y,

[0029] (1.5-2.5) 重量% 铼和特别是 2.0 重量% Re,

[0030] 和余量的镍,

[0031] 或者, 优选由下列组成:

[0032] (24-26) 重量% 钴, 特别是 25 重量% Co,

[0033] (16-18) 重量% 铬, 特别是 17 重量% Cr,

[0034] (9.5-10.5) 重量% 铝, 特别是 10 重量% Al,

[0035] (0.3-0.5) 重量% 钇, 特别是 0.4 重量% Y,

[0036] (1.0-2.0) 重量% 铼和特别是 1.5 重量% Re,

[0037] 和余量的镍,

[0038] 或者, 优选由下列组成:

[0039] 29 重量% -31 重量% 镍, 特别是 30 重量% 镍,

[0040] 27 重量% -29 重量% 铬, 特别是 28 重量% 铬,

[0041] 7 重量% -9 重量% 铝, 特别是 8 重量% 铝,

[0042] 0.5 重量% -0.7 重量% 钇, 特别是 0.6 重量% 钇,

[0043] 0.6 重量% -0.8 重量% 硅, 特别是 0.7 重量% 硅, 和

[0044] 余量的钴,

[0045] 或者, 优选由下列组成:

[0046] 27 重量% -29 重量% 镍, 特别是 28 重量% 镍,

[0047] 23 重量% -25 重量% 铬, 特别是 24 重量% 铬,

[0048] 9 重量% -11 重量% 铝, 特别是 10 重量% 铝,

[0049] 0.3 重量% -0.7 重量% 钇, 特别是 0.6 重量% 钇, 和

[0050] 余量的钴。

[0051] 在施加进一步的陶瓷层之前, 优选已经在该金属粘附层 7 上存在氧化铝层, 或者在运行期间形成这样的氧化铝层 (TGO)。

[0052] 在所述金属粘附层 7 上或者在氧化铝层 (未示出) 上通常存在内部陶瓷层 10, 优选完全或者部分稳定化的氧化锆层。优选使用钇稳定化的氧化锆, 其中优选使用 6 重量% -8 重量% 的钇。氧化钙、二氧化铈和 / 或二氧化钆同样可以用于稳定化氧化锆。

[0053] 氧化锆优选作为等离子体喷雾层施加, 尽管其还优选作为柱状结构借助电子束沉积 (EBPVD) 施加。

[0054] 将陶瓷外层 13 施加到经稳定化的氧化锆层 10 上, 其中所述陶瓷外层 13 大部分由烧绿石相构成, 也就是说其包含至少 80 重量% 的烧绿石相, 所述烧绿石相由 $Gd_2Hf_2O_7$ 或者

Gd₂Zr₂O₇ 构成。

[0055] 优选地,100 重量%的所述外层 13 由所述两种烧绿石相之一组成。在这种情况下,不合烧绿石相的非晶质相、纯的 GdO₂、纯的 ZrO₂ 或者纯的 HfO₂、GdO₂ 和 ZrO₂ 或者 HfO₂ 的混合相是不理想的,并应该最小化。

[0056] 内层 10 的层厚优选为内层 10 加上外层 13 的总层厚的 10%至 50%。

[0057] 陶瓷内层 10 优选具有 40 μm 到 60 μm 的厚度,特别是 50 μm±10%。

[0058] 内层 10 加上外层 13 的总层厚优选为 300 μm 或优选 400 μm。最大总层厚有利地为 800 μm 或者优选至多 600 μm。

[0059] 内层 10 的层厚优选为总层厚的 10%至 40%或者 10% -30%。

[0060] 对于内层 10 的层厚而言,同样有利的是,其占总层厚的 10%到 20%。

[0061] 对于内层 10 的层厚而言,同样优选的是,其占总层厚的 20% -50%,或者优选 20% -40%。

[0062] 如果内层 10 占总层厚的 20% -30%,同样得到了有利的结果。

[0063] 内层 10 的层厚优选为总层厚的 30% -50%。

[0064] 对于内层 10 的层厚而言,同样有利的是,其占总层厚的 30%到 40%。

[0065] 对于内层 10 的层厚而言,同样优选的是,其占总层厚的 40% -50%。

[0066] 尽管烧绿石相具有比 ZrO₂ 层更好的绝热性,但是 ZrO₂ 层可以被配置为刚好与烧绿石相等厚。

[0067] 图 3 示出了涡轮机的转子叶片 120 或导向叶片 130 的透视图,所述涡轮机沿纵轴 121 延伸。

[0068] 所述涡轮机可以是飞行器或者用于发电的发电厂的燃气轮机,蒸汽轮机或者压缩机。

[0069] 沿着纵轴 121,桨叶 (Schaufeln) 120、130 先后包括紧固区 400、邻近紧固区的桨叶台 403 以及桨叶叶片 (Schaufelblatt) 406。

[0070] 作为导向叶片 130,桨叶 130 可以在其叶片尖端 415 具有另一个台 (未示出)。

[0071] 在紧固区 400 内形成叶根 183,其用于紧固在轴或盘 (未示出) 上的转子叶片 120、130。

[0072] 叶根 183 经配置为例如锤头。作为枞树状或者燕尾根部状的配置也是可行的。

[0073] 桨叶 120、130 包括针对流过桨叶叶片 406 的前缘 409 和后缘 412。

[0074] 在常规的桨叶 120、130 中,例如实心金属材料,特别是高温合金,用于桨叶 120、130 的所有区域 400、403、406。

[0075] 这样的高温合金是例如由下列文献众所周知的:EP1204776B1、EP1306454、EP1319729A1、W099/67435 或者 W000/44949;就合金的化学组成而言,这些文件是本公开的一部分。

[0076] 在这种情况下,桨叶 120、130 可以通过铸造方法制造,也即借助定向凝固、锻造法、铣削法或其组合。

[0077] 具有单晶结构 (多个单晶结构) 的工件用作机器的在运转期间暴露于高机械、热和 / 或化学负荷的部件。

[0078] 这样的单晶工件例如通过定向凝固由熔体制造。所述定向凝固是这样的铸造方

法,其中液态金属合金经凝固形成单晶结构,也即形成单晶工件,或者经定向凝固。

[0079] 在这种情况下,树枝状晶体沿着热通量对准,并形成棒晶粒结构(柱状的,也就是说沿着工件的整个长度延伸,且在这种情况下,根据通用性术语用法,被称为定向凝固)或者单晶结构,也就是说,整个工件由单晶构成。在这些方法中,必须避免向球状(globulitisch)(多晶)凝固转变,因为不定向生长必然形成横向和纵向的晶界,这抵消了定向凝固或单晶部件的优异性能。

[0080] 通常,当提及定向凝固结构时,既表示这样的单晶,其一没有晶界或者极小角度晶界;也表示这样的单晶,其为棒状晶体结构,尽管其具有沿着纵向延伸的晶界,但是没有任何横向晶界。后一种晶体结构也被称为定向凝固结构。

[0081] 这样的方法由 US-PS 6,024,792 和 EP0892090A1 中已知,这些文件是本公开的一部分。

[0082] 浆叶 120、130 同样可以具有抗腐蚀或抗氧化涂层,例如 (MCrAlX;M 是选自下列的至少一种元素:铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni),X 是活性元素并表示钇(Y)和/或硅和/或至少一种稀土元素或者铪(Hf))。这样的合金是例如由下列文献所公知的:EP0486489B1、EP0786017B1、EP0412397B1 或者 EP1306454A1;就该合金的化学组成而言,这些文献构成本公开的一部分。

[0083] 在 MCrAlX 层上,可以另外存在根据本发明的陶瓷绝热层 13。

[0084] 绝热层中的棒状晶粒是通过合适的涂覆方法,例如电子束沉积(EB-PVD)产生的。

[0085] 整修是指部件 120、130 在使用后视需要脱去保护层(例如通过喷砂)。然后去除腐蚀层和/或氧化层或者腐蚀产物和/或氧化产物。视需要,还修补组件 120、130 中的裂缝。然后再重新涂覆组件 120、130,并将它们重新使用。

[0086] 浆叶 120、130 可以被设计为空心的或实心的。如果打算对浆叶 120、130 进行冷却,那么其将是空心的,和视需要还包含膜冷却孔 418(用虚线表示)。

[0087] 图 4 示出了燃气轮机 100(图 5)的燃烧室 110。

[0088] 燃烧室 110 例如被设计成所谓的环形燃烧室,其中多个产生火焰 156 并在圆周方向绕旋转轴 102 排列的燃烧器 107 通向公共燃烧室空间 154。为此目的,燃烧室 110 整体设计上被设计为绕着旋转轴 102 的环状结构。

[0089] 为了实现比较高的效率,燃烧室 110 被设计用于相对高的工作介质 M 的温度,也即大约 1000°C -1600°C。为了允许即使在这样的对于材料不利的工作参数下比较长的运行时间,燃烧室壁 153 在其面向工作介质 M 的一侧配有由热屏蔽元素 155 形成的内衬。

[0090] 由合金制备的各热屏蔽元件 155 特别在其工作介质侧配有耐热保护层(MCrAlX 层和/或陶瓷涂层),或者由耐高温材料(实心陶瓷块)制备。

[0091] 保护层可以类似于涡轮机叶片,也就是说,例如 MCrAlX,其中 M 是至少一种选自下列的元素:铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、X 是活性元素并表示钇(Y)和/或硅和/或至少一种稀土元素或者铪(Hf)。这样的合金是例如由下列众所周知的:EP0486489B1、EP0786017B1、EP0412397B1 或者 EP1306454A1;就该合金的化学组成而言,这些文献构成本公开的一部分。

[0092] 整修是指热屏蔽元件 155 视需要在使用后必须脱去保护层(例如通过喷砂)。然后去除腐蚀层和/或氧化层或者腐蚀产物和/或氧化产物。视需要,还修补热屏蔽元件 155

中的裂缝。然后,所述热屏蔽元件 155 被重新涂覆和再使用。

[0093] 由于燃烧室 110 内部的高温,还可以给热屏蔽元件 155 或者它们的固定元件配备冷却系统。所述热屏蔽元件 155 例如是中空的,和视需要还具有通向燃烧室空间 154 的膜冷却孔(未示出)。

[0094] 图 5 以例如在部分纵截面的形式示出了燃气轮机 100。

[0095] 燃气轮机 100 内部包括绕着旋转轴 102 旋转安装的转子 103(也被称为涡轮转子),所述转子具有轴 101。

[0096] 沿着转子 103,先后是进气壳体 104,压缩机 105,例如环状的燃烧室 110,特别是环形燃烧室(具有多个同轴排列的燃烧器 107),涡轮 108 和排气壳体 109。

[0097] 该环形燃烧室 110 与例如环形的热气体通道 111 连通。在此,例如四个先后连接的涡轮机级 112 形成涡轮 108。

[0098] 各涡轮机级 112 例如由两个叶片环形成。正如工作介质 113 的流向所示,在热气体通道 111 中导向叶片排 (Leitschaufelreihe) 115 之后是由转子叶片 120 形成的排 (Reihe) 125。

[0099] 导向叶片 130 固定于定子 143 的内套 138 上,而排 125 的转子叶片 120 则连接到转子 103 上,例如通过涡轮盘 133。

[0100] 连接到转子 103 的是发电机或做功机械(未示出)。

[0101] 在燃气轮机 100 运转期间,空气 135 被压缩机 105 吸入并压缩通过进气壳体 104。在压缩机 105 的涡轮侧端提供的压缩空气被递送到燃烧器 107,并在那里与燃料混合。然后该混合物燃烧形成燃烧室 110 中的工作介质 113。工作介质 113 从那里沿着热气体通道 111 流动通过导向叶片 130 和转子叶片 120。在转子叶片 120 处,工作介质 113 通过冲量转移 (impulsübertragend) 而膨胀,使得转子叶片 120 驱动转子 103 和与其连接的做功机械。

[0102] 在燃气轮机 100 运转期间,暴露于热工作介质 113 的部件经历热负荷。除了内衬环形燃烧室 110 的热屏蔽元件之外,第一个涡轮机级 112 的导向叶片 130 和转子叶片 120(如工作介质 113 的流向所示)受热最多。

[0103] 为了经受此处的温度,可以借助冷却剂对它们进行冷却。

[0104] 所述部件的基材同样可以包括定向结构,也就是说它们是单晶的(SX 结构)或者仅含纵向定向的晶粒(DS 结构)。

[0105] 例如基于铁、镍或钴的高温合金是用于该部件(特别是涡轮叶片 120、130)和燃烧室 110 的部件的材料。

[0106] 这样的高温合金是例如由下列文件众所周知的:EP1204776B1、EP1306454、EP1319729A1、W099/67435 或者 W000/44949;就合金的化学组成而言,这些文件是本公开的一部分。

[0107] 导向叶片 130 包含面向涡轮 108 内套 138 的导向叶根(在此未示出)和与导向叶根反向布置的导向叶片顶部。导向叶片顶部面向转子 103 并固定在定子 143 的紧固环 140 上。

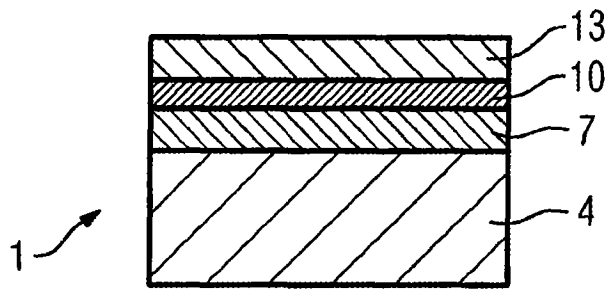


图 1

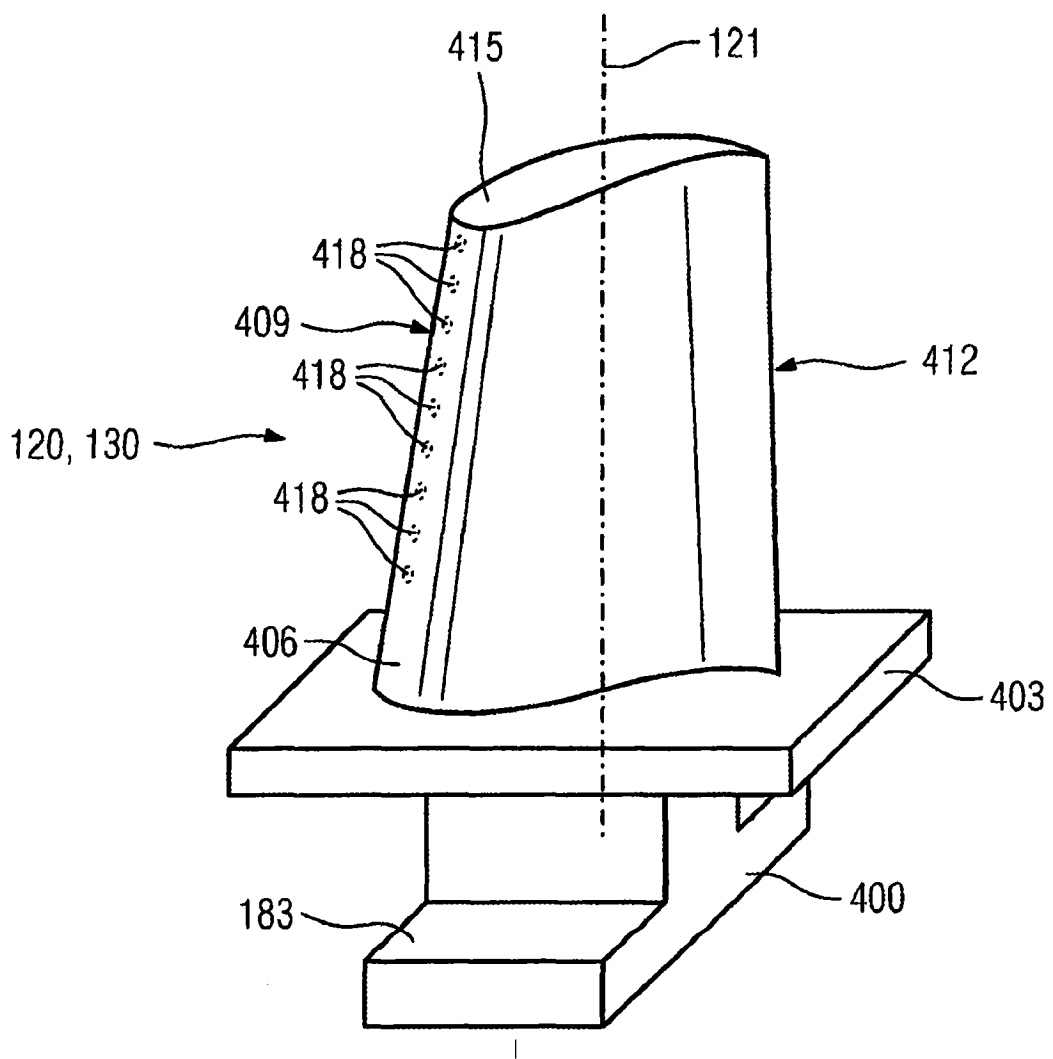


图 3

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

图 2

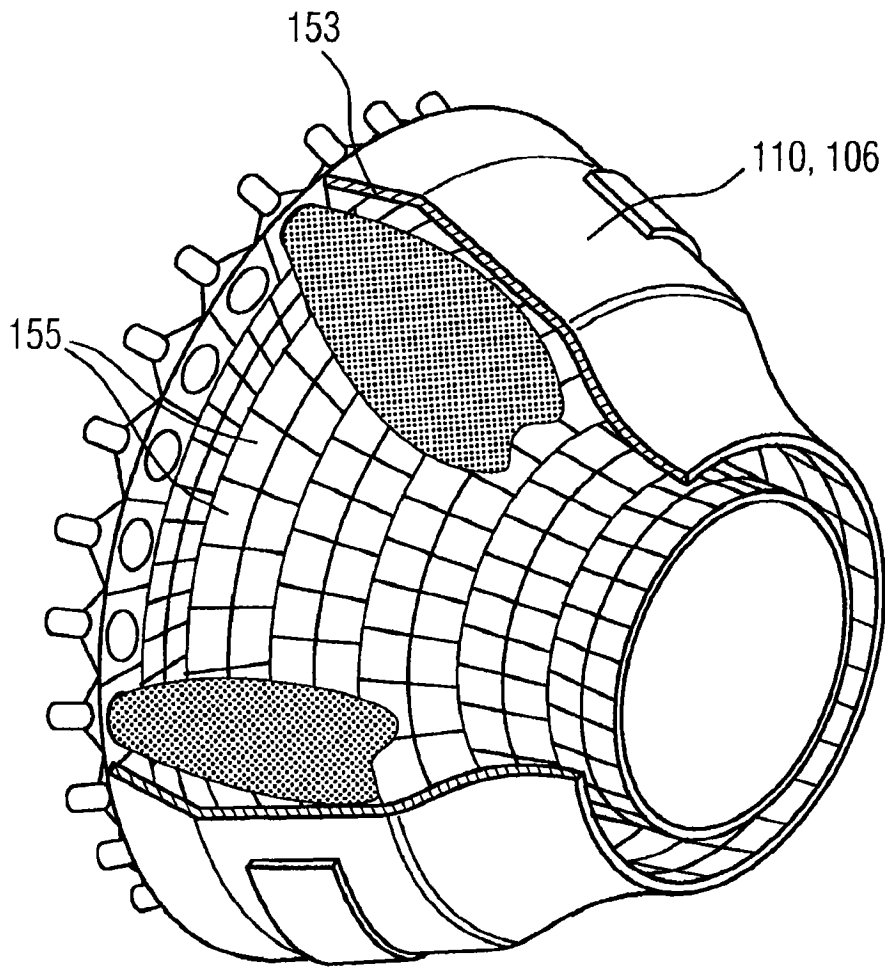


图 4

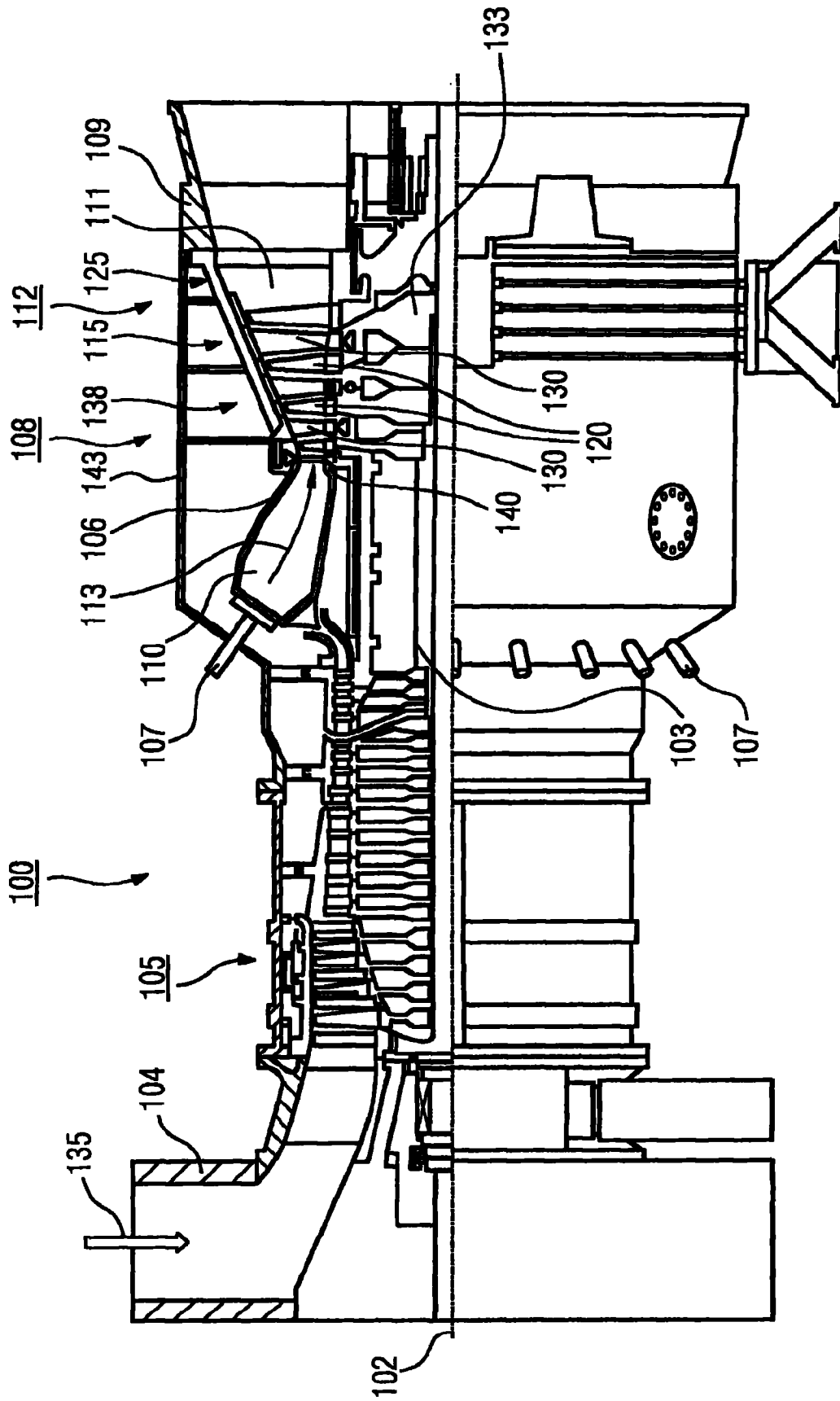


图 5