

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

C23G 1/00
C23F 3/04
C23C 2/12 C23C 10/22

[21] ZL 专利号 92110445.6

[45]授权公告日 1998年7月1日

[11] 授权公告号 CN 1038951C

[22]申请日 92.7.29 [24]颁证日 98.4.2

[21]申请号 92110445.6

[30]优先权

[32]91.7.29 [33]DE[31]9116332.9

[73]专利权人 西门子公司

地址 联邦德国慕尼黑

共同专利权人 扩散合金有限公司

[72]发明人 N·捷克 A·肯普斯特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

审查员 46 11

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 腐蚀的超耐热合金或者耐热钢零件的重新磨光及重新磨光的零件

[57]摘要

本发明涉及到一种重新磨光的腐蚀的超耐热合金或耐热钢零件,特别是燃气轮机零件,如燃气轮机叶片,该叶片有带有腐蚀产物的表面。按照本发明,该表面要清洗,特别是利用机械或化学方法清洗,以及一种铝化物涂层涂覆到清洗的表面上,实际上该铝化物涂层被去除,从而所有的仍然保留在要光滑的零件上的腐蚀产物也很好地去除了。

权 利 要 求 书

1.一种重新磨光具有腐蚀产物表面的腐蚀的超耐热合金或耐热钢零件的方法，该方法包括清洗该表面，如除去大部分腐蚀表面，然后通过如容器镀铝、容器外镀铝或气相镀铝法将一种铝化物涂层涂复到该表面上，其深度应大体密封所有清洗后仍留下的腐蚀产物以及连同腐蚀产物一起去除该铝化物涂层。

2.按照权利要求1所述的方法，其特征在于，该清洗后留下的腐蚀产物包括沉积于表面下的深的腐蚀产物。

3.按照权利要求2所述的方法，其特征在于，该深的腐蚀产物包括晶界硫化物。

4.按照权利要求1至3中任何一个所述的方法，其特征在于，铝化物涂层的厚度大于 $150\mu\text{m}$ 。

5.按照权利要求4所述的方法，其特征在于，铝化物涂层的厚度为 $200 - 400\mu\text{m}$ 。

6.按照权利要求1所述的方法，其特征在于，经清洗实际上去除构成表面部分的表面腐蚀产物。

7.按照权利要求6所述的方法，其特征在于，该表面腐蚀产物主要由大体积的氧化物组成。

8.按照权利要求1所述的方法，其特征在于，清洗是通过化学方法和/或机械方法来实现的。

9.按照权利要求8所述的方法，其特征在于，清洗是利用陶瓷颗粒的喷砂来实现的。

10.按照权利要求1所述的方法，其特征在于，这种铝化物涂层是由镀铝容器涂复的。

11.按照权利要求 10 所述的方法，其特征在于，一种低效率容器用于涂复铝化物涂层。

12.按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，铝化物涂层是由机械的和/或酸浸蚀的方法去除的。

13.按照权利要求 12 所述的方法，其特征在于，铝化物涂层是由陶瓷喷砂和/或酸浸蚀去除的。

14.按照权利要求 12 所述的方法，其特征在于，机械的和/或化学方法多次作用。

15.按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在去除铝化物涂层之后，一种保护涂层涂复到表面上。

16.按照权利要求 15 所述的方法，其特征在于，一种保护涂层涂复到被去除铝氧化物涂层的表面是利用扩散，等离子喷镀或物理气相沉积来涂复的。

17.按照权利要求 16 所述的方法，其特征在于，该保护涂层是由镀铬而涂复的。

18.一种具有腐蚀产物表面的腐蚀的超耐热合金或耐热钢零件，该零件的表面已被清洗如除去大部分腐蚀表面，并且在该表面上已通过特别是容器镀铝、容器外镀铝或气相镀铝法涂复铝化物涂层。

19.按照权利要求 18 的一种腐蚀的超耐热合金和耐热钢零件，该零件的铝化物涂层实际上密封了所有清洗后留下的腐蚀产物。

腐蚀的超耐热合金或者耐热钢零件的 重新磨光及重新磨光的零件

本发明涉及到一种被热气体腐蚀过的超耐热合金或者耐热钢零件的重新磨光。这样的零件包括静态气体涡轮机的叶片，船舶汽轮机和航空汽轮机的叶片以及狄塞尔发动机的排气阀和类似的零件。

在运行中承受热气体的零件通常是由类似的超耐热合金或者耐热钢作为基材制成的，这些基材上可以涂复一种保护层。这样的典型零件是由超耐热合金制成的静态气体涡轮机的叶片，该叶片通常在高达 1000℃ 温度下工作，特别是在 650-900℃ 的温度区间工作。

术语“超耐热合金”众人皆知是用于说明一种发展的高温下工作的合金，在该高温下出现危险的机械应力，以及在这里经常要求表面稳定性。

所有的这些超耐热合金通常由下列元素的不同配方而组成，即铁、镍、钴和铬，还有微量的钨、钼、钽、铌、钛和铝。含有少量的其它元素的镍铬合金、铁铬合金和钴铬合金是这些超耐热合金的代表。例如，这样的超耐热合金可以含有按重量大约 12-35% 的铬和高达 80% 的镍，还有添加的微量元素如钛、钨、钽和铝。这种类型的代表合金是 In738Lc、In939 和 Udimet500。众所周知这些牌号都属于这种类型。

上面涉及到的这些零件也可以由耐热钢制成。耐热钢意味着一种铁基合金含有一些合金元素，这些元素的存在可以改善合金表面在高温氧化下抗氧化皮性能。这些合金元素一般包括铬、铝、硅和镍。

由这样的超耐热合金或者耐热钢制成的零件，可以提供一种防护涂层，如通过镀铬而形成的扩散铬或者通过镀铝而形成的扩散铝，或者利用等离子喷镀或者物理气相沉积形成的任何理想成份的沉积而得到的涂层。

这样具有保护涂层的零件，即使在其暴露的表面上也能发生腐蚀并且可以进行重新磨光，以便使其保持长期的使用寿命。

所以，涡轮机叶片通常在其使用寿命的一定时期之后要进行重新磨光，该一定时期可以高达 100,000 小时。

对燃气轮机零件和类似零件在高温下的腐蚀是由于燃料和 / 或空气污染的结果，此外高温也能产生氧化。依赖于工作条件，可以在零件表面上，例如在涡轮机叶片上形成不同厚度的氧化物层。还有，特别重要的，硫能够渗透到基材中，特别是沿着晶界渗透，形成深入到材料中心的硫化物。另外，在靠近表面的金属内可形成内氧化物和氮化物。

重新磨光或重修包括去除由基材和 / 或涂层得到的全部腐蚀产物，接着在叶片新暴露出的表面上涂复新的保护层。

对于上面涉及到的腐蚀类型，当去除所有的腐蚀产物时必须去除所有的深层夹杂物，例如硫化物，因为假若这些硫化物其后仍然保留，那么在其后的热处理中将会有危险，并且在进一步的操作中这些夹杂物可以扩散到基材中去（特别是在薄壁零件的情况下），这样能危害其机械整体性。还有一种危险，即新涂层会

受到妨碍，或不起作用。

在本实践中涉及到由超耐热合金或者耐热钢制成的涡轮机叶片或者类似的零件，以及选择提供的腐蚀零件表面的保护层可以通过机械处理（例如腐蚀的喷砂）和化学处理（例如利用酸或其它适当的试剂的浸蚀）相结合来去除。最近有一种利用氟化物化学制品的高温处理，这种化学制品产生的氟化氢做为一种活化物质证明是有用的。在这种处理中，铝和钛的氧化物和氮化物对转变为气态氟化物具有很高的阻力，这种气态氟化物在转变时很容易去除。这种处理特别广泛的用于焊接或钎焊零件的修理。

然而，存在的问题涉及到氟化合物本身。第一个问题是工作位置内和外两者的环境问题。第二个问题是这种处理的缺点在于不能实现硫的封闭，这样，上面说明的晶界硫化物就不能利用这样的处理方法去除。这样，必须用手研磨受了影响表面导致一种材料的不可控的去除。

在一文章名为“静态气体涡轮机叶片的重磨光程序”由 Bürgel 和其他人所著（Bürgel, Koromzay, Redecker“静态气体涡轮机叶片的重磨光程序”取自“Life Assessment and Repair”会议录，由 Viswanathan, Allen, Phoenix, Arizona 于 1990 年 4 月 17-19 日出版），涉及一得到的由喷镀铝处理制得的剥落前已公认的工作暴露过的叶片，涂层剥落很容易利用化学方法进行。铝涂层是由容器渗透法得到的，正如通常用涂复铝扩散涂层那样。这种方法意味着一种高温处理，它将导致剩余涂层的元素向内扩散的增加。还可以说几乎冷却的叶片整个厚度在其前沿都要受到影响，以及其微观组织变坏，这种变坏很明确不是由于叶片工作时暴露而产生的。这种处理的一个反面的例子在剥落时发

生。

根据上述这些，本发明的第一个目的是可以通过在零件上沉积铝化物涂层而有效地去除零件的腐蚀表面，该涂层深度应当是能包围所有的腐蚀产物，以及去除铝化物涂层，从而这些腐蚀产物可以更好地去除。

本发明用于重新磨光具有腐蚀产物表面的腐蚀的超耐热合金或耐热钢零件的方法，包括清洗该表面，在该表面上涂复一层铝化物，以及将该铝化物涂层连同腐蚀产物一起去除。

利用该方法，实际上所有的腐蚀产物，包括晶界硫化物都可以去除。

对照在上面引用的由 Bürgel 和其它的资料的发现，由热气体腐蚀的零件，其表面的镀铝实施将产生上述的一些优点，但是工件表面在镀铝以前要进行清洗并且该镀铝应如说明的那样进行。

在去除铝化物涂层之后该零件可以再涂复一种保护层，例如利用扩散，特别是利用镀铬、等离子喷镀或者物理气相沉积等方法。

本发明的其它方面是提供了一种带有腐蚀产物表面的腐蚀的超耐热合金或耐热钢的零件，该表面被清洗过和对该表面涂复铝化物涂层，该铝化物涂层的深度可以包围所有的腐蚀产物，当该铝化物涂层去除时，腐蚀产物就全部去除了。

本发明的另一方面是提供了用于产生一种具有被热气体腐蚀的表面，从而腐蚀产物在表面形成的重新磨光超耐热合金或者耐热钢的零件的方法，该方法包括清洗该表面，在该表面上涂复一种铝化物涂层，这种铝化物涂层的深度足以包围该腐蚀产物，以

及去除该铝化物涂层，可选择在其后涂复一种保护涂层。

铝化物涂层涂复到清洗的表面上应当有利地涂复到能包围腐蚀产物，特别是包围深的腐蚀产物，如晶界硫化物。这种铝化物涂层的厚度最好大于 $150\mu\text{m}$ ，特别是在 $200-400\mu\text{m}$ 的范围内，当然该涂层还可以厚一些。

正如已经指出的那样，要镀铝的腐蚀零件表面在镀铝前要清洗，这种清洗是去除腐蚀表面的实际部分，特别包括在表面上腐蚀产物的实际部分，这是镀铝前进行的。这种清洗可以由化学方法实现，例如含水酸浸蚀。然而优选清洗是物理方法，例如利用压缩空气喷砂镍合金的腐蚀表面，该喷砂利用硬陶瓷的小颗粒，如氧化铝来进行。这种颗粒通过碰撞和磨蚀该表面可以去除腐蚀产物的大多数。所以这种清洗实际上是一种工序，利用这一工序，能产生腐蚀组成部分的腐蚀产物的表面实际上在镀铝处理之前被清除了。这种表面腐蚀产物主要包括大体积的氧化物，这些氧化物可从很容易通过机械类处理而去除。

清洗后的超耐热合金或者耐热钢零件可以用多种方法镀铝。

在第一种方法中，该要镀铝的零件浸在一个镀铝的容器中，该容器中可以含有一种铝源，一种阻滞剂（它是选择的），一种激发剂和一种稀释剂。这种容器和这个要镀铝的零件装在一个特别密封的罐中，该罐在炉内加热。这种方法称之为“容器镀铝”。

在第二种方法中，该要镀铝的零件和镀铝制备是在一个特殊密封的罐中，但是彼此间不直接接触，这种镀铝方法有时称之为“容器外”镀铝。

在第三种方法中这种铝源或者发生源是在该罐的外边，以及

一种铝的化合物，通常是一种卤化铝，进入到加热的罐中，罐中包含着要镀铝的零件。这种方法有时称之为“气相镀铝”。

这种要沉积到超耐热合金的表面上的铝源可以是金属粉末或片状予制品或挥发的化学化合物，例如卤化铝或者一种当其分解时产生一种卤化铝的化学化合物。重要的是，当涂复操作时铝以及所有其它的组成部分和化合物都包含在一个镀铝容器中，用惰性气体来防止大气中氧的腐蚀，该惰性气体可以是由包含在容器中在高温下分解的铵盐产生，这样的保护也可以选择通过将氢或者一种含氢的气体混合物通入该罐中产生。

通常，上面称之为容器镀铝方法可以利用两种不同的方法进行。在第一种方法中，该容器中含有一种铝源，一种难熔的稀释剂，例如氧化铝或二氧化钛，以及一种化学激发剂，例如氟化铵或者氯化铵。镀铝的温度通常在 700°C 与 900°C 之间，以及涉及到铝化物的涂层是由铝扩散形成的。这种铝化物涂层有两个区，一个区在超耐热合金的原始表面之下被称之为“扩散区”，而另一个区在原始表面之上称之为“添加区”。在零件中含有的镍做为一种主要的化合物，添加区的化合物一般具有化学式 Ni_2Al_3 ，在镀铝类型中刚好涉及到铝扩散到基体的深度是由使用其相对低的温度限制的，所以涂层主要是由添加区（也就是 Ni_2Al_3 ）构成的。

上述的镀铝容器类型称之为“高效率容器”。

发现利用这种类型的容器可以得到适当厚度的涂层（也就是 $>150\mu\text{m}$ ），它必须接着在高温下进行一种再扩散方法，这种再扩散方法由于操作上的理由将不受欢迎。这种再扩散方法必须在惰性气体或者在真空炉中在 $1050-1100^{\circ}\text{C}$ 条件下进行；这些增加

了操作上总的费用和时间。倾向于利用高效率容器在温度高于900℃产生较厚的铝化物涂层。在涂层零件的整个表面上产生的这一涂层是不均匀的。

在上述镀铝容器方法的一种变型中，将一种阻滞剂添加到容器中，这种添加剂是铬、镍或铁的金属粉状。该阻滞剂减少了在镀铝温度下在容器中卤化铝气体压力，并且因此允许使用较高的温度以便得到厚的铝化物涂层。

在这种方法中制备了一种厚度大于150μm铝化物涂层。

当利用下面说明的成份的容器并且称之为“低效率容器”时需要不再扩散方法。此外，利用低效率容器产生的铝化物涂层与利用高效率容器产生的铝化物涂层相比通常表现出一种提高了的均匀性。所以根据本发明最好使用低效率容器。

低效率型镀铝容器具有如下的组成：

铝源：

浓缩铝 1~25%(重量)

最好 2~15%(重量)

在镀铝中，最好在罐中产生一种卤化铝，并且在容器中围绕在零件周围进行镀铝。然而可以认识到，镀铝化合物（卤化铝）可以在与要镀铝的零件隔开的罐的区域产生，或者实际上从发生器的外侧进入加热的罐。

阻滞剂

应当是一种添加到镀铝容器中的金属粉，例如铬、镍和铁，其浓度为1-20%（重量）之间，最好添加的铬浓度为2-10%（重量）。

激发剂

这种用于镀铝方法的激发剂通常是一种化合物，该化合物含有一种卤素元素，例如氯化钠或氟化铵。在本发明的方法中最好的卤素化合物是一种铵盐，例如浓度为 0.05~10% (重量) 的氟化铵，最好为 0.1~5% (重量)。

稀释剂

稀释剂通常是一种难熔的氧化物粉，它使得在镀铝容器中的配料平衡，并且可以是一种如 Al_2O_3 (氧化铝)， TiO_2 (氧化钛)， MgO 或 Cr_2O_3 的化合物。按照本发明用于容器中的最好的难熔稀释剂是氧化铝。

这种镀铝能有利地在满足获得铝化物涂层要求的一定温度和一定时间间隔内进行，该铝化物涂层达到一能包围要去除的腐蚀产物的足够厚度，并应当注意，这样的包围至少部分地是由铝在腐蚀的基材中扩散实现的。

通常，镀铝在温度 1050°C 与 1200°C 之间进行，特别是在 1080°C 与 1150°C 之间进行；接着在同样的温度区间利用一种高效率容器实施一种再扩散处理。然而温度应当总是保持在低于基材合金的溶解温度。

一种镀铝和 / 或再扩散方法在时间间隔 6 小时与 24 小时两者之间有利地进行，特别是在 10 小时与 24 小时之间进行。然而，这种时间间隔的持续时间是从达到希望的温度开始的，因为上述镀铝方法的加热时间间隔可直到若干小时。

刚刚涉及到的本方法的操作的温度和时间间隔这两者是临界参数，然而最临界的参数是上述的温度。

关于刚刚涉及到的镀铝方法，本发明并不意味着仅限于已指出的一些细节。特别是这种镀铝方法可以改型成以较小量的其它

元素添加到要沉积的铝中。例如这样的元素是硅和铬，这些元素可以利用一种称之为“同扩散方法”，以便增加铝在基材中的扩散，这样改善了对腐蚀产物的包围。在任何情况下，选择与铝同扩散的附加元素都应当注意到这些元素与要镀铝的基材之间要互相作用。一般添加的其它元素要限制其若干重量百分数。这些元素的添加可特别采用适当的铝合金来代替在镀铝容器中纯铝。

在零件镀铝之后可以再用适当处理来去掉铝化合物涂层，例如利用酸，从而所有的腐蚀产物被同时的去除。然后在清洗的重新磨光零件上涂复一保护层，例如进行镀铬。

下面用实施例说明本发明：

(在所有这些实施例中要镀铝的零件都放在容器中，放在罐中，该罐是特别密封的并且放在炉中)。

In 738Lc、Udimet500 和 In 939 (参考以上) 的成份在下面给出：

化学成份

	In738Lc	U500	In939
	%	%	%
C	0.1	0.08	
Cr	16.0	19.0	22.5
Co	8.5	18.0	19.0
Mo	1.75	4.0	
W	2.6		2.0
	In738Lc	U500	In939
	%	%	%
Nb	0.9		1.0
Ti	3.4	2.9	3.7
Al	3.4	2.9	1.9
Ta	1.75		1.4
Fe		4.0max	
B		0.006	
Zr		0.05	
Ni	余额	余额	余额

实施例 1

涡轮机叶片的一部分，由镍基合金 In738Lc 制成，用镀铬法涂复，最大腐蚀深度为 $220\mu\text{m}$ ，腐蚀件用陶瓷喷砂清洗，承受如下镀铝程序：

镀铝化合物： 3.0% 铝； 3.0% 铬； 0.5% 氯化铵，其余为氧化铝。

镀铝温度： 1100℃ 10小时

最终铝渗透深度： $240\sim 260\mu\text{m}$

实施例 2

涡轮机叶片的一部分由镍基合金 Udimet500 制成，用镀铬法涂复，腐蚀的最大深度为 $180\mu\text{m}$ ，该腐蚀件如实施例 1 那样粗略的清洗，承受如下的镀铝程序：

镀铝化合物： 如实施例 1

镀铝温度： 1080℃ 10小时

最终铝渗透深度： $190\sim 220\mu\text{m}$ 。

实施例 3

涡轮机叶片的一部分由镍基合金 In738Lc 制成，具有最大的腐蚀深度为 $210\mu\text{m}$ ，以及腐蚀件如实施例 1 那样粗略的清洗，承受如下的镀铝程序：

镀铝化合物： 7.5% 铝， 5.0% 铬， 1.0% 氯化铵 其余为氧化铝。

镀铝温度： 1100℃ 16小时

最终铝渗透深度： $240\mu\text{m}$

实施例 4

涡轮机叶片的一部分由镍基合金 In738Lc 构成，具有最大的腐蚀深度为 $180\mu\text{m}$ ，承受如下的镀铝程序：

镀铝化合物： 10.0% 铝， 3.0% 铬， 0.5% 氯化铵， 其余为氧化铝。

镀铝温度： 1080℃ 16小时

最终铝渗透深度： $200\mu\text{m}$

实施例 5：

涡轮机叶片的一部分，它具有腐蚀的表面层深度为 $200\mu\text{m}$ ，该叶片是由镍基合金 In738Lc 制成的，叶片最初利用低压等离子喷镀涂复一保护层，该层具有如下的成份：25% Cr、12% Al、0.7% γ 、2.5% Ta，利用陶瓷喷砂清洗以及承受如下的镀铝程序：

镀铝化合物： 3.0% 铝， 3.0% 铬， 0.5% 氯化铵， 其余为氧化铝。

镀铝温度： 1100℃ 15小时

最终铝渗透深度： $220\sim 230\mu\text{m}$

实施例 6

涡轮机叶片的一部分，它具有腐蚀的表面深度为 $200\mu\text{m}$ ，该叶片是由镍基合金 In738Lc 制成的，最初利用空气等离子喷镀涂复一保护层，该保护层具有如下的成份：16% Cr、4% Si、2% Mo、3% B，其余为 Ni，利用陶瓷喷砂清洗，以及承受以下的镀铝程序：

镀铝化合物： 3.0% 铝， 3.0% 铬， 0.5% 氯化铵， 其余为氧化铝。

镀铝温度： 1090℃ 15小时

最终铝渗透深度：230~250 μm 。

按照实施例 1~6 涂复的铝化物涂层应当用以下的一种或两种工艺去除。

a) 含水酸浸蚀

这种铝化物涂层的去除是将镀铝的零件浸入热的无机酸溶液中（例如 20% 氢氟酸溶在水中），并且一直保持到铝的化合物涂层分解为至。含水酸浸蚀仅仅适用于零件的基材基本上，在必须去除铝化物涂层的时间间隔期间不被无机酸化物腐蚀的零件中进行。

b) 陶瓷喷砂

这种铝化物涂层利用压缩空气用硬陶瓷材料的小颗粒，例如氧化铝喷砂去除，这些铝化物涂层有时是脆的并且很容易脱离镍铁合金的表面，当接受这种处理时这种镍铝合金经常用做基材。

上述的两种方法中的任何一个都可以用于镍和铁合金的表面去除铝化物涂层，但是实际上，最好是这种方法结合使用。的确，在实施例的产品中去除涂层时使用了两种方法的结合，其顺序是酸浸蚀后陶瓷喷砂，如果希望，两种方法的结合可以包括它们至少多次的利用。

已去除铝涂层的整修的叶片上实际上接受一种容器镀铝程序，以便提供一种包括扩散铬层的保护涂层。

按照本发明的镀铬的镍基合金 In738Lc 叶片部分操作 30000 小时的程序有效性表示在图 1-3 中，它们都是金相图。

该叶片部分处理以前在图 1 中示出，保护涂层完全被腐蚀掉。叶片材料表示出的腐蚀深度达到 300 μm 。如指出的那样，可见硫化物颗粒存在于叶片部分的晶界中。

按照本发明该叶片部分然后进行清洗，这将从叶片部分表面去除所有的腐蚀产物，其中包括大体积的氧化物。

图 2 示出了镀铝以后的叶片部分，铝化物涂层封闭了由腐蚀而产生的颗粒，其中包括硫化物颗粒。

图 3 示出了去除铝化物涂层后的叶片部分。这是酸浸蚀之后利用陶瓷（氧化铝）喷砂而实现的。产生的清洗表面是相当明显的，看不见有硫化物颗粒。

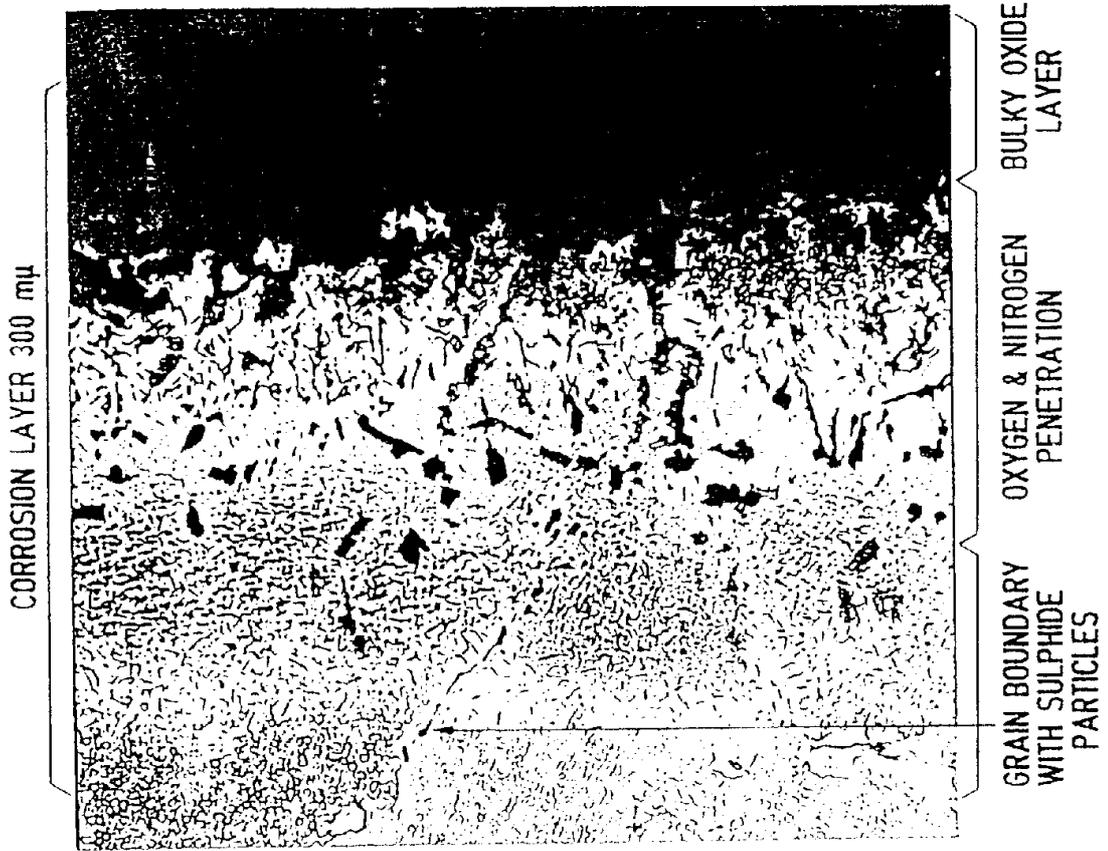


FIG 1

ALUMINIDE COATING

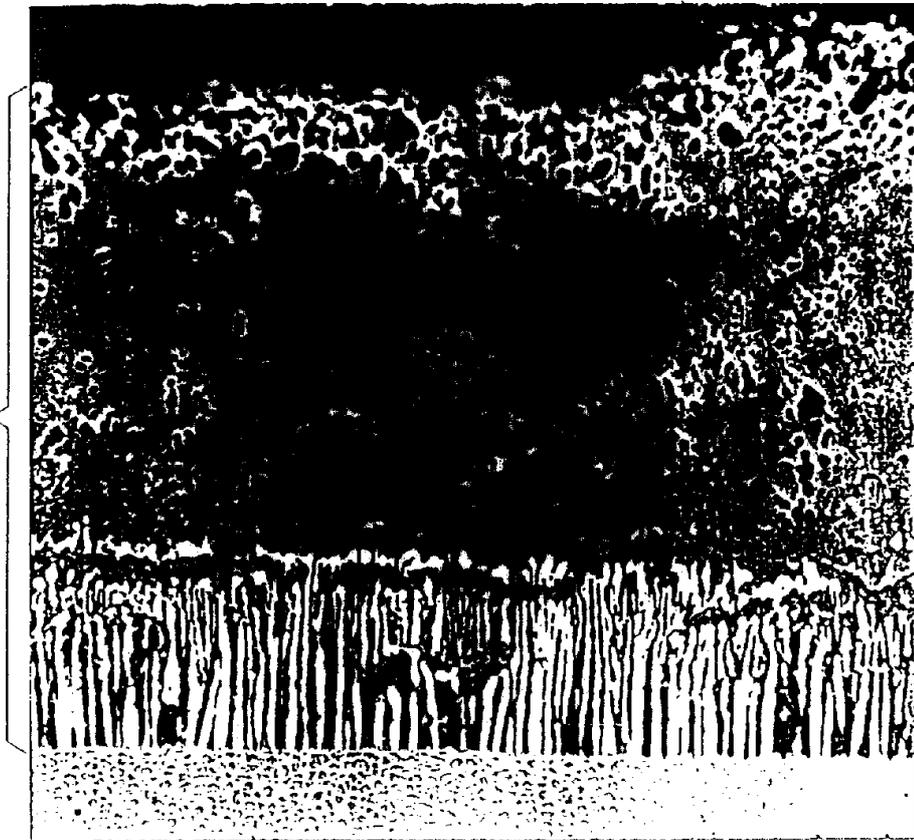


FIG 2

FIG 3

