

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880008098.8

[51] Int. Cl.

C22C 38/18 (2006.01)

C23C 4/08 (2006.01)

C23C 30/00 (2006.01)

B32B 15/01 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 1 月 20 日

[11] 公开号 CN 101631888A

[22] 申请日 2008.3.13

[21] 申请号 200880008098.8

[30] 优先权

[32] 2007.3.14 [33] EP [31] 07005301.2

[86] 国际申请 PCT/EP2008/053021 2008.3.13

[87] 国际公布 WO2008/110607 德 2008.9.18

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.11

[71] 申请人 西门子公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 J·巴尼克尔 F·施米茨

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 石克虎 林 森

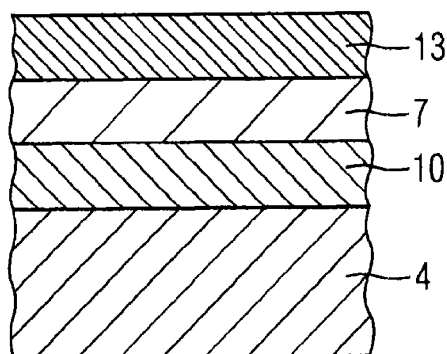
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称

具有绝热层的涡轮机构件

[57] 摘要

本发明涉及在蒸汽发电厂部件上应用绝热层(7), 并主要具有粘附层和/或防蚀层(13), 其与基底材料(4)或陶瓷绝热层(7)相比, 具有类似的或相同的热膨胀系数, 并主要含 15 重量% - 30 重量% Cr, 为减少脆化, 在材料中加铝含量为 1.5 重量% - 5 重量% 的铝。 本发明还涉及用于制备铁基层的方法, 其中该层通过热喷涂施加, 并使用含 25 重量% - 35 重量% Cr 的铁基粉末。



1. 铁基合金(10), 其含 15 重量%-30 重量%Cr。
2. 铁基合金(10), 其含 1.5 重量%-5 重量%Al。
3. 权利要求 1 的铁基合金(10), 其含小于 0.2 重量%Si。
4. 上述权利要求之一的铁基合金(10), 其含元素 Y, 特别是含 0.1 重量%-0.7 重量%Y。
5. 上述权利要求之一的铁基合金(10), 其含元素 Ce, 特别是含 0.1 重量%-0.5 重量%Ce。
6. 上述权利要求之一的铁基合金(10), 其含元素 Hf, 特别是含 0.1 重量%-0.5 重量%Hf。
7. 权利要求 1 的铁基合金(10), 其由 15 重量%-30 重量%Cr 组成。
8. 权利要求 2 的铁基合金(10), 其由 15 重量%-30 重量%Cr 和 1.5 重量%-5 重量%Al 组成。
9. 权利要求 3 的铁基合金(10), 其由 15 重量%-30 重量%Cr 和 1.5 重量%-5 重量%Al 和小于 0.2 重量%Si 组成。
10. 用于保护构件(1)特别是在高温下免受腐蚀和/或氧化的保护层, 其具有权利要求 1-9 之一的合金组成。
11. 层体系, 其包括权利要求 10 的保护层。
12. 权利要求 11 的层体系, 其中该绝热层(7)含氧化锆(ZrO_2)。
13. 权利要求 11 的层体系, 其中该绝热层(7)含氧化钛(TiO_2)。
14. 权利要求 7-9 之一的层体系, 其中该基材(4)由铁基合金形成。
15. 权利要求 10-14 之一的层体系, 用于蒸汽涡轮机的构件(1), 以在高温下保护其免受腐蚀、侵蚀和氧化。
16. 用于制备权利要求 10 的铁基层的方法, 其中该层通过热喷涂施加, 并使用含 25 重量%-35 重量%Cr 的铁基粉末。
17. 权利要求 16 的方法, 其中该粉末含 1 重量%-5 重量%Al。
18. 权利要求 16 的方法, 其中该粉末含 28 重量%-30 重量%Cr。
19. 权利要求 18 的方法, 其中该粉末含 2.5 重量%-3.5 重量%Al。
20. 权利要求 19 的方法, 其中该粉末含小于 0.2 重量%Si。
21. 用于制备权利要求 1-10 之一的铁基层的方法, 其中该层通过热喷涂施加, 并使用由 25 重量%-35 重量%Cr 组成的铁基粉末。
22. 权利要求 21 的方法, 其中该粉末由 25 重量%-35 重量%Cr 和 1

重量%-5重量%Al组成。

23. 权利要求 21 的方法，其中使用铁基粉末，其由 28 重量%-30 重量%Cr、2.5 重量%-3.5 重量%Al 和小于 0.2 重量%Si 组成。

具有绝热层的涡轮机构件

本发明涉及权利要求 1 的铁基合金、权利要求 10 的保护层、权利要求 11 的层体系和权利要求 16 的用于制备铁基层的方法。

在现有技术中已知大量的据信提高耐腐蚀性和/或耐氧化性的金属构件的护层。大多这类保护层总称为 MCrAlY，其中 M 代表至少一种选自铁、钴和镍的元素，其它组分是铬、铝和钇。

例如在 EP 1541810 A1 中描述了施加于涡轮机构件上的绝热层。在蒸汽轮机中努力提高新鲜蒸汽的入口温度具有重要意义，因为为达最佳的热效率，该新鲜蒸汽的入口温度是重要参数。目前通过对高热负载的涡轮机构件使用特殊研制的铁素体基底材料可使新鲜蒸汽温度达约 620℃。通过在该基底材料上使用绝热层可提高新鲜蒸汽入口温度或在相同的新鲜蒸汽温度下可使用廉价材料。

为使铁素体基底材料达到足够的耐氧化性和耐腐蚀性，必须动用保护层。该保护层除有足够的化学稳定性外，还必须具有优良的机械特性，特别是保护层和基底材料之间的机械相互作用。特别是该保护层必须是足够延性的，以可适应该基底材料的可能变形且不会撕裂，因为这样会出现氧化和腐蚀的作用点。

在蒸汽轮机部件上使用绝热层时在基底材料和绝热层之间配置粘附层是有利的。该粘附层一方面使绝热层在基底材料上产生优良的粘附性，另一方面又保护基底材料免受氧化和腐蚀。

为保护绝热层免受侵蚀和腐蚀，可在绝热层上配置另一称为面涂层的保护层。由 Ni-Cr 80/20 和/或 MCrAlY 制成的粘附层和/或面涂层特别适用于蒸汽轮机制造中所用的基底材料。所述的粘附层特别适用于如能承受大于 700℃ 的 Ni 基合金的基底材料。

使用该粘附层和/或面涂层的缺点在于，与基底材料或绝热层相比，其热膨胀系数相对大，这样应力和/或膨胀可导致不合意的裂纹形成。

本发明的目的在于提供一种适于粘附层和/或面涂层的材料。

该目的是通过权利要求 1 的合金、权利要求 13 的保护层和权利要求 14 的层体系实现的。

该目的也可通过权利要求 16 和/或 19 的用于制备层的方法实现。

在从属权利要求中列出的措施可以以有利的方式任意相互组合。

本发明尤其基于下列认知，即该粘附层和/或面涂层的化学和/或物理特性主要与铬含量有关，铝含量也起重要作用。通过在权利要求中所述的解决方案提供了粘附层和/或面涂层，由于其化学组成既满足了所需的抗氧化性和耐腐蚀性，又具有合适的热膨胀系数。

本发明的主要特征在于，使用铬含量为 25 重量%-35 重量%的喷涂粉末(Spritz-Pulver)进行热喷涂，由此，按该制备方法的铁基层中的铬含量达到 15 重量%-30 重量%。实验已经证实，该喷涂粉末的铬含量在制备方法中降低至多 10 重量%。

由此降低该铁基合金由于 σ -相形成引起的脆化倾向，可在喷涂粉末中加入 1 重量%-5 重量%的合金铝含量。为进一步降低 σ -相形成，配置 < 0.2 重量%的尽可能少量的硅含量。

为改进抗氧化性，例如可使用元素 Ce、Y 和/或 Hf。

下面将详述本发明。

附图说明

图 1、2、3、4 示出构件的绝热层配置的可能性。

图 1 中示出本发明制备的构件 1 的第一工作实施例。

该构件 1 例如可以是涡轮机特别是蒸汽涡轮机的流入区，并且其具有基底材料 4 和其上施加的绝热层 7。该绝热层 7 可由陶瓷材料制成。例如绝热层 7 是由氧化锆制成的陶瓷绝热层，其中该氧化锆未稳定化、经氧化钇和/或氧化镁部分稳定化或者完全稳定化。在另一备选实施方案中，该陶瓷绝热层可由氧化钛制成，其中厚度为 0.1 mm-2 mm。

为制备陶瓷绝热层 7，可使用各种涂覆方法。例如该陶瓷绝热层 7 可通过热喷涂如大气等离子体喷涂(APS)以及通过化学或物理涂覆方法如 CVD 或 PVD 制成。

图 2 示出本发明制备的构件 1 的另一实施方案。图 1 和图 2 的不同在于，在基底材料 4 和绝热层 7 之间形成至少一层含铁基合金的粘附层 10。

该粘附层 10 一方面用于保护基底材料免受腐蚀和/或氧化，另一方面用于改进该陶瓷绝热层 7 在该基底材料 4 上的结合。特别是适合该陶瓷绝热层和该基底材料是由金属制成的情况。该铁基粘附层含 15 重量

%-30 重量%铬。此外，该铁基合金还含 1.5 重量%-2.5 重量%铝和少于 0.2 重量%硅。

此外，该铁基粘附层还含下列重量比例的元素 Y、元素铪和元素铈：

0.1 重量%-0.7 重量%Y

0.1 重量%-0.5 重量%铈

0.1 重量%-0.5 重量%铪

在高温下用于保护基底材料 4 免受氧化和腐蚀和侵蚀的粘附层 10 例如主要由下列元素制成：

实施方案 I：

15 重量%-30 重量%铬。

实施方案 II：

13 重量%-15 重量%(铬)和 1.5 重量%-5 重量%铝。

实施方案 III：

15 重量%-30 重量%铬和 1.5 重量%-3 重量%铝和小于 0.2 重量%硅。

该基底材料 4 和粘附层 10 的热膨胀系数由此可非常好地相互适配或甚至相同，以致在基底材料 4 和粘附层 10 之间无或仅有小的可引起粘附层 10 或绝热层产生剥落和/或产生裂纹的热应力。这是特别重要的，因为在铁素体材料情况下常不进行用于扩散结合的热处理，而该绝热层 7 绝大部分或仅通过粘附粘合在基底材料上。该基底材料 4 可以是铁素体基础合金、钢，特别是 1%CrMoV-钢或 9-13%的铬钢。该构件 1 的另一些有利的铁素体基材 4 由下列材料制成：适用于轴的 1%-2%铬钢：如 30CrMoNiV5-11 或 23CrMoNiWV8-8，

适用于外壳的 1-2%铬钢：G17CrMoV5-10 或 G17CrMo9-10，

适用于轴的 10%铬钢：X12CrMoWVvNbN10-1-1，

适用于外壳的 10%铬钢：GX12CrMoWVNbN10-1-1 或 GX12CrMoVNbN9-1。

该构件 1 特别是可通过热喷涂制成，其中使用含 25 重量%-35 重量%铬的铁基粉末。在此制备方法中通过在喷涂过程中的吸氧会导致或多或少明显的 Cr-氧化物形成，该 Cr-氧化物形成又产生强烈的局部 Cr-贫化，直到有时低于 12%。通过本发明应用铁基粉末确保了根据该制备方法的铁基合金含 15 重量%-30 重量%铬。

该制备方法可如下改进，即在粉末中加 1 重量%-5 重量%铝。经热

喷涂后,在该铁基合金中的铝含量还留下 1.5 重量%-3 重量%。

在另一实施方案中,在制备方法中使用含 28 重量%-30 重量%铬的粉末,粉末中加入 2.5 重量%-3.5 重量%的合金铝。该粉末含少于 0.2 重量%的硅。

该使用热喷涂法制备铁基层的方法可如下改进,即该铁基粉末由 25 重量%-35 重量%的铬组成。

备选地,该粉末还可由 25 重量%-35 重量%的铬和 1 重量%-5 重量%的铝组成。

此外,该铁基粉末还可由 28 重量%-30 重量%铬、2.5 重量%-3.5 重量%铝和少于 0.2 重量%硅组成。

图 3 示出本发明制备的构件 1 的另一工作实施例。

在陶瓷绝热层 7 上形成防蚀层 13 即外表面。该防蚀层 13 也称为面涂层。其特别是由金属或金属合金组成,并保护该构件免受侵蚀和/或磨损,如特别是在蒸汽轮机发电厂的情况,其在热蒸汽区有氧化皮形成,该情况是那儿的平均流速为约 50 m/sec,压力高达 350 bar。

防蚀层 13 可主要含与粘附层 10 相同的化学元素。由此的优点是,在绝热层和防蚀层 13 之间的热应力最小。

与图 3 的工作实施例相比,也可还存在粘附层 10。

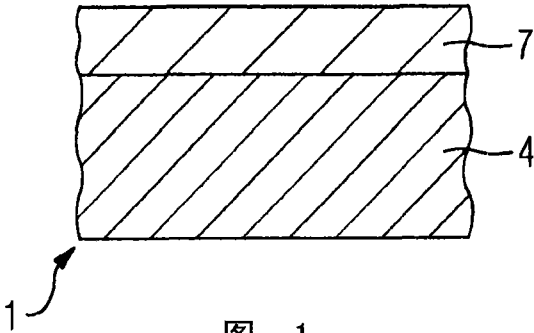


图 1

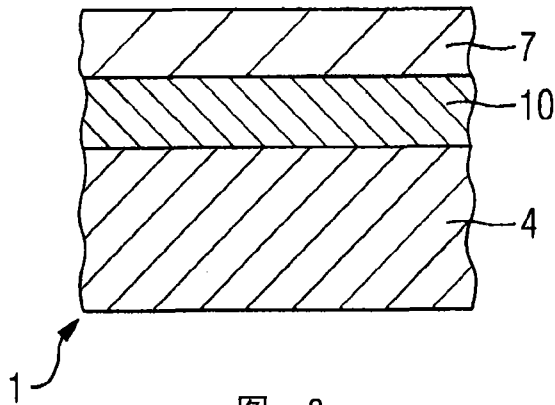


图 2

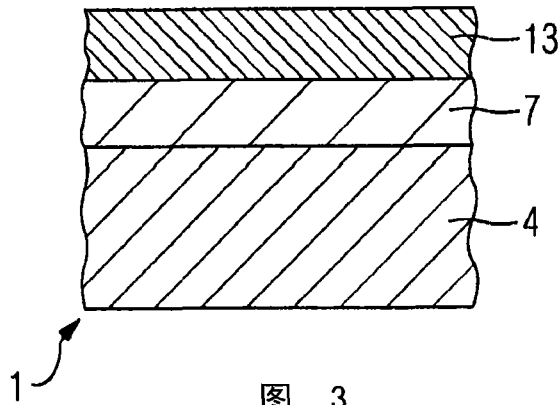


图 3

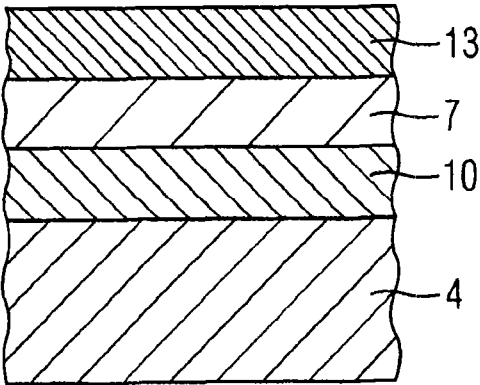


图 4