[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C22C 19/05

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01138567.7

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1214125C

[22] 申请日 2001.10.30 [21] 申请号 01138567.7
[30] 优先权
[32] 2000.10.30 [33] US [31] 09/699,945
[71] 专利权人 联合工艺公司
地址 美国康涅狄格州
[72] 发明人 马克·F·泽尔斯基
丹什·K·格普塔
艾伦·D·塞特尔
审查员 孙红花
[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 巫肖南 封新琴

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 镍基超级合金制品

[57] 摘要

本发明描述了一种低密度超级合金和无粘结层隔热涂层体系。 该合金和 TBC 体系相结合，可用于制造具有降低的叶片拉力的轻质涡轮机叶片。

ISSN1008-4274

1. 一种镍基超级合金制品，包括：

(a) 具有单晶或柱状晶粒微观结构的定向铸造的基底，其组成基本如下(重量百分比)：

8~12%的 Cr;

4.5~5.5%的 Al;

1~2%的 Ti;

3~5%的 W;

10~14%的 Ta;

3~7%的 Co;

0.25~0.45%的 Hf;

0.003~0.040%的 Y;

至多 1%的 Mo;

至多 1%的 Re;

至多 0.05%的 C;

至多 0.005%的 B;

至多 0.05%的 Zr;

至多 1%的 Nb;

至多 1%的 V;

剩余的主要为 Ni，

(b) 至少粘附于部分基底上的具有持久粘性的氧化铝屑片，及

(c) 粘附于所述氧化铝屑片上的陶瓷隔热涂层，

其中所述基底具有根据下列等式计算的 P 参数：

$$P = -200\,Cr + 80\,Mo^2 - 250\,Ti^2 - 50\,(Ti \times Ta) + 15\,Cb + 200\,W - 14\,W^2 + 30\,Ta - 1.5\,Ta^2 + 2.5\,Co + 1200\,Al - 100\,Al^2 + 100\,Re + 1000\,Hf - 2000\,Hf^2 + 700\,Hf^3 - 2000\,V - 500\,C - 15000\,B - 500\,Zr$$

其中该 P 参数不超过 2500。

2. 根据权利要求 1 的超级合金制品，其中 Al + Ti + 0.2Ta (重量百分比)

的量为 7~10，且 W + 0.8Ta (重量百分比)的量为 12~18。

3. 根据权利要求 1 或 2 的超级合金制品，其中该基底具有单晶微观结构。

4. 根据权利要求 1 或 2 的超级合金制品，其中该基底为燃气轮机发动机叶片。

5. 根据权利要求 3 的超级合金制品，其中该基底为燃气轮机发动机叶片。

6. 一种制备具有无粘结层之隔热涂层的燃气涡轮部件的方法，该方法包括如下步骤:

(a) 定向铸造基底，所得铸件的组成基本如下(重量百分比):

8~12%的 Cr;
4.5~5.5%的 Al;
1~2%的 Ti;
3~5%的 W;
10~14%的 Ta;
3~7%的 Co;
0.25~0.45%的 Hf;
0.003~0.040%的 Y;
至多 1%的 Mo;
至多 1%的 Re;
至多 0.05%的 C;
至多 0.005%的 B;
至多 0.05%的 Zr;
至多 1%的 Nb;
至多 1%的 V;
剩余的主要为 Ni，

该铸件具有单晶或柱状晶粒的微观结构和由下列等式计算出来的 P 参数:

$$P = -200\,Cr + 80\,Mo^2 - 250\,Ti^2 - 50\,(Ti \times Ta) + 15\,Cb + 200\,W - 14\,W^2 + 30\,Ta - 1.5\,Ta^2 + 2.5\,Co + 1200\,Al - 100\,Al^2 + 100\,Re + 1000\,Hf - 2000\,Hf^2 +$$

$$700\ Hf^3 - 2000\ V - 500\ C - 15000\ B - 500\ Zr$$

且该 P 参数不超过 2500，

(b) 清理所述铸件的表面，

(c) 在低氧电势环境中通过将所述铸件加热到高温，在所述铸件的干净表面形成持久粘性的氧化铝屑片，及

(d) 在所述持久粘性的氧化铝屑片上施加陶瓷隔热涂层。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中所述铸件为单晶铸件。

8. 根据权利要求 6 或 7 中任一项的方法，其中所述陶瓷隔热涂层是通过电子束物理气相沉积法施用的，并且具有柱状结构。

镍基超级合金制品

发明背景

随着燃气轮机发动机的发展，对形成此类涡轮机工作部件的超级合金的需求正在增加。

早期的燃气轮机发动机使用无保护涂层的多晶铸造涡轮机翼面。涡轮机技术揭示，以柱状晶粒包括拉长的晶粒铸造超级合金部件时，使晶粒的伸长方向与主应力轴的方向一致，可以提高机械性能。该技术减少了横向晶界的数目，改善了部件的机械性能。同时，大约从这个时期开始，人们普遍采用保护涂层来防止部件的氧化和腐蚀。

燃气轮机部件发展的下一步是单晶的开发。单晶没有内部晶界，增强了机械性能水平。开发单晶合金以用于较高的温度，但单晶合金需要有效的保护涂层。

从二十世纪八十年代开始，人们普遍采用陶瓷隔热涂层来保护发动机最热部位的超级合金部件，以提供热绝缘并允许在较高温度下工作。

美国专利US 4248940和4321311描述了使用粘结层的隔热涂层，该粘结层展开了陶瓷隔热涂层粘附于其上的粘性氧化铝层。

尽管带有粘结层的隔热涂层作为绝热体非常有效，但是粘结层的重量会对旋转部件上的拉伸应力造成影响，对高转速下运行的现代发动机的影响尤为显著。此外，还已知粘结层在中温时通常变脆；这种延展性的缺乏促成了发动机服役中过早地发生热疲劳断裂。出于这些原因，以及成本上的考虑，翼面的寿命可通过消除粘结层而提高。

美国专利US 5262245描述了一种包括超级合金的陶瓷隔热涂层体系，该超级合金展开了一种陶瓷隔热涂层将粘附于其上的粘性氧化铝屑片(scale)，而无需中间粘结层。

美国专利US 4209348、US 4459160和US 4643782描述了适于用作单晶的超级合金组合物。

发明概要

本发明包含镍基超级合金基底，以及该镍基超级合金与隔热涂层体系的组合，其中隔热涂层体系包括在基底上就地形成的持久的粘性氧化铝屑片和不用中间粘结层而直接施用于氧化铝屑片上的陶瓷隔热涂层。

该超级合金为具有优异低循环疲劳性能的较低密度合金，并且该隔热涂层粘附于基底上形成的氧化铝屑片上，无需粘结层。

低密度超级合金与无粘结层隔热体系的组合，因部件重量的减轻而降低了旋转件的离心应力。这对于部件在高转速下工作的应用是至关重要的。

本发明可应用于燃气轮机，尤其是燃气轮机叶片。这种叶片通常包括翼面部分和根部或连接部。

涡轮机翼面在温度超过约 1500°F 的高温环境下工作，并且通常是在内部冷却。发动机的性能、寿命和效率可由对冷却翼面的翼面部分进行绝热而提高。

优选方案的描述

除非另外注明，组分以重量百分比表示。

已经开发了高级的超级合金组合物，该组合物具有提高了的强度和高温性能。然而，很多这些高级组合物包含增加了它们密度的重元素，如铼、钼和钨。较高密度的合金结合现代涡轮机设计的典型的较高转速，增加了运动翼面上的拉应力。应力的增加是涡轮机叶片的根部或连接部位的一个特殊问题。

本发明的一个主要方面是发现了一组低密度的超级合金，通过较少的成分修正，可表现出令人吃惊的更好的抗氧化性，又不牺牲其它重要性能。已经发现，如此修正的合金产生了粘性和持久性大幅度提高的氧化铝屑片，并且适于用作无需粘结层的隔热涂层的基底。

该发现具有积极的意义。本发明超级合金的密度显著低于新近发展的许多超级合金。并且，由于本发明的超级合金无需粘结层，制成叶片的重量进一步减轻，因而降低了发动机的旋转张力。其它的优点是 TMF(热机械疲劳)断裂被大大延迟、减少或消除。我们也发现，当 TBC 直接应用于本发明的超级合金(具有薄的中间氧化铝屑片)而不是中间粘结层时，TBC 的抗剥离能力增强。

本发明揭示了向某些超级合金中添加钇和铪，可使之产生持久的粘性的

氧化铝层，该层将既与基底粘结又与陶瓷隔热涂层粘结，从而免去了对中间粘结层的需要。

表 I

本发明合金的组成范围，重量%

	宽范围	中间范围	优选范围 A	优选范围 B	优选范围 C
Cr	6-13	7.0-13	8-12	7.5-8.2	7-13
Al	4.5-7	4.5-7	4.5-5.5	5.45-5.75	4.5-6.7
Ti	0.5-2.5	1-2.0	1-2	0.8-1.2	0.5-2
W	3-12	3.0-11	3-5	7.6-8.4	3-12
Ta	0-14	0-12.5	10-14	5.8-6.2	0-5
Co	0-15	0-15	3-7	4.3-4.9	0-15
Hf	0.05-1.5	0.05-1.5	0.25-0.45	0.15-0.5	0.15-0.5
Y	0.003-0.040	0.003-0.040	0.003-0.040	0.003-0.040	0.003-0.040
Ni	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal
Mo	0-4	0-3.5	0-1	0.3-0.7	0-3.5
Re	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1
C*	0-0.1	0-0.1	0-0.05	0-0.05	0-0.05
B*	0-0.05	0-0.05	0-0.005	0-0.005	0-0.005
Zr*	0-0.15	0-0.15	0-0.05	0-0.05	0-0.05
Nb	0-2	0-2	0-1	0-1	0-2
V	0-2	0-2	0-1	0-1	0-1.5

表 I 表示了本发明的宽范围和中间范围，以及三个优选范围。该宽范围和中间范围包括适于制备等轴晶粒、柱状晶粒和单晶制件的组成。该三个优选范围最适于单晶应用。对于单晶应用，优选 C 少于约 0.05%，B 少于约 0.005% 和 Zr 少于约 0.1%。优选使表 I 中的范围限制为(Al + Ti + 0.2Ta)的值从约 6.5 至约 11.5，最优选为从约 7.0 至约 10.5；而(W + 0.8Ta)的值为约 9.5 至约 17.5，并最优选为约 10.5 至约 16.5。

本发明的一个重要的方面是发现了向这些合金中添加少量的、精确控制剂量的铪和钇，通过提高在暴露于氧化条件下形成的氧化铝屑片的持久性和

附着性，显著提高了这些合金的抗氧化性。我们使用的是在低氧分压条件下的受控加热氧化，因为我们发现这会产生具有优异附着性和持久性的氧化铝屑片。

该屑片的强化的持久性和附着性允许消除常用的金属粘结层。鉴于发明合金中相当低的铝含量和 Y 与 Hf 的用量少，由本发明的实践所导致的氧化铝屑片的持久性和附着性的增强是令人吃惊的和意想不到的。

美国专利 US 5221336 描述了控制铸件中 Y 含量的铸造技术。

美国专利 US 4719080 规定了镍基超级合金的宽范围，并用等式描述了称作计算参数 P 的值，该等式规定了产生性能最优组合的不同元素之间的理想关系，焦点集中于高的抗蠕变强度。US 4719080 中的 P 参数等式复述如下：

等式 I -P 参数

$$P = -200\,Cr + 80\,Mo^2 - 250\,Ti^2 - 50\,(Ti \times Ta) + 15\,Cb + 200\,W - 14\,W^2 + 30\,Ta - 1.5\,Ta^2 + 2.5\,Co + 1200\,Al - 100\,Al^2 + 100\,Re + 1000\,Hf - 2000\,Hf^2 + 700\,Hf^3 - 2000\,V - 500\,C - 15000\,B - 500\,Zr$$

P 参数是超级合金抗蠕变断裂性能的良好指示者/预示者，为获得高的 P 参数，通常需要使用重的合金元素。结果合金密度的增加导致工作过程中离心力增加，LCF 性能并不同时得到改善，因而实际上某种程度地抵消了因高 P 参数而带来的抗蠕变性能的提高。

本发明合金与目前的高强度合金相比，具有低至中等水平的重合金元素含量，因此密度较低并产生比具有较高 P 参数合金低的离心应力。同时，由于本发明合金不需要粘结 TBC 的粘结层，TBC 涂敷的部件的实际密度进一步降低；因为人们会意识到粘结层增加了部件的重量。

对于一种具有高强度性能的合金，美国专利 US 4719080 中公开的最小 P 参量值为 3360，该专利公开的最大 P 参量值为 4700。

当将上面表 I 中的组成范围代入 P 参数等式时，宽范围的最高值为约 2130，宽范围的最低值为负 807。因此，作为本发明的中心，该组成可通过 P 参量与美国专利 US 4719080 的组成相区分。一般地，为实现高 LCF 强度和低密度的理想组合，P 参量应小于约 2500，优选小于约 1800。

对于这些合金，添加钇和铪所造成的氧化铝屑片与隔热涂层之间的增强

的附着力是令人吃惊的和意想不到的。

本发明合金产生持久和粘性的氧化铝屑片。这些粘性的屑片确保很好地粘结随后施用的陶瓷涂层，并且还增强了无涂层的抗氧化性。

该氧化铝屑片优选在涂敷陶瓷 TBC 层之前，通过加热氧化本发明的合金表面来产生。氧化优选在低氧电势(oxygen potential)的气氛中进行。优选在露点约-30°F 至约-100°F 的氢气氛中于 1800-2100°F 温度下进行 1-10 小时。特别优选在露点为约-40°F 的气氛中于约 1975°F 下进行约 4 小时的热处理。在此将描述了优选表面制备工艺细节的 USSN 09/274127 A Surface Preparation Process for Deposition of Ceramic Coating 引入本文作为参考。所产生的氧化铝屑片厚度为约 0.2 至约 2 微米，优选为约 0.5 至约 1.5 微米。

为达到该公开的目的，如果氧化铝屑片能够禁受 10 次，优选 100 次燃烧器装置循环，则该氧化铝屑片则被认定为持久的和具有粘性的，其中每次循环包括在 2100°F 火焰中 4 分钟和强迫的空冷 2 分钟。

可用作本发明隔热涂层的陶瓷层包括氧化物陶瓷和氧化物陶瓷的混合物。特别地，当加入选自 Y_2O_3、Yb_2O_3、CaO 和 MgO 的氧化物以及这些氧化物的混合物作为稳定剂时，可使用完全或部分稳定化的氧化锆。

用 5-20 重量% Y_2O_3 稳定的氧化锆是一个工业标准。采用烧绿石化合物 $A_2B_2O_7$ 时，其它氧化铈基陶瓷可用作准烧绿石(may pyrochlore)陶瓷和近烧绿石(near pyrochlore)陶瓷，其中的 A 选自 La、Gd、Y 以及其混合物，B 选自 Ti、Zr、Hf 及其混合物。

TBC 可用 EBPVD(电子束物理气相沉积)或者等离子体或火焰喷射技术来施用。EBPVD 施用技术优选应用于旋转部件。在此引入考美国专利 US 4321311 和 US 5262245 作为参考。如 US 4321311 中所述，通过 EBPVD 技术所施用的陶瓷涂层具有有益的耐应力的促进良好粘合的有益的耐应力的柱状微结构。典型的陶瓷层厚度为 3-10 密耳。

本发明合金-涂层体系提高了隔热层的剥离寿命。

实施例 I

将三组涂覆试样在燃烧器装置中进行循环试验，该循环包括在 2200°F 中 4 分钟和在强制喷射的冷空气中 2 分钟。

这三组试样如下：

1. 单晶合金 PWA 1484(见美国专利 US 4719080)，具有 5 密耳的金属表涂层(见美国专利 US4321311)和 10 密耳的通过 EBPVD 法施用的 TBC 层，该 TBC 层包含 7%Y 稳定的 ZrO_2。

2. 单晶合金，优选上述表 I 中含有 0.1％Hf 和 100 ppm Y 的范围 A 的超级合金，其具有 10 密耳通过 EBPVD 法施用的 TBC 层，该 TBC 层包含 7％Y 稳定的 ZrO_2。

3. 单晶合金，优选上述表 I 中含有 0.35％Hf 和 100 ppm Y 的范围 A 的超级合金，其具有 10 密耳通过 EBPVD 法施用的 TBC 层，该 TBC 层包含 7％Y 稳定的 ZrO_2。

结果如下(4 个试样的平均值):

1. 100％的相对剥离寿命
2. 136％的相对剥离寿命
3. 224％的相对剥离寿命

可见，本发明提供的 TBC 剥离寿命比现有技术提高了。

本发明合金的密度低于新近开发的具有较高抗蠕变强度的合金，如美国专利 US 4719080 中描述的 PWA 1484。本发明合金的密度的降低对旋转的涡轮机部件如涡轮机叶片而言是意义重大的。

一些设计中，涡轮机叶片受限于叶片安放于涡轮机盘固定于其中的根部区域的 LCF(低循环疲劳寿命)性能。考虑到密度，当在 1200°F 下的缺口 LCF 试验中测试时，本发明合金(优选范围 A)具有比美国专利 US 4719080 合金大 12.5%的 LCF 强度性能。

本发明合金(优选范围 A)的密度的降低也减少了施加于支承涡轮机盘上的应力。发动机工作时，叶片在盘上施加很大的离心力，即一种通常所称的叶片拉力的作用。尽管在典型的现代发动机中，叶片拉力随发动机设计和工作条件的不同而改变，但是优选的范围 A 还是象下面那样将相对的叶片拉力有利地降低了 9％。

- PWA 1484 + 金属粘结层 + 稳定化的氧化锆隔热涂层 ＝100％的相对叶片拉力，

- PWA 1484 + 金属粘结层 + 稳定化的氧化锆隔热涂层 ＝ 97.5％的相对叶片拉力，

- 本发明的无金属粘结层的合金 + 稳定化的氧化锆隔热涂层 ＝ 91％

的相对叶片拉力。

由于 PWA 1484 的密度与优选范围 A 的本发明的合金的密度相同，可以看出，通过消除金属粘结层(本发明的一个优点)，叶片拉力可降低近 7%。同样可以看出，(考虑到粘结层重量)本发明合金的较低的密度降低了约 2.5 % 的叶片拉力。

因此，本发明导致了叶片拉力，一个关键性的发动机设计因素，显著地降低。降低的叶片拉力增加了 LCF 寿命，并允许设计者减小涡轮机盘的尺寸和重量。

此外，本发明合金的又一个优点是提高了服役操作期间 TBC 涂敷的叶片对热机械疲劳断裂的抵抗力。

热机械疲劳断裂包括热循环导致的发生于冷却翼面的基底表面的断裂。热机械断裂还会因冷却叶片的表面与内部之间的温差而加剧。现代的高级涡轮机叶片是空冷的，外表面的温度可以为 1600 至 2000°F 以上，而内表面的温度可超过 800°F。

在 1900°F 的循环温度和施加应力(其中应力控制为可产生 0.25% 的应变)的情况下，对模拟的叶片试样进行热机械疲劳断裂试验，前述具有金属粘结层的 PWA 1484 合金所具有的断裂初始寿命，在相同的测试条件下，仅为本发明合金(优选范围 A)寿命的三分之一。

由此可知，传统上与 EBPVD 涂层一同使用的粘结层的消除还具有另一个突出的优点。

本发明合金可在无隔热涂层的情况下使用，并且当这样用时具有突出的无涂层抗氧化性。

实施例 II

将几组试样在燃烧器装置循环氧化试验中进行测试，在 2100°F 的火焰中保持 4 分钟，随后强制空冷 2 分钟。该试样如下：

1. PWA 1480(美国专利 US 4209348)的单晶试样
2. PWA 1484(美国专利 US 4719080)的单晶试样
3. PWA 1487(美国专利 US 5262245)的单晶试样
4. 上述表 I 中优选范围 A 组分超级合金的单晶试样，具有 0.1 % 的 Hf 和 100 ppm 的 Y
5. 上述表 I 中优选范围 A 组分超级合金的单晶试样，具有 0.35

% 的 Hf 和 100 ppm 的 Y

试验结果如下：

1. 100 % 的相对氧化寿命
2. 490 % 的相对氧化寿命
3. 2600 % 的相对氧化寿命
4. 2080 % 的相对氧化寿命
5. 2140 % 的相对氧化寿命

可以看出，本发明的无涂层氧化寿命显然比 PWA 1480 和 1484 高，只比 PWA 1487 稍小，PWA1487 为一种机械性能比发明合金差的合金。

因此，实施例 I 显示了显著增强的隔热涂层剥离寿命，实施例 II 显示了显著提高的无涂层抗氧化性，本发明的合金通过简单地稍稍添加钇和铪就产生了惊人的效果。