

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23C 28/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03811870. X

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100497738C

[22] 申请日 2003.5.21 [21] 申请号 03811870. X
[30] 优先权

[32] 2002. 5. 24 [33] EP [31] 02011461. 7

[86] 国际申请 PCT/EP2003/005337 2003. 5. 21

[87] 国际公布 WO2003/100133 德 2003. 12. 4

[85] 进入国家阶段日期 2004. 11. 24

[73] 专利权人 西门子公司

地址 德国慕尼黑

共同专利权人 于利希研究中心

[72] 发明人 威廉·J·奎达克斯 沃纳·施塔姆

[56] 参考文献

US6165628A 2000. 12. 26

US5316866A 1994. 5. 31

审查员 姜 鹏

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 范明娥 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

用于涡轮叶片的涂层

[57] 摘要

现有技术中的 MCrAl 涂层中，热生长的氧化铝层(TGO)常常会由于热诱导产生的应力而剥落，这样就明显会降低陶瓷绝热层的氧化能力或粘结性。本发明的 MCrAl 涂层是这样设计，即其上形成的 TGO 是多微孔性并因此能耐受膨胀。TGO 中的微孔性可以通过向 MCrAl 涂层中有目的地添加元素而确保。

1. 一种用于陶瓷绝热层的MCrAl涂层，其带有氧化铝层，所述MCrAl涂层用于涡轮叶片，其中M表示选自Fe，Co，Ni中之一的元素且其中氧化铝层设置在MCrAl涂层上，其特征在于在涂覆陶瓷绝热层前通过氧化过程形成微孔的氧化铝层，其中微孔直径为10至500 nm，孔距为30至600 nm。

2. 一种NiCoCrAl涂层，其用于涡轮叶片，其特征在于该NiCoCrAl层的组成如下：

10 ~ 82wt%钴、

10 ~ 35wt%铬、

8 ~ 14wt%铝、

以及余量镍，

NiCoCrAl层还包括选自以下三组I，II和III中的各至少一种元素：

组I：钇、铈、钕、镧或其他镧系元素，其中总浓度在0.05至0.5wt%的范围内，

组II：钨、钼和钛，其中总浓度在0.05至0.3wt%的范围内，

组III：碳或氮，其中总浓度为0.01至0.1wt%，以及

0.3 ~ 5wt%的另外任选的合金添加元素铌。

3. 如权利要求2的NiCoCrAl涂层，其特征在于微孔性是在自身形成的氧化铝层中通过热处理和/或氧化反应而制得。

4. 如权利要求2的NiCoCrAl涂层，其特征在于在NiCoCrAl涂层上设置一个陶瓷绝热层。

5. 如权利要求1的MCrAl涂层，其特征在于所述MCrAl涂层为NiCoCrAl涂层。

6. 如权利要求5的MCrAl涂层，其特征在于微孔性是在自身形成的氧化铝层中通过热处理和/或氧化反应而制得。

7. 如权利要求5的MCrAl涂层，其特征在于在NiCoCrAl涂层上设置一个陶瓷绝热层。

8. 用于制造微孔性氧化铝层的方法，它是通过对按权利要求2-7中任一项的NiCoCrAl涂层进行热处理和/或氧化作用而形成的。

用于涡轮叶片的涂层

本发明涉及一种用于耐高温部件，特别是用于涡轮叶片，特别是用于燃气涡轮的MCrAl涂层。

能在高温下使用的金属元件，在许多技术领域内必须通过涂层体系以防止工作气氛的氧化、腐蚀和/或老化作用。对于燃气涡轮机，即飞机发动机和工业用固定式燃气涡轮机领域来说，多年来现有技术中通过涂覆MCrAl(M=Fe, Co, Ni)或 β -NiAl型涂层来保护高温元件的降解作用。

MCrAl涂层通常是借助真空喷涂或空气等离子体喷涂而涂覆到金属高温元件上。

而 β -NiAl涂层则通过渗铝法而涂覆。

根据各个元件和各种工作条件的不同，可以将这种保护涂层不仅用作单纯(rein)的抗氧化涂层和抗腐蚀涂层，而且也可以以粘结介质层的形式用于陶瓷隔热层，例如用在氧化锆基质上。

在上述的两种应用场合中，涂层体系的保护作用是基于能于较高的工作温度下在这些层上形成的氧化铝层。为获得较小的生长速率和较好的氧化铝层粘结性，MCrAl涂层和 β -NiAl涂层通常含有较少量的亲氧元素，特别是钇。

为保证在长时间使用期内也能形成氧化铝，涂层体系中的铝含量就必须足够的高。对于 β -NiAl涂层通常为约25-30wt%，而MCrAl涂层则含有约8-14wt%的铝。较之 β -NiAl涂层，MCrAl涂层具有如下优点，即它的脆性较小并且在含硫的工作气体中更耐腐蚀。

基于实验室试验和工作经验表明，MCrAl涂层安全性的长效性质和功能取决于在高工作温度下形成于表面上的氧化铝基质上的热生长的氧化物层(TGO)的粘附性。不仅是在使用MCrAl涂层对金属元件进行抗氧化和腐蚀防护时，而且特别地也在将其用作陶瓷绝热层的粘结介质层时，存在这种情况。

TGO粘附问题主要在于如下事实，即在涂层有MCrAl的元件进行冷却时，在TGO内和在TGO附近区域内均会产生因热诱发的应力，而该应力的

产生则要归因于氧化铝基质上MCrAl涂层与TGO之间在热膨胀系数方面存在着差异。如果在长期使用时,在TGO和MCrAl涂层之间的界面相邻区形成生长限制性裂缝,则热诱导的应力会导致TGO剥落。

如果使用MCrAl材料作为金属元件的单纯的抗氧化和抗腐蚀层,则TGO经常剥落和由此新形生成的氧化层会加速形成覆盖层的元素铝的消耗,并因此而导致MCrAl涂层使用寿命的缩短。

如果使用MCrAl涂层作为用于陶瓷绝热层的粘结介质层,则直接发生TGO的剥落,并因此而使绝热层发生灾难性的损毁。

目前企图,在含有约8wt%较低含量的铝的MCrAl涂层上镀铂能获得一种与陶瓷啮合得很好的涂层结构。但这就意味着需要再涂覆一层。

US-PS5741556中揭示了一种含有钇的MCrAl涂层,其中,在制备涂层时要使用氮气作为惰性气体。

US-PS5981091中揭示了一种MCrAl涂层,该涂层中含有钨、钇、碳和氮。但是在该绝热层体系中要将一富集有铂的层涂覆到MCrAl层上。

US-PS4774149中公开了一种含有钨、钇且粉末中还有一定氮含量的MCrAl涂层,但是该氮含量是不希望有的并应降低至最小值。

US-PS5780171中公开了一种含有钨和钇的MCrAl涂层,其中,在生产涂层时使用氮气作为载气。

US-PS5652028中公开了一种组成为NiCoCrAl的MCrAl涂层。

WO99/23270公开了一种添加有钨和钨的MCrAl涂层。

GB2243161A中公开了一种添加有锆、硅、钽、钨、钇、铪或钨的MCrAl涂层。

US-PS5141821公开了一种MCrAl涂层,其中包含有碳化物颗粒以改善涂层的研磨性。此外,MCrAl涂层还可以含有锆、钨和钽。

因此本发明的任务是一种MCrAl涂层,且在该涂层中不发生氧化铝涂层的剥落或只会在极小程度内发生。

该任务可以通过本发明所述的MCrAl涂层来解决。

在本发明的实施方式中列举了MCrAl层的有利安排。

本发明的一个实施方式提供一种用于陶瓷绝热层的MCrAl涂层,其带有氧化铝层,所述MCrAl涂层用于涡轮叶片,其中M表示选自Fe, Co, Ni中之一的元素且其中氧化铝层设置在MCrAl涂层上,其特征在于在涂覆陶瓷

绝热层前通过氧化过程形成微孔的氧化铝层，其中微孔直径为10~500 nm，孔距介于30~600 nm之间。

本发明的另一实施方式提供一种NiCoCrAl涂层，其用于涡轮叶片，其特征在于该NiCoCrAl层的组成如下：

10~82wt%钴、

10~35wt%铬、

8~14wt%铝、

以及余量镍，

NiCoCrAl层还包括选自以下三组I，II和III中的各至少一种元素：

组I：钇、铈、钕、镧或其他镧系元素，其中总浓度在0.05至0.5wt%的范围内，

组II：钨、钼和钛，其中总浓度在0.05至0.3wt%的范围内，

组III：碳或氮，其中总浓度为0.01至0.1wt%，以及

0.3~5wt%的另外任选的合金添加元素铌。

优选地，本发明的NiCoCrAl涂层，其特征在于微孔性是在自身形成的氧化铝层中通过热处理和/或氧化反应而制得。

优选地，本发明的NiCoCrAl涂层，其特征在于在NiCoCrAl涂层上设置一个陶瓷绝热层。

此外，本发明提供一种用于制造微孔性氧化铝层的方法，它是通过对本发明上述实施方式的NiCoCrAl涂层进行热处理和/或氧化作用而形成的。

本发明基于如下知识，通过TGO的微孔性对TGO在MCrAl涂层上的粘结性有积极的影响。

其中，存在于TGO中的微孔应具有10至500nm的直径。孔距为30至600nm，并且孔距随着孔径增大而增大。

微孔的积极影响是基于以下事实，即在冷却时产生的热应力会由于在氧化铝层的微观区域中发生的膨胀而降低。而在高密度的TGO's中这是不可能发生的，因为已经是最小值的膨胀，会导致灾难性的裂缝生长并因此造成TGO的剥落。

因此微孔性TGO's与高密度TGO's相比，其更能容许膨胀并且更适于降低热诱导产生的应力。

所使用的MCrAl涂层可以是例如NiCoCrAl涂层, 并且具有如下浓度的相当于现有技术中的主要合金元素:

10至82wt % 的钴,

10至35wt % 的铬,

8至14wt % 的铝,

其余为镍和其他一些任选的合金添加物。

对于该组合物或是其他一些组合物来说, 这些合金添加物是例如硅(至多2wt %), 铈(0.3至5wt %)和钽(至多8wt %)。

为了以优选的方式在TGO's中得到微孔性, MCrAl涂层中还必须具有选自下组I, II和III中的各至少一个元素的添加物:

组I: 至少一种亲氧的元素, 即能形成热力学很稳定的氧化物的元素, 它选自钇、铈、铉、镧或其他镧系元素;

这些元素的总浓度在0.02至1wt %, 优选0.05至0.5wt % 的范围内。

组II: 至少一种选自如下的元素, 即钨、钼和钛, 因为这些元素能与氮和碳形成热力学很稳定的化合物(氮化物和碳化物);

这些元素的总浓度在0.02至1wt %, 优选0.05至0.3wt % 的范围内。

组III: 碳和/或氮, 其中碳和氮的总浓度为0.005至0.2wt %, 优选0.01至0.1wt %。

如果对实施例是通过选自上述三组的元素的必要组合, 则就能实现以下目的: 通过添加一种或多种选自组I的元素可以大大改善氧化铝层在现有技术的MCrAl涂层上的粘结性。

选自组II的元素同样是很亲氧的元素, 但它们同时会形成很稳定的氮化物和碳化物。由于MCrAl涂层不仅含有选自组I并且含有选自组II的元素添加物, 这样组I的元素会优先被氧化。而组II的元素则优先和存在于MCrAl涂层中的碳和/或氮反应, 并因此而形成很精细的碳化物和/或氮化物的析出物。

如果不添加组I的元素, 则组II的元素优先和氧气反应, 因为这些元素的相关氧化物比各碳化物、氮化物或碳氮化物具有更高的热力学稳定性。通过这些氧化物的生成会消耗掉选自组II的元素, 从而使得不生成碳化物和氮化物。

由于MCrAl涂层含有选自全部三个组的添加物, 所以当高温下使用或当在先的热处理时, 组II的元素能与碳和/或氮以碳化物、氮化物和/或碳氮

化物形式生成，直径一般为10至900nm的细小沉淀。当有目的地进行预氧化过程时，即在涂覆MCrAl粘结介质层和陶瓷绝热层之前，存在于MCrAl层的近表面区域内的细小沉淀会被向内生长的氧化铝层所包裹。在涂层进一步生长时，被包裹的碳化物和/或氮化物或碳氮化物由于氧偏压的局部升高而氧化。

使体积的变化和气体的释放相结合。这两个过程在氧化铝层(TGO)内会生成很细小的且直径为10至800nm的微孔和长度为10至600nm的微小裂缝。

以这种技术和方法就能在MCrAl涂层的表面上形成一种具有微孔性的理想的耐膨胀的氧化铝层。