



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410003852.2

[43] 公开日 2004年8月18日

[11] 公开号 CN 1521221A

[22] 申请日 2004.1.10

[21] 申请号 200410003852.2

[30] 优先权

[32] 2003.1.10 [33] WO [31] PCT/EP03/00183

[71] 申请人 西门子公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72] 发明人 沃纳·斯塔姆

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 张平元

权利要求书2页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称 一种防护涂层

[57] 摘要

现有技术中已知的防护涂层或者具有良好的抗腐蚀性能，或是具有良好的机械性能。一种在中高温下具有抗腐蚀性能有创造性的防护涂层能够显示出良好的抗腐蚀性能，同时具有良好的机械性能，它基本上由以下元素组成(以重量百分比计)：26-30%的镍、20-28%的铬、8-12%的铝、0.1%-3%的至少一种反应性稀土元素，余量的钴。

1. 一种施加在由镍基或钴基超耐热合金形成的部件上的抗氧化防护涂层, 防护涂层基本上由以下元素组成(以重量百分比计):
- 5 26-30%的镍
 20-28%的铬
 0.1%-3%的稀土元素
 8-12%的铝
 0.1%-3%的铈
- 10 余量的钴。
2. 权利要求1所述的防护涂层, 其特征在于:
 镍含量约为 28wt%
 铬含量约为 24wt%
 铝含量约为 10wt%
- 15 稀土元素的含量约为 0.6wt%。
3. 权利要求1所述的防护涂层, 其特征在于:
 铈含量为 0.1wt%-2wt%。
4. 权利要求1所述的防护涂层, 其特征在于:
 铈含量为 0.1wt%-1wt%。
- 20 5. 权利要求1所述的防护涂层, 其特征在于:
 铈含量为 1wt%-2wt%。
6. 权利要求1所述的防护涂层, 其特征在于:
 铈含量为 1.2wt%-1.7wt%。
7. 权利要求1所述的防护涂层, 其特征在于:
- 25 添加 0.08wt%-0.1wt%的碳。
8. 权利要求1所述的防护涂层, 其特征在于:
 添加 1.5wt%-2wt%的钼。
9. 权利要求1所述的防护涂层, 其特征在于:
 添加 2.5wt%-4wt%的钨。
- 30 10. 权利要求1所述的防护涂层, 其特征在于(以重量含量计):
 添加 0-1%的钛

0-0.1%的锆

0-1%的铪

0-0.5%的硼。

11. 权利要求 1 所述的防护涂层, 其特征在于: 混合有铌、铂、钨、锆、
- 5 锰、钨、钛、钼、铈、铁和铈的元素的总掺入量小于 15%。
12. 权利要求 1 或 2 所述的防护涂层, 其特征在于: 稀土元素是钇。
13. 权利要求 1 或 12 所述的防护涂层, 其特征在于: 稀土元素的含量约为 0.6wt%。

一种防护涂层

5 本发明涉及一种防护涂层。

已经开发和试验了多种合金的防护涂层的组分，这些合金主要包括镍、铬、钴、铝和一种反应性稀土元素。迄今为止，这些涂层可以从，如美国专利 US4005989 或 US5401307 中获知。

10 从美国专利 US4034142 中，还可以知道一种额外的成分，硅，可以进一步改进这些防护涂层的性能。

尽管这些文献中披露的较宽范围的各种元素，事实上，定性地提示了一种制备耐高温腐蚀的防护涂层的方法，但是，这些披露的组合物不足以定量地满足所有目的。

15 德国专利 2355674 进一步披露了一些防护涂层的组分，但是它们并不适用于具有高进气温度的固定式燃气轮机的情形。

这些防护涂层显示出高度的内部氧化，从而产生导致上层涂层脱落的裂缝。

本发明的目的是提供一种施加在部件上的防护涂层，它至少可以减少导致机械性能和与其它上层涂层的粘合力降低的裂缝的产生。

20 为了实现上述以及其它目的，本发明提供了一种施加在由镍基或钴基合金形成的部件上的耐中高温腐蚀的防护涂层，该防护涂层基本上由以下元素组成(以重量百分比计):

26-30%的镍，

20-28%的铬，

25 8-12%的铝，

0.1%-3%的铈，

0.1%-3%的至少一种反应性稀土元素，

余量的钴

和杂质

30 以及选择性地含有 0-15%的至少一种选自铈、铂、钨、锆、锰、钨、钛、钼、铌、铁和铪的元素。

优选的钼的用量范围是 1.5wt%-2wt%，优选的钨的用量范围是 2.5wt%-4wt%，优选的钛的用量范围最多为 1wt%，优选的锆的用量范围最多为 0.1wt%，优选的铪的用量范围最多为 1wt%，优选的硼的用量范围最多为 0.5wt%。

5 还可以添加 0.08wt%-0.1wt%的碳。

该防护涂层不会在涂层中以及基材与涂层间的界面中产生脆性相。

抗氧化性得到了改善。

富铝相的量和结构足以生成良好的锚固层(anchoring layer): 一种分别位于 MCrAlY 顶部和 MCrAlY 陶瓷间的 TGO(热成长氧化物)层。

10 在这方面，选择性地包括上述元素组中的特定元素是基于这种认识：这些元素不会破坏防护涂层的性能，相反，实际上至少在某些环境下能够改善防护涂层的性能。

下列的特性或重要性可以归因于防护涂层中的不同组成：

钴，作为一种组成，在高温下可以实现良好的防腐蚀特性。

15 镍可以改善涂层的延展性，并减少与镍基基材的相互扩散。优选的镍的用量范围是 26-30%，优选约为 28%。

铬可以改善高达约 900℃ 的中温下的防腐蚀性能，并能促进氧化铝覆盖膜的形成。优选的铬的用量范围是 20-28%，特别是约为 24%。

20 铝可以改善高达 1150℃ 高温下的防腐蚀性能。铝的含量应该在 8-12% 之间，特别是约为 10%。

反应性元素，尤其是钇的作用，本身是已知的。其优选的用量范围是 0.1-3%，特别是约为 0.6%。

在给定的优选用量范围内，实验表明，应用于进气温度高于 1200℃ 的燃气涡轮机时，防护涂层具有特别优良的防腐蚀性能。

25 从现有文献，已经知道有各种元素，它们不会损害防护涂层的性能，相反地，当它们的掺入总量小于 15%，特别是仅占很少百分比时，实际上在某些方面能够改善涂层的性能。本申请的发明也将包括有这些掺合物的防护涂层。

30 一种很少被考虑用于防护涂层的元素即铌，如果其掺入量为 0.1-3%，优选 0.1-2% 或 0.1-1% 时，能够显著改善防腐蚀性能。

尽管铌不像大多数贵金属一样昂贵，但是作为防护涂层的一种组成，

它能够产生像那些贵金属例如，铂，一样好的性能，并且即使其在防护涂层中的构成量很少时也是有效的。

因此铼含量为1%-2%，优选1.2%-1.7%时能产生良好的效果。

5 本发明的涂层可通过等离子喷雾或等离子蒸发沉积(PVD)进行施加，它们特别适用于由镍基或钴基超耐热合金形成的燃气涡轮机叶片。其它涡轮机部件，特别是进气温度高于1200℃的燃气涡轮机中的部件，也同样适用这些防护涂层。实验证明本发明涂层的特定组成对具有高进气温度的固定式燃气涡轮机而言是特别合适的选择。这些实验将在下面讨论。

10 实施例

涂有上述涂层的部件最好是由镍基或钴基超耐热合金生产的。这些部件可以由以下材料形成：

1. 基本上由下列组成的锻造合金(以重量百分比计)：0.03-0.05%的碳、18-19%的铬、12-15%的钴、3-6%的钼、1-1.5%的钨、2-2.5%的铝、3-5%
15 的钛，任选的选自钽、铌、硼和/或锆的少量添加物，余量的镍。这种合金已知称为 Udimet 520 和 Udimet 720。
2. 基本上由下列组成的铸造合金(以重量百分比计)：0.1-0.15%的碳、18-22%的铬、18-9%的钴、0-2%的钨、0-4%的钼、0-1.5%的钽、0-1%的铌、1-3%
20 的铝、2-4%的钛、0-0.75%的铪，任选的选自硼和/或锆的少量添加物，余量的镍。这种合金已知称为 GTD 222、IN 939、IN 6203 和 Udimet 500。
3. 基本上由下列组成的铸造合金(以重量百分比计)：0.07-0.1%的碳、12-16%的铬、8-10%的钴、1.5-2%的钼、2.5-4%的钨、1.5-5%的钽、0-1%的铌、3-4%的铝、3.5-5%的钛、0-0.1 的锆、0-1%的铪，任选的少量硼的添加物，
25 CC 和 IN 792 DS；IN 738 LC 被认为在本发明中特别有用。
4. 基本上由下列组成的铸造合金(以重量百分比计)：约 0.25%的碳、24-30%的铬、10-11%的镍、7-8%的钨、0-4%的钽、0-0.3%的铝、0-0.3%的钛、0-0.6 的锆，任选的少量硼的添加物，余量的钴。

采用厚度范围为 200μm-300μm 的涂层特别有利。

30 实验

实施了循环氧化实验。实验周期是 1000℃、2 小时、15 分钟。使用压

缩空气冷却。实验中新的涂层组合物表现出优越的循环氧化行为。损坏时间长于同类实验中其他实验涂层的 2.5 倍左右。

附图的简要说明

- 5 附图是条形图，它显示了不同涂层的对比实验结果。

附图的详细说明

根据说明实验结果的附图，样品 1 是现有技术中广泛应用的涂层，而样品 2 是本发明的涂层。

- 10 根据上面的分类，样品 1 和样品 2 的基材由 PWA 1483 SX 制得。

与现有技术中的样品 1(11-13% Co、20-22%Cr、10.5-11.5%Al、0.3-0.5%Y、1.5-2.5%Re、余量 Ni, 由 US 5154885、US 5273712 或 US 5268238 可知)相比，本发明的样品 2(本发明中以重量百分比计：28%Ni、24%Cr、0.6%Y、10%Al、余量 Co)就其循环氧化性能方面具有特别明显的优势。

- 15 如附图中所示，现有技术中的样品 1 显示其损坏周期大约为 1200 个循环，根据本发明的样品显示其损坏循环大约为 3200 个循环。

样品 1 被广泛认为在相关技术中是最好的涂层，特别是在其抗循环氧化性能方面。

- 20 本发明的涂层可以不再需要在抗氧化性能和延展性(对于抗撕裂和粘合性能很重要)之间进行平衡。这些性能不但使相互之间的关系最佳化，而且他们大大超越了现有技术。

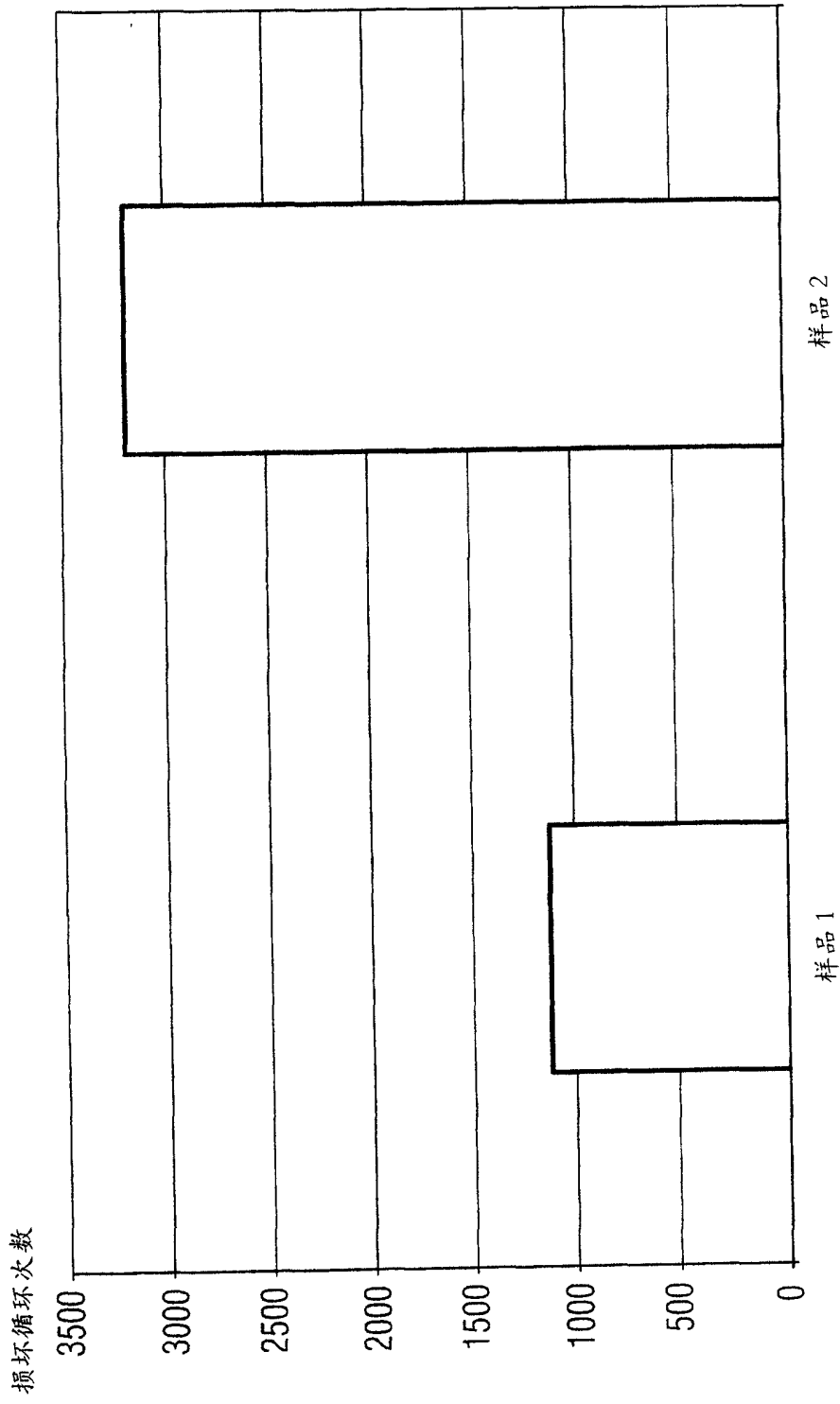


图 1