



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94119025.0

[51]Int.Cl⁶

C22C 19/05

[43]公开日 1995 年 11 月 1 日

[22]申请日 94.12.1

[30]优先权

[32]93.12.3 [33]US[31]161,027

[71]申请人 西屋电气公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 迈克尔A·伯克

尼尔·派塞尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 冯庆宜

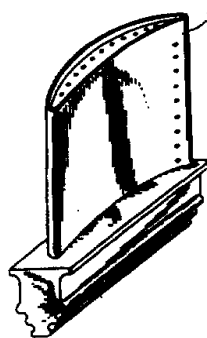
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 燃气轮机叶片合金

[57]摘要

一种适宜铸造成单晶结构的镍基合金,它可用来制备诸如旋转叶片的燃气轮机部件。本发明合金组合物的第一系列包括如下元素,以重量百分比计:铝 3.4—4.0, 钛 3.0—4.7, 钽 0.8—2.0, 铌 13.75—15.5, 钴 8.0—8.5, 铈最多为 1.0, 钨 2.0—4.5, 钼 0.1—2.0, 余量为镍。另外还提供 6 种合金组合物的优选系列,具体公开在说明书和权利要求书中。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种具有由合金制备涡轮叶片的燃气轮机，其特征在于该合金包括如下元素：以重量百分比计，大约铝 3.4—4.0，钛 3.0—4.7，钽 0.8—2.0，铬 13.75—15.5，钴 8.0—8.5，铌 0.0—1.0，钨 2.0—4.5，钼 0.1—2.0，其余为镍。

2. 根据权利要求 1 的燃气轮机，其中所述合金具有的电子空位数不大于大约 2.5。

3. 根据权利要求 1 的燃气轮机，其中所述叶片包括单晶显微组织。

4. 根据权利要求 1 的燃气轮机，其中的合金包括下列元素：以重量百分比计，大约为铝 3.9，钛 3.1，钽 1.8，铬 15.4，钴 8.3，铌 0.0，钨 2.4，钼 0.46，余量为镍。

5. 根据权利要求 1 的燃气轮机，其中合金包括如下元素：以重量百分比计，大约为铝 3.4，钛 4.5，钽 1.8，铬 13.91，钴 8.3，铌 0.46，钨 2.5，钼 0.86，其余是镍。

6. 根据权利要求 1 的燃气轮机，其中合金包括如下元素：以重量百分比计，大约为铝 3.9，钛 3.1，钽 1.94，铬 13.75，钴 8.3，铌 0.45，钨 4.2，钼 0.5，余量为镍。

7. 根据权利要求 1 的燃气轮机，其中合金包括下列元素：以重

量百分比计为大约：铝 3.5，钛 4.6，钽 0.9，铬 15.2，钴 8.3，铌 0.9，钨 2.45，钼 1.64，其余是镍。

8. 一种带有由合金制成的涡轮叶片的燃气轮机，其合金的特征在于，它包括下列元素，以重量百分比计为大约：铝 4.7—5.3，钛 1.8—3.0，铬 15.2—16.3，钴 6.4—8.75，铌 0.75—4.0，其余是镍。

9. 根据权利要求 8 的燃气轮机，其中所述合金的电子空位数不大于大约 2.5。

10. 根据权利要求 8 的燃气轮机，其中所述叶片包括单晶显微组织。

11. 根据权利要求 8 的燃气轮机，其中合金包括下列元素，以重量百分比计为大约：铝 5.16，钛 2.54，铬 15.83，钴 8.15，铌 1.7，其余是镍。

12. 根据权利要求 8 的燃气轮机，其中合金包括下列元素，以重量百分比计为大约：铝 5.0，钛 2.25，铬 15.75，钴 7.0，铌 3.15，其余是镍。

13. 一种具有由合金制成的涡轮叶片的燃气轮机，该合金包括如下元素，以重量%计为大约：铝 4.24，钛 2.8，铬 15.3，钴 4.6，铌 3.02，，钨 4.0，钼 0.15，余量为镍。

14. 根据权利要求 13 的燃气轮机，其中所述叶片包括单晶显微组织。

燃气轮机叶片合金

本发明一般涉及镍基超合金 (superalloy)。进而言之, 本发明涉及的镍基合金制成单晶结构, 并具有足够高的铬含量, 这样, 该合金适宜用作燃气轮机的涡轮部分中的旋转叶片。

燃气轮机在其涡轮部件上有多个叶片。这些叶片暴露在温度超过 1100°C (2000°F) 的气体中并承受高压。结果, 铸造叶片的合金经适当热处理后必须具有高应力破裂强度和足够的冶金学稳定性, 以便保持这个强度使之运行几千小时。这种合金还必须有足够的延展性, 使之能承受强加于涡轮叶片上巨大的热应力。此外, 涡轮内燃油和燃气中杂质的原因, 叶片所暴露的气体中含有腐蚀性气体, 如硫化物和氯化物。所以, 叶片合金还必须具备足够的高温抗腐蚀性以及抗氧化性。

向镍基合金加入增强元素如铝、钛和钽, 以此增加该合金强度。这种合金组合物必须包括 λ —相增 (加强度) 强相增大的体积份数, 以得到 γ —相体积份数大约在 $35\sim 60\%$ 之间。合金组合物还必须配制成提供相对于 σ 相形成的长期 (限) 稳定性并使 γ —相长大, 即熔

合。然而如下文进一步讨论的，这种合金在某些所要求性质方面的改进导致伴生的在某些其他所要求性质方面的损失，所以，必须获得一种均衡，且组合物必须严格控制以便得到赋与最佳性能的合金。

众所周知，得到高温抗蚀的方式是将基本数量的铬结合进入涡轮叶片合金中。高铬含量通过形成一个连续的氧化铬范围来抑制合金的基本的助熔，该范围对固溶体不敏感并从 Na_2SO_4 熔体中再沉淀（析出），从而对合金提供一个有效的阻挡。但是，铬与硫结合会生成高熔点硫化物，从而抑制了由于硫化而来的降低。一般了解，大约 14~16% 的铬含量对良好的高温抗蚀是合乎要求的。还知道为了改进合金的热抗蚀，钼（Mo）和钨（W）的含量应是低的。再者，铌（Nb）（它亦叫铪）替代钼和钨可进而改进合金的热抗蚀，这是因为 MoO_3 和 WO_3 促成表面下氧化物的酸助熔被减少之故。

多年成功地用在燃气轮机叶片的一种镍基合金是 International 镍公司制备的，商品名为 IN—738。IN—738 是种常规多晶铸造合金。IN—738 典型组成以重量再分比表达如下：（见美国金属学会手册，第 9 版第 4 卷 244 页）镍 61，铬 16.0，钴 8.5，钼 1.7，钨 2.6，钽 1.7，铌（也叫铪）0.9，铝 3.4，钛 3.4，碳 0.17，硼 0.01 和锆 0.10。此外，制造商还介绍这种合金的电子空位数不超过 2.36。该合金已公开在 US 专利 3459545（Bleber）。

大家知道，定向凝固，可得单轴向晶粒结构，可增大许多镍基合金的抵抗热循环应力和应力破裂强度两者的能力。例如，US 专利

4519979 (Shaw) 公开, 公知商品 IN—939 合金的定向凝固将该合金的应力破裂寿命于 870°C 及 200N/mm^2 时从大约 850 小时提高到 1370 小时, IN—939 组成以重量百分比计为碳 0.15, 铬 22.5, 钴 19, 钨 2, 钛 3.7, 铝 1.9, 钼 1.4, 铌 1.0, 锆 0.1, 硼 0.01 且余量为镍。因此, 和诸如 IN—738 的常规合金相比, 在镍基超合金中定向凝固合金得到了显著改善。然而定向凝固合金含有取向的晶粒间界, 在非常高的温度下由于晶粒间界的滑移使得合金对机械形变大为敏感。因此和常规多晶铸造合金相比, 定向凝固合金在高温机械性能方面, 由于非常高的温度状态下晶粒间界滑移的能力而限制了这种改良。

单晶铸造技术的发展进一步改良了镍基超合金的高温/高强度机械性质和性能。和定向凝固合金类似, 这些单晶合金受到控制, 以便使其提供一个高的 γ —相体积份数, 为的是赋予其最佳高温强度。如此, 单晶合金中晶粒间界的消除使之能在高温状态下应用这种合金, 而该状态对定向凝固合金和常规合金则是因晶粒间界滑移而对机械形变敏感。但是, 晶粒间界的消除却令合金组合物中某些元素也消除, 诸如碳化物和硼化物, 而它们对定向凝固合金和常规合金中作为晶粒间界增强相恰恰是必需的。

以单晶合金铸造的镍基合金适宜用于飞机燃气轮发动机, 例如见 Hoppin, G. S. 和 Danesi, W. P. 所作“长寿命燃气轮机制备工艺”一文, Journal of Metal (金属杂志) 1986. 7. P20—23。单晶材料的

发展已用其制成飞机发动机叶片材料，在高温能力方面与先有合金相比，增加大约 100℃ (200F 度)。但这种合金组合物不宜用于陆地型燃气轮机，这是因为这些合金缺少足够含量的某些元素，主要是提供抗热腐蚀所必须的铬。

因此，有必要提供一种涡轮叶片合金，它是以单晶合金铸造的并具有高强度，而且能提供合适的热抗蚀，使该合金适宜用于陆用燃气轮机体系的旋转叶片。

本发明提供一种适宜以单晶铸造的镍基合金来制备燃气轮机旋转叶片，该叶片具有高应力破裂强度，优良抗蚀性及长期运行的稳定性。按照本发明合金组合物的第一系列包括如下范围的元素：以重量百分比计，铝 3.4—4.0，钛 3.0—4.7，钽 0.8—2.0，铬 13.75—15.5，钴 8.0—8.5，铌最高达 1.0，钨 2.0—4.5，钼 0.1—2.0，余量为镍。按照本发明合金组合物的第二系列包括如下范围元素：以重百分比计，铝 4.7—5.3，钛 1.8—3.0，铬 15.2—16.3，钴 6.4—8.75，铌 0.75—4.0，其余为镍。按照本发明的合金组合物进而包括如下元素：以重量百分比计，铝 4.24，钛 2.8，铬 15.3，钴 4.6，铌 3.0，钨 4.0，钼 0.15，其余为镍。本发明的合金还可包括痕量的镍基合金通常结合的杂质和附随元素。

图 1 是一个燃气轮机旋转叶片的立体图。

图 1 中旋转叶片 1 是用于燃气轮机的涡轮部分。本发明所涉及合金记为 WSTC1，WSTC2，WSTC3，WSTC4，WSTC5，WSTC6 及

WSTC7, 从其中可铸造特别是用单晶铸造工艺来作叶片。

一般而言,本发明涉及合金的第一系列包括如下范围的元素:以重量百分比计,铝 3.4—4.0,钛 3.0—4.7,钽 0.8—2.0,铬 13.75—15.5,钴 8.0—8.5,铌最多 1.0,钨 2.0—4.5,钼 0.1—2.0,其余为镍。合金组合物的第二系列包括如下范围的元素:以重量百分比计,铝 4.7—5.3,钛 1.8—3.0,铬为 15.2—16.3,钴 6.4—8.75,铌 0.75—4.0,余量为镍。按照本发明的合金组合物进而包括如下元素:以重量百分比计,铝 4.24,钛 2.8,铬 15.3,钴 4.6,铌 3.0,钨 4.05,钼 0.15,其余为镍。本发明的合金也可包括常规镍基合金所结合的痕量杂质和随附元素。

本发明优选的合金叫作 WSTC1,以重量百分比计,它包括如下元素:铝大约 3.9,钛大约 3.1,钽大约 1.8,铬大约 15.4,钴大约 8.3,钨大约 2.4,钼大约 0.46,其余为镍。

本发明第二个叫作 WSTC2 的优选合金以重量百分比计包括如下元素:铝大约 3.4,钛约 4.5,钽约 1.8,铬约 13.91,钴约 8.3,铌约 0.46,钨约 2.5,钼约 0.86,余量为镍。

本发明第三个叫作 WSTC3 的优选合金以重量百分比计包括如下元素,铝大约 3.9,钛大约 3.1,钽大约 1.94,铬大约 13.75,钴大约 5.3,铌约 0.45,钨约 4.2,钼约 0.5,其余为镍。

本发明第四个叫作 WSTC4 的优选合金以重量百分比计包括如下元素:铝大约 3.5,钛约 4.6,钽约 0.9,铬约 15.2,钴约 8.3,铌

约 0.9, 钨约 2.45, 钼约 1.64, 其余是镍。

本发明第五个叫作 WSTC5 的优选合金以重量百分数计包括如下元素: 铝约 5.16, 钛约 2.54, 铬约 15.83, 钴约 8.15, 铌约 1.7, 其余为镍。

本发明第 6 个叫作 WSTC6 的优选合金以重量百分比计包括如下元素: 铝大约 5.0, 钛约 2.25, 铬约 15.75, 钴约 7.0, 铌约 3.15, 余量为镍。

本发明第 7 个叫作 WSTC7 的优选合金以重量百分比计包括如下元素: 铝 4.24, 钛 2.8, 铬 15.3, 钴 4.6, 铌 3.0, 钨 4.05, 钼 0.15, 其余是镍。

如前所述, 抗蚀和强度两者是叶片合金的重要性质。在镍基合金中抗蚀性主要由铬提供。用于燃气轮机部件的镍基合金通过固溶体增强和 γ —相增强来加大强度。固溶体增强由钼, 铬和钨来提供。 γ —相增强主要由铝和钛来提供, 它通过 $\text{Ni}_3(\text{Al}$ 和/或 $\text{Ti})$ 的沉淀来增强奥氏体基体, 一种 fcc 金属间化合物。另外, γ —相中的铝可用钽和铌来替代。

由于镍基超合金的强度随 γ —相体积份数提高至 60% 而增强, 按照本发明的合金中, 趋向增强 γ —相体积份数的铝、钛、钽和铌的含量已被控制, 为的是得到高 γ —相体积份数。在用于陆用燃气轮机体系的叶片的合金中, γ —相体积份数一般应在大约 35% 以上。然而由于组合物中铬含量的增加会降低合金形成 γ —相的数量, 所以 γ —

相体积份数受到限制，受陆用燃气轮机叶片中足够的铬含量之必要性的限制，为的是保持这些叶片良好的抗蚀性。

对给定合金，其 γ —相体积份数的测定可由化学平衡等式进行，详见资料如下：Harada, H. 等人的文章“高特 强度镍基单晶超合金的设计”，在 Kluwer Academic Publishers Dordrecht 出版的“1990 能源工程的高温材料”一书，1319—1328 页；Harada, H. 等人的文章“镍基超合金中相估算及其在合金设计方案中的使用”，在 TMS—AIMS Warrendale PA 出版物“1988 超合金”一书，第 733—742 页；Yamagata, T. 等人文章，“高强度镍基单晶合金的合金设计”，TMS—AIME Warrendale PA 出版物“1984 超合金”第 157—166 页。按照本发明七个优选合金中 γ —相的量，以重量百分比计列在表 1 中。如上所述，这些合金的铬含量维持在大约 14—16% 所要求的程度范围之内，以便提供良好的热抗蚀。

表 1

材料	体积份数 γ'	Nv	Δa (%)
WSTC1	37.5	2.22	0.27
WSTC2	45.0	2.21	0.19
WSTC3	43.0	2.21	0.20
WSTC4	49.0	2.37	0.05
WSTC5	49.5	2.40	0.066
WSTC6	55.5	2.44	0.12
WSTC7	58.0	2.43	0.042

由于在升高的温度下运行之故，镍基合金经受了显微组织的变化。这种变化包括 γ —相长大，它有益地影响合金强度，以及 γ —相转移到并不想要的相位学密堆积的第二相，诸如片状或针状的 γ — η —相等。这些片状相的生成有害地影响强度和韧性两者，结果，为了保证使高强度和韧性在升高的温度下维持几千小时的运行，增强元素的组成必须仔细均衡，以便使合金具有一定程度的显微组织稳定性。

早已熟知，电子空位的数目 N_v 是合金显微组织稳定性的衡量。 N_v 值越高，形成不希望有的相位学密堆积第二相的趋向越大。然而因为组成中增强元素的含量增加，诸如铝、钛和钽增加，则 N_v 值也增大。因此，由于一方面打算保持一个低 N_v 值而另一方面要提供增大的强度，在合金组合物中包括的增强元素含量必须适当地控制。正如表 1 所示，本发明合金中电子空位数在 2.5 以下。

本发明的合金在长期裸露在高温期间，由于它们展现的 N_v 值低于 2.5 而稳固地抑制 σ 相的生成。合金中 σ —相的稳定性，可由 γ —相沉淀之后合金组织中剩余 γ —相的 N_v 值来决定。然后可评估

合金的稳定性,使用的 PHACOMP 方法公开在以下文献中: Murphy, H. J. 等人一文 “Phacomp Revisited” (晶状体瘤的再现), 金属杂志, 1968 年 11 月, pp. 46—53, 或改良的: PHACOMP 方法, 公开在 Barrows, R. G. 和 Newkirk; J. B 一文, “予示 相形成的变态体系”, 冶金学报 3 (1972) pp. 2889—2893。

本发明的单晶合金还可稳固地抵制 γ —相颗粒的定向簇集, 即公知的熔合现象, 其缘由是 γ —和 γ —相之间具有最小晶格错配的功能。本发明合金具有的晶格错配如表 1 所示为低于或等于大约 0.2%。

按照本发明的合金, 仔细均衡铝、钛、钽、铌和钼的量, 使之在合金单晶铸造时获得高强度, 同时保持了良好的显微组织稳定性。显然, 已经得到了这个效果而同时并不需要降低铬含量。为改善合金的热抗蚀, 钼和钨的量也要低一些。某些合金含有铌来替代钼和钨, 为的是进一步改良热抗蚀和容许控制 γ/γ 相结构, 同时减少热腐蚀期间由 M_2O_3 和 WO_3 促成的表面下氧化物的酸助熔。但是铬保持的范围在 13.75—16.3%, 所以保持有合适的抗蚀。再者, 如前面所讨论的, 在本发明合金中元素皆调节到前述范围之内, 使得电子空位数维持在不大于大约 2.5, 从而确保得到合适的显微组织稳定性。

按照上述结果, 本发明合金以单晶铸造时, 尽管铬含量相当大, 合金的强度仍然是高的。显然, 按照本发明, 通过大大降低铌和钼的含量已获得合金的优良显微组织稳定性, 使得可以增大铝和钛的

量而并未造成电子空位数过高。

这些合金适宜以单晶铸造来制备陆用燃气轮机体系的高强度抗蚀涡轮叶片。这种单晶材料的制备步骤是：单晶铸造加工，足够高温下的溶体处理以便化学均化合金化学性，和最终的热处理以得到 γ —相颗粒的增强排布，所有这些步骤皆本领域公知。所得制品展现了高强度和优良抗蚀性以及单晶结构中无晶粒间界，以此提供可在非常高的温度状况下运行的叶片。

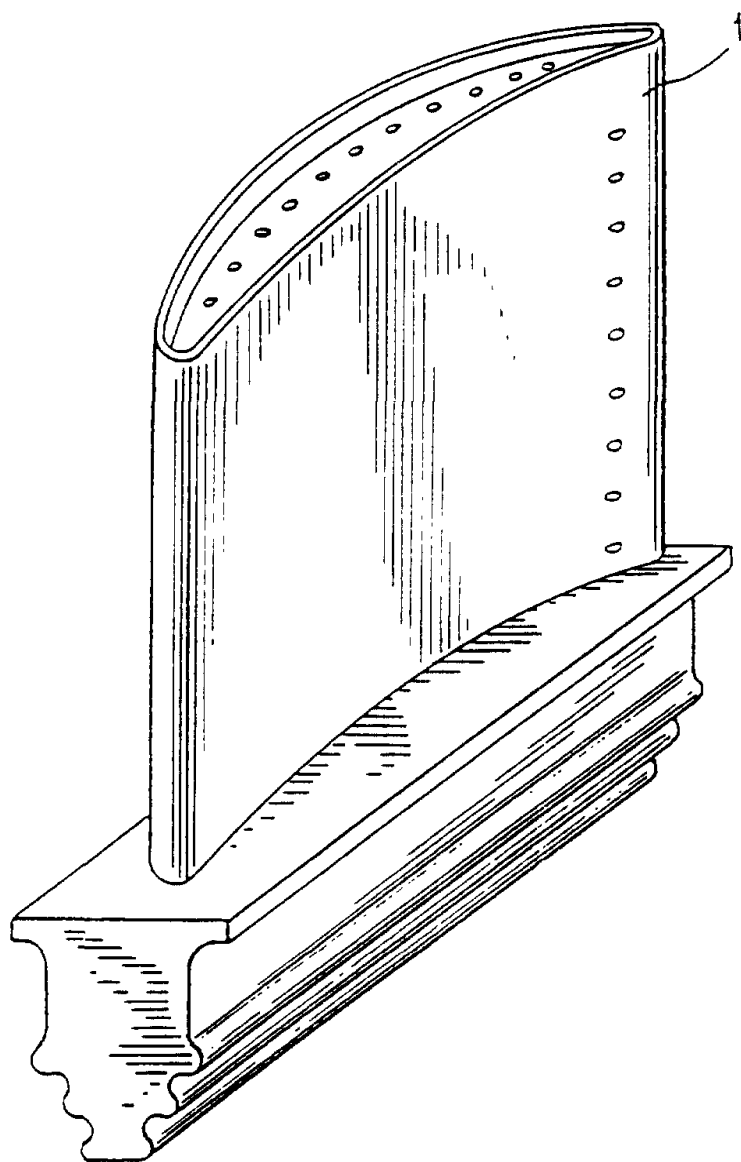


图. 1