



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH

703 386 A1

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: **B22D** 17/00 (2006.01)
C30B 29/60 (2006.01)
C22F 1/10 (2006.01)
B22D 27/04 (2006.01)
C22C 19/05 (2006.01)

(12) PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 01058/10

(71) Anmelder:
ALSTOM Technology Ltd, Brown Boveri Strasse 7
5400 Baden (CH)

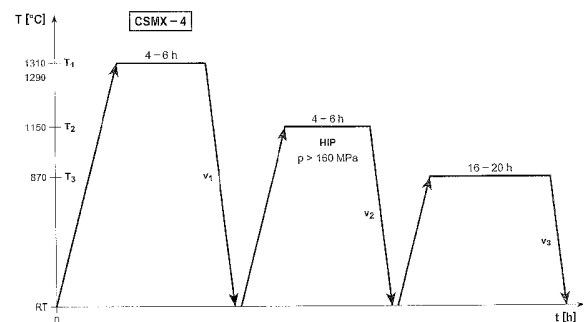
(22) Anmeldedatum: 30.06.2010

(43) Anmeldung veröffentlicht: 30.12.2011

(72) Erfinder:
Mohamed Nazmy, 5442 Fislisbach (CH)
Andreas Künzler, 5400 Baden (CH)
Claus Paul Gerdes, 5406 Rütihof (CH)

(54) Verfahren zur Herstellung einer aus einer Nickel-Basis-Superlegierung bestehenden Einkristallkomponente.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer aus einer Nickel-Basis-Superlegierung bestehenden grossen Einkristallkomponente oder gerichtet erstarrten Komponente, wobei die Komponente zunächst in bekannter Art und Weise unter Ausbildung eines Dendriten aufweisenden Gefüges in Form gegossen und nachfolgend ein Lösungsglühen zur Homogenisierung des Gussgefüges der Komponente sowie eine zweistufige Ausscheidungswärmebehandlung durchgeführt werden. Zur Vermeidung von chemischen Inhomogenitäten und dadurch hervorgerufenen inneren Spannungen wird u.a. ein HIP-Verfahrensschritt mit einem Druck grösser 160 MPa im Anschluss an das Lösungsglühen durchgeführt.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Werkstofftechnik. Sie betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer aus einer Nickel-Basis-Superlegierung bestehenden Einkristallkomponente oder gerichtet erstarrten Komponente mit vergleichsweise grossen Abmessungen. Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens werden besonders gute Eigenschaften, insbesondere sehr gute Ermüdungsfestigkeit bei niederzyklischer Beanspruchung der Komponente erreicht.

Stand der Technik

[0002] Einkristallkomponenten aus Nickel-Basis-Superlegierungen weisen bei hohen Beanspruchungstemperaturen u. a. eine sehr gute Materialfestigkeit, aber auch gute Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit sowie eine gute Kriechfestigkeit auf. Aufgrund dieser Eigenschaften kann beim Einsatz derartiger Werkstoffe z.B. in Gasturbinen, die Einlasstemperatur der Gasturbinen erhöht werden, wodurch die Effizienz der Gasturbinenanlage steigt.

[0003] Vereinfacht gesagt gibt es zwei Typen von Einkristall-Nickel-Basis-Superlegierungen.

[0004] Der erste Typ, auf den sich die vorliegende Erfindung bezieht, kann vollständig lösungsgeglüht werden, so dass sich die gesamte γ -Phase in Lösung befindet. Dies ist beispielsweise der Fall bei der bekannten Legierung CMSX4 mit folgender chemischer Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%): 5.6 Al, 9.0 Co, 6.5 Cr, 0.1 Hf, 0.6 Mo, 3 Re, 6.5 Ta, 1.0 Ti, 6.0 W, Rest Ni oder der Legierung PWA 1484 mit folgender chemischer Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%): 5 Cr, 10 Co, 6 W, 2 Mo, 3 Re, 8.7 Ta, 5.6 Al, 0.1 Hf sowie der bekannten Legierung MC2, welche im Gegensatz zu den vorher genannten Legierungen nicht mit Rhenium legiert ist und folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%) aufweist: 5 Co, 8 Cr, 2 Mo, 8 W, 5 Al, 1.5 Ti, 6Ta, Rest Ni.

[0005] Eine typische Standardwärmebehandlung für CMSX4 ist beispielsweise die folgende: Lösungsglühen bei 1320 °C/2h/Schutzgas, Schnellkühlung mit Ventilator.

[0006] Der zweite Typ von Einkristall-Nickel-Basis-Superlegierungen ist nicht vollständig wärmebehandelbar, d.h. hier geht nicht der gesamte Anteil der γ -Phase bei einem Lösungsglühen in Lösung, sondern nur ein bestimmter Teil. Dies ist beispielsweise der Fall bei der bekannten Superlegierung CMSX186 mit folgender chemischer Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%): 0.07 C, 6 Cr, 9 Co, 0.5 Mo, 8 W, 3 Ta, 3 Re, 5.7 Al, 0.7 Ti, 1.4 Hf, 0.015 B, 0.005 Zr, Rest Ni und der Legierung CMSX486 mit folgender chemischer Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%): 0.07 C, 0.015 B, 5.7 Al, 9.3 Co, 5 Cr, 1.2 Hf, 0.7 Mo, 3 Re, 4.5 Ta, 0.7 Ti, 8.6 W, 0.005 Zr, Rest Ni.

[0007] Die Nickel-Basis-Superlegierungen des zweiten Typs werden meist einer zweistufigen Wärmebehandlung (Alterungsprozess bei niedrigeren Temperaturen) ausgesetzt, da bei höheren Temperaturen, wie sie bei den Legierungen des ersten Typs zum Lösungsglühen typischerweise verwendet werden, bereits die Schmelzpunkt-Starttemperatur erreicht wird, und die Legierung somit unerwünscht zu schmelzen beginnt.

[0008] Eine typische zweistufige Wärmebehandlung der Legierung CMSX186 ist beispielsweise die folgende:

1. Stufe: 1080 °C/4h/Gebläse
2. Stufe: 870 °C/20h/Gebläse.

[0009] Die Kriechfestigkeit des ersten Typs der Nickel-Basis-Superlegierungen ist normalerweise höher als die des zweiten Typs, vorausgesetzt, dass die Legierungen der gleichen Generation angehören. Dies ist vor allem in der Tatsache begründet, dass das gelöste γ' die Hauptquelle für die erzielbare Festigkeit ist.

[0010] Nickel-Basis-Superlegierungen für Einkristall-Komponenten, wie sie z. B. aus US 4 643 782, EP 0 208 645, US 5 270 123 und US 7 115 175 B2 bekannt sind, enthalten mischkristallverfestigende Legierungselemente, beispielsweise Re, W, Mo, Co, Cr, sowie γ' -Phasen bildende Elemente, beispielsweise Al, Ta, und Ti. Der Gehalt an hochschmelzenden Legierungselementen (W, Mo, Re) in der Grundmatrix (austenitische γ -Phase) nimmt kontinuierlich zu mit der Zunahme der Beanspruchungstemperatur der Legierung. So enthalten z. B. übliche Nickel-Basis-Superlegierungen für Einkristalle 6-8 % W, bis zu 6 % Re und bis zu 2 % Mo (Angaben in Gew.-%). Weiterhin sind oftmals geringe Anteile an C, B, Hf und Zr vorhanden. Die in den oben genannten Druckschriften offenbarten Legierungen weisen eine hohe Kriechfestigkeit, eine vergleichsweise gute LCF (Ermüdung bei niedriger Lastspielzahl)- und HCF (Ermüdung bei hoher Lastspielzahl)-Eigenschaften sowie einen hohen Oxidationswiderstand auf.

[0011] Diese bekannten Legierungen wurden für Flugzeugturbinen entwickelt und deshalb optimiert auf den Kurz- und Mittelzeiteinsatz, d.h. die Beanspruchungsdauer wird auf bis zu 20 000 Stunden ausgelegt. Im Gegensatz dazu müssen industrielle Gasturbinen-Komponenten auf eine Beanspruchungsdauer von bis zu 75 000 Stunden oder auch mehr ausgelegt werden.

[0012] Nach einer Beanspruchungsdauer von 300 Stunden zeigt z.B. die Legierung CMSX-4 aus US 4 643 782 beim versuchsweisen Einsatz in einer Gasturbine bei einer Temperatur oberhalb von 1000 °C eine starke Vergröberung der γ' -Phase, die nachteilig mit einer Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit der Legierung einhergeht.

[0013] Es ist bekannter Stand der Technik, derartige Superlegierungen nach dem Giessprozess einer Wärmebehandlung zu unterziehen, bei der in einem ersten Lösungsglühschritt die während des Giessprozesses ungleichmässig ausgeschiedene γ' -Phase im Gefüge ganz oder teilweise aufgelöst wird. In einem zweiten Wärmebehandlungsschritt wird diese Phase wieder kontrolliert ausgeschieden. Um optimale Eigenschaften zu erzielen, wird diese Ausscheidungswärmebehandlung derart durchgeführt, dass möglichst feine gleichmässig verteilte Teilchen der γ' -Phase in der γ -Phase (= Matrix) entstehen.

[0014] Es wurde allerdings festgestellt, dass es bei Einwirkung einer mechanischen Belastung unter langzeitiger Hochtemperaturbeanspruchung (Kriechbeanspruchung) oder nach einer plastischen Deformation des Materials bei Raumtemperatur, an die sich eine Wärmebehandlung (Hochtemperatur-Glühen) des Materials anschliesst, im Gefüge derartiger Legierungen nachteilig zu einer gerichteten Vergröberung der γ' -Teilchen, der sogenannten Flossbildung (Englisch: rafting) kommt. Bei hohen γ' -Gehalten (d.h. bei einem γ' -Volumenanteil von mindestens 50%) führt dies zur Invertierung der Mikrostruktur, d.h. γ' wird zur durchgehenden Phase, in der die frühere γ -Matrix eingebettet ist.

[0015] Da die intermetallische γ' -Phase zur Umgebungsversprödung (Englisch: environmental embrittlement) neigt, führt dies nachfolgend unter bestimmten Beanspruchungsbedingungen zu einem massiven Abfall der mechanischen Eigenschaften - vor allem der Streckgrenze - bei Raumtemperatur (25 °C) im Vergleich zu Proben, die keiner vorgängigen derartigen Kriechbeanspruchung unterzogen wurden. Diese Verschlechterung der Streckgrenze wird mit dem Begriff «Degradierung» der Eigenschaften beschrieben (siehe Pessah-Simonetti, P. Caron and T. Khan: Effect of long-term prior aging on tensile behaviour of high-performance Single crystal superalloy, Journal de Physique IV, Colloque C7, Volume 3, November 1993).

[0016] Ein ähnlicher, zur Flossbildung der γ' -Phase führender Effekt ergibt sich auch beim Erstarren von Nickel-Basis-Superlegierungen auf Grund von dendritischen Segregationen. Besonders in Superlegierungen mit einem hohen Anteil an langsam diffundierenden Elementen, wie z. B. Rhenium, können die Segregationen dieser Elemente nicht vollständig innerhalb einer akzeptablen Homogenisierungszeit beseitigt werden. Da die γ' -Phase, die sich während der Abkühlung ausscheidet, eine kleinere Gitterkonstante als die γ -Matrix hat und der γ / γ' -Gitterversatz in den Dendriten aber grösser ist als in den interdendritischen Gebieten, kommt es zur Ausbildung von inneren Spannungen während der Wärmebehandlung, insbesondere während des Abkühlens. Dies führt zu einer Veränderung in der γ' -Mikrostruktur, indem sich die zunächst kubische Form von γ' in eine gestreckte Form von γ' verändert. Dies geht einher mit der Verschlechterung von mechanischen Eigenschaften, z. B. der Ermüdungsfestigkeit bei niedriger Lastspielzahl.

[0017] Ein weiteres Problem vieler bekannter Nickel-Basis-Superlegierungen, beispielsweise der aus US 5 435 861 bekannten Legierungen, besteht darin, dass die Giessbarkeit bei grossen Komponenten, z. B. bei Gasturbinschaufeln mit einer Länge von mehr als 80 mm, zu wünschen übrig lässt.

[0018] Das Giessen einer perfekten, relativ grossen gerichtet erstarrten Einkristall-Komponente aus einer Nickel-Basis-Superlegierung ist extrem schwierig. Die meisten dieser Komponenten weisen Fehler auf, z.B. Kleinwinkelkorngrenzen, «Frecklen», d. h. Fehlstellen bedingt durch eine Kette von gleichgerichteten Körnern mit einem hohem Gehalt an Eutektikum, äquiaxiale Streugrenzen, Mikroporositäten u. a. Diese Fehler schwächen die Komponenten bei hohen Temperaturen, so dass die gewünschte Lebensdauer bzw. die Betriebstemperatur der Turbine nicht erreicht werden.

[0019] Da aber eine perfekt gegossene Einkristall-Komponente extrem teuer ist, tendiert die Industrie dazu, so viele Defekte wie möglich zuzulassen ohne dass die Lebensdauer oder die Betriebstemperatur beeinträchtigt werden.

[0020] Eine andere Möglichkeit wird in US 7 115 175 B2 vorgeschlagen: Nach dem Giessen der Einkristallkomponente werden die vorhandenen Mikroporositäten, die beim Giessen entstanden sind, geschlossen und Inseln eutektischer γ / γ' -Phase in der Matrix werden teilweise gelöst, indem dafür ein HIP-Verfahren (Heissisostatisches Pressen, Englisch: hot isostatic pressing) angewendet wird, danach wird ein Lösungsglühen zur vollständigen Lösung der eutektischen γ / γ' -Phase und zur Ausscheidung gleichmässig verteilter grosser «octet shaped» genannte γ' -Partikel vorgenommen und anschliessend eine Ausscheidungswärmebehandlung, um zweite und gleichmässig verteilte feine quaderförmige γ' -Partikel zu erhalten. Damit soll die Festigkeit der Superlegierung erhöht werden.

[0021] Gemäss dem im Dokument US 7 115 175 B2 beschriebenen Prozesses wird das sich unmittelbar an den Schritt des Giessens anschliessenden HIP-Verfahren nach einem zweistufigen langsamen Erwärmen des gegossenen Objektes bei einer HIP-Endtemperatur im Bereich von 1174 °C (2145 °F) bis 1440 °C (2625 °F) durchgeführt, wobei die Haltezeit 3,5 bis 4,5 Stunden beträgt und der Druck im Bereich von 89,6 MPa (13 ksi) bis 113 MPa (16.5 ksi) liegt, also vergleichsweise niedrig ist.

[0022] Mit diesem bekannten Verfahren werden somit Einkristallkomponenten aus Nickel-Basis-Superlegierungen hergestellt, welche einerseits vorteilhaft porenfrei sind und keine eutektischen γ / γ' -Phasen aufweisen und welche andererseits eine γ' -Morphologie mit einer bimodalen γ' -Verteilung aufweisen.

[0023] Eine positive Beeinflussung des Gefüges im Hinblick auf die oben beschriebene unerwünschte Flossbildung ist mit dem im Dokument US 7 115 175 B2 offenbarten Verfahren nicht möglich.

Darstellung der Erfindung

[0024] Ziel der Erfindung ist es, die genannten Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden. Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein geeignetes Verfahren zur Herstellung, inklusive Wärmebehandlung, von vergleichsweise grossen Einkristallkomponenten bzw. Komponenten mit gerichtet erstarrtem Gefüge aus bekannten Nickel-Basis-Superlegierungen zu schaffen, mit welchem ein Gefüge eingestellt werden kann, dass nicht zur Flossbildung der δ -Phase neigt und daher zu verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere einer verbesserte Ermüdungsfestigkeit bei niedriger Lastspielzahl (LCF) der Komponenten führt.

[0025] Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass bei einem Verfahren gemäss Obergriff des Anspruches 1 folgende Schritte nach dem gemäss üblichem Stand der Technik erfolgten Giessen der Komponente durchgeführt werden:

- A) Bestimmung des Dendritenarmabstandes (X.) in verschiedenen Bereichen der gegossenen Komponente,
- B) Identifizierung des langsamsten Diffusionselementes in der Zusammensetzung der jeweiligen Nickel-Basis-Superlegierung zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten (D),
- C) Kalkulation der erforderlichen Zeit (t), die notwendig ist, um die Segregation dieses langsamsten Diffusionselementes auf δ 5% zu reduzieren bei einer Lösungsglüh-temperatur (T_1), welche einerseits niedriger als die Startschmelztemperatur (T_m) ist, andererseits aber hoch genug ist, um im notwendigen Wärmebehandlungsfenster zu liegen,
- D) Lösungsglühen der gegossenen Komponente, umfassend ein Erwärmen der Komponente auf die Lösungsglüh-temperatur (T_1), ein Halten bei dieser Temperatur mit der im Schritt C) kalkulierten Zeit (t) und ein Abschrecken von der Lösungsglüh-temperatur (T_1) auf Raumtemperatur (RT) mit einer Geschwindigkeit (v_1) δ 50 °C/min,
- E) Durchführung der zweistufigen Ausscheidungsbehandlung zur Ausscheidung der δ -Phase bei jeweils niedrigeren Temperaturen (T_2) und (T_3) im Anschluss an den Schritt D), wobei in der ersten Stufe der Ausscheidungsbehandlung ein HIP-Verfahren mit einem Druck (p) grösser 160 MPa bei der Haltetemperatur (T_2) und einer anschliessenden Abkühlung auf Raumtemperatur (RT) mit einer Abkühlgeschwindigkeit (v_2) δ 50 °C/min durchgeführt wird, und in der nachfolgenden zweiten Stufe der Ausscheidungsbehandlung eine Wärmebehandlung der Komponente bei einer Haltetemperatur (T_3) und anschliessender Abkühlung auf Raumtemperatur (RT) mit einer Abkühlgeschwindigkeit (v_3) von 10 bis 50 °C/min durchgeführt wird.

[0026] Mit dem erfindungsgemässen Verfahren ist es möglich, grosse Einkristallkomponenten bzw. Komponenten mit gerichtet erstarrtem Gefüge aus bekannten Nickel-Basis-Superlegierungen herzustellen, welche einerseits porenfrei sind und die andererseits eine Mikrostruktur aufweisen, bei der die Flossbildung der γ' -Phase vermieden wird. Daher weisen die so hergestellten Komponenten verbesserte mechanischen Eigenschaften, insbesondere eine verbessert Ermüdungsfestigkeit bei niedriger Lastspielzahl (LCF) auf. Das Verfahren hat den Vorteil, dass es relativ einfach umsetzbar ist.

[0027] Es ist vorteilhaft, wenn die Bestimmung des Dendritenarmabstandes (X) gemäss Schritt A) auf metallographischem Wege erfolgt. Dies ist relativ einfach zu realisieren und kann beispielsweise bereits im Vorfeld des Verfahrens anhand von entsprechenden Proben erfolgen.

[0028] Weiterhin ist es von Vorteil, wenn die Abschreckgeschwindigkeit (v_i) von Lösungsglüh-temperatur (T_i) auf Raumtemperatur grösser als 70 °C/min ist, weil dann extrem feine gleichmässig verteilte δ -Partikel in der δ -Matrix erhalten werden.

[0029] Schliesslich ist es vorteilhaft, wenn das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung einer Komponente aus einer Nickel-Basis-Superlegierung mit folgender chemischer Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%): 5.6 Al, 9.0 Co, 6.5 Cr, 0.1 Hf, 0.6 Mo, 3 Re, 6.5 Ta, 1.0 Ti, 6.0 W, Rest Ni bei folgenden Behandlungsparametern durchgeführt wird:

- Lösungsglühen bei 1290-1310°C/4-6h/Schnellabkühlung mit v_1 δ 50 °C/min
- HIP-Prozess (isostatischer Druck > 160 MPa) mit Erwärmen und Glühen bei 1150 °C/4-8h/Schnellabkühlung mit v_2 δ 50 °C/min
- Glühen bei 870 °C/16-20h/Abkühlung mit v_3 im Bereich von 10-20 °C/min umfasst.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0030] In der Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel der Erfindung dargestellt. Es zeigen schematisch:

Fig. 1 das Zeit-Temperatur-Diagramm des sich an den Giessprozess anschliessenden Behandlungsverfahren zur Herstellung einer Einkristallkomponente

Fig. 2a-2c die jeweiligen zu Fig. 1 zugehörenden Gefüge (<001> Orientierung) und

Fig. 3a-3c

die Zeit-Temperatur- bzw. Druck-Temperatur-Diagramme für den HIP-Prozess in drei möglichen Varianten.

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0031] Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und der Zeichnungen näher erläutert.

[0032] Zur Herstellung einer grossen Einkristallkomponente/gerichtet erstarrten Komponente wurde die aus dem Stand der Technik bekannten Nickel-Basis-Superlegierungen CMSX4 mit folgender chemischer Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%) verwendet: 5.6 Al, 9.0 Co, 6.5 Cr, 0.1 Hf, 0.6 Mo, 3 Re, 6.5 Ta, 1.0 Ti, 6.0 W, Rest Ni.

[0033] Zunächst wurde die Komponente, beispielsweise eine Gastubinenschaufel, in ihre Form gegossen. Beim Erstarren dieser gegossenen Legierung entstehen aufgrund der Zusammensetzung, insbesondere des vergleichsweise hohen Re-Anteils, dendritischen Segregationen.

[0034] Rhenium ist ein sehr langsam diffundierendes Element, daher können diese Segregationen beim nachfolgenden Lösungsglühprozess nicht vollständig innerhalb einer akzeptablen Homogenisierungszeit beseitigt werden. Da die γ' -Phase, die sich während der Abkühlung ausscheidet, eine kleinere Gitterkonstante als die γ -Matrix hat und der γ/γ' -Gitterversatz in den Dendriten aber grösser ist als in den interdendritischen Gebieten, kommt es zur Ausbildung von inneren Spannungen während der Wärmebehandlung, insbesondere während des Abkühlens. Dies führt zu einer Degradation in der γ' -Mikrostruktur, indem sich die zunächst kubische Form von γ' in eine gestreckte Form von γ' verändert. Dies geht einher mit der Verschlechterung von mechanischen Eigenschaften, z. B. der Ermüdungsfestigkeit bei niedriger Lastspielzahl.

[0035] Um dies zu vermeiden wird daher zunächst der Dendritenarmabstand X in verschiedenen, beispielsweise den kritischen Bereichen der gegossenen Komponente ermittelt. Das kann z. B. auf metallographischem Wege erfolgen, wobei gegebenenfalls bereits im Vorfeld des Verfahrens dieser Abstand anhand von entsprechenden vorab gegossenen Proben ermittelt wird.

[0036] Weiterhin wird das langsamste Diffusionselement in der Zusammensetzung der jeweiligen Nickel-Basis-Superlegierung identifiziert zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D . Im vorliegenden Falle ist dieses Element, wie bereits oben dargelegt, Rhenium. Im Falle der im Abschnitt «Stand der Technik» oben beschriebenen Nickel-Basis-Superlegierung MC2 ist dieses Element Mo.

[0037] Aus den nun bekannten Daten, d.h. aus D und X , wird die erforderliche Zeit t kalkuliert, bei welcher die Komponente bei Lösungsglüh-Temperatur T_1 , welche einerseits niedriger ist als die Startschmelztemperatur T_{mi} , und andererseits aber hoch genug ist, um im notwendigen Wärmebehandlungsfenster zu liegen, gehalten werden muss, damit die Mikrosegregation dieses langsamsten Diffusionselementes auf γ 5% reduziert wird.

[0038] Diese kalkulierte Zeit t beträgt im vorliegenden Ausführungsbeispiel 4-6 h bei einer Lösungsglüh-Temperatur T_1 von 1290-1310 °C. Man kann sie ermitteln nach folgender Formel:

$$t = \frac{X^2}{4D} \ln \frac{1}{1-\gamma}$$

mit

X = Dendritenarmabstand

D = Diffusionskoeffizient (von Rh in Ni für das vorliegende Beispiel)

γ = Amplitude der Mikrosegregation (hier: 0.05 für eine Restsegregation von 5%)

[0039] In Fig. 1 ist das Zeit-Temperatur-Diagramm des sich an den Giessprozess anschliessenden Behandlungsverfahren zur Herstellung der Einkristallkomponente aus der o.g. Superlegierung schematisch dargestellt.

[0040] Das Lösungsglügen (Verfahrensschritt D) der gegossenen Komponente umfasst im vorliegenden Ausführungsbeispiel somit ein Erwärmen der Komponente auf die o.g. Lösungsglüh-Temperatur T_1 von 1290-1310 °C, ein Halten bei dieser Temperatur mit der oben kalkulierten Zeit t (4-6 h) und ein schnelles Abschrecken von der Lösungsglüh-Temperatur T_1 auf Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit v_1 γ 50 °C/min, um nach dem Abschrecken sehr feine gleichmässig verteilte γ' -Partikel in der γ -Matrix zu erhalten (schematische Darstellung des Gefüges siehe Fig. 2a). Bevorzugt ist die Abschreckgeschwindigkeit grösser 70 °C/min, weil dann ein Gefüge mit extrem feinen gleichmässig verteilten γ' -Partikeln in der γ -Matrix erhalten wird.

[0041] Erfindungsgemäss wird nach dem Lösungsglügen eine zweistufigen Ausscheidungsbehandlung zur Ausscheidung der γ' -Phase bei im Vergleich zu T_1 jeweils niedrigeren Temperaturen T_2 und T_3 durchgeführt (Verfahrensschritt E), wobei in der ersten Stufe der Ausscheidungsbehandlung ein HIP-Verfahren mit einem Druck p grösser 160 MPa und einer Abkühlgeschwindigkeit v_2 γ 50 °C/min angewendet wird. Die Endtemperatur des HIP-Verfahrens beträgt im vorliegenden Ausführungsbeispiel 1150 °C, die Haltezeit 4-6 h. Der aufgebrachte Enddruck während des HIP-Prozesses ist relativ hoch, er ist grösser als die durch die Inhomogenitäten im Gefüge hervorgerufenen inneren Spannungen. Durch diesen Verfahrensschritt werden vorteilhaft einerseits eventuell vorhandene Mikroporen im Gefüge geschlossen und andererseits Spannungen beseitigt, welche durch die rapide Abkühlung von Lösungsglüh-Temperatur T_1 auf Raumtemperatur bzw. durch eventuell vorhandenen Restinhomogenitäten im Gefüge hervorgerufen werden. Dadurch wird eine gerichtete Flossbildung der γ' -Phase verhindert, indem sich die bereits erwähnten kubischen γ' -Partikeln in der γ -Matrix bilden. Das nach dem

HIP-Behandlungsschritt vorliegende Gefüge besteht aus feinen gleichmässig verteilten kubischen $\#$ -Partikeln in der $\#$ -Matrix und ist schematisch in $\langle 001 \rangle$ Orientierung in Fig. 2b dargestellt.

[0042] Die Realisierung der ersten Stufe des Verfahrensschrittes D) ist in mehreren Varianten möglich. Entsprechende Zeit-Temperatur- bzw. Druck-Temperatur-Diagramme für den HIP-Prozess sind schematisch in den Fig. 3a) bis 3c) dargestellt.

[0043] Bei der ersten, in Fig. 3a dargestellten Variante, verlaufen die Temperatur und der Druck in Abhängigkeit von der Zeit nahezu identisch, d.h. während der Aufwärmphase steigen sowohl der auf die Komponente wirkende isostatische Druck p als auch die Temperatur T linear mit der Zeit an, bis die Temperatur T_2 und der isostatische Druck $p > 160$ MPa, also der isostatische Enddruck, erreicht sind. Nach dem Halten bei diesen Parametern über einen bestimmten Zeitraum erfolgt wiederum bei beiden Parametern eine lineare Abnahme der Werte in Abhängigkeit von der Zeit.

[0044] Im Vergleich zu Fig. 3a wird bei der in Fig. 3b dargestellten Variante dagegen phasenverschoben sofort bei Beginn der ersten Stufe des Verfahrensschrittes D) der isostatische Enddruck schlagartig aufgebracht, und auch während der Aufwärmphase konstant gehalten. Alle anderen Parameter sind hier analog zu Fig. 3a.

[0045] Schliesslich ist es in einer weiteren Variante auch möglich, die erste Stufe des Verfahrensschrittes D), d.h. den HIP-Prozess, so wie er in Fig. 3c dargestellt ist, durchzuführen. Der isostatische Enddruck p wird hier wiederum sofort schlagartig bei Beginn der Aufwärmphase aufgebracht, und über die gesamte Aufwärmphase, die Haltephase bei T_2 und zusätzlich auch über die gesamte Abkühlphase konstant gehalten. Erst dann, wenn die Komponente Raumtemperatur angenommen hat, wird die isostatische Druckbelastung schlagartig weggenommen.

[0046] Mit allen drei Varianten wird vorteilhafte eine Flossbildung im Gefüge verhindert.

[0047] Abschliessend wird als letzter Schritt des Verfahrens eine weitere Stufe der Ausscheidungswärmebehandlung der Komponente durchgeführt. Gemäss vorliegendem Ausführungsbeispiel wird dabei die Einkristallkomponente/gerichtet erstarrte Komponente auf eine Temperatur T_3 von 870 °C erwärmt, bei dieser Temperatur T_3 16-20 h lang gehalten und danach mit einer Abkühlgeschwindigkeit v_3 von ca. 50 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0048] Das nach diesem letzten Behandlungsschritt gebildete End-Gefüge gemäss vorliegender Erfindung ist schematisch für die $\langle 001 \rangle$ Orientierung in Fig. 2c dargestellt.

[0049] Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden vor allem chemische Inhomogenitäten zwischen dendritischen und interdendritischen Bereichen im Gefüge beseitigt, dadurch die Tendenz zur lokalen Flossbildung der $\#$ -Phase reduziert bzw. verhindert (im vorliegenden Ausführungsbeispiel konnte in den Kühlkanälen der Gasturbinenschaufel die Flossbildung der $\#$ -Phase verhindert werden) und somit die Eigenschaften der Komponenten, insbesondere die Ermüdungseigenschaften bei niedrigen Lastspielzahlen, verbessert.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung einer aus einer Nickel-Basis-Superlegierung bestehenden Einkristallkomponente oder gerichtet erstarrten Komponente, wobei die Komponente zunächst in bekannter Art und Weise unter Ausbildung eines Dendriten aufweisenden Gefüges in Form gegossen und nachfolgend ein Lösungsglühn zur Homogenisierung des Gussgefüges der Komponente sowie eine zweistufige Ausscheidungswärmebehandlung durchgeführt wird, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
 - Bestimmung des Dendritenarmabstandes ($\#$) in verschiedenen Bereichen der gegossenen Komponente,
 - Identifizierung des langsamsten Diffusionselementes in der Zusammensetzung der jeweiligen Nickel-Basis-Superlegierung zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten (D),
 - Kalkulation der erforderlichen Zeit (t), die notwendig ist, um die Segregation dieses langsamsten Diffusionselementes auf $\#$ 5% zu reduzieren bei einer Lösungsglühtemperatur (T_1), welche einerseits niedriger als die Startschmelztemperatur (T_m) ist, andererseits aber hoch genug ist, um im notwendigen Wärmebehandlungsfenster zu liegen,
 - Lösungsglühn der gegossenen Komponente, umfassend ein Erwärmen der Komponente auf die Lösungsglühtemperatur (T_1), ein Halten bei dieser Temperatur (T_1) mit der im Schritt C) kalkulierten Zeit (t) und ein Abschrecken von der Temperatur (T_1) auf Raumtemperatur (RT) mit einer Geschwindigkeit (v_1) $\#$ 50 °C/min,
 - Durchführung der zweistufigen Ausscheidungsbehandlung zur Ausscheidung der $\#$ -Phase bei jeweils niedrigeren Temperaturen (T_2) und (T_3) im Anschluss an den Schritt D), wobei in der ersten Stufe der Ausscheidungsbehandlung ein HIP-Verfahren mit einem isostatischen Druck (p) grösser 160 MPa bei der Haltetemperatur (T_2) und einer anschliessenden Abkühlung von der Temperatur (T_2) auf Raumtemperatur (RT) mit einer Abkühlgeschwindigkeit (v_2) $>$ 50 °C/min durchgeführt wird, und in der nachfolgenden zweiten Stufe der Ausscheidungsbehandlung eine Wärmebehandlung der Komponente bei einer Haltetemperatur (T_3) und einer anschliessenden Abkühlung von der Temperatur (T_2) auf Raumtemperatur (RT) mit einer Abkühlgeschwindigkeit (v_3) von 10 bis 50 °C/min durchgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestimmung des Dendritenarmabstandes (X) gemäss Schritt A) auf metallographischen Wege erfolgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abschreckgeschwindigkeit (v_1) gemäss Schritt D) $>$ 70 °C/min ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Nickel-Basis-Superlegierung mit folgender chemischer Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%): 5.6 Al, 9.0 Co, 6.5 Cr, 0.1 Hf, 0.6 Mo, 3 Re, 6.5 Ta, 1.0 Ti, 6.0 W, Rest Ni der Schritt des Lösungsglühens bei folgenden Parametern 1290-1310°C/4-6h/Schnellabkühlung mit $v_1 > 50$ °C/min durchgeführt wird, der Schritt der ersten Stufe der γ' -Ausscheidungsbehandlung einen HIP-Prozess mit einem isostatischen Druck (p) > 160 MPa bei einer Haltetemperatur (T_2) von 1150 °C und einer Haltezeit von 4-8h umfasst und eine Schnellabkühlung mit (v_2) > 50 °C/min erfolgt und die zweite Stufe der γ' -Ausscheidungsbehandlung ein Erwärmen und Halten bei 870 °C/16-20h/sowie eine Abkühlung mit einer Geschwindigkeit (v_3) von 10-50 °C/min umfasst.

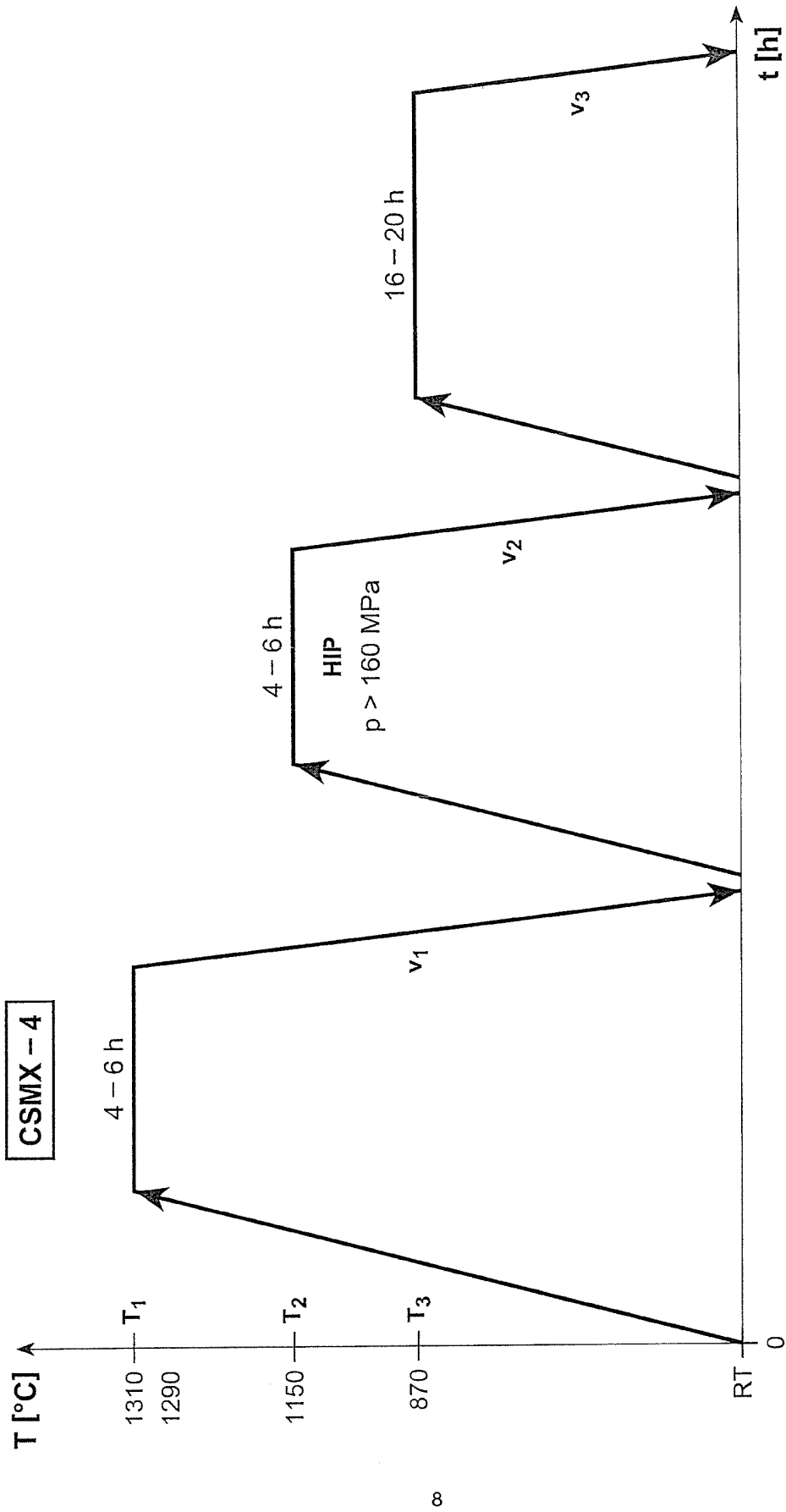


FIG. 1

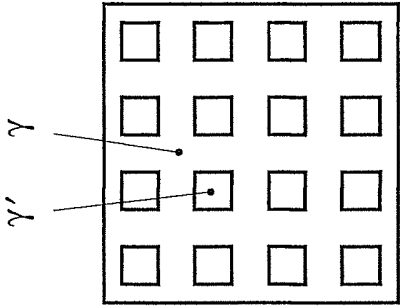


FIG. 2c

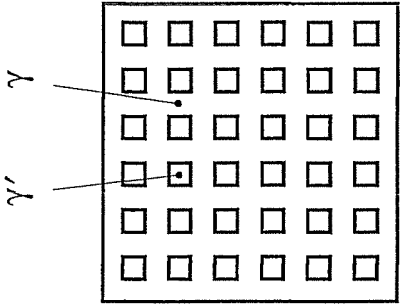


FIG. 2b

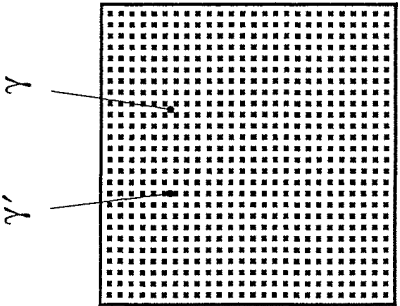


FIG. 2a

— T
- - - p

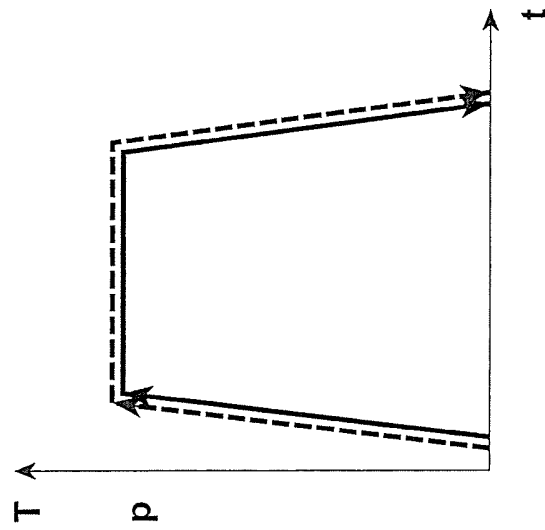


FIG. 3a

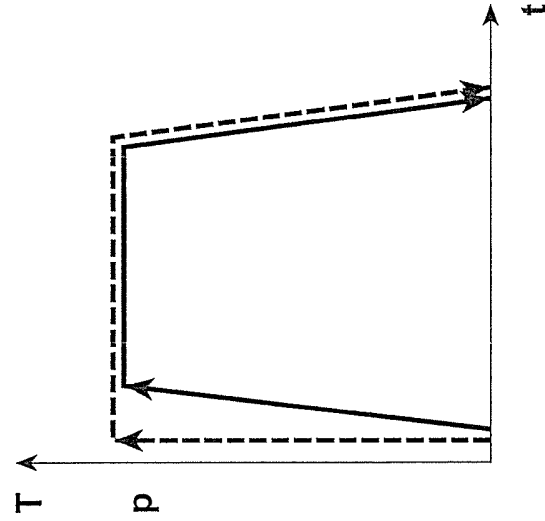


FIG. 3b

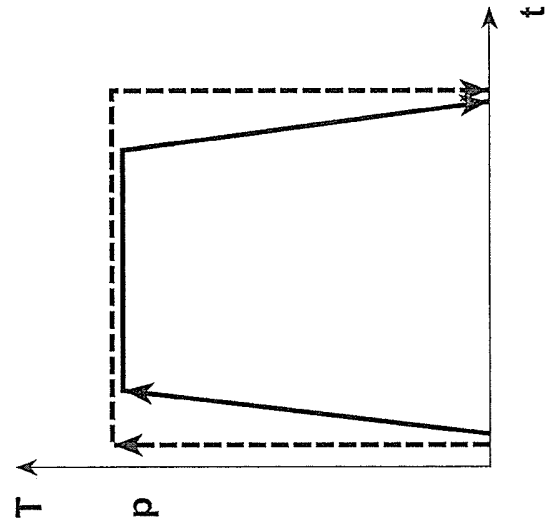


FIG. 3c

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

BERICHT ÜBER DIE RECHERCHE INTERNATIONALER ART

KENNZEICHNUNG DER NATIONALEN ANMELDUNG	AKTENZEICHEN DES ANMELDERS ODER ANWALTS
Nationales Aktenzeichen 1058/2010	Anmeldedatum 30-06-2010
Anmeldeland CH	Beanspruchtes Prioritätsdatum
Anmelder (Name) ALSTOM Tecnology ltd.	
Datum des Antrags auf eine Recherche internationaler Art 14-07-2010	Nummer, die die internationale Recherchenbehörde dem Antrag auf eine Recherche internationaler Art zugeteilt hat SN 54540
I. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (treffen mehrere Klassifikationsymbole zu, so sind alle anzugeben)	
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder sowohl nach der nationalen Klassifikation als auch nach der IPC C22F1/10 C22C19/05 C30B33/02	
II. RECHERCHIERTER SACHGEBIETE	
Recherchierter Mindestprüfstoff	
Klassifikationssystem	Klassifikationsymbole
IPC. 8	C22F C22C C30B
Recherchierte, nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen	
III. ☐ EINIGE ANSPRÜCHE HABEN SICH ALS NICHT RECHERCHIERBAR ERWIESEN (Bemerkungen auf Ergänzungsbogen)	
IV. ☐ MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG (Bemerkungen auf Ergänzungsbogen)	

Formblatt PCT/ISA 201 a (11/2000)

BERICHT ÜBER DIE RECHERCHE INTERNATIONALER ART

Nr. des Antrags auf Recherche

CH 10582010

A. KLASSENFÜHRUNG DES ANMELDEGEGENSTANDES		
INV.	C22F1/10	C22C19/05 C30B33/02
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C22F C22C C30B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE VERÖFFENTLICHUNGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	US 5 270 123 A (WALSTON WILLIAM S [US] ET AL) 14. Dezember 1993 (1993-12-14)	1-3
Y	* Anspruch 9; Abbildung 6 *	4
X	US 4 328 045 A (PEARSON DAVID D ET AL) 4. Mai 1982 (1982-05-04)	1-3
Y	* Anspruch 1 *	4
X	US 5 935 353 A (MURPHY WENDY H [US] ET AL) 10. August 1999 (1999-08-10)	1-3
Y	* Anspruch 1 *	4
Y	US 5 820 700 A (DELUCA DANIEL P [US] ET AL) 13. Oktober 1998 (1998-10-13)	4
	* Spalte 5, Zeilen 3-19 *	
-/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentanträge		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *I* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung befragt werden soll, oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *C* Veröffentlichung, die sich auf eine erscheinende Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausübung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist ** Spätere Veröffentlichung, die nach dem Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann abh. aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruht betrachten werden ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *S* Veröffentlichung, die Mitglied desselben Patentantrags ist		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der Recherche internationaler Art		Abschlusssdatum des Berichts über die Recherche internationaler Art
21. Oktober 2010		
Name und Postanschrift der internationalen Rechercheschreibende		Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.O. 5010 Patentlaan 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040 Fax: (+31-70) 340-3016		Rischar, Marc

Formblatt PCT/ISA/231 (Teil 3) (Januar 2004)

BERICHT ÜBER DIE RECHERCHE INTERNATIONALER ART

Nr. des Antrags auf Recherche

CH 10582010

C./Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE VERÖFFENTLICHUNGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
A	CHANG J-C ET AL: "DEVELOPMENT OF MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF A NI-BASE SINGLE-CRYSTAL SUPERALLOY BY HOT-ISOSTATIC PRESSING" JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE, ASM INTERNATIONAL, MATERIALS PARK, OH, US LNKD- DOI:10.1361/105994903770342953, Bd. 12, Nr. 4, 1. August 2003 (2003-08-01) , Seiten 420-425, XP001169993 ISSN: 1059-9495 * das ganze Dokument *	1-4
A	US 2002/124915 A1 (KOBAYASHI TOSHINARU [JP] ET AL) 12. September 2002 (2002-09-12) * Ansprüche 1-6; Abbildung 1 *	1-4
A	US 7 632 362 B2 (KONTER MAXIM [CH] ET AL) 15. Dezember 2009 (2009-12-15) * das ganze Dokument *	1-4

BERICHT ÜBER DIE RECHERCHE INTERNATIONALER ART

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Nr. des Antrags auf Recherche

CH 10582010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5270123	A	14-12-1993	US 5455120 A 03-10-1995
US 4328045	A	04-05-1982	KEINE
US 5935353	A	10-08-1999	DE 69617577 D1 17-01-2002 DE 69617577 T2 08-08-2002 EP 0763607 A1 19-03-1997 JP 3921264 B2 30-05-2007 JP 9165659 A 24-06-1997 JP 2006265734 A 05-10-2006 US 5695821 A 09-12-1997
US 5820700	A	13-10-1998	KEINE
US 2002124915	A1	12-09-2002	KEINE
US 7632362	B2	15-12-2009	AU 2003297316 A1 30-04-2004 CA 2498663 A1 25-03-2004 WO 2004024971 A1 25-03-2004 EP 1398393 A1 17-03-2004 EP 1540026 A1 15-06-2005 JP 2005539139 T 22-12-2005 MX PA05002833 A 16-08-2005 US 2005205174 A1 22-09-2005

Formular P1210BA/201 (Ausgang Patentfamilie) (Stand: 2009)