

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 640 150 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:

15.03.2000 Patentblatt 2000/11

(21) Anmeldenummer: **93909788.7**

(22) Anmeldetag: **11.05.1993**

(51) Int. Cl.⁷: **C22C 14/00**, C22C 1/00

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE93/00450

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/23582 (25.11.1993 Gazette 1993/28)

(54) **KOMPONENTE AUF DER BASIS INTERMETALLISCHER PHASEN DES SYSTEMS TITAN-ALUMINIUM UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SOLCHER KOMPONENTE**

COMPONENTS BASED ON INTERMETALLIC PHASES OF THE SYSTEM TITANIUM-ALUMINIUM AND PROCESS FOR PRODUCING SUCH COMPONENTS

CONSTITUANTS A BASE DE PHASES INTERMETALLIQUES DU SYSTEME TITANE-ALUMINIUM ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB LI

(30) Priorität: **12.05.1992 DE 4215017**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.03.1995 Patentblatt 1995/09

(73) Patentinhaber:
**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH
52425 Jülich (DE)**

(72) Erfinder:
• **QUADAKKERS, Willem, J.
NL-6363 BN Wijnandsrade (NL)**
• **GIL, Alexander
32-500 Chrzanow (PL)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 365 174 EP-A- 0 521 516

- **Week 9238, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-312611 & JP,A,4 218 649 (KOBE STEEL LTD) 10 August 1992**
- **Week 9223, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-189294 & JP,A,4 124 236 (SUMITOMO LIGHT METAL IND. CO.) 24 April 1992**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 265 (C-951)16. June 1992 & JP,A,4 063 237 (HONDA MOTOR CO. LTD) 28 February 1992**
- **Week 9141, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-299807 & JP,A,3 199 358 (MITSUBISHI MATERIALS KK)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 571 (C-790)19. December 1990 & JP,A,2 250 931 (NKK CORP.) 8 October 1990**
- **MASSALSKI, T.B. 'BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS' 1990, WILLIAM W. SCOTT, JR., US see page 225-page 226**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 640 150 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Komponente gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher Komponenten auf der Basis intermetallischer Phasen des Systems Titan-Aluminium mit einem Aluminiumgehalt zwischen 42 At% und 53 At%.

[0002] Intermetallische Phasen finden gegenwärtig zunehmendes Interesse als potentiell geeignete Konstruktionswerkstoffe für hochbelastete Komponenten bei hohen Betriebstemperaturen. Insbesondere die intermetallischen Phasen auf der Basis Titan-Aluminid besitzen aufgrund ihrer guten Festigkeit bei hohen Temperaturen in Kombination mit geringer Dichte vielfache Anwendungsmöglichkeiten, z.B. in solchen Fällen, bei der die mechanische Komponentenbelastung - teilweise - mit dem Auftreten von Fliehkräften bedingt ist. Beispielhaft seien hier die Turbinenschaufeln erwähnt.

[0003] In diesem Zusammenhang sind vor allem Titanaluminide mit einem Aluminiumgehalt im Bereich von 42 - 53 At%, insbesondere im Bereich von 45 - 50 At%, im Hinblick auf ihre guten mechanischen Eigenschaften von Bedeutung. Aus S.C. Huang and P.A. Siemers, Metall. Trans. 20A, (1989), S. 1899 ist das Phasendiagramm des Systems Titan-Aluminium bekannt.

[0004] Es zeigt in diesem Aluminium-Konzentrationsbereich die intermetallischen Phasen Ti_3Al und $TiAl$. Diese Werkstoffe zeigen jedoch eine mangelhafte Oxidations- bzw. Korrosionsbeständigkeit in nachteiliger Weise bei Betriebstemperaturen einer Komponente auf dieser Basis im Bereich von 700°C bis etwa 900°C. Begründet wird dieser Nachteil damit, daß die genannten Titanaluminide bei diesen Temperaturen, trotz des hohen Aluminiumgehaltes, keine schützenden, stabilen Oxidschichten auf Al_2O_3 -Basis bilden. Statt dessen sollen tatsächlich, insbesondere nach längeren Oxidationszeiten, Schichten auf TiO_2 -Basis, die eine hohe Oxidationsrate aufweisen, entstehen. Dies führe zu einem schnellen Verlust an Wandstärke und damit zu einer Schädigung einer aus diesem Material hergestellten Komponente.

[0005] Aus der Werkstofftechnologie im Bereich der Hochtemperatur-Werkstoffe, wie z.B. solche auf $NiCrAl$ -Basis, sind oxidationshemmende Schutzschichten, z.B. vom Typ $Ni(Co)CrAlY$ bekannt. Solche Schutzschichten könnten jedoch, auf Titanaluminid aufgebracht, die Materialeigenschaften dieses Materials ungünstig beeinflussen, insbesondere durch Interdiffusionsvorgänge, die die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Belastbarkeit des Materials stark herabsetzen können. Darüber hinaus zeigen derartige Schutzschichten immer herstellungs- und/oder betriebsbedingte Fehlstellen, wie z.B. Poren oder Risse, die dazu führen können, daß eine starke lokale Korrosion des von dieser Schutzschicht abgedeckten Materials - hier Titanaluminid - erfolgt.

[0006] Schließlich ist es bekannt, Werkstoffoberflächen durch sogenannte Alitiverfahren dahingehend zu verbessern, daß der Aluminiumgehalt einer solchen Oberfläche angereichert wird. Dies führt zunächst zwar zu besseren Oxidationseigenschaften, es bildet sich dabei in nachteiliger Weise die intermetallische Phase $TiAl_3$, die zu sehr starker Rißbildung führt. Infolgedessen tritt eine Rißanfälligkeit bzw. Versprödung der so oberflächenbehandelten Komponente auf.

[0007] Es ist somit Aufgabe der Erfindung, eine Komponente der eingangs bezeichneten Art zu schaffen, bei der die guten mechanischen Eigenschaften des Titanaluminids definiert und die Anforderungen der Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit bei Einsatztemperaturen bis zu 900°C gewährleistet sind. Darüber hinaus ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Komponente der eingangs bezeichneten Art zu schaffen, bei dem, ohne die vorher gezeigten Nachteile, eine reproduzierbare Herstellung solcher Komponente ermöglicht wird.

[0008] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch eine Komponente gemäß Anspruch 1.

[0009] Ferner wird die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 2.

[0010] Es wurde gefunden, daß die Oxidationsbeständigkeit von Titanaluminiden mit Aluminiumgehalten von 42 - 52 At% Aluminium nicht nur von der exakten Zusammensetzung des Werkstoffes bzw. der Legierung, sondern vielmehr vom Gefüge abhängig ist. Ein Titanaluminid mit vorgegebener Zusammensetzung kann, abhängig vom jeweiligen Gefüge, bei Auslagerung in dem oben genannten Temperaturbereich von bis zu 900°C, insbesondere von 700 - 900°C, sowohl eine langsam wachsende Al_2O_3 -Schicht als auch eine schnell wachsende TiO_2 -Schicht bilden.

[0011] Es wurde gefunden, daß durch eine eutektoiden Reaktion (Ti_3Al und $TiAl$) ein Legierungsgefüge entsteht, das bei Hochtemperatureinsatz der aus diesem Material hergestellten Komponente zur Bildung einer Al_2O_3 -Schicht führt.

[0012] Es wurde ferner gefunden, daß das Titanaluminid für den Fall, daß neben einem solchen eutektoiden Gefüge auch primär und sekundär ausgeschiedene $TiAl$ -Phasen im Oberflächenbereich vorhanden sind, dieses Material bei Hochtemperatureinsatz bis zu 900°C lokal zu einer TiO_2 -Schichtbildung führt, die sich nach längerer Auslagerungszeit über die gesamte Oberfläche des Materials in nachteiliger Weise ausbreitet.

[0013] Es hat sich gezeigt, daß die Bildung der für die Oxidation- und Korrosionsbeständigkeit des Materials günstigen Al_2O_3 -Schicht gewährleistet ist, wenn die aus Titanaluminid hergestellte Komponente ein nur auf den Oberflächenbereich beschränktes Gefüge mit einer vollständig eutektoiden Reaktion, mit einer lamellaren, $Ti_3Al/TiAl$ -Struktur, zeigt.

[0014] Es ergeben sich dabei zwei alternative Möglichkeiten, eine solche Komponente zu erhalten:

- Ausgehend von einer Titan-Aluminium-Schmelze mit einem Aluminiumgehalt zwischen 42 - 53 At% kann durch ausreichend schnelles Abschrecken direkt die auf den Oberflächenbereich beschränkte, erwünschte Struktur der so hergestellten Komponente erhalten werden.
- Für den Fall, daß die Komponente, aus der Schmelze hergestellt, durch langsames Abschrecken noch nicht die erwünschte lamellare eutektoider Struktur aufweist, wie dies auch beim durch Gießen oder Schmieden gefertigten Material bzw. Bauteil der Fall ist, kann eine solche Komponente in geeigneter Weise so wärmebehandelt werden, daß nach anschließendem, ausreichend schnellem Abschrecken auch eine solche Komponente die gewünschte Struktur auf der Oberfläche aufweist.

[0015] Dazu wird in vorteilhafter Weise die Komponente bei einer Temperatur wärmebehandelt, bei der lt. Ti-Al-Phasendiagramm nur noch α -Ti nach Möglichkeit vorliegt. Die optimale Wärmebehandlungstemperatur soll je nach Zusammensetzung des Titanaluminids zumindest möglichst nahe dem Stabilitätsbereich des α -Ti im Phasendiagramm liegen. Sollte es sich beim Ausgangswerkstoff der Komponente nicht um binäres Titanaluminid, sondern um ein solches mit weiteren ternären oder quaternären Legierungszusätzen handeln, kann für diesen Fall die geeignetste Wärmebehandlungstemperatur experimentell ermittelt werden.

[0016] Bei einer zweckmäßigen Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Wärmebehandlungstemperatur im Bereich von 1300°C - 1430°C, insbesondere bei 1400°C gewählt.

[0017] Je nach Wahl der Wärmebehandlungstemperatur soll die Dauer der Wärmebehandlung zweckmäßigerweise bis zu mehreren Stunden, z.B. bis zu 4 Stunden, insbesondere 30 Minuten bis 4 Stunden betragen.

[0018] In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine zusätzliche Wärmebehandlung der Oberfläche der bereits wärmebehandelten Komponente gelehrt. Dies ist dann von besonderer Bedeutung, wenn die mittels der ersten Wärmebehandlung erzeugte lamellare eutektoider Struktur an der Oberfläche der Komponente unvollständig ist. Es ist z.B. vorstellbar, daß die Oberfläche der zunächst wärmebehandelten Komponente mechanisch noch bearbeitet wird, so daß die zunächst erhaltene lamellare Struktur teilweise in mehr oder minderer Weise von der Komponente z.B. mechanisch entfernt wird. Dabei kann eine solche zusätzliche Wärmebehandlung, insbesondere im Oberflächenbereich, der diese gewünschte Struktur nicht mehr aufweist, vorgenommen werden.

[0019] In einer vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine lokal definierte Wärmebehandlung mit Hilfe eines Lasers, eines Elektronen-

strahls oder einer Hochfrequenzinduktionsspule vorgeschlagen. Im übrigen kann auch eine Kombination dieser Oberflächenbehandlungsmethoden erfolgen. Dabei kann, je nach erwünschter Dicke der lamellaren Oberflächenstruktur, eine Oberflächenzone von bis zu 100 µm oder mehr lokal aufgeschmolzen oder bis auf ausreichend hohe Temperaturen, insbesondere im oben genannten Stabilitätsbereich des α -Ti, z.B. etwa 1400°C, erhitzt werden. Je nach geforderten mechanischen und korrosionsbeständigen Eigenschaften der Komponente kann die Breite der wärmebehandelten Oberflächenzone gezielt eingestellt werden. Z.B. hat eine geringe Breite dieser Zone den Vorteil, daß das Innere der Bauteilkomponente möglichst wenig in ihren mechanischen Eigenschaften beeinflusst wird. Andererseits wird gleichzeitig gewährleistet, daß durch die geringe Wärmeeinbringung bereits durch eine normale Luftabkühlung die gewünschte hohe Abkühlgeschwindigkeit erreicht wird. Dabei kann es zweckmäßig sein, die Abkühlgeschwindigkeit durch eine zusätzliche separate Gaskühlung zu erhöhen.

[0020] Eine vorteilhafte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich schließlich für den Fall, daß mit Hilfe einer Hochfrequenzheizung, insbesondere mit Hilfe einer Hochfrequenzinduktionsspule, die Komponente wärmebehandelt wird. Dabei wird diese Komponente in Abhängigkeit der gewünschten Eindringtiefe des Oberflächengefüges aus feinlamellarer, eutektoider $Ti_3Al/TiAl$ -Struktur mit einer geeigneten Geschwindigkeit durch die Spule bewegt. Dabei kann, je nach geforderten mechanischen und/oder korrosionsbeständigen Eigenschaften der Komponente, die Eindringtiefe der günstigen lamellaren Struktur lokal definiert eingestellt werden.

[0021] Im übrigen können die genannten Oberflächenmethoden auch zur erstmaligen Beschichtung einer erfindungsgemäßen Komponente, mit einem in der gewünschten Weise strukturierten Gefüge, eingesetzt werden. Diese Methoden beschränken sich damit nicht auf den Einsatz für eine weitere nach einer ersten Wärmebehandlung.

Patentansprüche

1. Komponente, insbesondere bis zu einer Einsatztemperatur von bis zu 900°C mechanisch hoch belastbare und langfristig oxidations- und korrosionsbeständige Komponente, auf der Basis intermetallischer Phasen des Systems Titan-Aluminium mit einem Aluminiumgehalt zwischen 42 At% und 53 At%,
gekennzeichnet durch
eine nur auf den Oberflächenbereich beschränkte Ausbildung dieser Komponentenoberfläche mit einer lamellaren, eutektoiden $Ti_3Al/TiAl$ -Struktur.
2. Verfahren zur Herstellung von mechanisch hochbelastbaren, oxidations- und korrosionsbeständigen

Komponenten auf der Basis intermetallischer Phasen des Systems Titan-Aluminium mit einem Aluminiumgehalt zwischen 42 At% und 53 At%,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Titan-Aluminium-Schmelze oder eine wärmebehandelte Komponente aus Titanaluminid wärmebehandelt wird bei einer Temperatur im, oder möglichst nahe am Stabilitätsbereich des α -Titans im Titan-Aluminium-Phasendiagramm und anschließend so abgeschreckt wird, daß dabei als Legierungsgefüge an der Komponentenoberfläche eine nur auf diesen Oberflächenbereich beschränkte, lamellare, eutektoide $Ti_3Al/TiAl$ -Struktur gebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß eine Wärmebehandlungstemperatur von 1300°C bis 1430°C, insbesondere von 1400°C gewählt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Dauer der Wärmebehandlung bis zu vier Stunden, insbesondere 30 Minuten bis vier Stunden, beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Oberfläche der bereits wärmebehandelten Komponente bei unvollständiger, insbesondere bei teilweise entfernter eutektoider $Ti_3Al/TiAl$ -Struktur, wärmebehandelt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Komponentenoberfläche lokal definiert wärmebehandelt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Wärmebehandlung mit Hilfe eines Lasers, eines Elektronenstrahls oder einer Hochfrequenzinduktionsspule oder einer Kombination dieser Methoden erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

daß im Falle einer Wärmebehandlung der Komponente mit Hilfe einer Hochfrequenzinduktionsspule, die Komponente, in Abhängigkeit der ggfs. lokal definiert gewünschten Eindringtiefe des die feinelamellaren, eutektoiden $Ti_3Al/TiAl$ -Struktur aufweisenden Oberflächengefüges, mit geeigneter Geschwindigkeit durch die Spule bewegt wird.

Claims

1. Component, more particularly a component adapted to be highly stressed mechanically to an operating temperature of up to 900°C and having long-term resistance to oxidation and corrosion, based on intermetallic phases of the system titanium-aluminium with an aluminium content of between 42 At% and 53 At%, characterised in that this component surface is configured to have a lamellar, eutectoid $Ti_3Al/TiAl$ structure which is limited only to the surface zone.
2. Process for producing components adapted to be highly stressed mechanically and having long-term resistance to oxidation and corrosion, based on intermetallic phases of the system titanium-aluminium with an aluminium content of between 42 At% and 53 At%, characterised in that the titanium-aluminium melt or a heat-treated component of titanium aluminide is heat-treated at a temperature in or as near as possible to the stability range of the α -titanium in the titanium-aluminium phase plot and is subsequently quenched in such a way as to form a lamellar, eutectoid $Ti_3Al/TiAl$ structure on the component surface as an alloy structure which is limited only to said surface zone.
3. Process according to claim 2, characterised in that a heat treatment temperature of 1300°C to 1430°C is chosen, more particularly 1400°C.
4. Process according to either of claims 2 and 3, characterised in that the heat treatment lasts for up to four hours, more particularly 30 minutes to four hours.
5. Process according to any of claims 2 to 4, characterised in that the surface of the component that has already been heat-treated is heat-treated with an incomplete eutectoid $Ti_3Al/TiAl$ structure, more particularly with said structure having partially been removed.
6. Process according to any of claims 2 to 5, characterised in that the component surface is heat-treated in a locally defined manner.
7. Process according to any of claims 2 to 6, characterised in that the heat-treatment involves the use of a laser, an electron beam or a high-frequency induction coil, or a combination of these methods.
8. Process according to any of claims 2 to 7, characterised in that in the case where the heat-

treatment of the component involves a high-frequency induction coil, the component is moved through the coil at a suitable speed in dependence on the desired depth of penetration of the surface structure incorporating the finely lamellar, eutectoid $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$ structure, locally defined if appropriate.

Revendications

1. Élément, notamment élément pouvant être chargé fortement du point de vue mécanique jusqu'à une température d'utilisation allant jusqu'à 900°C et ayant une résistance de longue durée à l'oxydation et à la corrosion à base de phases intermétalliques du système titane-aluminium ayant une teneur en aluminium comprise entre 42 % en atome et 53 % en atome, caractérisé par une constitution limitée seulement à la région superficielle de la surface de cet élément à structure $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$ lamellaire eutectoïde. 10 15 20
2. Procédé de fabrication d'éléments aptes à résister à de fortes charges du point de vue mécanique et résistant à l'oxydation et à la corrosion à base de phases intermétalliques du système titane-aluminium ayant une teneur en aluminium comprise entre 42 % en atome et 53 % en atome caractérisé, en ce qu'il consiste à traiter thermiquement le mélange fondu de titane et d'aluminium ou un élément traité thermiquement d'aluminure de titane, à une température dans le domaine de stabilité aussi proche que possible du domaine de stabilité du titane α , dans le diagramme de phase titane-aluminium et ensuite à lui faire subir une trempe de manière à former, comme texture d'alliage à la surface de l'élément, une structure $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$ lamellaire eutectoïde, limitée seulement à cette région de surface. 25 30 35 40
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé, en ce qu'il consiste à choisir une température de traitement thermique de 1300°C à 1430°C, notamment de 1400°C. 45
4. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 3, caractérisé, en ce que la durée du traitement thermique va jusqu'à 4 h, et va notamment de 30 min à 4 h. 50
5. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 4, caractérisé, en ce qu'il consiste à traiter thermiquement la surface de l'élément déjà traité thermiquement, alors que la structure de $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$ eutectoïde est incomplète, et notamment est partiellement éliminée. 55

6. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 5, caractérisé, en ce qu'il consiste à traiter thermiquement de manière définie localement la surface de l'élément.
7. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 6, caractérisé, en ce qu'il consiste à effectuer le traitement thermique à l'aide d'un laser, d'un faisceau d'électrons ou d'une bobine d'induction haute fréquence ou d'une combinaison de ces méthodes.
8. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 7, caractérisé, en ce que dans le cas d'un traitement thermique de l'élément à l'aide d'une bobine d'induction haute fréquence, l'élément est déplacé en fonction de la profondeur de pénétration souhaitée, définie éventuellement localement, de la texture de surface présentant la structure de $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$ à lamelles fines et eutectoïde, à une vitesse qui convient dans la bobine.