

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 87117524.6

Int. Cl. 4: C22F 1/10, C22C 32/00

Anmeldetag: 27.11.87

Priorität: 19.12.86 CH 5111/86

Anmelder: **BBC Brown Boveri AG**  
 Haselstrasse  
 CH-5401 Baden(CH)

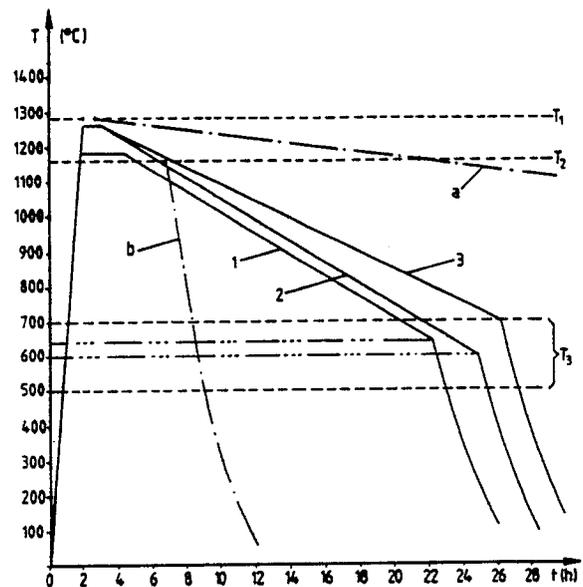
Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 20.07.88 Patentblatt 88/29

Erfinder: **Nazmy, Mohamed, Yousef, Dr.**  
 Zelglistrasse 30  
 CH-5442 Fislisbach(CH)

Benannte Vertragsstaaten:  
 CH DE FR GB LI

Verfahren zur Erhöhung der Duktilität eines in groben Längsgerichteten stengelförmigen Kristalliten vorliegenden Werkstücks aus einer oxyddispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierung bei Raumtemperatur.

Verfahren zur Erhöhung der Duktilität eines in groben längsgerichteten stengelförmigen Kristalliten vorliegenden Werkstücks aus einer oxyddispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierung bei Raumtemperatur, indem das zuvor zonengeglühte Werkstück unter Argonatmosphäre während 1/2 h bis 5 h einer Lösungsglühung im Temperaturbereich zwischen 1160 und 1280 °C und anschliessend einer gezielten Abkühlung mit einer Geschwindigkeit von 0,1 °C/min bis 5 °C/min bis auf eine Temperatur von 500 bis 700 °C unterworfen wird. Daraufhin wird das Werkstück an Luft bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Bevorzugte gezielte Abkühlungsgeschwindigkeit: ca. 0,5 °C/min.



EP 0 274 631 A1

## Verfahren zur Erhöhung der Duktilität eines in groben längsgerichteten stengelförmigen Kristalliten vorliegenden Werkstücks aus einer oxyddispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierung bei Raumtemperatur

### Technisches Gebiet

Oxyddispersionsgehärtete Superlegierungen auf der Basis von Nickel, welche dank ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen beim Bau thermischer Maschinen Verwendung finden. Bevorzugte Verwendung als Schaufelwerkstoff für Gasturbinen.

Die Erfindung bezieht sich auf die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von oxyddispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierungen mit insgesamt optimalen Eigenschaften bezüglich Hochtemperaturfestigkeit, Langzeitstabilität und Duktilität.

Insbesondere betrifft sie ein Verfahren zur Erhöhung der Duktilität eines in groben längsgerichteten stengelförmigen Kristalliten vorliegenden Werkstücks aus einer oxyddispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierung bei Raumtemperatur, wobei das Werkstück pulvermetallurgisch hergestellt, stranggepresst oder geschmiedet oder heiss-isostatisch gepresst und anschliessend zonengeglüht wird.

### Stand der Technik

Zum Stand der Technik wird folgende Literatur zitiert:

- G.H. Gessinger, Powder Metallurgy of Superalloys, Butterworths, London, 1984
- R.F. Singer and E. Arzt, To be published in: Conf. Proc. "High Temperature Materials for Gas Turbines", Liège, Belgium, Oktober 1986
- J.S. Benjamin, Metall. Trans. 1970, 1, 2943 - 2951
- M.Y. Nazmy and R.F. Singer, Effect of inclusions on tensile ductility of a nickel-base oxide dispersion strengthened superalloy, Scripta Metallurgica, Vol. 19, pp. 829-832, 1985, Pergamon Press Ltd.
- T.K. Glasgow, "Longitudinal Shear Behaviour of Several Oxide Dispersion Strengthened Alloys", NASA TM-78973 (1978).

Oxyddispersionsgehärtete Nickelbasis-Superlegierungen zeichnen sich durch hohe Warmfestigkeit, insbesondere Kriechfestigkeit und Ermüdungsfestigkeit bei höchsten Arbeitstemperaturen aus. In tieferen Temperaturbereichen, insbesondere bei Raumtemperaturen sind jedoch diese Legierungen vergleichsweise spröde und haben ausserdem im Vergleich zu konventionellen Hochtemperaturlegierungen eine geringe Scherfestigkeit. Dies erschwert ihre Verwendung als Schaufelmate-

rial im Gasturbinenbau, da eine Rotorschaukel in der Regel zeitlich und örtlich sehr verschiedenen komplexen thermischen und mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt ist. Insbesondere der Schaufelfuss, meist eine Art "Tannenbaumkonstruktion" zwecks Verankerung im Rotorkörper ist stets Zug-, Druck- und Schubspannungen unterworfen und demzufolge besonders gefährdet. Ausserdem sollte er Deformationen übernehmen können, um sich den Betriebsbedingungen anpassen zu können. Der zu verwendende Werkstoff muss daher eine bestimmte minimale Duktilität und Scherfestigkeit aufweisen.

Es besteht daher ein Bedürfnis, die obigen Mängel weitgehend zu beseitigen und Wege zur Verbesserung des Werkstoffverhaltens im Betrieb aufzuzeigen.

### 20 Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verbesserung der Duktilität eines aus einer grobkörnigen oxyddispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierung bestehenden Werkstücks anzugeben, das sich einfach durchführen lässt und den übrigen Werkstoffeigenschaften, insbesondere im Hochtemperaturbereich keinen Abbruch tut. Das Verfahren soll insbesondere die vergleichsweise geringe Duktilität in der Querrichtung der längsgerichteten Stengelkristallite nachhaft erhöhen. Damit einher soll eine Erhöhung der Scherfestigkeit erreicht werden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass im eingangs erwähnten Verfahren das Werkstück nach dem Zonenglühen unter Argonatmosphäre während 1/2 bis 5 h einer Lösungsglühung bei einer Temperatur zwischen 1160 und 1280 °C unterworfen und anschliessend mit einer Geschwindigkeit zwischen 0,1 °C/min und 5 °C/min bis auf eine Temperatur von 500 bis 700 °C abgekühlt und daraufhin in Luft bis auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Der Grossteil der kommerziell verwendeten oxyddispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierungen enthält ausser den Dispersoiden die bekannte  $\gamma'$ -Phase in feinverteilten Auscheidungen. Es konnte gezeigt werden, dass die Duktilität insbesondere im tiefen Temperaturbereich (z.B. bei Raumtemperatur) wesentlich von der Menge, Form und Verteilung dieser  $\gamma'$ -Phase abhängig ist. Es handelt sich also darum, diese Phase in eine geeignete Form bzw. in der Matrix in Lösung zu bringen, was

erfindungs gemäss mit Hilfe der oben genannten Wärmebehandlung und gezielter Abkühlung des Werkstücks geschieht. Da die Hochtemperatureigenschaften der oxyddispersionsgehärteten Legierungen hauptsächlich durch die Dispersoide bestimmt sind, werden Kriechgrenze und Ermüdungsfestigkeit durch die mindestens teilweise Lösung der  $\gamma'$ -Phase in der Matrix in Anbetracht der höchsten Einsatztemperatur der Legierung nicht nachteilig beeinflusst.

#### Weg zur Ausführung der Erfindung

Die Erfindung wird anhand der durch eine Figur näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben:

Dabei zeigt die Figur:

Ein Diagramm des Temperaturverlaufs in Funktion der Zeit bei der Durchführung des Verfahrens.  $T_1$  ist die höchstzulässige Lösungstemperatur für die  $\gamma'$ -Phase in der  $\gamma$ -Matrix, welche durch den Schmelzpunkt der tiefstschmelzenden Phase der Superlegierung bestimmt wird. Um mit Sicherheit ein Anschmelzen dieser Phase zu verhindern, muss  $T_1$  noch um einen Wert von ca. 10 °C unter dem tiefsten Schmelzpunkt (Soliduspunkt) der Legierung liegen.  $T_2$  ist die mindest notwendige Lösungsglühtemperatur für die  $\gamma'$ -Phase in der  $\gamma$ -Matrix. Dabei wird angenommen, dass nach einer endlichen Zeit, welche im Betrieb vertretbar ist (d.h. nach einigen Stunden) die gesamte Masse der  $\gamma'$ -Phase in feste Lösung in der  $\gamma$ -Matrix übergegangen ist. a ist die obere Grenze des Temperaturverlaufs der langsamen Abkühlung des Werkstücks, die durch praktische Betriebsbedingungen gegeben ist. Eine noch langsamere Abkühlung wäre unwirtschaftlich und ist nicht notwendig. b ist die untere Grenze des Temperaturverlaufs der langsamen Abkühlung des Werkstücks. Eine schnellere Abkühlung ist nicht zulässig, da sich dabei zumindest ein Teil der in Lösung befindlichen  $\gamma'$ -Phase wieder ausscheiden würde. Kurve 1 bezieht sich auf den Temperaturverlauf der Wärmebehandlung des Werkstoffs MA 6000 gemäss Beispiel 1, Kurve 2 auf denjenigen von MA 6000 gemäss Beispiel 2. Der Temperaturverlauf nach Kurve 3 bezieht sich auf ein Werkstück der Legierung gemäss Beispiel 3.

#### Ausführungsbeispiel 1:

Siehe Kurve 1 der Figur!

Aus einer oxyddispersionsgehärteten Nickelbasislegierung mit dem Handelsnamen MA 6000 (INCO) wurde eine prismatische Probe von 180 mm Länge, 50 mm Breite und 12 mm Dicke her-

ausgearbeitet. Der Werkstoff hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

	Cr = 15 Gew.-%
	W = 4,0 Gew.-%
5	Mo = 2,0 Gew.-%
	Al = 4,5 Gew.-%
	Ti = 2,5 Gew.-%
	Ta = 2,0 Gew.-%
	C = 0,05 Gew.-%
10	B = 0,01 Gew.-%
	Zr = 0,15 Gew.-%
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1,1 Gew.-%
	Ni = Rest

15

Das Ausgangsmaterial hatte beim Hersteller folgende thermomechanischen und thermischen Behandlungen durchgemacht:

- Warmstrangpressen
- 20 - Warmwalzen
- Zonenglühen auf längliches Grobkorn bei 1270 °C
- Glühen bei 1230 °C/1/2 h, Luftabkühlung
- Glühen bei 955 °C/2 h, Luftabkühlung
- 25 - Glühen bei 845 °C/24 h, Luftabkühlung

30

Die mechanischen Eigenschaften des in Form von langgestreckten Kristalliten vorliegenden Materials im Anlieferungszustand wurden wie folgt bestimmt (Werte bei Raumtemperatur in langer Querrichtung der Kristallite):

- Streckgrenze (0,2 %) 1095 MPa
- Zugfestigkeit 1187 MPa
- 35 - Dehnung 2,48 %

40

Das Werkstück wurde nun einer Wärmebehandlung wie folgt unterworfen:

- Erwärmen unter Argonatmosphäre bis auf 1180 °C
- Lösungsglühen bei 1180 °C während 2 1/2 h
- Abkühlen bis auf 640 °C mit einer Geschwindigkeit von 0,5 °C/min
- 45 - Abkühlen bis auf Raumtemperatur an Luft

50

Nach dieser Behandlung stellten sich die mechanischen Eigenschaften wie folgt (Werte bei Raumtemperatur in langer Querrichtung der Kristallite):

- Streckgrenze (0,2 %) 930 MPa
- Zugfestigkeit 1147 MPa
- 55 - Dehnung 4,30 %

## Ausführungsbeispiel 2:

Siehe Kurve 2 der Figur!

Aus der Nickelbasislegierung MA 6000 mit der Zusammensetzung gemäss Beispiel 1 wurde eine Gasturbinenschaufel mit folgenden Massen des Schaufelblattes (Tragflügelprofil) herausgearbeitet:

- Höhe = 160 mm
- Breite = 40 mm
- max. Dicke = 8 mm
- Profilhöhe = 13 mm

Das Ausgangsmaterial hatte beim Hersteller folgende thermomechanischen und thermischen Behandlungen durchgemacht:

- Warmstrangpressen
- Zonenglühen auf längliches Grobkorn bei 1270 °C

Die mechanischen Eigenschaften des in Form von langgestreckten Kristalliten vorliegenden Materials im Anlieferungszustand wurden wie folgt bestimmt (Werte bei Raumtemperatur):

In Längsrichtung der Kristallite:

- Streckgrenze (0,2 %) 1186 MPa
- Zugfestigkeit 1210 MPa
- Dehnung 1,37 %

In Querrichtung der Kristallite:

- Streckgrenze (0,2 %) 1228 MPa
- Zugfestigkeit 1232 MPa
- Dehnung 0,33 %

Das Werkstück wurde nun einer Wärmebehandlung wie folgt unterworfen:

- Erwärmen unter Argonatmosphäre bis auf 1260 °C
- Lösungsglühen bei 1260 °C während 1 h
- Abkühlen bis auf 600 °C mit einer Geschwindigkeit von 0,5 °C/min
- Abkühlen bis auf Raumtemperatur an Luft

Nach dieser Behandlung stellten sich die mechanischen Eigenschaften wie folgt (Werte bei Raumtemperatur):

In Längsrichtung der Kristallite:

- Streckgrenze (0,2 %) 1028 MPa
- Zugfestigkeit 1200 MPa
- Dehnung 5,37 %

In Querrichtung der Kristallite:

- Streckgrenze (0,2 %) 1038 MPa
- Zugfestigkeit 1165 MPa
- Dehnung 1,97 %

Ausführungsbeispiel 3:

Siehe Kurve 3 der Figur!

Aus einer oxyddispersionsgehärteten Nickelbasislegierung wurde eine prismatische Probe von 120 mm Länge, 40 mm Breite und 10 mm Dicke herausgearbeitet. Der Werkstoff hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

- Cr = 19,6 Gew.-%
- W = 3,6 Gew.-%
- Mo = 2,0 Gew.-%
- Al = 6,0 Gew.-%
- Fe = 1,4 Gew.-%
- C = 0,04 Gew.-%
- B = 0,017 Gew.-%
- Zr = 0,12 Gew.-%
- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,1 Gew.-%
- Ni = Rest

Das Ausgangsmaterial hatte beim Hersteller folgende thermomechanischen und thermischen Behandlungen durchgemacht:

- Warmstrangpressen
- Zonenglühen auf längliches Grobkorn bei 1260 °C
- Glühen bei 1230 °C/1/2 h, Luftabkühlung
- Glühen bei 955 °C/2 h, Luftabkühlung
- Glühen bei 845 °C/24 h, Luftabkühlung

Die mechanischen Eigenschaften des in Form von langgestreckten Kristalliten vorliegenden Materials im Anlieferungszustand wurden wie folgt bestimmt (Werte bei Raumtemperatur in Querrichtung der Kristallite):

- Streckgrenze (0,2 %) 1316 MPa
- Zugfestigkeit 1348 MPa
- Dehnung 0,41 %

Das Werkstück wurde nun einer Wärmebehandlung wie folgt unterzogen:

- Erwärmen unter Argonatmosphäre bis auf 1260 °C
- Lösungsglühen bei 1260 °C während 1 h
- Abkühlen bis auf 700 °C mit einer Geschwindigkeit von 0,4 °C/min
- Abkühlen bis auf Raumtemperatur an Luft

Nach dieser Behandlung stellten sich die mechanischen Eigenschaften wie folgt (Werte bei Raumtemperatur in Querrichtung der Kristallite):

- Streckgrenze (0,2 %) 1095 MPa
- Zugfestigkeit 1221 MPa
- Dehnung 1,29 %

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Die Lösungsglühtemperatur für diese Art oxyddispersionsgehärtete Nickelbasis-Superlegierungen kann innerhalb der Grenzen von  $T_2$  (1160 °C) und  $T_1$  (1280 °C) gewählt werden. Die Zeitdauer der Lösungsglühung liegt je nach Werkstück und betrieblichen Erfordernissen vorzugsweise zwischen 1/2 h und 5 h. Die Abkühlungsgeschwindigkeit während des Abkühlungsprozesses nach der Lösungsglühung kann innerhalb der Grenzen von 5 °C/min und 0,1 °C/min gewählt werden. Bevorzugt werden ca. 0,5 °C/min. Die untere Temperatur  $T_3$ , bis zu welcher die Wärmebehandlung mit definierter Abkühlungsgeschwindigkeit durchgeführt werden soll, kann frei zwischen den Grenzen von 500 und 700 °C gewählt werden.

Aus den Beispielen geht hervor, dass die im Zugversuch bei Raumtemperatur festgestellte Dehnung am fertigen Werkstück in der Längsrichtung der Stengelkristallite bis ca. auf das Doppelte, in der langen Querrichtung durchschnittlich bis auf das Fünffache gesteigert werden konnte. Weitere Versuche zeigten, dass damit auch eine namhafte Steigerung der Duktilität verbunden ist.

### Ansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Duktilität eines in groben längsgerichteten stengelförmigen Kristalliten vorliegenden Werkstücks aus einer oxyddispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierung bei Raumtemperatur, wobei das Werkstück pulvermetallurgisch hergestellt, stranggepresst oder geschmiedet oder heissisostatisch gepresst und anschliessend zonengeglüht wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück nach dem Zonenglühen unter Argonatmosphäre während 1/2 bis 5 h einer Lösungsglühung bei einer Temperatur zwischen 1160 und 1280 °C unterworfen und anschliessend mit einer Geschwindigkeit zwischen 0,1 °C/min und 5 °C/min bis auf eine Temperatur von 500 bis 700 °C abgekühlt und daraufhin in Luft bis auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück aus einem Werkstoff der nachfolgenden Zusammensetzung

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

Cr = 15 Gew.-%  
 W = 4,0 Gew.-%  
 Mo = 2,0 Gew.-%  
 Al = 4,5 Gew.-%  
 Ti = 2,5 Gew.-%  
 Ta = 2,0 Gew.-%  
 C = 0,05 Gew.-%  
 B = 0,01 Gew.-%  
 Zr = 0,15 Gew.-%  
 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,1 Gew.-%  
 Ni = Rest

besteht, und dass das Werkstück unter Argonatmosphäre während 1 h einer Lösungsglühung bei einer Temperatur von 1260 °C unterworfen und anschliessend mit einer Geschwindigkeit von 0,5 °C/min bis auf eine Temperatur von 500 bis 700 °C abgekühlt und daraufhin in Luft bis auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück aus einem Werkstoff der nachfolgenden Zusammensetzung

Cr = 15 Gew.-%  
 W = 4,0 Gew.-%  
 Mo = 2,0 Gew.-%  
 Al = 4,5 Gew.-%  
 Ti = 2,5 Gew.-%  
 Ta = 2,0 Gew.-%  
 C = 0,05 Gew.-%  
 B = 0,01 Gew.-%  
 Zr = 0,15 Gew.-%  
 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,1 Gew.-%  
 Ni = Rest

besteht, und dass das Werkstück unter Argonatmosphäre während 2 1/2 h einer Lösungsglühung bei einer Temperatur von 1180 °C unterworfen und anschliessend mit einer Geschwindigkeit von 0,5 °C/min bis auf eine Temperatur von 500 bis 700 °C abgekühlt und daraufhin in Luft bis auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkstück aus einem Werkstoff der nachfolgenden Zusammensetzung

Cr = 19,6 Gew.-%  
 W = 3,6 Gew.-%  
 Mo = 2,0 Gew.-%  
 Al = 6,0 Gew.-%  
 Fe = 1,4 Gew.-%  
 C = 0,04 Gew.-%  
 B = 0,017 Gew.-%  
 Zr = 0,12 Gew.-%  
 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,1 Gew.-%  
 Ni = Rest

besteht, und dass das Werkstück unter Argonatmosphäre während 1 h einer Lösungsglühung bei einer Temperatur von 1260 °C unterworfen und anschliessend mit einer Geschwindigkeit von 0,4 °C/min bis auf eine Temperatur von 500 bis 700 °C abgekühlt und daraufhin in Luft bis auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

5

10

15

20

25

30

35

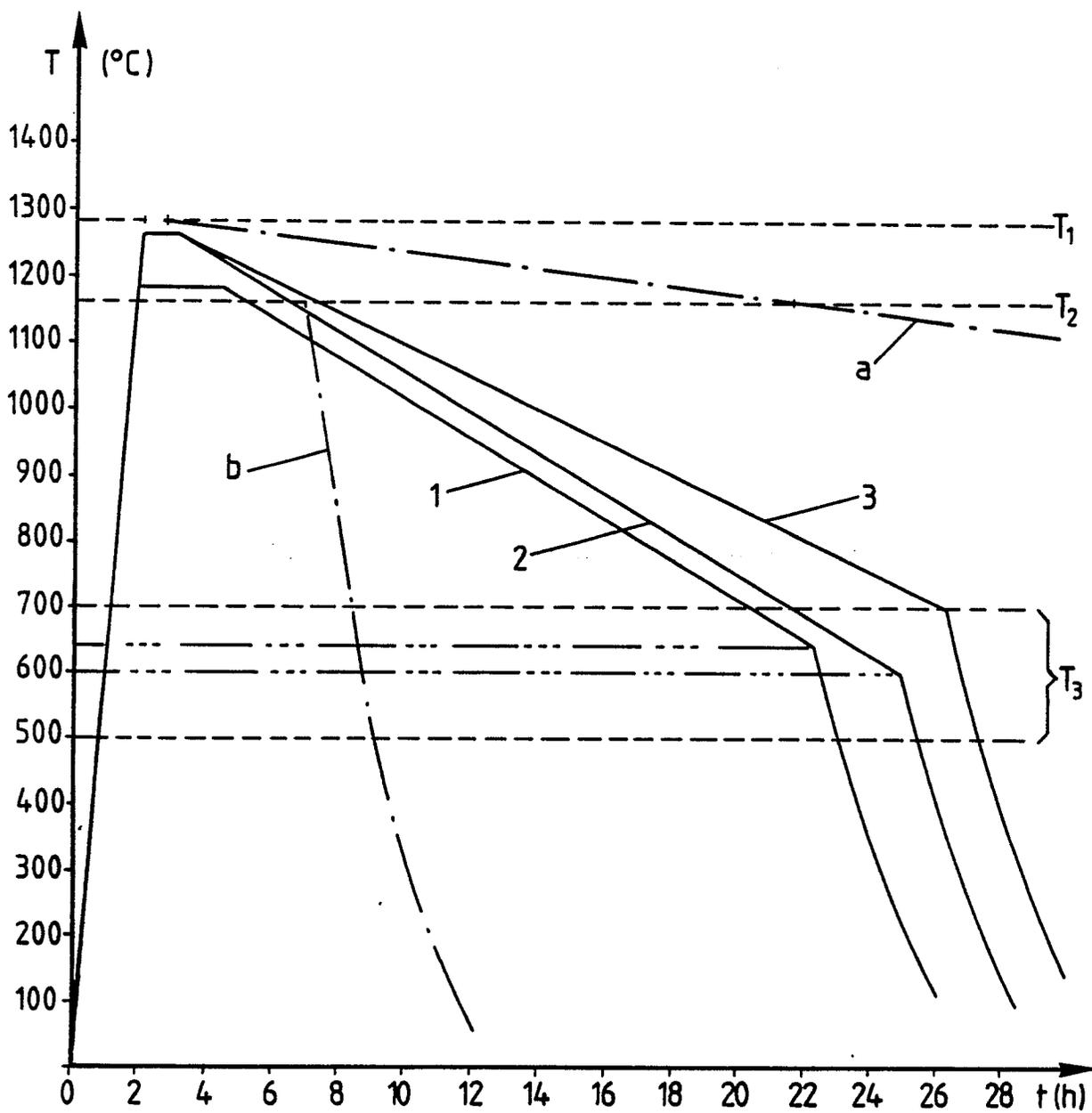
40

45

50

55

6





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	GB-A- 943 141 (ROLLS ROYCE) * Ansprüche 1,6 * ---	1-4	C 22 F 1/10 C 22 C 32/00
A	US-A-3 871 928 (D.F. SMITH, Jr. et al.) * Anspruch 1 * ---	1-4	
A	EP-A-0 045 984 (BROWN BOVERIE & CIE) * Anspruch 7 * ---	2,3	
A	EP-A-0 194 683 (INCO ALLOYS INTERNATIONAL) * Anspruch 1 * ---	4	
A	US-A-3 746 581 (R.L. CAIRNS et al.) * Ansprüche 1-8 * ---	1-4	
A	POWDER METALLURGY, Nr. 4, 1981, Seiten 191-195, The Metals Society, US; R.C. BENN et al.: "Scale-up thermomechanical processing of MA 6000E" -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 22 F C 22 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-03-1988	Prüfer GREGG N.R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andera Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			