

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 420 075 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.05.2004 Patentblatt 2004/21

(51) Int Cl.7: C22C 19/05, C30B 11/00,
C30B 29/52

(21) Anmeldenummer: 03104108.0

(22) Anmeldetag: 06.11.2003

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(72) Erfinder:
• BAUMANN, Robert
5313, Klingnau (CH)
• DUHL, David
06111, Newington (US)
• KÜNZLER, Andreas
5400, Baden (CH)
• NAZMY, Mohamed Yousef
5442, Fislisbach (CH)

(30) Priorität: 12.11.2002 US 291392 P

(71) Anmelder: ALSTOM Technology Ltd
5400 Baden (CH)

(54) Nickel-Basis-Superlegierung

(57) Die Erfindung betrifft eine Nickel-Basis-Superlegierung zur Herstellung von Einkristall-Komponenten. Die erfindungsgemässe Legierung ist gekennzeichnet durch folgende chemische Zusammensetzung (Anga-

ben in Gew.-%): 7-13 Cr, 4-10 Co, 0.5-2 Mo, 2-8 W, 4-6 Ta, 3-6 Al, 1-4 Ti, 0.1-6 Ru, 0.01-0.5 Hf, 0.001-0.15 Si, 0-700 ppm C, 0-300 ppm B, Rest Ni und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

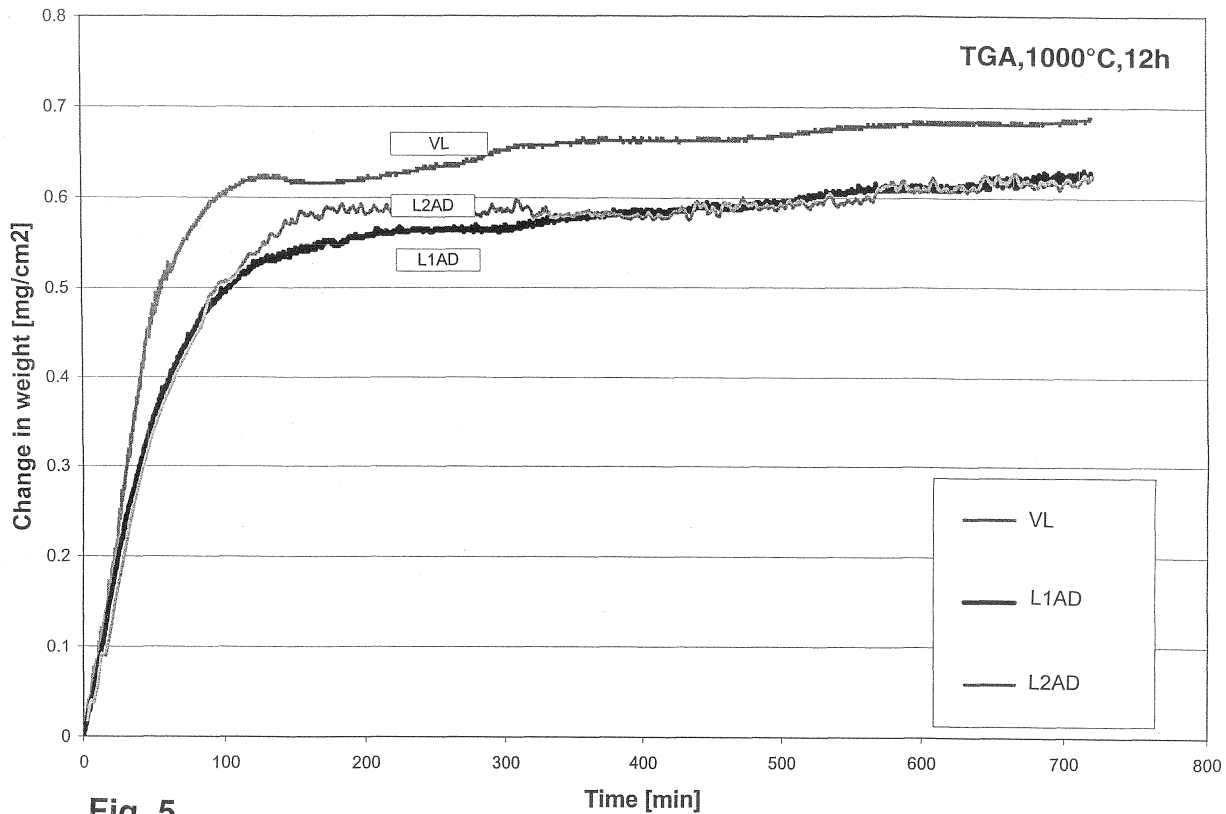


Fig. 5

EP 1 420 075 A1

Beschreibung**Technisches Gebiet**

5 **[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Werkstofftechnik. Sie betrifft eine Nickel-Basis-Superlegierung, insbesondere zur Herstellung von Einkristall-Komponenten, wie beispielsweise Schaufeln für Gasturbinen.

Stand der Technik

10 **[0002]** Derartige Nickel-Basis-Superlegierungen sind bekannt. Einkristall-Komponenten aus diesen Legierungen weisen bei hohen Temperaturen eine sehr gute Materialfestigkeit auf. Dadurch kann z. B. die Einlasstemperatur von Gasturbinen erhöht werden, wodurch die Effizienz der Gasturbine steigt.

15 **[0003]** Nickel-Basis-Superlegierungen für Einkristall-Komponenten, wie sie aus US 4,643,782, EP 0 208 645 und US 5,270,123 bekannt sind, enthalten dazu 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.-%). Die in den oben genannten Druckschriften offenbarten Legierungen weisen eine hohe Kriechfestigkeit, gute LCF (Ermüdung bei niedriger Lastspielzahl)- und HCF (Ermüdung bei hoher Lastspielzahl)-Eigenschaften sowie einen hohen Oxidationswiderstand auf.

20 **[0004]** 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 ausgelegt werden.

25 **[0005]** 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 Vergrößerung der γ -Phase, die nachteilig mit einer Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit der Legierung einhergeht.

30 **[0006]** Auch die z.B. aus US 5,270,123 bekannten Legierungen weisen vergleichbare Nachteile auf. Durch die dort gewählten Zulegierungselemente wird in den oben genannten Legierungen ein positiver oder ein negativer Gitterversatz zwischen der die Matrix bildenden γ -Phase und der γ' -Phase, d.h. der sekundären intermetallischen Phase Ni_3Al , bei der Ta, Ti, Hf teilweise Al und Co, und Cr teilweise Ni ersetzen können, hervorgerufen. Durch diese Gitterverzerrung werden Versetzungen beim Gleiten oder Schneiden der γ' -Körner behindert. Die Gitterverzerrung bewirkt zwar eine Erhöhung der Kurzzeitfestigkeit, aber bei längerer Beanspruchung wird eine Vergrößerung des Gefüges und anschließend eine Degradation der γ' -Struktur und damit eine langfristige mechanische Schwächung der Legierung bewirkt.

35 **[0007]** Dieser Nachteil wird mit der aus EP 0 914 483 B1 bekannten Legierung beseitigt. Diese Nickel-Basis-Superlegierung besteht im wesentlichen aus (gemessen in Gew.-%) 6.0-6.8 % Cr, 8.0-10.0 % Co, 0.5-0.7 % Mo, 6.2-6.6 % W, 2.7-3.2 % Re, 5.4-5.8 % Al, 0.5-0.9 % Ti, 7.2-7.8 % Ta, 0.15-0.3 % Hf, 0.02-0.04 % C, 40-100 ppm B, 0-400 ppm Y, Rest Ni mit Verunreinigungen, wobei das Verhältnis von $(Ta + 1.5 Hf + 0.5 Mo - 0.5 Ti) / (W + 1.2 Re) \geq 0.7$ ist. Diese Legierungen weisen auf Grund des genannten Verhältnisses der Legierungselemente bei Betriebstemperatur keinen Gitterversatz zwischen der γ -Phase und der γ' -Phase auf, wodurch eine hohe Langzeitstabilität bei mässiger Belastung erreicht wird. Ausserdem besitzt diese mit Rhenium legierte Nickel-Basis-Superlegierung eine hervorragende Giessbarkeit und eine grosse Phasenstabilität kombiniert mit besten mechanischen Eigenschaften. Sie zeichnet sich zudem durch hohe Dauerfestigkeit und Kriechstabilität auch bei Langzeitbelastung aus.

40 **[0008]** Es wurde weiterhin festgestellt, dass es beim Vorliegen einer mechanischen Belastung und einer langzeitigen Hochtemperaturbeanspruchung zu einer gerichteten Vergrößerung der γ' -Teilchen, der sogenannten Flossbildung (rafting) kommt und, bei hohen γ' -Gehalten (d.h. bei einem γ' -Volumenanteil von mindestens 50%), zur Invertierung der Mikrostruktur, d.h. γ' wird zur durchgehenden Phase, in der die frühere γ -Matrix eingebettet ist. Da die intermetallische γ' -Phase zur Umgebungsversprödung (environmental embrittlement) neigt, führt dies unter bestimmten Belastungsbedingungen zu massivem Abfall der mechanischen Eigenschaften, vor allem der Streckgrenze, bei Raumtemperatur (Degradation der Eigenschaften). Die Umgebungsversprödung tritt insbesondere dann auf, wenn Feuchtigkeit und lange Haltezeiten unter Zugbelastung vorliegen.

Darstellung der Erfindung

55 **[0009]** Ziel der Erfindung ist es, die genannten Nachteile zu vermeiden. Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, eine Nickel-Basis-Superlegierung zu entwickeln, welche einerseits eine feste und starke γ -Phase als Matrix aufweist und welche andererseits nur einen geringen Anteil, d.h. weniger als 50 %, an γ' -Phase aufweist, und dadurch sehr oxidationsbeständig ist und ein gutes Zeitstandverhalten aufweist.

EP 1 420 075 A1

[0010] Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass die erfindungsgemässe Nickel-Basis-Superlegierung durch folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%) gekennzeichnet ist:

5
7-13 Cr
4-10 Co
0.5-2 Mo
2-8 W
4-6 Ta
3-6 Al
10
1-4 Ti
0.1-6 Ru
0.01-0.5 Hf
0.001-0.15 Si
0-700 ppm C
15
0-300 ppm B

Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

[0011] Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, dass die Legierung ein gutes Degradationsverhalten aufweist. Die γ -Phase (Matrix) wird durch das Zulegieren von Ruthenium verfestigt, und dies trotz der Abwesenheit von Rhenium, das gemäss bekanntem Stand der Technik als besonders guter Mischkristallverfestiger gilt und daher die Eigenschaften der γ -Matrix stark verbessert. Die erfindungsgemässe Legierung zeichnet sich durch gute Zeitstandfestigkeit, stabile Gefüge und eine gute Giessbarkeit aus.

[0012] Ausserdem ist der Oxidationswiderstand der Legierung sehr gut. Sie ist hervorragend geeignet zur Herstellung von Einkristall-Komponenten, beispielsweise Schaufeln für Gasturbinen.

[0013] Auf Grund des geringen Anteils an sekundärer ausscheidungshärtender γ' -Phase, welche in der stark verfestigten γ -Phase eingelagert ist, ist das Degradationsverhalten der erfindungsgemässen Legierung gut. Es gibt kein Einkristall-Risswachstum und keinen starken Abfall der Streckgrenze bei Raumtemperatur im degradierten Zustand im Vergleich zum nicht degradierten Zustand.

[0014] Bevorzugte Bereiche der erfindungsgemässen Nickel-Basis-Superlegierung sind (Angaben in Gew.-%):

30
10-13 Cr
8-9 Co
1.5-2 Mo
3-5 W
35
4-5 Ta
3-5 Al
2-4 Ti
0.3-4 Ru
0.01-0.5 Hf
40
0.001-0.15 Si
0-700 ppm C
0-300 ppm B

Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

[0015] Ein besonders bevorzugter Bereich der erfindungsgemässen Nickel-Basis-Superlegierung ist folgender:

50
10-13 Cr
8-9 Co
1.5-2 Mo
3.5-4 W
4-5 Ta
3.5-5 Al
3-4 Ti
0.3-1.5 Ru
55
0.5 Hf
10-500 ppm Si
250-350 ppm C
80-100 ppm B

Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

[0016] Eine weitere erfindungsgemäße Nickel-Basis-Superlegierung weist folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%) auf:

- 5 7-9 Cr
- 8-9 Co
- 1.5-2 Mo
- 3-5 W
- 5-6 Ta
- 10 3-5 Al
- 1-2 Ti
- 0.5-1.5 Ru
- 0.5 Hf
- 700 ppm C
- 15 100 ppm B
- 500 ppm Si

Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

20 Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0017] In den Zeichnungen sind zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt. Es zeigen:

- Fig. 1 ein Gefügebild der Vergleichslegierung VL;
- 25 Fig. 2 ein Gefügebild der erfindungsgemässen Legierung L1;
- Fig. 3 ein Gefügebild der erfindungsgemässen Legierung L1 nach Degradierung;
- Fig. 4 ein Gefügebild der erfindungsgemässen Legierung L2 nach Degradierung;
- Fig. 5 ein Diagramm, welches die Gewichtsänderung der Legierungen VL, L1 und L2 in Abhängigkeit von der Zeit angibt;
- 30 Fig. 6 ein Diagramm, welches die 0,2%-Streckgrenze der Legierungen VL, L1 und L2 in Abhängigkeit vom Degradations-Parameter angibt und
- Fig. 7 ein Diagramm, welches die Spannung (1%-Dehngrenze) der Legierungen VL, L1 und L2 in Abhängigkeit vom Larson Miller-Parameter angibt.

35 Wege zur Ausführung der Erfindung

[0018] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und der Fig. 1 bis 7 näher erläutert.

[0019] Es wurden Nickel-Basis-Superlegierungen mit der in Tabelle 1 angegebenen chemischen Zusammensetzung untersucht (Angaben in Gew.-%):

40

Tabelle 1:

Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen			
	L1 (AMN1)	L2 (AMN3)	VL (PW 1483)
Ni	Rest	Rest	Rest
Cr	9.96	12.34	12.8
Co	8.86	8.84	9
Mo	1.47	1.85	1.9
W	3.45	3.76	3.8
Ta	4	4.96	4
Al	3.57	3.45	3.8
55 Ti	3.83	3.96	4
Hf	0.5	0.48	-

EP 1 420 075 A1

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen			
	L1 (AMN1)	L2 (AMN3)	VL (PW 1483)
C	0.025	0.033	-
B	86 ppm	79 ppm	-
Si	10 ppm	10 ppm	-
Ru	1.07	0.28	-

[0020] Die Legierungen L1 und L2 sind Legierungen, deren Zusammensetzung unter die Patentansprüche der vorliegenden Erfindung fällt. Im Gegensatz dazu ist die Legierung VL eine Vergleichslegierung, die unter der Bezeichnung PW 1483 bekannter Stand der Technik ist. Sie unterscheidet sich von den erfindungsgemässen Legierungen vor allem darin, dass sie nicht mit Ruthenium legiert ist und kein erwähnenswerter Si-Anteil vorhanden ist. In der Zusammensetzung bezüglich der Elemente Cr, Co, Mo, Ta, Al, Ti und Ni sind die Legierungen L2 und VL nahezu identisch. Das trifft bis auf den Cr-Gehalt auch auf die Legierung L1 zu. Bei L1 ist der Cr-Gehalt um ca. 3 Gew.-% geringer als bei der Vergleichslegierung VL.

[0021] Alle drei Legierungen wurden folgender Wärmebehandlung unterzogen: 1 h/1204 °C + 1 h/1265 °C + 4 h 1080 °C.

[0022] Es wurde die Vickers-Härte HV2 gemessen. Dabei wurden die in der Tabelle 2 aufgeführten Resultate erzielt.

Tabelle 2:

Vickers-Härte für die untersuchten Legierungen		
	L1	VL
HV2	447	403

[0023] Die Legierung L1 weist somit eine um über 10 % höhere Härte auf als die Vergleichslegierung VL. Die γ -Phase (Matrix) der erfindungsgemässen Legierungen wird vor allem durch das zulegierte Ruthenium verfestigt.

[0024] Die Figur 1 zeigt das Gefüge der Vergleichslegierung VL1, während Fig. 2 das Gefüge der erfindungsgemässen Legierung L1 zeigt.

[0025] Im Vergleich zur Legierung VL ist bei der Legierung L1 deutlich der geringere Anteil an γ' -Phase (dunkle Teilchen) zu erkennen. Die γ' -Phase (sekundäre, durch Ausscheidungshärtung gebildete intermetallische Phase) hat in der Legierung VL eine etwa viereckige Form und ist streifenförmig in der Matrix angeordnet. Demgegenüber hat die γ' -Phase in L1 eine kugelige Form, was ein Hinweis auf einen sehr geringen Gitterversatz zwischen der γ - und der γ' -Phase darstellt. Dieser geringe Gitterversatz und vor allem der geringe Volumenanteil an γ' -Phase (weniger als 50 %) wirken sich dahingehend positiv aus, dass es zu keiner γ/γ' -Inversion der Mikrostruktur kommt, d.h. die γ' -Phase ist in der γ -Phase eingebettet und bildet kein durchgehendes Netz. Somit wird ein gutes Degradationsverhalten der erfindungsgemässen Legierungen erzielt.

[0026] Die Figuren 3 und 4 zeigen Gefügebilder der erfindungsgemässen Legierungen L1AD (Fig. 3) und L2AD (Fig. 4) im degradierten Zustand ($T = 1000\text{ °C}$, $\sigma = 80\text{ MPa}$, $t = 747\text{ h}$). Die γ' -Phase ist in der γ -Phase eingebettet und bildet kein durchgehendes Netz. Die Legierung L1AD zeigt dabei überwiegend runde bis ovale Formen der γ' -Phase, während bei der Legierung L2AD die γ' -Phase sehr gestreckt ausgebildet ist.

[0027] Dies hat Auswirkungen auf die Eigenschaften. In Fig. 5 ist die Gewichtsänderung in Abhängigkeit von der Zeit für die drei Legierungen dargestellt. Die erfindungsgemässen Legierungen weisen nach Degradierung eine deutlich geringere Gewichtsänderung auf als die aus dem Stand der Technik bekannte Vergleichslegierung, d.h. sie haben eine wesentlich bessere Oxidationsbeständigkeit.

[0028] Fig. 6 zeigt die Abhängigkeit der 0,2% Streckgrenze bei Raumtemperatur vom Degradations-Parameter P mit

$$P = (T-800) t^{1/2} \sigma^{1/5}$$

[0029] Während sich die Vergleichslegierung VL und die Legierung L2AD fast gleich verhalten, liegt für L1AD die Spannung um ca. 200 MPa unterhalb der Werte für VL und L2AD.

[0030] Trägt man die 0,1 Dehngrenze über dem Larson Miller Parameter LM, mit

$$LM = T(\log t + 20)$$

auf, so ergeben sich die in Fig. 7 dargestellten Abhängigkeiten. Die Legierung L2AD weist über den gesamten Bereich höhere Dehngrenzen auf als die Vergleichslegierung (bei besserem Oxidationsverhalten). Zwar weist die Legierung L1AD nur geringere Dehngrenzen als die Vergleichslegierung VL auf, hat aber dafür ebenfalls eine wesentlich bessere Oxidationsbeständigkeit.

[0031] Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt.

Patentansprüche

1. Nickel-Basis-Superlegierung zur Herstellung von Einkristall-Komponenten **gekennzeichnet durch** folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%):

7-13 Cr
 4-10 Co
 0.5-2 Mo
 2-8 W
 4-6 Ta
 3-6 Al
 1-4 Ti
 0.1-6 Ru
 0.01-0.5 Hf
 0.001-0.15 Si
 0-700 ppm C
 0-300 ppm B

Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

2. Nickel-Basis-Superlegierung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%):

10-13 Cr
 8-9 Co
 1.5-2 Mo
 3-5 W
 4-5 Ta
 3-5 Al
 2-4 Ti
 0.3-4 Ru
 0.01-0.5 Hf
 0.001-0.15 Si
 0-700 ppm C
 0-300 ppm B

Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

3. Nickel-Basis-Superlegierung nach Anspruch 2, **gekennzeichnet durch** folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%):

10-13 Cr
 8-9 Co
 1.5-2 Mo
 3.5-4 W
 4-5 Ta
 3.5-5 Al
 3-4 Ti

EP 1 420 075 A1

0.3-1.5 Ru
0.5 Hf
10-500 ppm Si
250-350 ppm C
80-100 ppm B

5

Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

4. Nickel-Basis-Superlegierung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%),

10

7-9 Cr
8-9 Co
1.5-2 Mo
3-5 W
5-6 Ta
3-5 Al
1-2 Ti
0.5-1.5 Ru
0.5 Hf
500 ppm Si
700 ppm C
100 ppm B

15

20

25

Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

30

35

40

45

50

55

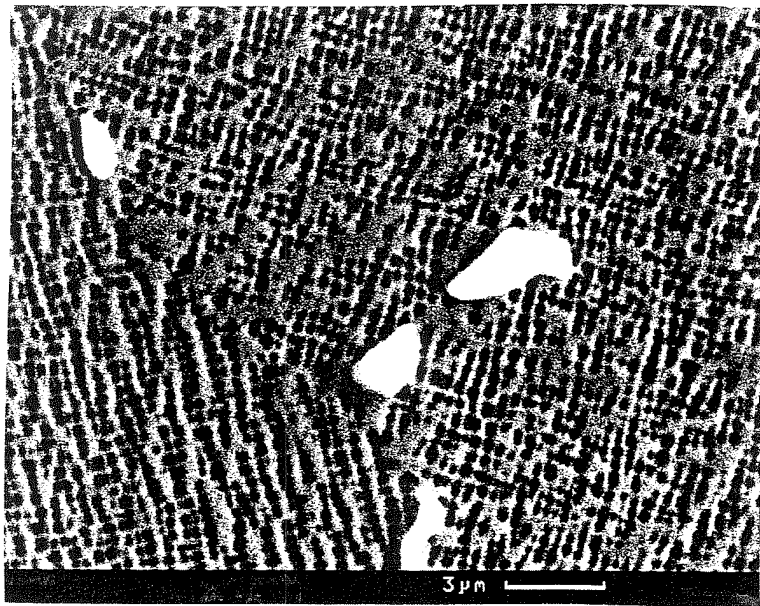


Fig. 1

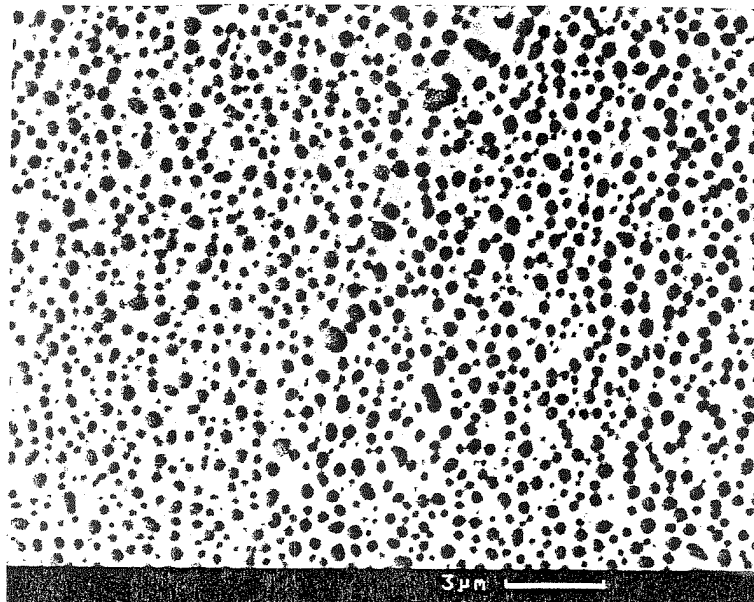


Fig. 2

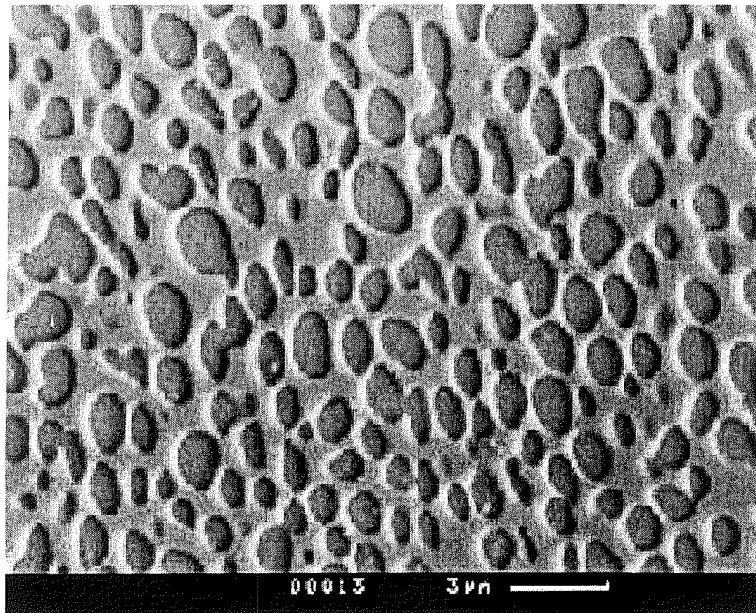


Fig. 3

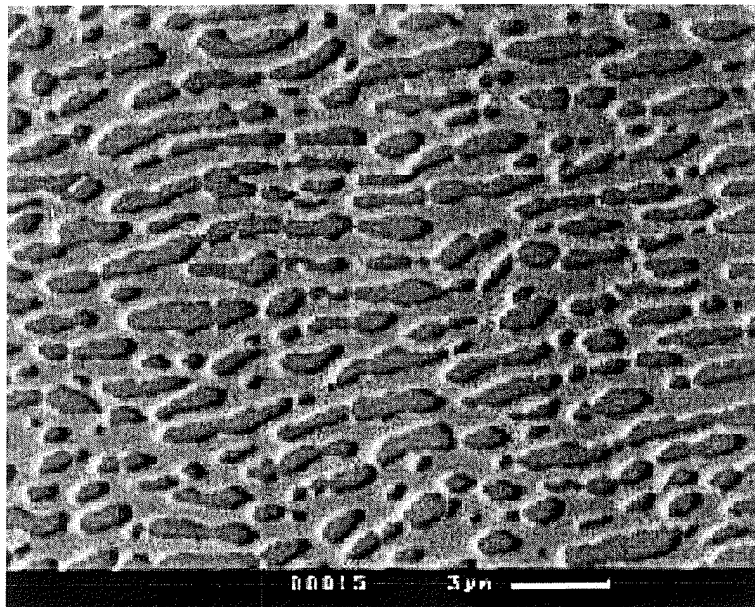


Fig. 4

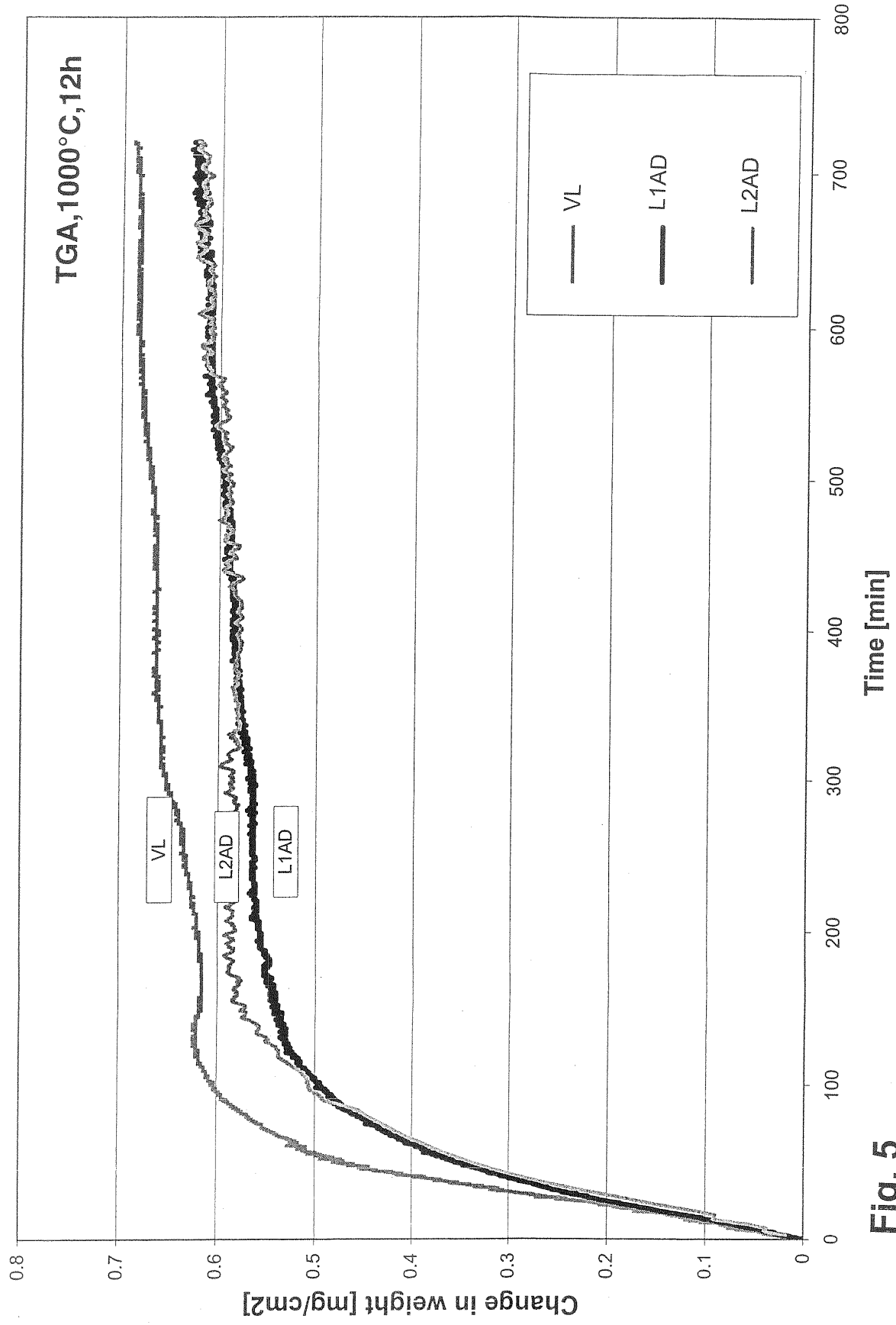


Fig. 5

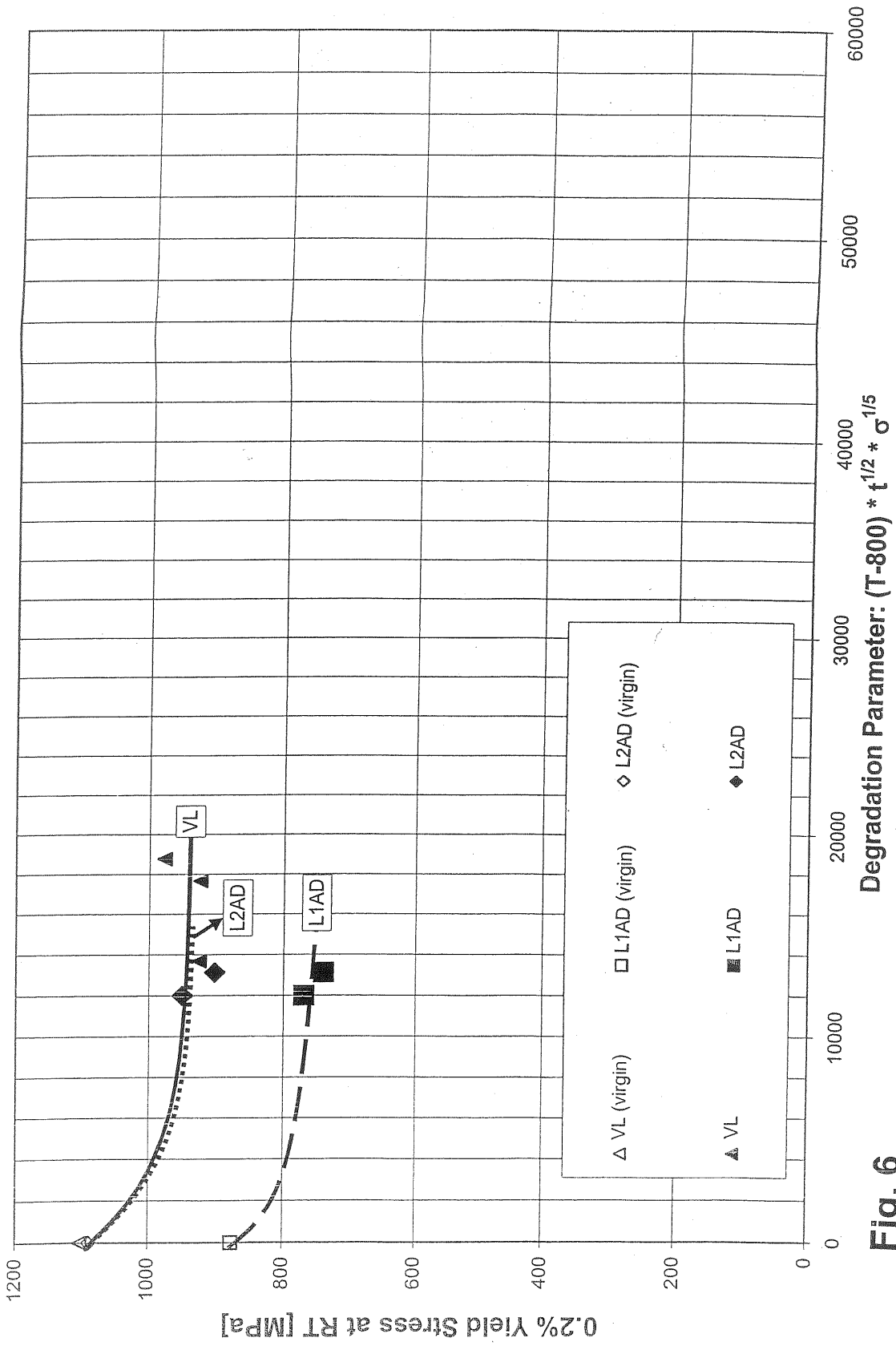


Fig. 6

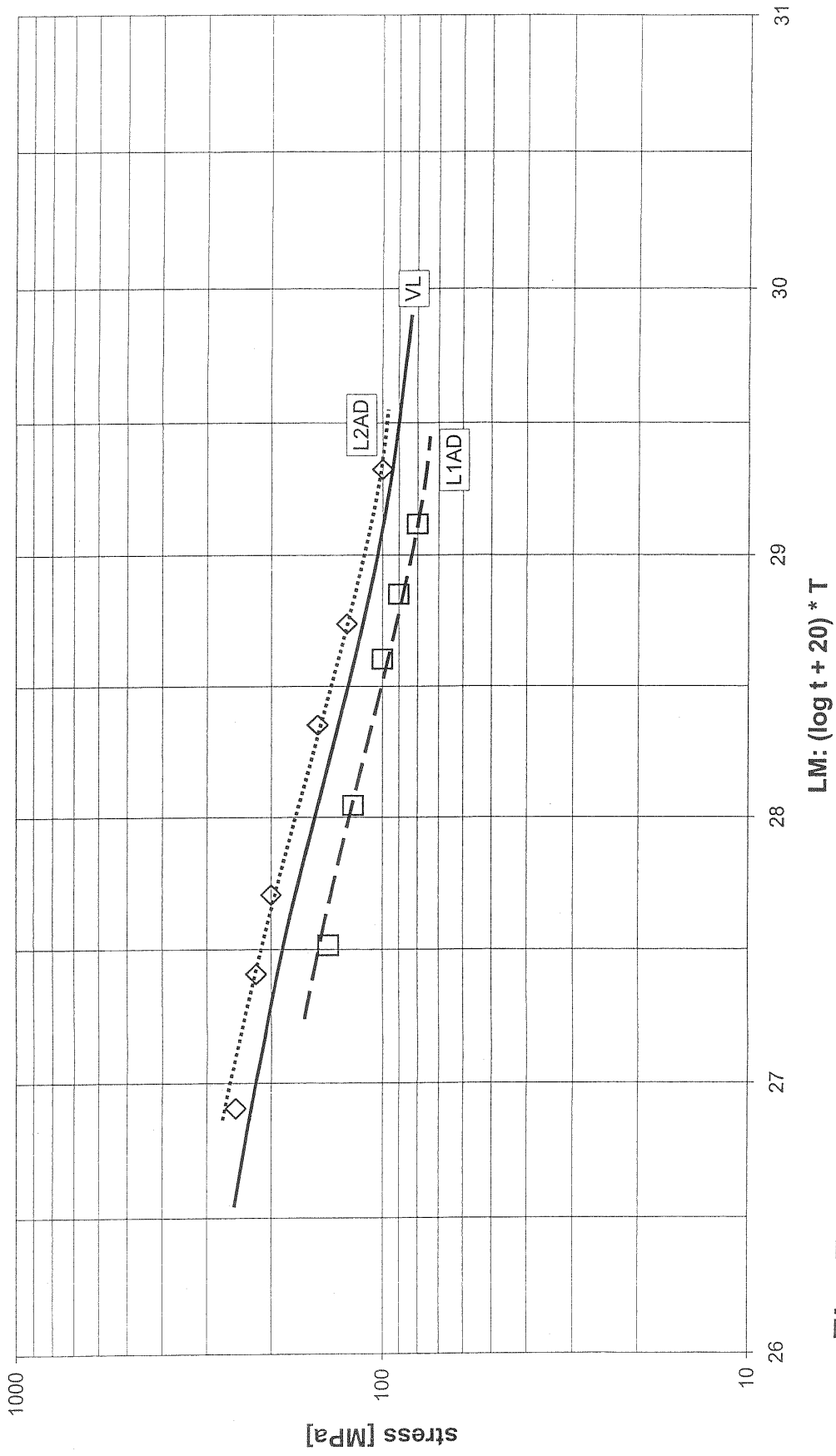


Fig. 7



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 10 4108

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 03, 31. März 1999 (1999-03-31) -& JP 10 330872 A (TOSHIBA CORP), 15. Dezember 1998 (1998-12-15) * Zusammenfassung *	1	C22C19/05 C30B11/00 C30B29/52
A	US 4 719 080 A (CETEL ALAN D ET AL) 12. Januar 1988 (1988-01-12)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C22C C30B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19. Februar 2004	Prüfer Gregg, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen 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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 08.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 10 4108

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-02-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10330872 A	15-12-1998	KEINE	
US 4719080 A	12-01-1988	CA 1251059 A1	14-03-1989
		DE 3686525 D1	01-10-1992
		DE 3686525 T2	21-01-1993
		EP 0208645 A2	14-01-1987
		IL 78072 A	10-09-1989
		JP 1808448 C	10-12-1993
		JP 5008263 B	01-02-1993
		JP 61284545 A	15-12-1986

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82