

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 359 231 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
05.11.2003 Patentblatt 2003/45

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

(21) Anmeldenummer: **03100776.8**

(22) Anmeldetag: **26.03.2003**

(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 RO

(71) Anmelder: **ALSTOM (Switzerland) Ltd**
5401 Baden (CH)

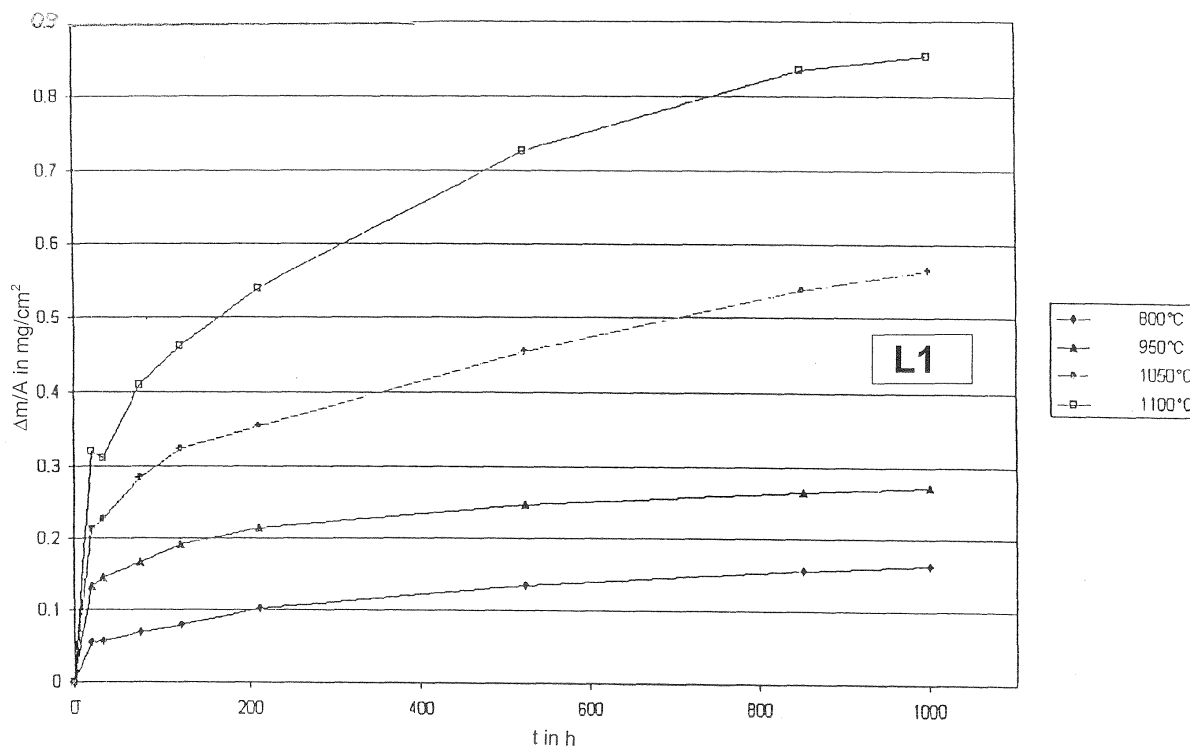
(72) Erfinder:
• **Arrell, Douglas**
61246, Finspong (SE)
• **Nazmy, Mohamed**
5442, Fislisbach (CH)

(30) Priorität: **30.04.2002 CH 7452002**

(54) Nickel-Basis-Superlegierung

(57) Die Erfindung betrifft eine Nickel-Basis-Superlegierung. Die erfindungsgemässe Legierung ist gekennzeichnet durch folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%): 7.7-8.3 Cr, 5.0-5.25 Co, 2.0-2.1 Mo, 7.8-8.3 W, 5.8-6.1 Ta, 4.9-5.1 Al, 1.3-1.4 Ti,

0.11-0.15 Si, 0.11-0.15 Hf, 200-750, vorzugsweise 200-300 ppm C, 50-400, vorzugsweise 50-100 ppm B, Rest Ni und herstellungsbedingte Verunreinigungen. Sie zeichnet sich durch eine sehr gute Giessbarkeit und hohe Oxidationsbeständigkeit aus.

**Fig. 5****EP 1 359 231 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 (SX-Legierung) oder Komponenten mit gerichtet erstarrtem Gefüge (DS-Legierung), wie beispielsweise Schaufeln für Gasturbinen. Die erfindungsgemässe Legierung ist aber auch für konventionell gegossene Komponenten einsetzbar.

10 **Stand der Technik**

[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.

[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 Vergröberung der γ' -Phase, die nachteilig mit einer Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit der Legierung einhergeht.

30 **[0006]** Es ist somit erforderlich, die Oxidationsbeständigkeit der bekannten Legierungen bei sehr hohen Temperaturen zu verbessern.

[0007] Ein weiteres Problem der bekannten Nickel-Basis-Superlegierungen, beispielsweise der aus US 5,435,861 bekannten Legierungen, besteht darin, dass die Giessbarkeit bei grossen Komponenten, z. B. bei Gasturbinenschaufeln mit einer Länge von mehr als 80 mm, zu wünschen übrig lässt. Das Giessen einer perfekten, relativ grossen gerichtet erstarrten Einkristall-Komponente aus einer Nickel-Basis-Superlegierung ist extrem schwierig, weil die meisten dieser Komponenten Fehler aufweisen, z. B. Kleinwinkelkorngrenzen, "Frecklen" (das sind 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. 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.

40 **[0008]** Einer der häufigsten Fehler sind Korngrenzen, welche besonders schädlich für die Hochtemperatureigenschaften der Einkristall-Artikel sind. Während Kleinwinkelkorngrenzen bei kleinen Bauteilen vergleichsweise nur einen geringen Einfluss auf die Eigenschaften haben, sind sie in Bezug auf die Giessbarkeit und das Oxidationsverhalten bei hohen Temperaturen bei grossen SX- oder DS-Bauteilen von hoher Relevanz.

45 **[0009]** Korngrenzen sind Gebiete hoher örtlicher Fehlordnung des Kristallgitters, da in diesen Gebieten die Nachbarkörner zusammenstossen und somit eine bestimmte Desorientierung zwischen den Kristallgittern vorhanden ist. Je grösser die Desorientierung ist, desto grösser ist die Fehlordnung, d. h. desto grösser ist die Anzahl der Versetzungen in den Korngrenzen, die notwendig sind, damit die beiden Körner zusammenpassen. Diese Fehlordnung steht in direktem Zusammenhang zum Verhalten des Materials bei hohen Temperaturen. Sie schwächt das Material, wenn sich die Temperatur über die äquikohäsive Temperatur ($= 0,5 \times \text{Schmelzpunkt in K}$) erhöht.

50 **[0010]** Aus GB 2 234 521 A ist dieser Effekt bekannt. So sinkt bei einer konventionellen Nickel-Basis-Einkristall-Legierung beispielsweise bei einer Prüftemperatur von 871 °C die Bruchfestigkeit extrem ab, wenn die Desorientierung der Körner grösser als 6° ist. Dies wurde auch bei Einkristall-Komponenten mit gerichtet erstarrtem Gefüge festgestellt, so dass allgemein die Ansicht vertreten wurde, Desorientierungen grösser als 6° nicht zuzulassen.

55 **[0011]** Aus der genannten GB 2 234 521 A ist auch bekannt, dass durch die Anreicherung von Nickel-Basis-Superlegierungen mit Bor oder Kohlenstoff bei einer gerichteten Erstarrung Gefüge erzeugt werden, welche eine äquiaxiale oder prismatische Kornstruktur aufweisen. Kohlenstoff und Bor festigen die Korngrenzen, da C und B die Ausscheidung

von Karbiden und Boriden an den Korngrenzen verursachen, welche bei hohen Temperaturen stabil sind. Ausserdem verringert die Anwesenheit dieser Elemente in den und entlang der Korngrenzen den Diffusionsprozess, der eine Hauptursache der Korngrenzenschwäche ist. Es ist daher möglich, die Desorientierungen auf 10° bis 12° zu erhöhen und trotzdem gute Eigenschaften des Materials bei hohen Temperaturen zu erzielen. Insbesondere bei grossen Einkristallkomponenten aus Nickel-Basis-Superlegierungen beeinflussen diese Kleinwinkelkorngrenzen aber negativ die Eigenschaften.

Darstellung der Erfindung

[0012] Ziel der Erfindung ist es, die genannten Nachteile zu vermeiden. Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, eine Nickel-Basis-Superlegierung zu entwickeln, welche eine verbesserte Giessbarkeit und einen höheren Oxidationswiderstand im Vergleich zu bekannten Nickel-Basis-Superlegierungen aufweist. Ausserdem soll diese Legierung z. B. besonders für grosse Gasturbinen-Einkristallkomponenten mit einer Länge von > 80 mm geeignet sein.

[0013] Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass die erfindungsgemässe Nickel-Basis-Superlegierung durch folgende chemische Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%) gekennzeichnet ist:

7.7-8.3 Cr
5.0-5.25 Co
2.0-2.1 Mo
7.8-8.3 W
5.8-6.1 Ta
4.9-5.1 Al
1.3-1.4 Ti
0.11-0.15 Si
0.11-0.15 Hf
200-750 ppm C
50-400 ppm B

[0014] Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

[0015] Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, dass die Legierung sehr gut giessbar ist und gegenüber dem bisher bekannten Stand der Technik einen verbesserten Oxidationswiderstand bei hohen Temperaturen aufweist.

[0016] Von besonderem Vorteil ist, wenn die Legierung folgende Zusammensetzung aufweist:

7.7-8.3 Cr
5.0-5.25 Co
2.0-2.1 Mo
7.8-8.3 W
5.8-6.1 Ta
4.9-5.1 Al
1.3-1.4 Ti
0.11-0.15 Si
0.11-0.15 Hf
200-300 ppm C
50-100 ppm B

[0017] Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen. Diese Legierung ist hervorragend geeignet zur Herstellung von grossen Einkristall-Komponenten, beispielsweise Schaufeln für Gasturbinen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0018] In den Zeichnungen ist ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand von quasi-isothermischen Oxidationsdiagrammen dargestellt. Es zeigen:

- Fig. 1 die Abhängigkeit der spezifischen Massenänderung von der Temperatur und Zeit für die Vergleichslegierung VL1;
- Fig. 2 die Abhängigkeit der spezifischen Massenänderung von der Temperatur und Zeit für die Vergleichslegierung VL2;
- Fig. 3 die Abhängigkeit der spezifischen Massenänderung von der Temperatur und Zeit für die Vergleichslegierung VL3;
- Fig. 4 die Abhängigkeit der spezifischen Massenänderung von der Temperatur und Zeit für die Vergleichslegierung VL4 und
- Fig. 5 die Abhängigkeit der spezifischen Massenänderung von der Temperatur und Zeit für die erfindungsgemässe

Legierung L1.

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0019] Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und der Fig. 1 bis 5 näher erläutert.

[0020] Es wurden Nickel-Basis-Superlegierungen mit der in Tabelle 1 angegebenen chemischen Zusammensetzung untersucht (Angaben in Gew.-%):

Tabelle 1:

Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen					
	VL1 (CMSX-11B)	VL2 (CMSX-6)	VL3 (CMSX-2)	VL4 (René N5)	L1
Ni	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Cr	12.4	9.7	7.9	7.12	7.7
Co	5.7	5.0	4.6	7.4	5.1
Mo	0.5	3.0	0.6	1.4	2.0
W	5.1	-	8.0	4.9	7.8
Ta	5.18	2.0	6.0	6.5	5.84
Al	3.59	4.81	5.58	6.07	5.0
Ti	4.18	4.71	0.99	0.03	1.4
Hf	0.04	0.05	-	0.17	0.12
C	-	-	-	-	0.02
B	-	-	-	-	0.005
Si	-	-	-	-	0.12
Nb	0.1	-	-	-	-
Re	-	-	-	2.84	-

[0021] Die Legierung L1 ist eine Nickel-Basis-Superlegierung für Einkristall-Komponenten, deren Zusammensetzung unter den Patentanspruch der vorliegenden Erfindung fällt. Im Gegensatz dazu sind die Legierungen VL1, VL2, VL3 und VL4 Vergleichslegierungen, die unter den Bezeichnungen CMSX-11B, CMSX-6, CMSX-2 und René N5 bekannter Stand der Technik sind. Sie unterscheiden sich u.a. von der erfindungsgemässen Legierung vor allem darin, dass sie nicht mit C, B und Si legiert sind.

[0022] Kohlenstoff und Bor festigen die Korngrenzen, insbesondere auch die in <001>-Richtung bei SX- bzw. DS-Gasturbinenschaufeln aus Nickel-Basis-Superlegierungen auftretenden Kleinwinkelkorngrenzen, da diese Elemente die Ausscheidung von Karbiden und Boriden an den Korngrenzen verursachen, welche bei hohen Temperaturen stabil sind. Ausserdem verringert die Anwesenheit dieser Elemente in den und entlang der Korngrenzen den Diffusionsprozess, der eine Hauptursache der Korngrenzenschwäche ist. Dadurch wird die Giessbarkeit langer Einkristall-Komponenten, beispielsweise Gasturbinenschaufeln mit einer Länge von ca. 200 bis 230 mm, erheblich verbessert.

[0023] Durch die Zugabe von 0.11 bis 0.15 Gew.-% Si, vor allem in Kombination mit Hf in etwa gleicher Grössenordnung, wird eine wesentliche Verbesserung des Oxidationswiderstandes bei hohen Temperaturen gegenüber bisher bekannten Nickel-Basis-Superlegierungen erzielt. Dies wird in den Fig. 1 bis 5 verdeutlicht, in welchen jeweils für die Vergleichslegierungen VL1 bis VL4 (Fig. 1 bis 4) und die erfindungsgemässe Legierung L1 (Fig. 5) ein quasiisothermisches Oxidationsdiagramm abgebildet ist. Für die genannten Legierungen ist jeweils die spezifische Masseveränderung $\Delta m/A$ (Angaben in mg/cm^2) bei Temperaturen von 800 °C, 950 °C, 1050 °C und 1100 °C im Bereich von 0 bis 1000 h dargestellt. Vergleicht man die Kurvenverläufe, so zeigt sich insbesondere bei den hohen Temperaturen (1000 °C) und den langen Auslagerungszeiten die Überlegenheit der erfindungsgemässen Legierung.

[0024] Werden Nickel-Basis-Superlegierungen mit höheren C- und B-Gehalten (max. 750 ppm C und max. 400 ppm B) gemäss Anspruch 1 der Erfindung gewählt, so lassen sich die daraus hergestellten Komponenten auch konventionell giessen.

Patentansprüche

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

7.7-8.3 Cr
5.0-5.25 Co
2.0-2.1 Mo
7.8-8.3 W
5.8-6.1 Ta
4.9-5.1 Al
1.3-1.4 Ti
0.11-0.15 Si
0.11-0.15 Hf
200-750 ppm C
50-400 ppm B

Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

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

7.7-8.3 Cr
5.0-5.25 Co
2.0-2.1 Mo
7.8-8.3 W
5.8-6.1 Ta
4.9-5.1 Al
1.3-1.4 Ti
0.11-0.15 Si
0.11-0.15 Hf
200-300 ppm C
50-100 ppm B

Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

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

7.7 Cr
5.1 Co
2.0 Mo
7.8 W
5.8 Ta
5.0 Al
1.4 Ti
0.12 Si
0.12 Hf
200 ppm C
50 ppm B

Rest Nickel und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

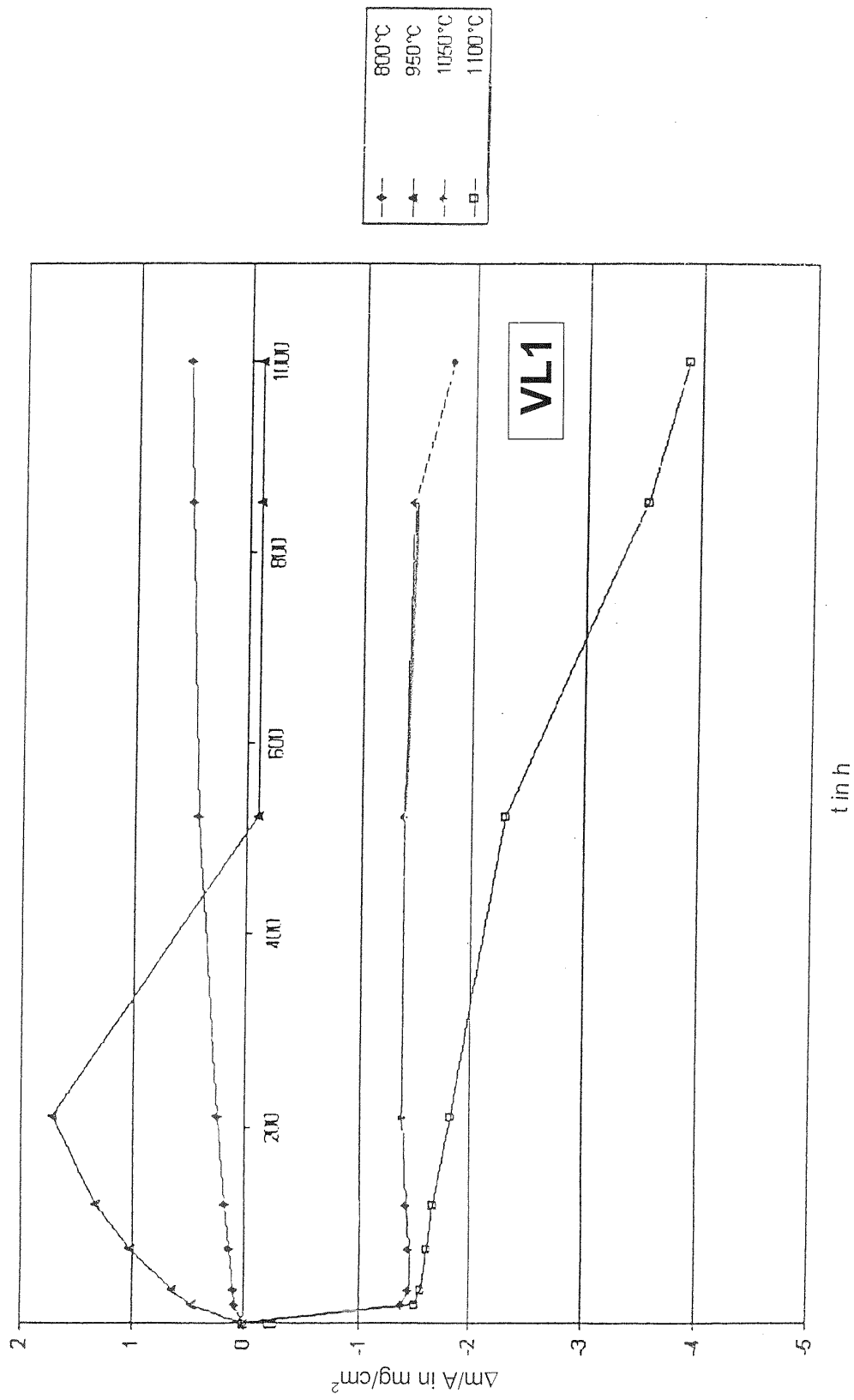


Fig. 1

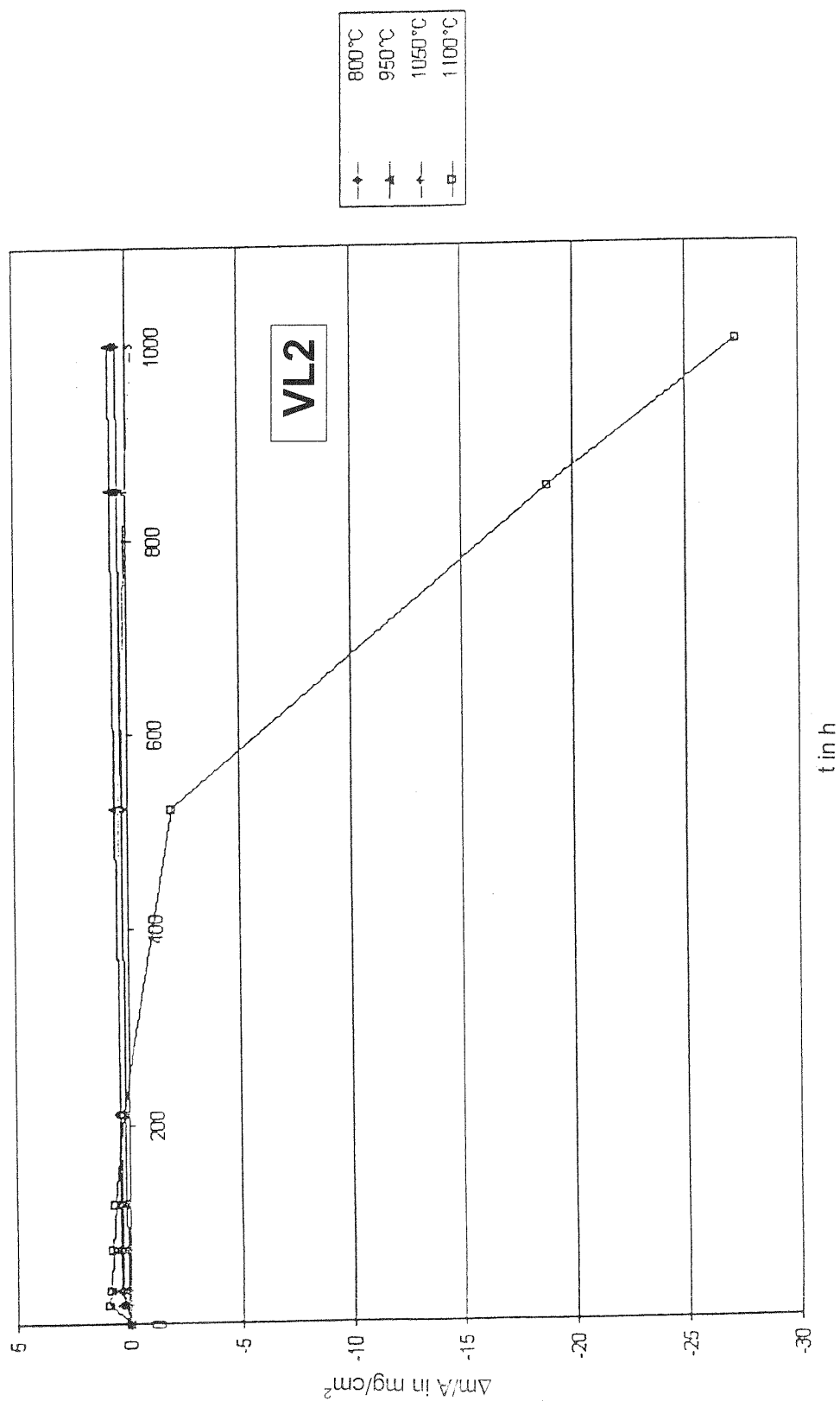


Fig. 2

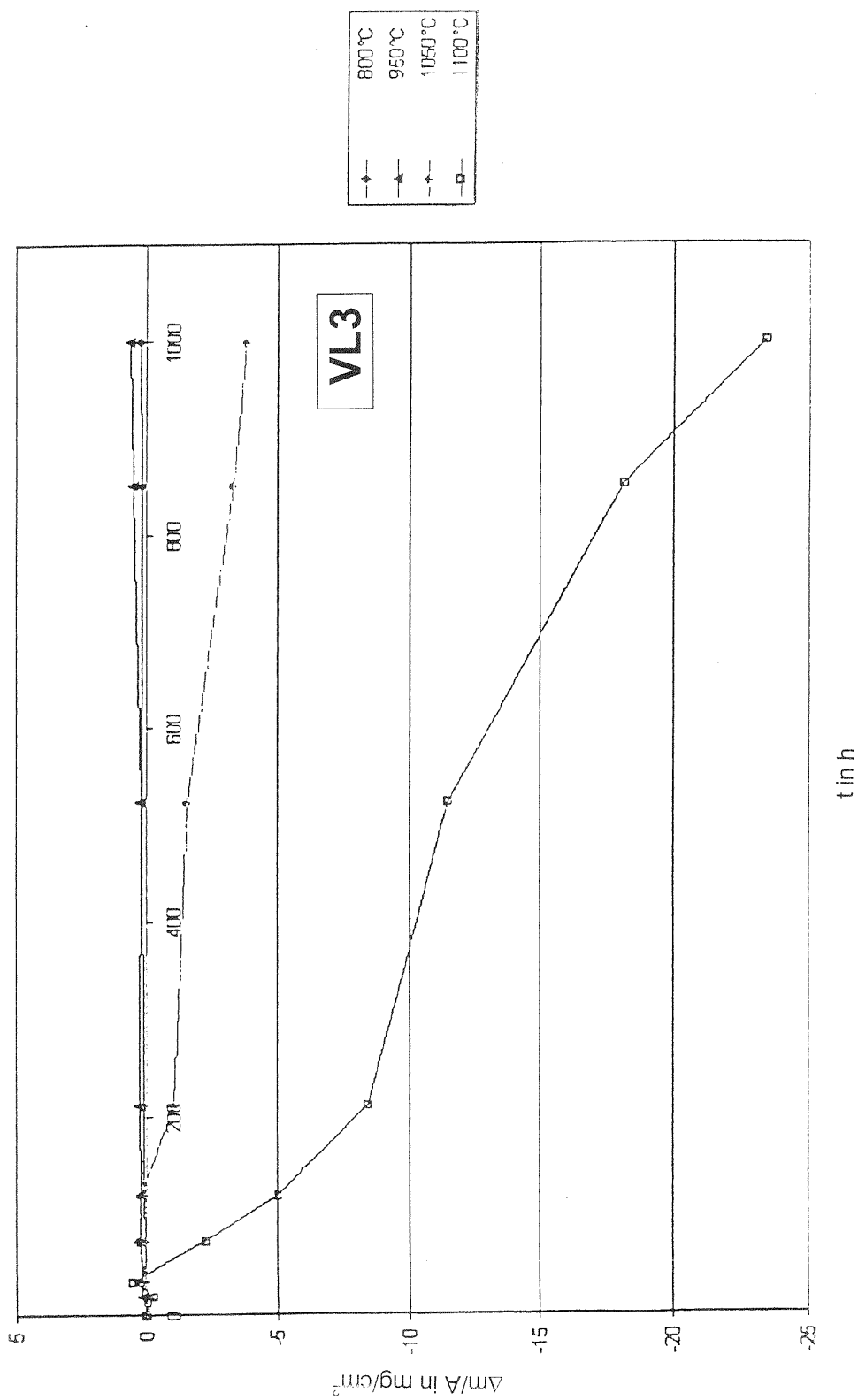


Fig. 3

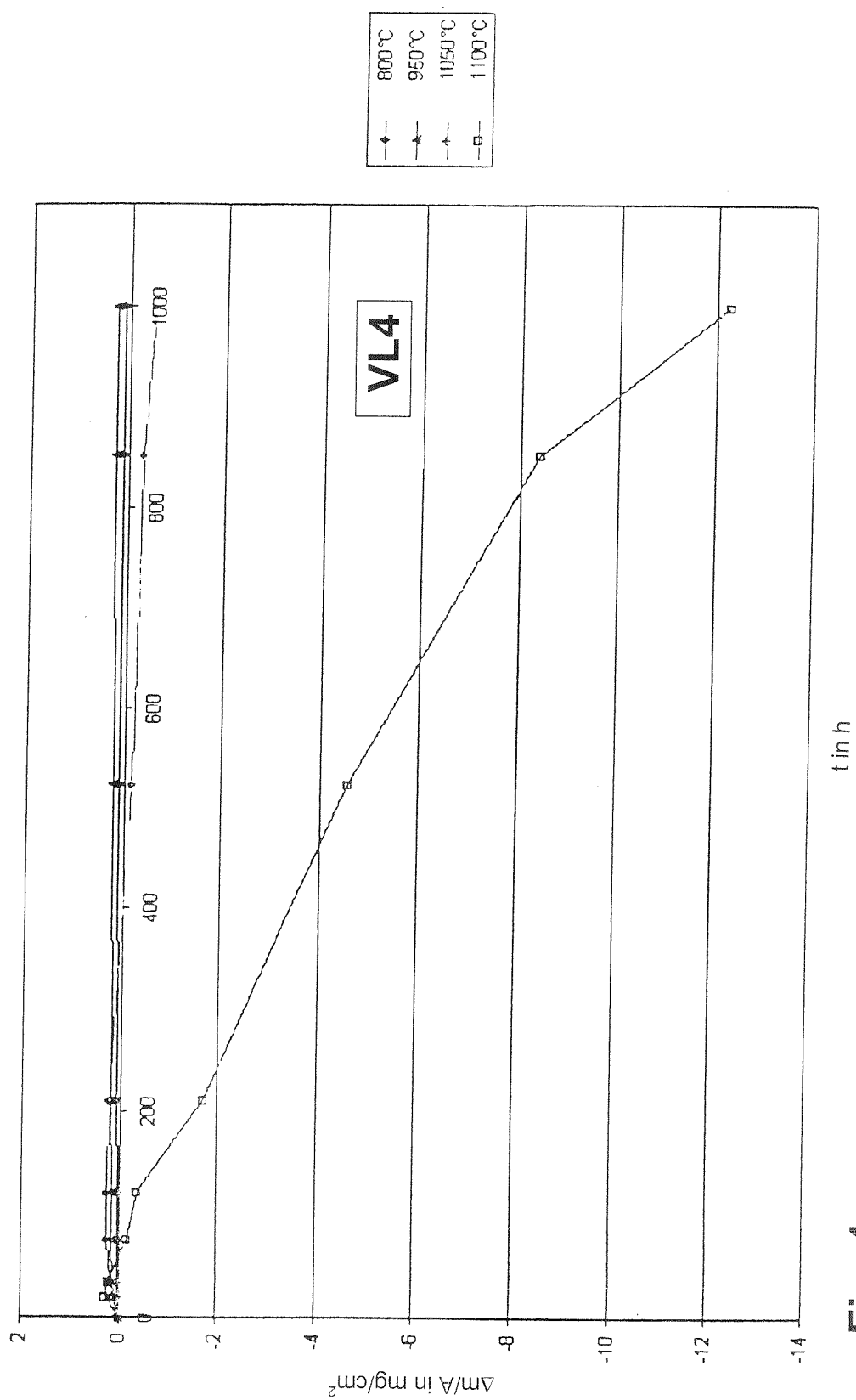


Fig. 4

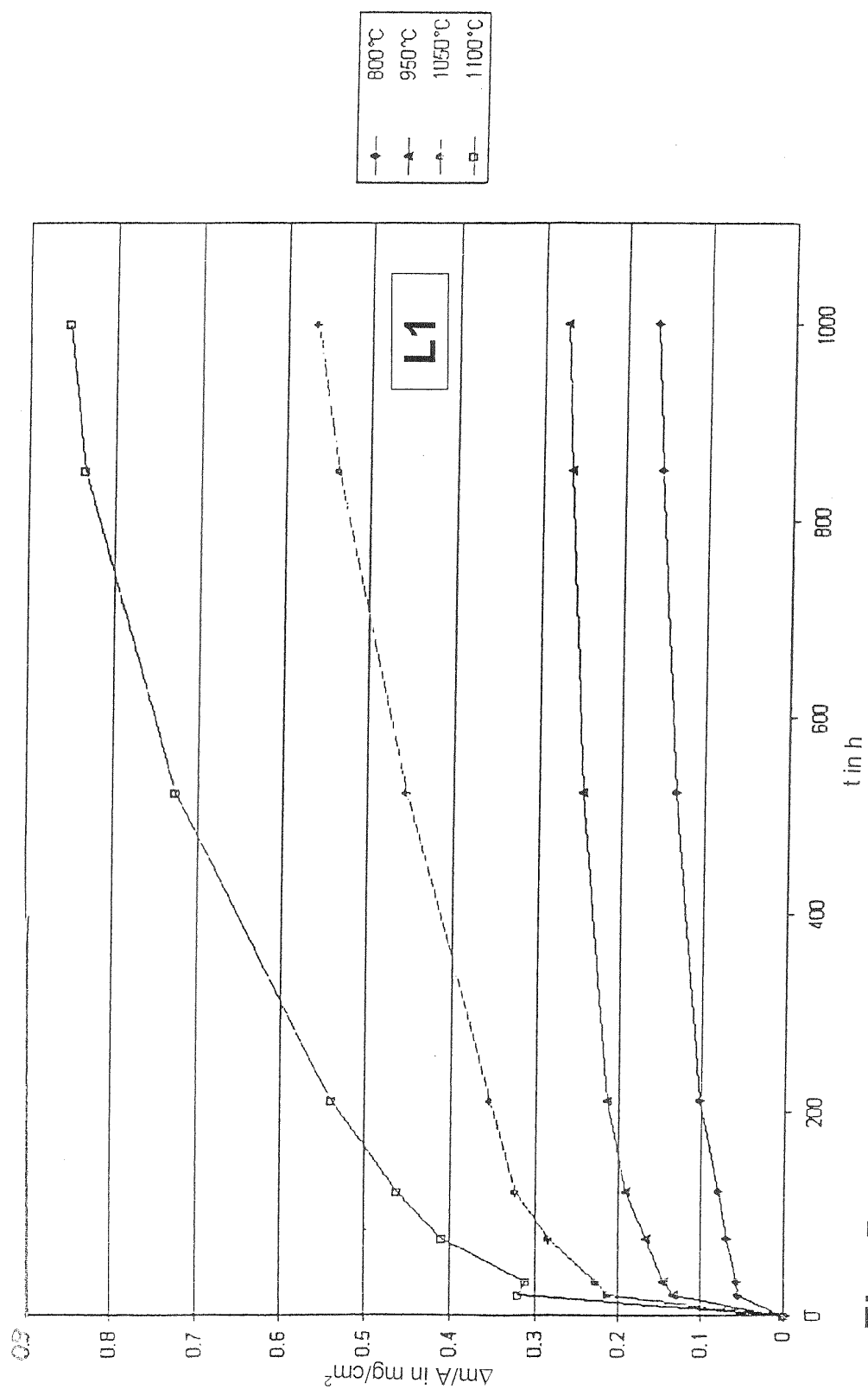


Fig. 5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 10 0776

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	US 5 435 861 A (KHAN TASADDUQ ET AL) 25. Juli 1995 (1995-07-25) * Spalte 8, Zeile 40 - Zeile 49 * * Spalte 1, Zeile 27 - Zeile 43 * ---	1-3	C22C19/05 C30B29/00
Y	GB 2 105 748 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 30. März 1983 (1983-03-30) * Seite 1, Zeile 3 - Zeile 6 * * Seite 1, Zeile 29 - Zeile 34 * ---	1-3	
Y	GB 2 234 521 A (GEN ELECTRIC) 6. Februar 1991 (1991-02-06) * Seite 9, Zeile 33-35 * * Seite 10, Zeile 1 - Zeile 15 * ---	1-3	
A	US 4 885 216 A (NAIK SUBHASH K) 5. Dezember 1989 (1989-12-05) * Spalte 6, Zeile 43 - Zeile 51 * ---	1-3	
A	BOUHANЕК ET AL: "Mechanical stability of oxide layers resulting from single-crystal superalloys oxidation" CA, XP002209149 * Seite 59 - Seite 61 * -----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C22C C30B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 26. Mai 2003	Prüfer Brown, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 03 10 0776

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.

26-05-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5435861 A	25-07-1995	FR 2686902 A1	06-08-1993
		DE 69318436 D1	18-06-1998
		DE 69318436 T2	28-01-1999
		EP 0555124 A1	11-08-1993
		JP 5271831 A	19-10-1993

GB 2105748 A	30-03-1983	CA 1212020 A1	30-09-1986
		DE 3234090 A1	28-04-1983
		FR 2512838 A1	18-03-1983
		IL 66721 A	28-02-1986
		IT 1152573 B	07-01-1987
		JP 58061244 A	12-04-1983
		US 4801513 A	31-01-1989

GB 2234521 A	06-02-1991	CA 1337624 A1	28-11-1995
		DE 3612628 A1	05-11-1998
		FR 2731714 A1	20-09-1996
		IL 91633 A	11-11-1994
		AU 626581 B2	06-08-1992
		AU 4164089 A	28-03-1991
		JP 5059473 A	09-03-1993

US 4885216 A	05-12-1989	US 5077141 A	31-12-1991

EPO FORM P0461

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