

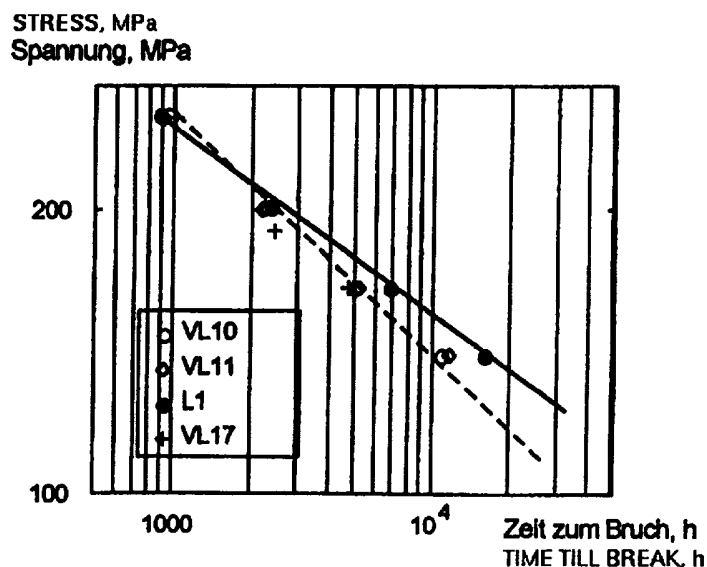


**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C22C 19/05, C30B 11/00, 29/52</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 97/48827</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 24. Dezember 1997 (24.12.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/CH97/00210 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 26. Mai 1997 (26.05.97) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 24 055.7 17. Juni 1996 (17.06.96) DE <b>(71) Anmelder:</b> ABB RESEARCH LTD. [CH/CH]; Affolternstrasse 52, CH-8050 Zürich (CH). <b>(72) Erfinder:</b> KONTER, Maxim; Bodenackerstrasse 16, CH-5417 Untersiggenthal (CH). NEWNHAM, Michael; Allmendstrasse 25b, CH-5400 Baden (CH). TÖNNES, Christoph; Fischerweg 11, CH-5313 Klingnau (CH). <b>(74) Anwalt:</b> ASEA BROWN BOVERI AG; TEI-Immaterialgüterrecht, Haselstrasse 16, CH-5401 Baden (CH).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

**(54) Title:** NICKEL-BASE SUPERALLOY

**(54) Bezeichnung:** NICKEL-BASIS-SUPERLEGIERUNG



**(57) Abstract**

A nickel-base superalloy, in particular for the production of single-crystal components, consisting essentially of 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 and 0.02-0.04 % C (all by weight) and 40-100 ppm B, the remainder being made up of nickel and impurities. The ratio  $(Ta + 1.5 Hf + 0.5 Mo - 0.5 Ti)/(W + 1.2 Re) \geq 0.7$

### (57) Zusammenfassung

Eine Nickel-Basis-Superlegierung, insbesondere zur Herstellung von Einkristall-Komponenten, 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, Rest Nickel mit Verunreinigungen. Das Verhältnis  $(Ta + 1.5 Hf + 0.5 Mo - 0.5 Ti)/(W + 1.2 Re)$  ist grösser gleich 0.7.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BG	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BJ	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BR	Brasilien	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BY	Belarus	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
CA	Kanada	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	IT	Italien	MX	Mexiko		
CG	Kongo	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CH	Schweiz	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CI	Côte d'Ivoire	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CM	Kamerun	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CN	China			PL	Polen		
CU	Kuba	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CZ	Tschechische Republik	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
DE	Deutschland	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DK	Dänemark	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
EE	Estland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
		LR	Liberia	SG	Singapur		

## **Nickel-Basis-Superlegierung**

### **Technisches Gebiet**

Die Erfindung betrifft eine Nickel-Basis-Superlegierung, insbesondere zur Herstellung von Einkristall-Komponenten.

### **Stand der Technik**

Derartige Nickel-Basis-Superlegierungen sind bekannt. Aus diesen Legierungen werden Einkristall-Komponenten hergestellt, insbesondere Turbinenschaufeln von Gasturbinen. Mittels dieser Einkristall-Komponenten kann die Materialfestigkeit bei hohen Temperaturen maximiert werden. Dadurch kann die Einlasstemperatur von Gasturbinen erhöht werden, wodurch die Effizienz der Gasturbine steigt.

Einkristall-Legierungen, wie sie aus US 4,643,782, CH 637 165, EP 0 076 360, US 5,270,123 und EP 0 208 645 bekannt sind enthalten dazu mischkristallverfestigende Elemente wie Re, W, Mo, Co, Cr, sowie  $\gamma'$ -Phasen bildende Elemente wie Al, Ta und Ti. Der Gehalt an hochschmelzenden Legierungselementen in der Grund-Matrix Ni nimmt kontinuierlich zu mit der Zunahme der benötigten Ge-

brauchstemperatur der Legierungen. Ueblicherweise enthält eine Einkristall-Legierung (in Gew.-%): 6 - 8% W, bis zu 6% Re und bis zu 2% Mo. Die in den obengenannten Schriften beschriebenen Legierungen zeigen eine hohe Kriechfestigkeit, gute LCF- (Ermüdung bei niedriger Lastspielzahl) und HCF-Eigenschaften (Ermüdung bei hoher Lastspielzahl) wie auch einen hohen Oxidationswiderstand.

Diese bekannten Legierungen wurden für Flugzeug-Turbinen entwickelt und deshalb optimiert auf kurz- und mittelzeit Eigenschaften, d.h. die Gebrauchsdauer wird auf bis zu 20000 Stunden ausgelegt. Im Gegensatz dazu müssen industrielle Gasturbinen-Komponenten auf eine Gebrauchsdauer von bis zu 75000 Stunden ausgelegt werden. Durch die Optimierung auf eine maximale Zeitstandfestigkeit bei hohen Temperaturen und hohen Spannungen weisen diese Legierungen ein positives Wärmebehandlungsfenster auf, d.h. die primäre  $\gamma'$ -Phase wird voll gelöst ohne örtliches Voraufschmelzen der Legierung.

So zeigt eine Legierung "CMSX-4" aus US 4,643,782 bei der Verwendung in industriellen Gasturbinen zwar einen guten Kriechwiderstand, jedoch eine hohe Anfälligkeit auf die Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen, von "Frecklen", das sind Fehlstellen bedingt durch eine Kette von gleichgerichteten Körnern mit einem hohen Gehalt an Eutektikum, sowie einer ausgedehnten Rekristallisation der Einkristall-Komponenten während dem Lösungsglühen. Nach einer Betriebsdauer von 3000 Stunden bei Temperaturen oberhalb 1000°C zeigt die Legierung eine starke Vergröberung der  $\gamma'$ -Struktur, gefolgt von einer Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit.

Aus CH 637 165, EP 0 208 645 sowie aus "Second generation nickel-base superalloy", A.D. Cetel et al., Superalloys 1988, ed. S. Reichman et al, Met. Soc., 1988, S. 235, sind Legierungen mit der Bezeichnung "PWA", insbesondere "PWA 1484", und aus EP 0 076 360 und US 5,270,123 sind Legierungen mit der Be-

zeichnung "René", insbesondere "René N5", bekanntgeworden, die jedoch vergleichbare Nachteile aufweisen wie die Legierung CMSX-4.

Durch die gewählten Zulegierungselemente wird in den obengenannten Legierungen ein positiver oder negativer Gitterversatz zwischen  $\gamma$ -Phase und  $\gamma'$ -Phase erzeugt. Durch die Gitterverzerrung werden Versetzungen beim Gleiten oder Schneiden von  $\gamma'$ -Körnern behindert. Diese Gitterverzerrung bewirkt zwar eine Erhöhung der Kurzzeitfestigkeit, bewirkt aber auch bei längerer Belastung eine Vergröberung des Gefüges und entsprechend eine langfristige mechanische Schwächung der Legierung.

### Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einer Nickel-Basis-Superlegierung der eingangs genannten Art das Langzeitverhalten bei hohen Gebrauchstemperaturen zu verbessern und eine hohe Ausbeute an mit dieser Legierung hergestellten Komponenten zu erhalten.

Erfindungsgemäss wird dies durch die Merkmale des ersten Anspruches erreicht.

Kern der Erfindung ist es also, dass die Nickel-Basis-Superlegierung 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 Nickel mit Verunreinigungen, wobei das Verhältnis  $(Ta + 1.5 Hf + 0.5 Mo - 0.5 Ti) / (W + 1.2 Re) \geq 0.7$  ist, besteht.

Die Vorteile der Erfindung sind unter anderem darin zu sehen, dass die Legierung eine perfekte Giessbarkeit, eine grosse Phasenstabilität kombiniert mit besten mechanischen Eigenschaften aufweist. Sie zeichnet sich zudem durch eine hohe Dauerfestigkeit und Kriechstabilität auch bei Langzeitbelastung aus.

Die erfindungsgemässen Legierungen weisen bei Betriebstemperatur keinen Gitterversatz zwischen  $\gamma$ -Phase und  $\gamma'$ -Phase auf, wodurch eine hohe Langzeitstabilität bei mässiger Belastung erreicht wird.

Die Legierung zeichnet sich durch eine geringe Neigung zur Rekristallisation während Wärmebehandlungen und durch eine geringe Neigung zur Bildung von Frecklen aus. Die Bildung von Frecklen wird durch eine ausgewogene chemische Zusammensetzung erreicht, mittels derer Dichtedifferenzen des flüssigen Metalls in der breiartigen Zone und oberhalb der Erstarrungsfront vermieden werden.

Die erfindungsgemässe Legierung zeichnet sich durch ein negatives Wärmebehandlungsfenster aus, wodurch schmelzpunktsenkende Elemente wie B und Hf, welche vorteilhaft für die Ausbeute bei der Herstellung von Einkristallkomponenten sind, verwendet werden können. Zudem kann der Gehalt an  $\gamma'$ -phasenstabilisierende Elemente und vorallem Ta auf die Langzeitstabilität der Struktur und der Eigenschaften der Legierung bei hohen Temperaturen und mässiger Spannungen ausgelegt werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

### Kurze Beschreibung der Zeichnung

In der einzigen Zeichnung ist die Zeit bis zum Bruch gegen die angelegte Spannung für eine erfindungsgemässe Legierung im Vergleich mit bekannten Legierungen dargestellt.

### Weg zur Ausführung der Erfindung

Die erfindungsgemässe Legierung, welche zur Herstellung von Einkristall-Komponenten oder gerichtet erstarrten Komponenten für industrielle Gasturbinen verwendet wird, besteht im wesentlichen aus (in Gew.-%):

Cr	6.0 - 6.8
Co	8.0 - 10.0
Mo	0.5 - 0.7
W	6.2 - 6.6
Re	2.7 - 3.2
Al	5.4 - 5.8
Ti	0.5 - 0.9
Ta	7.2 - 7.8
Hf	0.15 - 0.3
C	0.02 - 0.04
B	40 - 100 ppm
Ni	Rest

sowie unvermeidbare Verunreinigungen.

Diese Nickelbasis-Superlegierung zeichnet sich aus durch eine einmalige Kombination von Giessbarkeit von grossen Einkristallkomponenten, gesteigerter Langzeit-Stabilität der Legierungsstruktur und hohen mechanischen Eigenschaften bei mässigen Belastungen bei Temperaturen von 850 bis 1050°C.

In der Tabelle 1 sind erfindungsgemässe Legierungen L1, L2, L3 und L4 Vergleichslegierungen VL10 bis VL19 gegenübergestellt, deren chemische Zusammensetzung ausserhalb der erfindungsgemässen Zusammensetzung liegt. Die Vergleichslegierungen VL17, VL18 und VL19 sind dabei kommerziell verwendete Legierungen mit den Handelsbezeichnungen CMSX-4, René N5 und PWA1484, entsprechend den eingangs gemachten Angaben.

Die Legierungen L1 bis L4 und VL10 bis VL16 besitzen ein negatives Wärmebehandlungsfenster und wurden deshalb nach dem Guss in einem mehrfachen Zyklus lösungsgeglüht. Die maximale Lösungsglühtemperatur betrug dabei 1310°C, das ist 10 bis 15°C unterhalb der  $\gamma'$ -Solvus-(Löslichkeitskurve für den festen Zustand im Zustandsschaubild)-Temperatur. Bei der Legierung VL17 wurde die  $\gamma'$ -Phase zu 99.5% gelöst. Alle Legierungen wurden danach bei 1140 - 1150°C während 4 Stunden und bei 870°C während 20 Stunden auscheidungsgehärtet.

Nach einer Homogenisierungsglühbehandlung weisen Nickel-Basis-Superlegierungen üblicherweise einen Gitterversatz zwischen  $\gamma$ -Gitter und  $\gamma'$ -Gitter auf. In Tabelle 2 sind die Versätze unterschiedlicher Legierungen dargestellt. VL10 und VL19 weisen einen positiven Versatz auf, VL11, VL17 und VL18 weisen einen negativen Versatz auf. Ein positiver oder negativer Versatz resultiert in einem zusätzlichen Spannungsfeld um die  $\gamma'$ -Körner und erhöht damit den Widerstand gegen Schneiden oder Klettern von Versetzungen während dem Kriechen. Dies ist wichtig für Komponenten, welche bei hohen Belastungen und hohen Temperaturen verwendet werden. Langfristig entsteht jedoch durch den Gitter-Versatz bei hohen Temperaturen und mässiger oder tiefer Belastung eine



Korn-Vergrößerung und anschliessend eine Degradation der  $\gamma'$ -Struktur. Dies führt zu einer Reduktion der Kriecheigenschaften bei Verwendung derartiger Komponenten oberhalb 20000 Betriebsstunden.

Die Legierungen L1 bis L4 mit einer  $\gamma/\gamma'$ -Struktur mit keinem Gitterversatz weisen in der Kurzzeitbetrachtung eine geringere Festigkeit auf als die Vergleichslegierungen VL mit einem Gitterversatz. Beim Langzeitbetrieb bei hohen Temperaturen weisen die Legierungen L1 bis L4 jedoch eine viel höhere Stabilität auf. Der Gitterversatz der  $\gamma/\gamma'$ -Struktur wird erfindungsgemäss durch Tantal ausgeglichen, welches einen Nernstschen Verteilungskoeffizienten in der  $\gamma/\gamma'$ -Struktur von 0.22 aufweist, Ta ist damit ein starker  $\gamma'$ -Bildner. Die Ta-Atome ersetzen im  $\gamma'$ -Gitter die Al-Atome und ändern den Gitterparameter des  $\gamma'$ -Gitters durch den grossen Atomradius der Ta-Atome. Entsprechend Tabelle 2 weisen Legierungen mit einem Tantal-Gehalt von weniger als 7% einen negativen, mit einem Ta-Gehalt von 7 bis 8% keinen und mit einem Ta-Gehalt von mehr als 8% einen positiven Gitterversatz auf.

Der Einfluss des Gitterversatzes auf das Langzeit-Kriechverhalten ist in der Tabelle 3 dargestellt. Die Vergleichslegierungen VL10, VL11 und VL17 haben ein besseres Kurzzeit-Kriechverhalten verglichen mit den Legierungen L1, L3 und L4. Bei mässigen Belastungen sind die Langzeit-Eigenschaften der Legierungen L1, L3 und L4 jedoch signifikant höher.

In der einzigen Figur ist die Zeit bis zum Bruch gegen die angelegte Spannung bei jeweils 950°C aufgetragen. Aus der Figur ist ersichtlich, dass die erfindungsgemässe Legierung L1 bei längerdauernder Belastung eine höhere Spannung ertragen kann als die Vergleichslegierungen, die einen positiven VL10 oder einen negativen VL11, VL17 Gitterversatz aufweisen.

Die Zusammensetzung der Legierungselemente in der vorliegenden Erfindung wird durch Ausscheidungen von spröden, Re-Cr-reichen, topologisch dicht gepackten Phasen eingeschränkt. Diese Phasen entstehen, wenn der Gehalt an Cr, Mo, W, Re oder von  $\gamma'$ -bildenden Elementen höher liegt als erfindungsgemäss spezifiziert. So bildet die Vergleichslegierung VL15 nadelförmige, Re-Cr-reiche Ausscheidungen nach einer Alterung bei 1000°C während 1000h. Diese Ausscheidung haben eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, speziell der LCF-Eigenschaften (Tabelle 3) der Vergleichslegierung zur Folge. Andererseits haben die Vergleichslegierungen, deren Gehalt an Cr, Mo, W, Re oder von  $\gamma'$ -bildenden Elementen tiefer liegt als erfindungsgemäss spezifiziert, einen schlechten Kriechwiderstand wegen des geringen Anteiles an  $\gamma'$ -Phase und eine relativ schwache  $\gamma$ -Matrix, wie beispielsweise die VL16 gemäss der Tabelle 3.

Die Bildung von Frecklen, das sind Fehlstellen bedingt durch eine Kette von gleichgerichteten Körnern mit einem hohen Gehalt an Eutektikum, ist ein üblicher Defekt in grossen Einkristall-Gussteilen. Die Freckle-Bildung ist einer Fließbewegung der interdendritischen Flüssigkeit bei der Erstarrung zuzuschreiben. Die Fließbewegung wird durch instabile Dichteverteilungen angetrieben, wenn die interdendritische Flüssigkeit leichter ist als die Flüssigkeit mit der nominalen Zusammensetzung. Für die Herstellung von grösseren Einkristall-Gussteilen ist es deshalb wichtig, die chemische Zusammensetzung der Legierung auszugleichen, um die Dichtedifferenz zwischen flüssigem Metall in der breiartigen Zone und oberhalb der Erstarrungszone vernachlässigbar zu machen. Elemente wie Ta, Mo, und Hf seigern in der breiartigen Zone während der Verfestigung in die interdendritische Flüssigkeit und erhöhen deren Dichte. Im Gegensatz dazu senkt das ebenfalls in die interdendritische Flüssigkeit seigernde Ti die Dichte. Schwere Elemente wie W und Re seigern stark in die Dendrite, weshalb die interdendritische Flüssigkeit in W/Re-reichen Legierungen eine starke Tendenz dazu hat, leichter zu sein als die Flüssigkeit mit nominaler Zusammensetzung.

Idealerweise sollte die interdendritische Flüssigkeit schwerer sein als die Flüssigkeit oberhalb der Erstarrungszone. Dadurch fliesst keine Flüssigkeit gegen die Erstarrungszone, d.h. es entsteht keine Fliessbewegung und damit keine Freckle. Diese Bedingung kann empirisch durch einen "Keine-Freckle-Parameter" NFP beschrieben werden:

$$\text{NFP} = (\text{Ta} + 1.5 \text{ Hf} + 0.5 \text{ Mo} - 0.5 \text{ Ti}) / (\text{W} + 1.2 \text{ Re}) \geq 1, \quad \{1\}$$

Die Koeffizienten widerspiegeln den Segregations-Quotienten und das atomare Gewicht des jeweiligen Elements. In einem realen System spielen jedoch zusätzliche Faktoren und Prozessparameter bei der Bildung oder Behinderung von Frecklen eine Rolle.

Die kritische Bedingung des flüssigen Metalls zur Bildung von Freckle-Ketten kann durch die Stokes-Gleichung und einer Abhängigkeit der Wachstumsrate aus "The origin of freckles in unidirectionally solidified casting", S. M. Copley et al., Met. Trans., August 1970, S. 2193, beschrieben werden:

$$l_{\text{crit}} = W \cdot \tau = (2/9) \cdot (\Delta\rho/\mu r) \cdot (\Delta T / (G_S \cdot V_S)) \quad [\text{cm}] \quad \{2\}$$

wobei:

$\Delta\rho = \rho$  Flüssigkeit oberhalb breiartiger Zone. -

$\rho$  interdendritische Flüssigkeit [kg/m<sup>3</sup>]

$\mu$  : Viskosität des flüssigen Metalls

$r$  : Diameter des Transportkanales

$$r \approx A \cdot D_{\text{AS}} = A \cdot K / (G_L^{0.5} \cdot V_L^{0.25}), \quad \{3\}$$

$A \approx 0.3$ ,  $K$  ist eine Material-Konstante

$G_L$  : Temperatur-Gradient an der Liquidus-Front

$V_L$  : Liquidus-Front Geschwindigkeit

$\Delta T$  : Erstarrungsbereich

$G_S$  : Temperaturgradient in der breiartigen Zone

$V_S$  : Erstarrungsrate

Um den Einfluss der Prozessparameter auf die Freckle-Bildung vom Einfluss der Legierungszusammensetzung zu trennen, kann die Formel {2} unter Zuhilfenahme der Formel {3} geschrieben werden. Dies unter der Annahme, dass die Viskosität des flüssigen Metalls viel mehr von der Temperatur als von der Veränderung der Legierungselemente abhängt.

$$l_{crit} = (2/9A) * (G_L^{0.5} * V_L^{0.25} / (\mu * G_S * V_S)) * (\Delta p * \Delta T / K) \quad \{4\}$$

Der unterstrichene Teil der Formel {4} repräsentiert den Einfluss der Legierungszusammensetzung.

Neben  $\Delta p$ , dessen Grösse unter Benützung von Formel {1} abgeschätzt werden kann, spielt die Material-Konstante K im Zusammenhang mit der Torqueosität der interdendritischen Kanäle in der breiartigen Zone eine wichtige Rolle. Zeilenförmige Karbide vom Typ (Hf, Ta)C in den interdendritischen Gebieten erhöhen die Konstante K erheblich. Im Gegensatz dazu ist der Erstarrungsbereich  $\Delta T$ , berechnet als Differenz zwischen dem Start- und dem Endpunkt der Erstarrung in der DTA- (differenzielle thermische Analyse)-Kühlkurve, für alle fortschrittlichen Einkristall-Legierungen oder gerichtet erstarrten Legierungen unabhängig von den Legierungselementen ungefähr gleich, wie dies aus der Tabelle 4, Spalte  $\Delta T_c$  hervorgeht.

Aus den Legierungen L1, L2, VL12, VL13 und VL17 wurden 270 mm lange Schaufeln mit einem vollwandigen Fuss gegossen. Die Gussparameter wurden für alle Versuche gleich gehalten, die Entnahmeschwindigkeit betrug 4 mm/min für das Schaufelblatt und 2.5 mm/min für den Schaufelfuss, um eine einkristalline Schaufel zu erhalten. Diese Giessbedingungen sind typisch für die industrielle Produktion von vollwandigen einkristallinen Schaufeln. Nach dem Guss wurden die Schaufeln wärmebehandelt. Die Schaufeln aus den Legierungen L1, L2, VL12 und VL13 wurden bei 1310°C lösungsgeglüht, die Schaufel aus der Legierung VL17 wurde zu 99.5% lösungsgeglüht und alle Schaufeln geprüft. Die Schaufeln aus den Legierungen L1, L2, VL12 und VL13 zeigten keine Rekristallisation, während die Schaufel aus der Legierung VL17 Rekristallisation der einkristallinen Struktur zeigte.

Gemäss der Tabelle 4 zeigen Legierungen mit einem NFP < 0.70 eine Neigung zur Bildung von Frecklen. Dies ist auch bei Legierungen mit einem NFP  $\geq 0.70$  mit einem Kohlenstoffgehalt unter 200 ppm und einem Hafniumgehalt überhalb 0.15 Gew.-% der Fall, wie beispielsweise bei der VL12.

Variationen des Erstarrungsbereiches  $\Delta T$  sind unbedeutend. Die Legierungen VL19 und VL20 (MM-247 DS, gerichtet erstarrt) wurden nicht gegossen, aber sie illustrieren durch ihre unterschiedliche chemische Zusammensetzung (VL20: reich an C, B, Hf, kein Re; VL19: hoher Mo-Gehalt, kein Ti) die These dass der Erstarrungsbereich für verschiedenen hochlegierte Superlegierungen ungefähr gleich ist.

Aus den Versuchen folgt, dass bei üblichen Giessbedingungen für vollwandige Teile von Gasturbinen eine freckle-freie Legierung folgen-

de Bedingungen zu erfüllen hat (dies, falls der NFP nicht grösser als 1 ist, entsprechend Formel {1}):

$$\text{NFP} = (\text{Ta} + 1.5 \text{ Hf} + 0.5 \text{ Mo} - 0.5 \text{ Ti}) / (\text{W} + 1.2 \text{ Re}) \geq 0.7$$

und {5}

$$\text{C} \geq 200 \text{ ppm}; \quad \text{Hf} \geq 0.15 \text{ Gew.-%}.$$

Andererseits ist der gewünschte Gehalt von Hf und C in der Einkristall-Legierung eingeschränkt auf  $\text{C} \leq 400 \text{ ppm}$  und  $\text{Hf} \leq 0.3\%$  wegen dem schädlichen Einfluss von zeilenartigen (Hf, Ta, Ti)C Karbiden und Voraufschmelzung von Hf-reichem Eutektikum auf die LCF-Eigenschaften. Analysen mit dem Rasterelektronenmikroskop von LCF-Proben haben gezeigt, dass Zeilen-Karbide und Voraufschmelzungsporosität der Hauptgrund für die geringe LCF-Lebensdauer der Vergleichslegierung VL14 im Vergleich mit den Legierungen L1, L3 und L4 in der Tabelle 3.

Das schmelzpunktsenkende Element Bor wird in einem Gehalt von 40 bis 100 ppm zulegiert. Wenn der Gehalt an B ungenügend ist, werden schädliche, grobe Karbide ausgeschieden. Dies hat schlechten LCF-Eigenschaften zur Folge. Wird der B -Gehalt zu sehr erhöht, bilden sich Eutektika mit einem tiefen Schmelzpunkt. Dies hat ebenfalls schlechte LCF-Eigenschaften zur Folge.

Als weitere Elemente können Magnesium und Yttrium zulegiert werden. Durch eine geringe Zulegierung von Mg, ungefähr 10 bis 20% des C-Gehaltes, d.h. 15 bis 50 ppm Mg, entstehen in Kombination mit B und Hf in den erfindungsgemässen Legierungen feine und inselförmige Karbide. Die Verteilung der Karbide im Legierungsvolumen ist inhomogen an den Kleinwinkelkorngrenzen konzentriert. Durch das Mg, das stark an die Korngrenzen seigert, wird die Segregation der karbidbildenden Elemente Hf, Ta und Ti beeinflusst und das Mg tritt in Wechselwirkung

mit diesen Elementen. Der grosse Atomradius von Mg verursacht eine starke Gitterverzerrung an den Kleinwinkelkorngrenzen, was die Segregation von C in die Kleinwinkelkorngrenzen erleichtert. Die daraus entstehende feine und dichte Karbo-Borid-Struktur entlang den Korngrenzen verbessert die transversalen Eigenschaften und gleichzeitig die Dauerfestigkeit der Einkristall-Komponenten. Wenn der Mg-Gehalt 50 ppm übersteigt, nehmen die transversalen mechanischen Eigenschaften stark ab. Dies ist auf die Bildung von grossen Karbiden und Ni-Mg-Verbindungen entlang der Korngrenzen zurückzuführen.

Yttrium verbessert die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit in Gehalten bis zu 400 ppm, insbesondere in Gehalten von 10 bis 400 ppm. Durch höhere Y-Gehalte fällt die Duktilität ab. Y dotierte Legierungen benötigen jedoch eine spezielle Giess-Technik, um eine Reaktion zwischen Giessform und Metall zu verhindern.

Die erfindungsgemässen Legierungen eignen sich hervorragend, um mit einem Wärmebehandlungsverfahren behandelt zu werden, dass folgende Schritte umfasst: Glühen bei 850°C bis 1100°C, insbesondere bei 930°C bis 970°C während 1 bis 4 Stunden und bei 1030°C bis 1070°C während 2 bis 20 Stunden, erwärmen auf 1200°C, erwärmen auf eine Temperatur  $1200^{\circ}\text{C} < T \leq 1300^{\circ}\text{C}$  mit einer Aufheizrate kleiner gleich  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , insbesondere mit einer Aufheizrate von etwa  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , einem mehrstufigen Homogenisierungs- und Lösungsprozess bei einer Temperatur  $1300^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1315^{\circ}\text{C}$ , insbesondere bei etwa 1300°C während etwa 2 Stunden und anschliessend bei etwa 1310°C während 6 bis 12 Stunden.

Die Vorteile der Wärmebehandlung sind unter anderem darin zu sehen, dass durch das Verfahren Versetzungsquellen geschlossen und damit die Erzeugung weiterer Versetzungen verhindert wird. Weiter wird eine Rekristallisation während dem Aufheizprozess vermieden und die Annihilation des Versetzungs-Netzwerkes forciert. Durch den mehrstufigen Homogenisierungs- und Lösungsprozess entsteht eine sehr gute Homogenisierung der Werkstoffkörper. Das verbleibende

Eutektikum von 1 bis 4 Vol.-% reicht aus um die Korngrenzen von Rekristallisationskörner zu pinnen.

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf das gezeigte und beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt. Komponenten aus dieser Legierung können auch in andere Maschinen eingebaut werden, wo bei hohen Temperaturen eine stabile Struktur und hohe mechanische Eigenschaften im Langzeitbetrieb benötigt werden.



Elementgehalt, Gew.-% ----- Legierung	Cr	Co	Mo	W	Re	Al	Ti	Ta	Hf	C, ppm	B, ppm
L1	6.5	9.5	0.6	6.4	3	5.6	0.6	7.5	0.2	250	55
L2	6.5	9.5	0.6	6.6	3.2	5.6	0.9	7.2	0.15	250	50
L3	6.8	10	0.7	6.6	3.2	5.8	0.9	7.8	0.25	300	65
L4	6.1	8	0.5	6.2	2.7	5.5	0.5	7.2	0.15	220	45
VL10	6.5	9.5	0.6	6.5	3	5.6	0.6	8.2	0.2	250	50
VL11	6.5	9.5	0.6	6.5	3	5.7	0.6	6.7	0.2	250	50
VL12	6.5	9.5	0.6	6.5	3	5.6	0.6	7.2	0.10	100	50
VL13	6.5	9.5	0.6	6.6	3.2	5.6	0.9	6.7	0.15	250	50
VL14	6.5	9.5	0.6	6.5	3	5.6	0.6	7.5	0.35	500	55
VL15	7.0	10	0.7	6.6	3.2	6.0	1.0	7.8	0.25	300	65
VL16	5.8	7.8	0.5	6	2.5	5.3	0.4	7	0.15	220	45
VL17 (CMSX-4)	6.4	9.7	0.6	6.4	2.9	5.65	1.0	6.5	0.1	30	-
VL18 (René N5)	7	7.5	1.5	5	3	6.2	-	6.5	0.15	500	40
VL19 (PWA1484)	5	10	2	6	3	5.6	-	8.7	0.1	-	-

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Legierungen, Rest jeweils Nickel  
(L1 - L4 und VL10 - VL16 enthalten zusätzlich 20 - 25 ppm Mg)

Legierung	Ta, Gew.-%	$a_{\gamma}$ , Å	$a_{\gamma'}$ , Å	Gitterversatz, $a_{\gamma'} - a_{\gamma}$ , Å
L1	7.5	3.588	3.588	0
L3	7.8	3.590	3.590	0
L4	7.2	3.587	3.587	0
VL10	8.2	3.587	3.591	0.004
VL11	6.7	3.588	3.586	- 0.002
VL17 (CMSX-4)	6.5	3.590	3.586	- 0.004
VL18 (René N5)	6.5	3.586	3.583	- 0.003
VL19 (PWA 1484)	8.7	3.584	3.590	0.006

Tabelle 2: Gitterparameter

Legierung	Zeit zum Bruch, h bei 950 °C und jeweils:				N <sub>f</sub> bei 1000°C, Zyklen (nach Alterung 1000°C/1000h)
	250 MPa	200 MPa	165 MPa	140 MPa	$\Delta\epsilon_{\text{tot}} = 0.9\%$
L1	880	2388	6815	>15000	4214
L3	895	2467	6910	-	4337
L4	847	2138	6050	-	3896
VL10	947	2280	5040	11700	-
VL11	918	2203	5180	12614	-
VL14	-	-	-	-	2215
VL15	-	2250	4430	-	1540
VL16	-	1990	3690	-	-
VL17 (CMSX-4)	1018	2438 (bei 190 MPa)	4760	-	3365

Tabelle 3: Kriechbruchfestigkeit und LCF-Eigenschaften

Gegossene Schaufeln aus Legierung	NFP	C, ppm	Hf, Gew. - %	Gehalt an Zeilen- Karbiden, vol. %	$\Delta T_c$ , K	Freckle - Ketten im Schaufel fuss
L1	0.78	250	0.20	0.4	96	keine
L2	0.70	250	0.15	0.4	96	keine
VL12	0.73	100	0.10	-	94	11
VL13	0.65	250	0.15	0.4	96	8
VL17 (CMSX-4)	0.65	30	0.10	-	93	> 30
Referenz- proben:						
VL19 (PWA 1484)	1.05	(-)	0.10	-	88	Freckle frei
VL20 (MM-247 DS)	0.51	1500	1.3	> 2	103	Freckle pro- ne

Tabelle 4: Freckle-Anfälligkeitsparameter und Resultate von Gussproben

### Patentansprüche

1. Nickel-Basis-Superlegierung, insbesondere zur Herstellung von Einkristall-Komponenten, im wesentlichen bestehend 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 Nickel mit Verunreinigungen,  
wobei das Verhältnis  $(Ta + 1.5 Hf + 0.5 Mo - 0.5 Ti) / (W + 1.2 Re) \geq 0.7$  ist.
2. Nickel-Basis-Superlegierung nach Anspruch 1,  
gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung bestehend aus (in Gew.-%):  
6.4-6.6% Cr, 9.4-9.6% Co, 0.6% Mo, 6.4-6.6% W, 3.0-3.2% Re, 5.6% Al,  
0.6-0.9% Ti, 7.2-7.5% Ta, 0.15-0.2% Hf, 0.02-0.03% C, 50-60 ppm B, Rest Nickel mit Verunreinigungen.
3. Nickel-Basis-Superlegierung nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass 15-50 ppm Mg und / oder 10-400 ppm Y vorliegt.
4. Nickel-Basis-Superlegierungs-Einkristallkomponente, bestehend 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 Nickel mit Verunreinigungen,  
wobei das Verhältnis  $(Ta + 1.5 Hf + 0.5 Mo - 0.5 Ti) / (W + 1.2 Re) \geq 0.7$  ist.
5. Nickel-Basis-Superlegierungs-Einkristallkomponente nach Anspruch 3,

gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung bestehend aus (in Gew.-%):  
6.4-6.6% Cr, 9.4-9.6% Co, 0.6% Mo, 6.4-6.6% W, 3.0-3.2% Re, 5.6% Al,  
0.6-0.9% Ti, 7.2-7.5% Ta, 0.15-0.2% Hf, 0.02-0.03% C, 50-60 ppm B, Rest  
Nickel mit Verunreinigungen.

6. Nickel-Basis-Superlegierungs-Einkristallkomponente nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet,  
dass 15-50 ppm Mg und / oder 10-400 ppm Y vorliegt.
7. Nickel-Basis-Superlegierungs-Einkristallkomponente nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Einkristallkomponente eine Schaufel einer Gasturbine ist.

Spannung, MPa

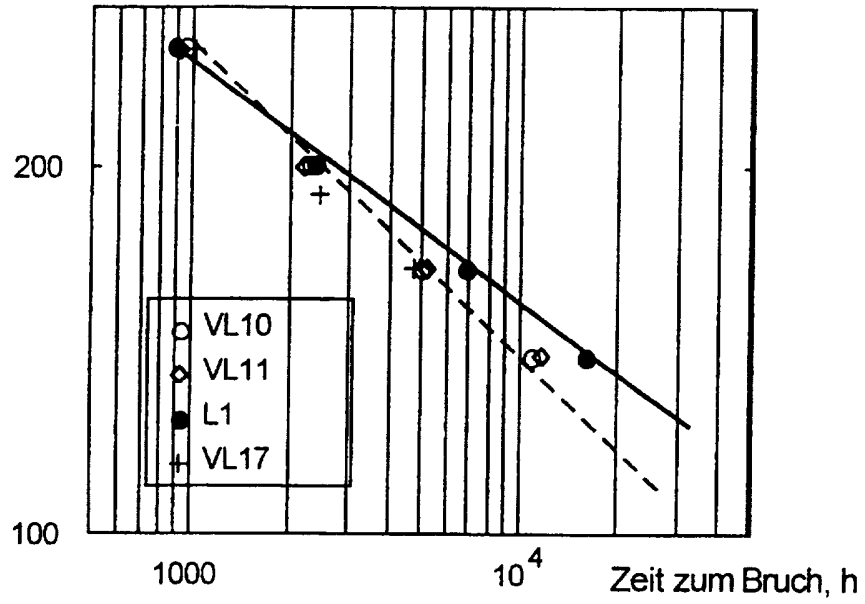


Fig.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 97/00210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C22C19/05 C30B11/00 C30B29/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C30B C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 155 827 A (CANNON MUSKEGON CORP) 25 September 1985 cited in the application see claim 1 ---	1,4
A	EP 0 208 645 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 14 January 1987 cited in the application see claim 1; table 1 ---	1,4
A	WO 93 24683 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 9 December 1993 see claim 1 ---	1,3,4,6
A	GB 2 235 697 A (GEN ELECTRIC) 13 March 1991 see claim 1; table 2 ---	1,4
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 July 1997

Date of mailing of the international search report

16.07.1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Gregg, N



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/CH 97/00210

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 470 371 A (DAROLIA RAMGOPAL) 28 November 1995 see table 1 ---	1,4
A	EP 0 240 451 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 7 October 1987 cited in the application see claim 1 ---	1,4
A	US 5 100 484 A (WUKUSICK CARL S ET AL) 31 March 1992 see claim 1 ---	1,4
A	JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE, vol. 2, no. 4, August 1993, MATERIALS PARK US, pages 481-487, XP000394071 K.HARRIS ET AL: "DEVELOPMENT OF TWO RHENIUM-CONTAINING SUPERALLOYS FOR SINGLE-CRYSTAL BLADE AND DIRECTIONALLY SOLIDIFIED VANE APPLICATIONS IN ADVANCED TURBINE ENGINES" -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 97/00210

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0155827 A	25-09-85	US 4643782 A JP 1622138 C JP 2045694 B JP 60211031 A	17-02-87 09-10-91 11-10-90 23-10-85
EP 0208645 A	14-01-87	US 4719080 A CA 1251059 A DE 3686525 A JP 1808448 C JP 5008263 B JP 61284545 A	12-01-88 14-03-89 01-10-92 10-12-93 01-02-93 15-12-86
WO 9324683 A	09-12-93	US 5540789 A	30-07-96
GB 2235697 A	13-03-91	CA 1327132 A AU 621149 B AU 4163989 A FR 2654114 A JP 5059474 A	22-02-94 05-03-92 28-03-91 10-05-91 09-03-93
US 5470371 A	28-11-95	NONE	
EP 0240451 A	07-10-87	AU 596403 B AU 7070387 A CA 1291350 A JP 62235450 A US 4915907 A	03-05-90 08-10-87 29-10-91 15-10-87 10-04-90
US 5100484 A	31-03-92	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/CH 97/00210

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 C22C19/05 C30B11/00 C30B29/52		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C30B C22C		
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)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 155 827 A (CANNON MUSKEGON CORP) 25.September 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1,4
A	EP 0 208 645 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 14.Januar 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Tabelle 1 ---	1,4
A	WO 93 24683 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 9.Dezember 1993 siehe Anspruch 1 ---	1,3,4,6
A	GB 2 235 697 A (GEN ELECTRIC) 13.März 1991 siehe Anspruch 1; Tabelle 2 ---	1,4
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* 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 internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen 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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  7.Juli 1997		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  16.07.1997
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Gregg, N

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern.ionales Aktenzeichen

PCT/CH 97/00210

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 470 371 A (DAROLIA RAMGOPAL) 28.November 1995 siehe Tabelle 1 ---	1,4
A	EP 0 240 451 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 7.Oktober 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1,4
A	US 5 100 484 A (WUKUSICK CARL S ET AL) 31.März 1992 siehe Anspruch 1 ---	1,4
A	JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE, Bd. 2, Nr. 4, August 1993, MATERIALS PARK US, Seiten 481-487, XP000394071 K.HARRIS ET AL: "DEVELOPMENT OF TWO RHENIUM-CONTAINING SUPERALLOYS FOR SINGLE-CRYSTAL BLADE AND DIRECTIONALLY SOLIDIFIED VANE APPLICATIONS IN ADVANCED TURBINE ENGINES" -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/CH 97/00210

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0155827 A	25-09-85	US 4643782 A JP 1622138 C JP 2045694 B JP 60211031 A	17-02-87 09-10-91 11-10-90 23-10-85
EP 0208645 A	14-01-87	US 4719080 A CA 1251059 A DE 3686525 A JP 1808448 C JP 5008263 B JP 61284545 A	12-01-88 14-03-89 01-10-92 10-12-93 01-02-93 15-12-86
WO 9324683 A	09-12-93	US 5540789 A	30-07-96
GB 2235697 A	13-03-91	CA 1327132 A AU 621149 B AU 4163989 A FR 2654114 A JP 5059474 A	22-02-94 05-03-92 28-03-91 10-05-91 09-03-93
US 5470371 A	28-11-95	KEINE	
EP 0240451 A	07-10-87	AU 596403 B AU 7070387 A CA 1291350 A JP 62235450 A US 4915907 A	03-05-90 08-10-87 29-10-91 15-10-87 10-04-90
US 5100484 A	31-03-92	KEINE	