



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 09 266 T2** 2007.05.31

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 410 872 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 09 266.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 012 531.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **02.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.04.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **25.10.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.05.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B23K 35/30 (2006.01)**
C22C 19/05 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2002301549 16.10.2002 JP

(73) Patentinhaber:
Hitachi, Ltd., Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, SE

(72) Erfinder:
Imano, Shinya, Tokyo 100-8220, JP; Doi, Hiroyuki, Tokyo 100-8220, JP; Ichikawa, Kunihiro, Tokyo 100-8220, JP; Ishii, Hideaki, Tokyo 100-8220, JP

(54) Bezeichnung: **Schweissmaterial, Gasturbinenschaufel oder Gasturbineneinspritzdüse und Verfahren zum Reparieren von Gasturbinenschaufeln und Gasturbineneinspritzdüsen**

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Schweißmaterialzusammensetzung, eine Schweißstruktur unter Verwendung des Materials, eine Gasturbinenschaufel, eine Düse und ein Verfahren zum Reparieren einer Gasturbinenschaufel oder einer Düse.

Beschreibung des Stands der Technik

[0002] Bei Teilen, die in einer Atmosphäre über 1.000°C oder höher verwendet werden, werden Legierungen eingesetzt, die hinsichtlich der Hochtemperaturfestigkeit hervorragend sind. In den letzten Jahren wurden Gasturbinenschaufeln, die in besonders schwieriger Atmosphäre verwendet werden, aus einer unidirektional erstarrten Legierung auf Ni-Basis oder einer einkristallinen Legierung hergestellt. Ferner wurde eine hervorragende Kühlungstechnologie entwickelt, so dass die Temperaturen von Metallkomponenten auf einen Mittelwert kontrolliert werden, jedoch existieren örtliche Teile, in denen die Metalltemperatur 1.000°C überschreitet.

[0003] Um Hochtemperaturkorrosion und -oxidation zu verhindern, wird eine Beschichtungstechnik unter Verwendung von MCrAlY usw. bei Hochtemperaturteilen angewandt. Wenn jedoch die Metalltemperatur 1.000°C überschreitet, werden Antioxidationselemente in der Beschichtung erschöpft, so dass es zu einer Dickenverringerung durch Oxidation kommt. Ferner treten Risse durch thermische Belastung auf, wodurch die Teile mit einer Dickenverringerung durch Oxidation und durch Belastungen gerissene Teile repariert werden müssen, um die Lebensdauer der Hochtemperaturteile zu verlängern.

[0004] Da Superlegierungen auf Nickelbasis hoher Festigkeit, die für die Erststufenschaufel einer Gasturbine verwendet wurden, schlechte Schweißseigenschaften zeigen, war auch ein Reparaturschweißen schwierig. Jedoch wurden neue Schweißtechniken und Schweißmaterialien entwickelt, und Oxidationsverluste wurden durch Abscheiden eines Schweißmetalls repariert. Schweißverfahren sind TIG-Schweißen, bei dem ein stab- oder drahtförmiges Schweißmaterial verwendet wird, und PTA (Plasmatransfer-Bogenschweißen), bei dem ein pulverförmiges Schweißmaterial verwendet wird. Beim TIG-Schweißen muss das Schweißmaterial als Draht oder Stab ausgebildet sein; daher muss es heiß- oder kaltbearbeitet werden können. Da die Temperatur an der Schweißstelle extrem hoch ist, ist es sehr schwierig, ein Schweißmaterial bereitzustellen, das zwischen Heißbearbeitungseigenschaften und Hochtemperaturfestigkeit konstante Eigenschaften zeigt.

[0005] Schweißmaterialien zum Reparieren von Teilen mit Oxidationsverlusten sollten über Oxidationsbeständigkeitseigenschaften verfügen. Alles, was für Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit von Nutzen ist, stabilisiert Ni₃Al, bei dem es sich um eine Festigkeitserhöhungsphase für eine Superlegierung auf Nickelbasis handelt. Wenn die Menge der NiAl-Ausfällung hoch ist, geht die Kaltbearbeitungsfähigkeit des Schweißmaterials verloren, so dass die Kaltbearbeitungseigenschaft und die Oxidationsbeständigkeit nicht konstant sein können.

[0006] Beim PTA-Schweißen, bei dem pulverförmiges Material verwendet wird, kann, da das Pulver durch ein Vakuumzerstäubungsverfahren usw. hergestellt werden kann, wobei keine mechanische Bearbeitung erforderlich ist, die Materialauswahl ohne Berücksichtigung der Bearbeitungseigenschaften erfolgen. Jedoch ist bei einem Pulver, das über eine große Oberfläche verfügt, die bei der Pulverherstellung und beim Schweißen in das Schweißmaterial eingeführte Sauerstoffmenge größer als beim TIG-Schweißen, so dass leichter Oxidationsrisse an Korngrenzen auftreten. Oxidationsrisse sind auch beim TIG-Schweißmaterial ein Problem.

[0007] Wie es erörtert wurde, sind die herkömmliche Schweißtechnik und die herkömmlichen Schweißmaterialien hinsichtlich der Lebensdauer nach einem Abscheidungsschweißen nicht zufriedenstellend. So ist die Entwicklung einer Schweißstruktur mit längerer Lebensdauer hinsichtlich Oxidationsverlusten erforderlich.

[0008] In der japanischen Patentoffenlegung 06-212325 (1994) (oder EP-A-585768) sind Nickel-Kobalt-Legierungen mit hoher Wärmestabilität und hoher Mikrostrukturstabilität bei hoher Temperatur offenbart. Der Offenbarungsinhalt dieser Veröffentlichung betrifft Teile wie Schrauben, Muttern, Nieten, Stifte, Muffen usw. für Turbinenmaschinen. Diese Teile werden hauptsächlich durch Kaltbearbeitung hergestellt. Diese Veröffentlichung gibt nicht die Verwendung der Legierungen als Schweißmaterial an.

[0009] In der japanischen Patentoffenlegung 2001-123237 (oder EP-A-1090711) ist das Reparieren von Gasturbinenschaufeln durch Schweißen offenbart. In dieser Veröffentlichung offenbarte Legierungen sind Super-

legierungen auf Nickelbasis, und sie enthalten 18 bis 22 Gew.-% Cr, 0,5–1,3 Gew.-% Al, 13 bis 17 Gew.-% W sowie andere Elemente.

[0010] In der japanischen Patentoffenlegung 2001-158929 (oder EP-A-1090710) sind eine Schweißtechnik und eine Schweißstruktur ähnlich denen offenbart, wie sie in der japanischen Patentoffenlegung 2001-123237 offenbart sind, jedoch beträgt die Obergrenze von Kobalt 10 Gew.-%, und die Obergrenze von Aluminium beträgt 0,7 Gew.-%.

[0011] Ferner offenbart US-A-5370497 eine "Gasturbinen" legierung mit verbesserter Schweißbarkeit, die hohe Mengen an Co, Cr, W und Stabilisiererelementen enthält.

Zusammenfassung der Erfindung

[0012] Es ist eine Aufgabe der Erfindung, wie sie im Anspruch 1 definiert ist, ein Schweißmaterial zur Herstellung wärmebeständiger Teile und eine Schweißstruktur zu schaffen, die bei einer Temperatur über 1.000°C verwendet werden, um dadurch die Lebensdauer der in einer Atmosphäre mit Oxidationsverlusten verwendeten Hochtemperaturteile zu verlängern. Weitere Ziele sind in den Ansprüchen 2–6 definiert.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0013] [Fig. 1](#) ist ein Diagramm, das Messergebnisse zur Rissdichte für Legierungen gemäß der Erfindung und Vergleichslegierungen zeigt.

[0014] [Fig. 2](#) ist ein Diagramm, das Testergebnisse eines Kriechbruchttests für Legierungen Erscheinungsform der Erfindung und Vergleichslegierungen zeigt.

[0015] [Fig. 3](#) ist ein Diagramm, das Testergebnisse eines Wiederholungsoxidationstests für Legierungen gemäß der Erfindung und Vergleichslegierungen zeigt.

[0016] [Fig. 4](#) ist eine Seitenansicht einer reparierten Gasturbinenschaufel.

[0017] [Fig. 5](#) ist eine Seitenansicht einer Gasturbinenschaufel, bei der ein Antioxidations-Abscheidungsschweißen angewandt wurde.

[0018] [Fig. 6](#) ist ein Diagramm, das Beziehungen zwischen W, Al und Co bei Legierungen gemäß der Erfindung zeigt.

[0019] Die Erfinder haben an Schweißlegierungen auf Nickelbasis im Hinblick auf ein Unterdrücken von Korngrenzen-Oxidationsrissen, wie sie dann auftreten, wenn bei hohen Temperaturen über 1.000°C Belastungen wirken, Verbesserungen vorgenommen. Im Ergebnis wurde eine Lebensdauererlängerung der Schweißstruktur erzielt.

[0020] Um Korngrenzenrisse durch Oxidation zu verhindern, ist es wesentlich, die Korngrenze gegen Risse inaktiv zu machen und auch die Oxidationsbeständigkeit von Legierungen zu erhöhen.

[0021] Bei der Erfindung wurde die Menge an Co erhöht, um Korngrenzen-Oxidationsrisse zu unterdrücken. Bei einem Pulverschweißmaterial wurde die Al-Menge erhöht, während die W-Menge relativ verringert wurde. Bei einem Drahtschweißmaterial wurde die Al-Menge relativ verringert, während die W-Menge erhöht wurde.

[0022] Gemäß der Erfindung ist ein Schweißmaterial geschaffen, das als zwangsweise vorhandene Elemente 18 bis 25 Gew.-% Co, 15–20 Gew.-% Cr, 1,5 bis 5,5 Gew.-% Al, 5,0 bis 14,0 Gew.-% W, 0,05 bis 0,15 Gew.-% C enthält, wobei der Rest aus Ni und üblichen Verunreinigungen besteht und wobei die Mengen von Co, Al und W auf vorbestimmte Bereiche kontrolliert sind.

Detaillierte Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen

[0023] Die Bauteile, bei denen die Erfindung angewandt wird, sind Wärmekraftwerke und chemische Anlagen, die hohen Temperaturen über 1.000°C unterliegen. Die Erfindung betrifft die Verlängerung der Lebensdauer von Teilen durch Abscheidungsschweißen zum Reparieren oder zur Prävention an Teilen, bei denen es zu Oxidationsverlusten oder Rissen kommen kann, in solcher Weise, dass das Fortschreiten der Oxidation und

von Rissen unterdrückt wird.

[0024] Die Erfindung ist bei der Anwendung bei Hochtemperaturteilen von Gasturbinen für industrielle Zwecke, wie Gasturbinenschaufeln, Düsen (statischen Schaufeln) usw. besonders wirkungsvoll. Insbesondere wird die Lebensdauer von Schaufeln und Düsen dadurch beträchtlich verlängert, dass an Teilen, an denen Oxidationsverluste auftreten oder vorhersehbar sind, eine Antioxidationsverlustschicht hergestellt wird. D.h., dass ein Reparaturschweißen und eine Bearbeitung am Abschnitt mit Oxidationsverlust angewandt werden oder ein Abscheidungsschweißen und eine Bearbeitung an diesem Abschnitt vorab angewandt werden.

[0025] Gemäß der Erfindung ist eine Schweißmaterialzusammensetzung geschaffen, bei der es sich um eine Superlegierung auf Nickelbasis mit einer γ' -Phase und ausgefällten Chromcarbiden handelt, mit 18 bis 25 Gew.-% Co, 15 bis 20 Gew.-% Cr, 1,5 bis 5,5 Gew.-% Al, 5 bis 14 Gew.-% W, 0,05 bis 0,15 Gew.-% C, 0 bis 0,02 Gew.-% B, 0 bis 1 Gew.-% mindestens eines der Elemente Ta, Nb, Ti, Mo, Re und Fe, 0 bis 0,5 Gew.-% mindestens eines der Elemente W, Zr, Seltenelemente und Y, 0 bis 1 Gew.-% Mn, 0 bis 0,5 Gew.-% Si, wobei der Rest aus Ni besteht und wobei Korrelationen zwischen den Mengen in Gew.-% für Al, W und Co wie folgt bestehen:

$$(GP \times 0,139 + 11) < [W] < (GP \times 0,139 + 16), \text{ mit } GP = (90[Al] - 5[Co]).$$

[0026] W ist ein Element, das zur Stabilisierung als Feststofflösung bei hohen Temperaturen effektiv ist wenn seine Menge zu groß ist, fällt eine σ -Phase aus, die eine schädliche Phase ist. Wenn die γ' -Phase ausfällt, wird Cr, das die σ -Phase stabilisiert aus der γ' in die Mutterphase ausgeschieden, so dass die Ausfällung der σ -Phase einfach werden kann.

[0027] Demgemäß ist es, wenn die Ausfällmenge der γ' -Phase groß ist, erforderlich, die Menge von W zu verringern, bei dem es sich um ein Element zur Stabilisierung der Feststofflösung handelt. Die Ausfällmenge der γ' -Phase wird durch Al und Co innerhalb der Legierungsreihe gemäß der Erfindung stark beeinflusst, und die Feststofflösungstemperatur, die ein Kriterium für die Ausfällmenge der γ' -Phase ist, kann durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$[\text{Feststofflösungstemperatur der } \gamma'\text{-Phase}] = 690 + (90[Al] - 5[Co]/^{\circ}\text{C}), \text{ wobei } [Al] \text{ und } [Co] \text{ Gew.}\% \text{-Wert für Al und Co sind.}$$

[0028] Bei der Erfindung wurde die Obergrenze des W-Zusatzes als Parameter GP untersucht. Wenn die Menge des W-Zusatzes zu klein ist, nimmt die Festigkeit von Legierungen merklich ab. So wird die W-Menge wie folgt bestimmt, damit eine Schweißstruktur mit effektiver Festigkeit erzielt wird.

[0029] Das Schweißmaterial ist eine Superlegierung auf Nickelbasis mit einer abgeschiedenen γ' -Phase, und zwischen den Mengen von Al, W und Co in Gew.-% besteht die folgende Beziehung. Dies ist in der [Fig. 6](#) dargestellt.

$$(GP \times 0,139 + 11) < [W] < (GP \times 0,139 + 16)$$

[0030] Seltenelemente werden als Mischmetall, als Ca oder Ce in einzelner Form oder in gemischter Form zugesetzt. Wenn das Schweißmaterial pulverförmig vorliegt, beträgt die Zusammensetzung 17 bis 19 Gew.-% Co, 4,5 bis 5,5 Gew.-% Al, 17 bis 19 Gew.-% Cr, 6 bis 8 Gew.-% W, 0,005 bis 0,015 Gew.-% B, 0,05 bis 0,15 Gew.-% C, andere erforderliche Elemente, wobei der Rest aus Ni besteht. Das Legierungspulver verfügt über eine mittlere Teilchengröße von 80 bis 170 μm .

[0031] Gemäß der Erfindung ist eine Schweißstruktur unter Verwendung des oben beschriebenen Schweißmaterials, das auf einem Muttermetall abgeschieden wird, geschaffen. Ein Beispiel für besonders nützliche Anwendungen sind Gasturbinenschaufeln oder Gasturbinendüsen, deren Spitzen mit den Schweißmaterialien geschweißt werden. Ferner ist ein Verfahren zum Reparieren von Gasturbinenschaufeln oder -düsen durch Schweißen des oben angegebenen Schweißmaterials auf deren Spitzenabschnitte, gefolgt von einer erforderlichen Bearbeitung zum Ausbilden derselben auf eine gewünschte Form, geschaffen.

[0032] Gasturbinenschaufeln oder -düsen werden durch Präzisionsguss der durch eine γ' -Phasestabilisierten Legierung mit hoher Festigkeit hergestellt. Da die Abkühlgeschwindigkeit beim Erstarren des Präzisionsgusses oder des unidirektionalen Gusses klein ist, tritt an den Grenzen von Dendriten oder an Korngrenzen Sedimentation auf. Ti ist ein typisches Sedimentationselement in Superlegierungen. Da Ti ein Element ist, das die γ' -Phase oder MC-Carbide stabilisiert, werden an den Dendritgrenzen und den Korngrenzen mehr MC-Carbide und γ' -Phase gebildet. Diese Sedimente führen selbst zu einem Pinning an Korngrenzen, um eine Bewegung derselben zu verhindern, so dass eine bei der Erstarrung gebildete baumartige Struktur (Dendrit) selbst bei ho-

her Temperatur erhalten bleibt.

[0033] Beim Abscheidungsschweißen an durch eine γ' -Phase stabilisierten Legierungen hoher Festigkeit muss die Schweißwärme klein sein, um Schweißrisse zu verhindern. Im Ergebnis ist die Erstarrungsgeschwindigkeit des Schweißmetalls hoch, und es werden kaum Erstarrungssedimente, im Vergleich zu Präzisionsgießmaterialien, gebildet. So existieren nur wenige an Korngrenzen vorhandene MC-Carbide, und wenn diese hohen Temperaturen unterzogen werden, besteht die Tendenz, dass sich die Korngrenzen bewegen, so dass gleichmäßige Korngrenzen gebildet werden können.

[0034] Risse entlang gleichmäßigen Korngrenzen bewegen sich leichter im Vergleich zu Korngrenzen von Dendriten mit ungleichmäßiger oder rauer Fläche. MC-Carbide fallen homogen in Körnern aus, wenn keine Sedimentation vorliegt, jedoch zeigt ein Carbide vom Cr_{23}C_6 -Typ, bei dem es sich um ein typisches Carbide von Superlegierungen handelt, die Eigenschaft, selbst dann an Korngrenzen auszufallen, wenn keine Sedimentation vorliegt.

[0035] Da jedoch bei durch eine γ' -Phase stabilisierten Legierungen mit hoher Festigkeit eine große Menge an Ti zugesetzt ist, werden MC-Carbide bei Temperaturen über 1.000°C stabil, so dass keine Cr_{23}C_6 -Carbide an Korngrenzen ausfallen.

[0036] Obwohl die γ' -Phase eine effektive Stabilisierphase zum Verbessern der Hochtemperaturfestigkeit ist, wird die Korngröße des Präzipitats aufgrund eines Ostwald-Wachstums bei einer Temperatur über 1.000°C groß, so dass die Fähigkeit der Ausfällungsstabilisierung merklich abnimmt.

[0037] In Abschnitten, in denen die Temperatur auf 1.000°C erhöht ist, ist die Festlösungsstabilisierung durch W oder Mo besser als die Ausfällstabilisierung durch die γ' -Phase. Da die γ' -Phase viel Al enthält, wird Al in der Mutterphase zum Mangel, wenn die γ' -Phase ausfällt. So ist es im Hinblick auf Antioxidation besser, wenn die γ' -Phase nicht ausfällt.

[0038] Wenn die Zusatzmenge an Ti 0,5 Gew.-% oder weniger beträgt, kann ein Carbide vom Cr_{23}C_6 -Typ, dessen Hauptkomponente Cr ist, bei Temperaturen über 1.000°C stabilisiert werden. Um dies zu bewerkstelligen, ist es erforderlich Cr und C mit Mengen von 15 bis 20 bzw. 0,05 bis 0,15 Gew.-% zuzusetzen. Eine übermäßige Cr-Zugabe führt zu einer schädlichen σ -Phase, und eine übermäßige Zugabe von C senkt die Duktilität aufgrund einer Zunahme von Carbiden.

[0039] Bei den Legierungen gemäß der Erfindung sind, wenn das Schweißmaterial ein Pulver ist, die Hauptkomponenten Ni, Co, Cr, Al, W und C. Die Al-Menge beträgt 3,5 Gew.-% oder mehr und die Festlösungstemperatur der γ' -Phase beträgt 5.050°C oder mehr. (D.h., dass die Antirisseigenschaft extrem hoch ist, da sich die γ' -Phase in der Matrix löst). Cr_{23}C_6 -Carbide kann bei Temperaturen über 1.050°C stabil vorhanden sein. Jedoch zeigt das Schweißmetall bei Temperaturen deutlich unter 1.050°C , beispielsweise bei Raumtemperatur, eine Phase, bei der die γ' -Phase ausgefallen ist.

[0040] Wenn das Schweißmaterial in Drahtform vorliegt, sind Ni, Co, Cr, Al, W und C Hauptkomponenten. Die Al-Menge beträgt 1,5 Gew.-% oder mehr, und die Festlösungstemperatur der γ' -Phase beträgt 900°C oder weniger. So ist die Struktur diejenige eines Cr_{23}C_6 -Carbids, das bei Temperaturen über 1.050°C stabil vorhanden sein kann.

[0041] Als typische Festlösungs-Stabilisiererelemente existieren W, Re, Ta, Nb und Mo; Mo bildet einen flüchtigen Oxidfilm, was einen nachteiligen Effekt auf die Hochtemperatur-Antioxidation hat, und so sollte W als Festlösungs-Stabilisiererelement vorhanden sein.

[0042] Hochschmelzende Elemente wie Mo, Re, Nb, Ta usw. sollten mit 1 Gew.-% oder weniger vorhanden sein. Wenn W übermäßig zugesetzt wird, kann die schädliche σ -Phase ausfallen. Daher beträgt die bevorzugte Menge an W 5 bis 14 Gew.-%.

[0043] Es ist erforderlich, die Menge an Al zu erhöhen, um die Antioxidationseigenschaften zu verbessern. Es ist bevorzugt, dass bei der Betriebstemperatur, d.h. 1.000°C die γ' -Phase nicht vorhanden ist. Daher kann die γ' -Phase bei niedrigen Temperaturen vorhanden sein, jedoch sollte sie bei derart hohen Temperaturen in der Matrix gelöst sein. Ferner ist die γ' -Phase, die einer Kaltbearbeitung abträglich ist, nicht erwünscht, um Schweißstäbe für TIG-Schweißen herzustellen. So sollte ihre Ausfälltemperatur auf ungefähr 950°C oder weniger kontrolliert werden.

[0044] Aus den obigen Gründen sollte die Ausfälltemperatur der γ' -Phase abgesenkt werden, während die Al-Menge erhöht wird, und es sind kleine Mengen an Ta, Nb und Ti bevorzugt, die die γ' -Phase stabilisieren.

[0045] Andererseits ist die Zugabe von Elementen, die die γ' -Phase bei hohen Temperaturen instabil machen, wirkungsvoll. Insbesondere ermöglicht es die Zugabe von Co, die Ausfälltemperatur der γ' -Phase abzusenken und die Al-Menge zu erhöhen.

[0046] Wenn eine übermäßige Menge an Co zugesetzt wird, fällt die σ -Phase aus; so ist Co mit 18 bis 25 Gew.-% vorhanden. Als Ergebnis einer Erhöhung von Co kann im Fall eines Pulvers Al mit einer Menge von 4,5 bis 5,5 Gew.-% zugesetzt werden, und im Fall eines TIG-Drahts kann Al mit 2 bis 3 Gew.-% zugesetzt werden. Im Hinblick auf die Arbeitskosten sollte die Zusatzmenge an Al 2 bis 5,5 Gew.-% betragen. Bei den oben beschriebenen Zusammensetzungen ist die Antioxidation verbessert, um Korngrenzenrisse zu unterdrücken und auch ein Glätten der Korngrenzen durch Ausfällen von Carbiden zu unterdrücken. Bei den obigen Zusammensetzungen sind bei einem Pulvermaterial Al und W mit Mengen von 4,5 bis 5,5 bzw. 6 bis 8 Gew.-% zugesetzt. Wenn Al und W mit Mengen von 1,5 bis 3 bzw. 8 bis 14 Gew.-% zugesetzt werden, können TIG-Schweißmaterialien geschaffen werden, deren Produktivität und Hochtemperatureigenschaften gut sind.

[0047] Als Stand der Technik, der Legierungen vom Typ mit Festlösungsstabilisierung offenbart, existiert die japanische Patentoffenlegung 2001-158929. Gemäß diesem Stand der Technik ist die Al-Menge klein. Bei der Erfindung ist die Co-Menge groß, was es ermöglicht, die Al-Menge zu erhöhen, um dadurch die Antioxidation zu verbessern.

[0048] Die oben beschriebene Erfindung beruht auf dem Gedanken, dass ein Cr_{23}C_6 -Carbid an Korngrenzen ausgefällt wird, um ein Glätten derselben zu verhindern und die Antioxidation zu verbessern.

[0049] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben ein Verfahren zum Verhindern des Glättens von Korngrenzen unter Verwendung einer η -Phase, untersucht, die für Legierungen auf Nickelbasis als schädliche Phase bekannt ist. Die η -Phase verfügt über eine Zusammensetzung, die derjenigen der γ' -Phase ähnlich ist.

[0050] Wenn die η -Phase ausfällt, wodurch die γ' -Phase, die eine Stabilisierungsphase ist, weniger wird, nimmt die Festigkeit eines Schweißabschnitts ab.

[0051] Während die η -Phase als schädliche Phase angesehen wird, existiert keine fatale Beeinträchtigung bei hoher Temperatur, da die γ' -Phase nur über geringe Stabilisierungsfähigkeiten verfügt. Ferner haben die Erfinder der Erfindung, als Ergebnis von Versuchen, herausgefunden, dass, da die η -Phase in Lamellenform ausgehend von den Korngrenzen als Startpunkt ausfällt, diese Korngrenzen zu einer ungleichmäßigen Fläche oder zickzackförmig werden, so dass die Lamellenstruktur Hindernisse gegen das Fortschreiten von Rissen bildet, wodurch das Fortschreiten von Korngrenzenrisse unterdrückt wird.

[0052] Um die η -Phase stabil auszufällen, ist es erforderlich, relativ große Mengen an Ti und Ta zuzugeben. Da Al die γ' -Phase stabilisiert, wodurch weniger η -Phase ausfällt, ist es nicht möglich, eine große Al-Menge zuzusetzen. Um die η -Phase auszufällen, kann die Al-Menge nicht erhöht werden, und die Ti-Menge kann nicht verringert werden. Daher kann die Antioxidation dieser Legierung nicht diejenige von Legierungen mit Cr_{23}C_6 -Ausfällung erreichen. Jedoch wird diese Legierung bei Abschnitten angewandt, bei denen die Tendenz des Auftretens von Spannungsrissen besteht, während die Oxidationsverluste gering sind, da die Antirisseigenschaften hervorragend sind.

[0053] Bei der Erfindung ist es sehr bedeutsam, die Beziehungen zwischen den Mengen von Co, Al und W auszuwählen. Wenn die Beziehung ungeeignet ist, bricht das Schweißmaterial, oder bei der Schweißtemperatur treten Risse auf. In einigen Fällen wird die Herstellung eines Drahts unmöglich oder sehr schwierig.

[0054] Bei der Erfindung wird die Beziehung zwischen Co, Al und W so ausgewählt, dass sie in die oben genannten Gleichungen fällt. In der japanischen Patentoffenlegung 2001-212325 sind Legierungen auf Nickelbasis zur Kaltbearbeitung offenbart, die 20 bis 35 Gew.-% Co, 0 bis 5 Gew.-% Al, 0 bis 6 Gew.-% W enthalten. Jedoch sind tatsächlich offenbarte Zusammensetzungen solche entsprechend (A) mit ungefähr 25 Gew.-% Co, ungefähr 1 Gew.-% Al und ungefähr 2 Gew.-% W, und (B) ungefähr 30 bis 35 Gew.-% Co, ungefähr 1 Gew.-% Al und ungefähr 2 Gew.-% W. Demgemäß offenbart der Stand der Technik keine Legierungen, die die Beziehung gemäß der Erfindung erfüllen würden.

[0055] Die Legierungen gemäß der Erfindung können übliche Verunreinigungen enthalten, wie nicht mehr als

0,1 Gew.-% Kupfer, nicht mehr als 0,02 Gew.-% Phosphor, nicht mehr als 0,02 Gew.-% Schwefel, nicht mehr als 0,03 Gew.-% Stickstoff und nicht mehr als 0,02 Gew.-% Sauerstoff.

[0056] Die Erfindung wird konkret wie folgt erläutert.

Beispiel 1

[0057] Es werden Oxidations- und Kriechtestergebnisse für Teststücke angegeben, die aus Schweißabscheidungsmaterialien hergestellt wurden, die durch Schweißmaterialien auf Turbinenschaufelmaterial erhalten wurden. In der Tabelle 1 sind Zusammensetzungen getesteter Schweißmetalle angegeben.

[0058] Die Schweißmetalle wurden durch ein Vakuum-Gaszerstäubungsverfahren oder ein Vakuum-Schmelzverfahren, Heißschmieden und Kaltziehen hergestellt. Das durch das Vakuum-Gaszerstäubungsverfahren hergestellte Pulver zeigte eine Teilchengröße von ungefähr 150 µm, wobei das Pulver durch ein Pulver-PTA-Verfahren auf eine Platte aufgetragen wurde.

[0059] Das durch Vakuumschmelzen, Heißschmieden und Kaltziehen erhaltene Material war ein Draht mit einem Durchmesser von 1,5 mm. Der Draht wurde durch ein TIG-Schweißverfahren auf eine Platte geschweißt. Die Legierung **2** gemäß der Erfindung und die Legierung **4** gemäß der Erfindung wurden einem Vakuum-schmelzvorgang unterzogen, um einen Barren von 10 kg zu erhalten, und dann erfolgte eine Heißbearbeitung zu einem Stab von einem Durchmesser von 15 mm; danach wurde der Stab zu einem Draht mit einem Durchmesser von ungefähr 1,5 mm kaltbearbeitet.

[0060] Die Legierung **2** gemäß der Erfindung und die Legierung **4** gemäß der Erfindung zeigten gute Heißbearbeitungseigenschaften und Kaltbearbeitungseigenschaften. Da das Schaufelmaterial A schwierig heißzubearbeiten war, wurde ein Stab mit einem Querschnitt von ungefähr 1,5 mm im Quadrat durch ein Entladungsbearbeitungsverfahren aus einem Präzisionsgussbarren ausgeschnitten.

[0061] Um die Antirisseigenschaften unter einem Überlagerungseffekt von Oxidation und Belastung zu untersuchen, wurde bei 1.050°C, wobei schlimme Oxidation auftrat, ein Kriechtest ausgeführt, und es wurden Zustände von Korngrenzenrissen und der Bruchzeitpunkt bei einem Material mit unterbrochenem Kriechen und einem gerissenen Material ausgewertet. Bei den Tests betrug die Belastung 19,6 MPa.

[0062] Die [Fig. 1](#) zeigt die Beziehung zwischen dem Unterbrechungszeitpunkt und der Rissdichte. Die Legierung **1** gemäß der Erfindung, die Legierung **2** gemäß der Erfindung und die Legierung **3** gemäß der Erfindung zeigten eine kleinere Rissdichte als das PTA-Material des Schaufelmaterials A und auch das TIG-Material des Schaufelmaterials A. Vergleichsbeispiele in den [Fig. 1](#), [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) bedeuten keinen Stand der Technik, sondern es handelt sich um Legierungen, die außerhalb der Zusammensetzungen gemäß der Erfindung liegen.

[0063] Die [Fig. 2](#) zeigt die Kriechbruchzeit von Legierungen. Die Legierung **1** gemäß der Erfindung, die Legierung **2** gemäß der Erfindung, die Legierung **3** gemäß der Erfindung und die Legierung **4** gemäß der Erfindung zeigen eine Kriechbruchzeit, die länger als die eines PTA-Materials des Schaufelmaterials A ist und gleich groß oder länger als die eines Präzisionsgussmaterials des Schaufelmaterials A ist.

[0064] [Fig. 3](#) zeigt Testergebnisse von Antioxidationstests der Legierungen. Der Antioxidationstest ist ein Wiederholungsoxidationstest, bei dem die Aufrechterhaltetemperatur und die Aufrechterhaltezeit 1.092°C bzw. 10 Stunden betragen und die Abkühltemperatur 200 °C. Die anfängliche Oberfläche des Teststücks betrug 150 mm². Die Legierungen **1** und **2** gemäß der Erfindung, die durch PTA-Schweißen hergestellt wurden, zeigten nach einem Test von 50 Zyklen beinahe keine Gewichtsänderung. Die Vergleichslegierung, die über eine Zusammensetzung außerhalb derjenigen gemäß der Erfindung verfügt, enthält 5 Gew.-% Al, was gleich ist wie bei den Legierungen **1** und **2** gemäß der Erfindung, jedoch zeigte sie schlechtere Antioxidationseigenschaften als die Legierungen **1**, **2** gemäß der Erfindung.

[0065] Die Legierungen **2** und **4** gemäß der Erfindung können leicht heißbearbeitet werden, und es können Draht- und Stabmaterialien zum TIG-Schweißen hergestellt werden, die bessere Antioxidationseigenschaften als das TIG-Material des Schaufelmaterials A zeigten, das schwierig kaltzubearbeiten ist. Die Al-Zusatzmenge beim Schaufelmaterial A beträgt 3 Gew.-%, jedoch ist die Legierung **2** gemäß der Erfindung, die 2 Gew.-% Al enthält, dem Schaufelmaterial A überlegen, das 3 Gew.-% Al enthält.

[0066] Gemäß den obigen Ergebnissen zeigten Legierungen gemäß der Erfindung Antioxidations- und Antirissbildungseigenschaften, die besser als die des Schaufelmaterials A als Muttermaterial waren.

Beispiel 2

[0067] Die Fig. 4(a) zeigt eine Seitenansicht einer Erststufenschaufel (Schaufel a) einer Gasturbine, bei der ein Reparaturschweißen mit der Legierung gemäß der Erfindung des Beispiels 1 angewandt wurde, wobei die Schaufel in einem tatsächlichen Kraftwerk für 2.000 Stunden verwendet worden war. Die Legierung gemäß der Erfindung wurde durch ein Pulver-PTA-Verfahren auf einen Abschnitt mit aufgetretenen Rissen und einen Abschnitt mit Oxidationsverlusten aufgebracht. Die Fig. 4-(b) zeigt ein Beispiel, bei dem der Schweißvorgang einer Legierung gemäß der Erfindung bei einer Schaufel in beschädigtem Zustand, ähnlich der Erststufenschaufel, ausgeführt wurde.

[0068] Es wurde die beschädigte Spitze der Schaufel b abgeschnitten, und dann wurde daran ein TIG-Schweißen ausgeführt. Schweißverfahren sind in der japanischen Patentoffenlegung 2001-123237 und der japanischen Patentoffenlegung 2001-158929 offenbart, wobei die Beschreibung des Schweißvorgangs in der Veröffentlichung einen Teil der vorliegenden Spezifikation bildet.

[0069] Die Fig. 5 veranschaulicht ein Abscheidungsschweißen auf einem Abschnitt, der leicht Oxidationsverlusten unterliegt. Der Abschnitt wurde zuvor aus der unbenutzten Schaufel c ausgeschnitten. Das Schweißmaterial war die Legierung 1 gemäß der Erfindung mit hervorragenden Antioxidationsseigenschaften.

[0070] In den Schaufeln a bis c konnten durch eine FPT-Untersuchung nach einem Abscheidungsschweißen keine Defekte wie Risse erkannt werden. Beim Betrachten der Struktur der Schweißstelle durch Herstellen von Schnitten wurden keine feinen Risse beobachtet. Unter Verwendung der Schaufeln a bis c konnte eine Verlängerung der Hochtemperaturteile erzielt werden.

[0071] Bei den Beispielen verwendete Legierungszusammensetzungen sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Legierungszusammensetzung (Gew.-%)

Element	Vergl. bsp. 1	Vergl. b sp. 2	Legierung 1 gem. der Erf.	Legierung 2 gem. der Erf.	Legierung 3 gem. der Erf.	Legierung 4 gem. der Erf.	Schaufelmaterial
Ni	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Al	3,0	5,0	5,0	2,0	5,0	2,0	3,0
Co	9,5	9,5	18,0	23,0	23,0	23,0	9,5
Cr	18,0	18,0	18,0	18,0	15,0	18,0	14,0
Mo	5,0	2,0	0	0	0	0	1,6
Ta	2,0	2,0	0	0	0	0	3,0
Ti	0	0	0	0	0	0	5,0
W	4,0	4,0	7,0	13,0	10,0	10,0	4,0
B	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012
C	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

[0072] Gemäß der Erfindung war es möglich, Oxidationsverluste und Risse zu reparieren, wie sie beim Betreiben einer tatsächlichen Anlage auftraten; da das reparierte Schweißmetall zeigt, war eine Lebensdauererweiterung von Teilen möglich. Es war auch möglich, Oxidationsverluste durch vorab erfolgreiches Anwenden eines Schweißens mit den Legierungen gemäß der Erfindung an Abschnitten, an denen Oxidationsverluste vorhersehbar sind, zu verhindern.

Patentansprüche

1. Schweißmaterialzusammensetzung, die eine Superlegierung auf Nickelbasis darstellt, die eine γ' -Phase und ausgefällte Chromkarbide aufweist und 18 bis 25 Gew.-% Co, 15 bis 20 Gew.-% Cr, 1,5 bis 5,5 Gew.-% Al, 5 bis 14 Gew.-% W, 0,05 bis 0,15 Gew.-% C, 0 bis 0,02 Gew.-% B, 0 bis 1 Gew.-% Ta, Nb, Ti, Mo, Re und/oder Fe, 0 bis 0,5 Gew.-% V, Zr, Seltenelemente und/oder Y, 0 bis 1 Gew.-% Mn, 0 bis 0,5 Gew.-% Si und als Rest Ni und unvermeidliche Verunreinigungen enthält, wobei zwischen den Mengen von Al, W und Co in Gew.-% folgende Beziehungen bestehen:

$$(GP \times 0,139 + 11) < [W] < (GP \times 0,139 + 16), \text{ mit } GP = (90[Al] - 5[Co])$$

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Legierung ein Pulvermaterial einer Zusammensetzung ist, die 17 bis 19 Gew.-% Co, 4,5 bis 5,5 Gew.-% Al, 17 bis 19 Gew.-% Cr, 6 bis 8 Gew.-% W, 0,005 bis 0,02 Gew.-% B und 0,05 bis 0,15 Gew.-% C enthält, wobei die Teilchengröße des Pulvers 80 bis 170 Mikrometer beträgt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Legierung in Drahtform vorliegt, die eine Zusammensetzung aufweist, die 20 bis 24 Gew.-% Co, 17 bis 19 Gew.-% Cr, 2 bis 3 Gew.-% Al, 10 bis 14 Gew.-% W, 0,05 bis 0,15 Gew.-% C und 0,005 bis 0,02 Gew.-% B enthält.

4. Auf einem Muttermaterial aufgebrachte Schweißstruktur, deren geschweißtes Metall eine Schweißmaterialzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 aufweist.

5. Gasturbinenschaufel, deren Spitze eine Schweißmaterialzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 aufweist.

6. Verfahren zum Reparieren einer Gasturbinenschaufel oder einer Düse, wobei eine Schweißzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 auf die Spitze der Schaufel oder Düse aufgeschweißt wird und der geschweißte Abschnitt zu einer gewünschten Form geformt wird.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

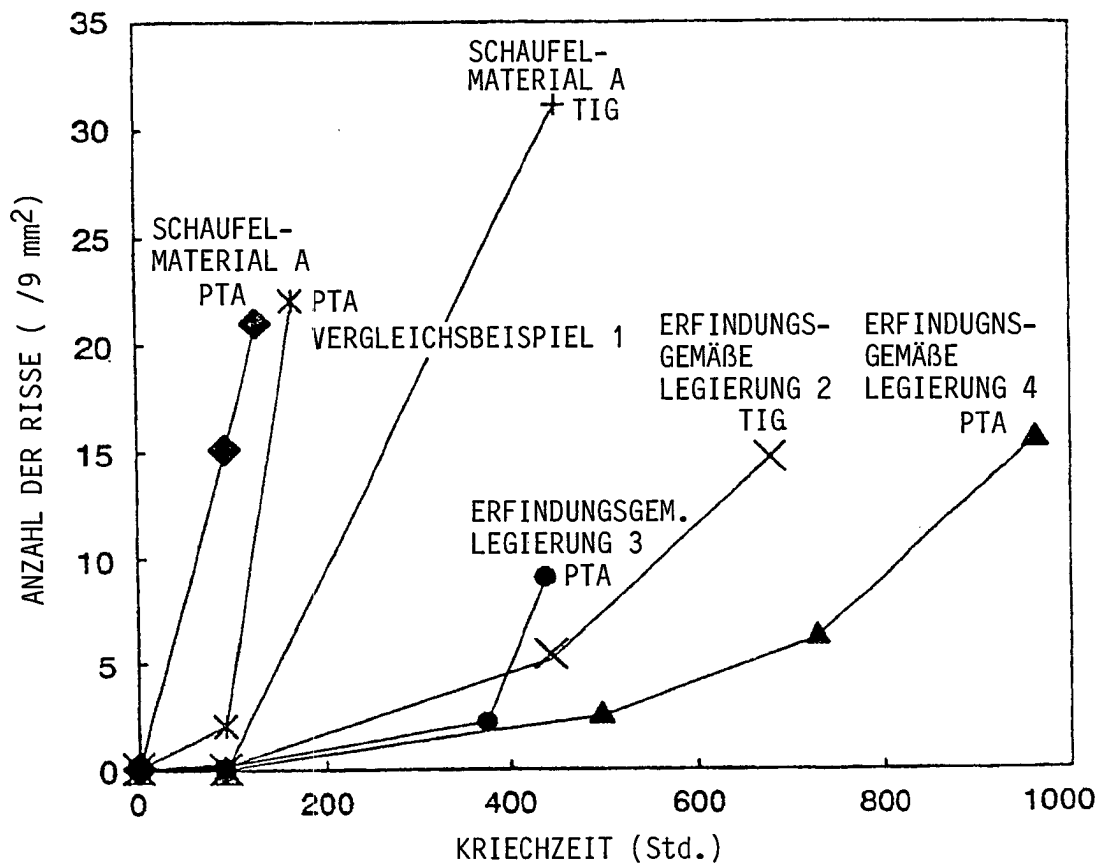


FIG. 2

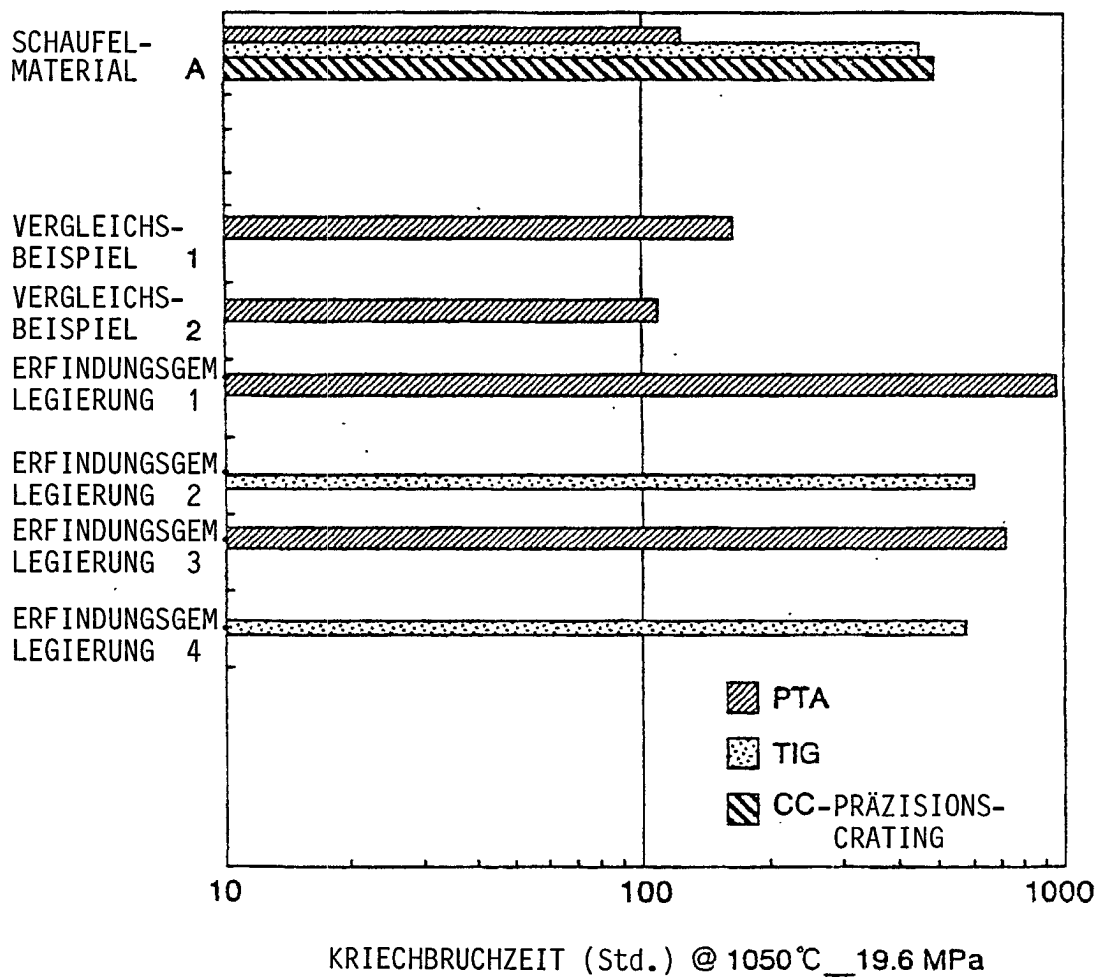


FIG. 3

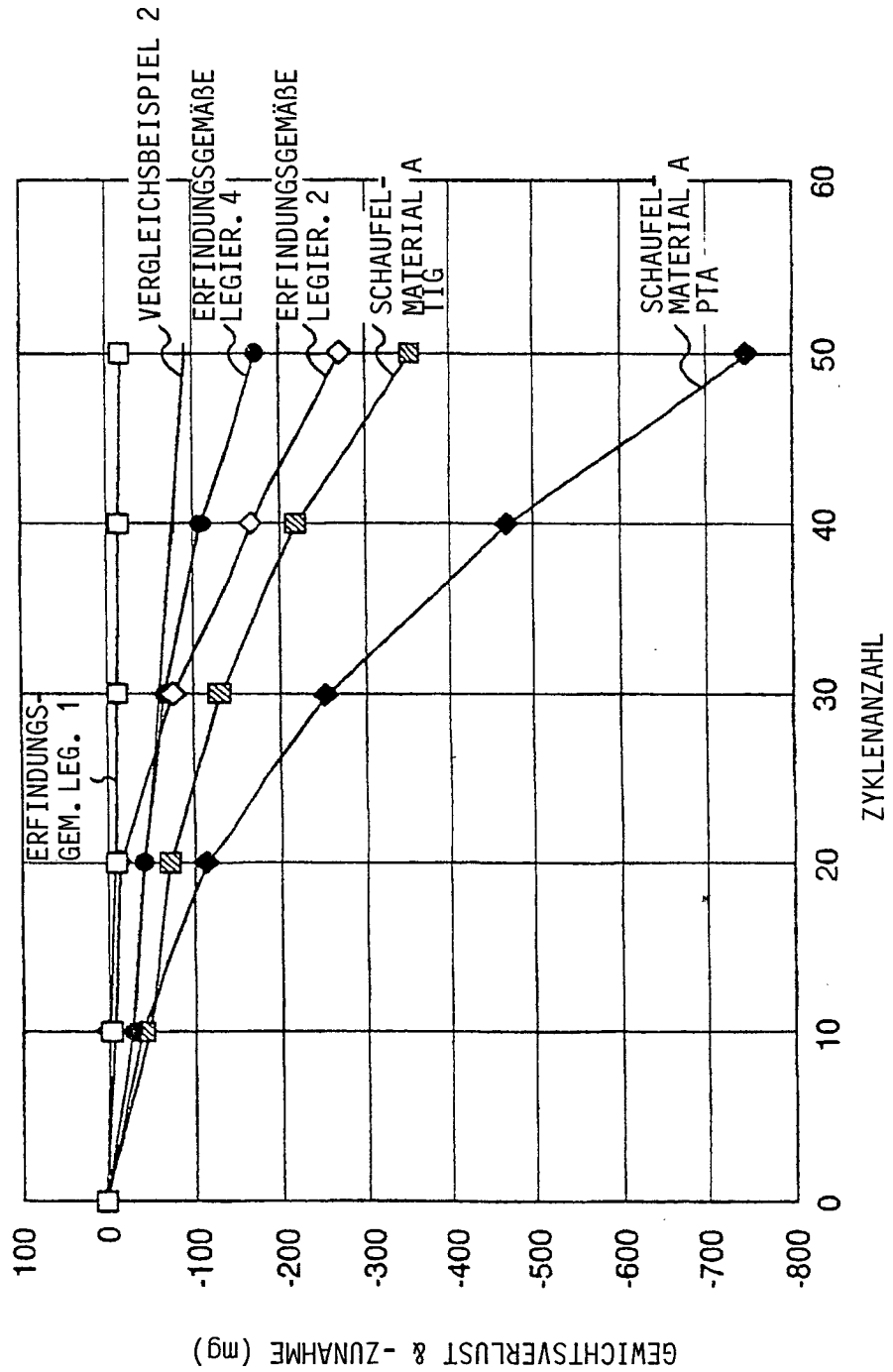


FIG. 4a

REPARIERTE SCHAUFEL 1
NACH DEM BETRIEB

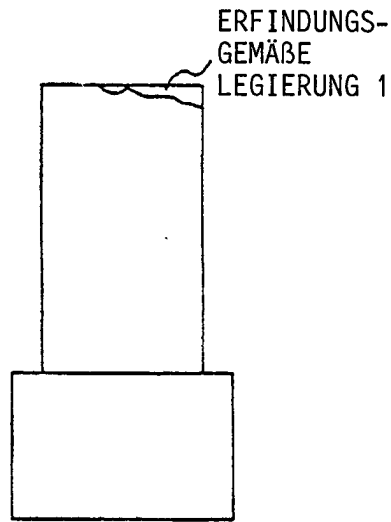


FIG. 4b

REPARIERTE SCHAUFEL 2
NACH DEM BETRIEB

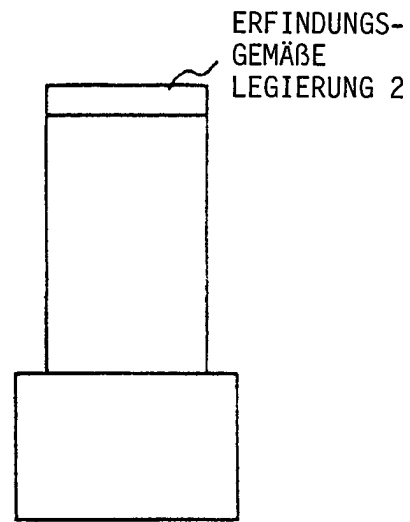


FIG. 5

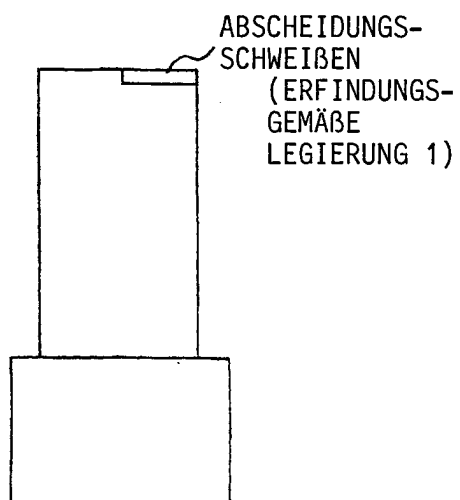


FIG. 6

