

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162942 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 6095/84

(51) Int.Cl.5

C 22 F 1/10

(22) Indleveringsdag: 19 dec 1984

(41) Alm. tilgængelig: 28 jun 1985

(44) Fremlagt: 30 dec 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 27 dec 1983 US 565487

(71) Ansøger: *UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION; 1 Financial Plaza; Hartford, Connecticut 06101, US

(72) Opfinder: Edgar E. *Brown; US, David R. *Malley; US, Daniel F. *Paulonis; US

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Magnus Jensens Eftf.

(54) Fremgangsmåde til smedning af finkornede støbte nikkelbaserede varmefaste legerede materialer

(56) Fremdragne publikationer

DK pat. nr. 153336
GB pat. nr. 1253755

(57) Sammen drag

6095-84

Fremgangsmåde til smedning af støbte superlegeringer. Smedbarheden af superlegeringsmaterialer foreges ved udvikling af en modnet mikrostruktur. Den fuldstændige smedning udføres normalt i en række trin med mellemliggende varmebehandlinger til modifikation af den modnede mikrostruktur.

DK 162942 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til smedning af finkornede støbte nikkelbaserede varrefaste legerede materialer som angivet i krav 1's indledning.

5 Legeringer på nikkelbasis finder stor anvendelse i gasturbinemotorer. En særlig anvendelse er turbineplader. De egenskaber, som kræves af materialet til sådanne plader, er vokset i takt med motorernes ydelse. I de tidligste motorer benytter man smedestål og stållegeringer til pladerne.
10 Disse materialer blev snart erstattet af den første generation af superlegeringer på nikkelbasis såsom "waspaloy", som lader sig smede, omend ofte med nogen vanskelighed.

Legeringer på nikkelbasis får en stor del af deres styrke
15 fra tilstedeværelsen af gamma'-fasen. Ved udviklingen af superlegeringer på nikkelbasis har der været en bevægelse mod en øget gamma'-rumfangsbrøkdeltal til forøgelse af styrken. Den waspaloy-legering, som blev benyttet i de tidlige motorplader, indeholdt ca. 25 rumfangsprocent af gamma'-fasen,
20 medens nyere legeringer til plader indeholder 40-70% af denne fase. Desværre vil en forøgelse af gamma'-fasen, som giver en stærkere legering, i høj grad nedsætte legeringens smedbarhed. Waspaloy-materialet ville i og for sig kunne smedes ud fra støbte blokke som udgangsmateriale, men
25 de senere udviklede kraftigere pladematerialer kan ikke smedes på pålidelig måde, men kræver brugen af den mere bekostelige pulvermetallurgi til opnåelse af et formgivet pladeforprodukt, som på økonomisk måde kan bearbejde de endelige dimensioner. En proces på basis af pulvermetallurgi,
30 som har fået en betydelig succes ved fremstillingen af motorplader, er beskrevet i USA patentskrifterne 3.519.503 og 4.081.295. Denne proces har vist sig at være særdeles god, når man går ud fra pulvermetallurgisk materiale, men den er mindre egnet, når man går ud fra støbte materialer.

35

Af andre patentskrifter, som angår plademateriale, kan næv-

nes USA patentskrifter nr. 3.802.938, 3.975.219 og 4.110.131.

5 Sammenfattende kan man altså sige, at udviklingen mod pladematerialer med større styrke har medført fremstillingsvanskeligheder, som kun har kunnet løses ved, at man er gået over til bekostelig pulvermetallurgi.

10 Formålet med opfindelsen er at anvise en fremgangsmåde, ved hjælp af hvilken materialer med stor styrke let kan smedes. På denne måde forøges smedbarheden af legeringer på nikkelbasis i høj grad.

15 Der anvises en fremgangsmåde til smedning af støbte legeringer, som indeholder over 40 rumfangsprocent gamma'-fase, og som normalt betragtes som ikke smedbare.

20 Legeringerne på nikkelbasis får det meste af deres styrke fra tilstedeværelsen af en fordeling af gamma'-partikler i gamma-grundmassen. Denne fase er baseret på forbindelsen Ni_3Al , hvor forskellige legeringselementer som Ti og Nb delvis erstatter Al. De ildfaste elementer Mo, W, Ta og Nb forøger også styrken af gamma-grundmassefasen. Normalt forefindes der betydelige tilsætninger af Cr og Co tillige 25 med de elementer, som forekommer i mindre mængder såsom C, B og Zr.

30 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Følgende kendte teknik skal nævnes:

35 Teknikken ifølge dansk patentskrift nr. 153336 adskiller sig fra indholdet af den foreliggende opfindelse ved, at materialet ikke opvarmes til så tæt ved gamma'-solvustemperaturen som materialet ifølge den foreliggende opfindelse, og følgelig er mulighederne for fremstillingen af virkelig

store gamma'-partikler ikke til stede. Ifølge den kendte teknik går der endvidere ud fra metalpulver, medens opfindelsen angår fremstillingen af genstande ud fra blokke eller plader. Endelig dannes der ifølge den kendte teknik en yderst fin kornstørrelse, hvilket muliggør formning under betingelser, som ligner superplasticitet. En sådan fin kornstørrelse kommer ikke i betragtning i forbindelse med den foreliggende opfindelse.

10 Ifølge engelsk patentskrift nr. 1.253.755 anvises dannelsen af en stor gamma'-størrelse til forbedring af formbarheden og svejseevnen ved stuetemperatur. Den gamma'-størrelse, som opnås ifølge denne kendte teknik, kommer ikke på højde med den ifølge opfindelsen opnåede, fordi den benyttede varmebehandling er en anden end ifølge opfindelsen, idet 15 materialet ikke opvarmes til så tæt ved gamma'-solvustemperaturen som ifølge opfindelsen, og afkølingshastigheden i nærheden af gamma'-solvus ses at være højere end ifølge opfindelsen. De ifølge den kendte teknik opnåede egenskaber 20 har ikke meget til fælles med den ifølge opfindelsen opnåede smedbarhed ved høj temperatur.

Fordelagtige udførelsesformer fremgår af krav 2 og 3.

25 Tabel I viser nominelle sammensætninger af en række legeringer, som benyttes under varmebearbejdningsbetingelser. Waspaloy kan smedes konventionelt ud fra et støbt materiale. De resterende legeringer formgives normalt ud fra pulver, enten ved direkte HIP-konsolidering (hot isostatic 30 pressing) eller ved smedning af konsoliderede pulverforprodukter. Smedning er normalt ikke gennemførlig på grund af den store gamma'-brøkdelt, skønt "astroloy" undertiden kan smedes uden anvendelse af pulverteknologi.

35 Et område for sammensætning, som omfatter legeringerne i tabel I, samt andre legeringer, som synes at være bearbejdelige ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, (i vægtpro-

cent): 5-25% Co, 8-20% Cr, 1-6% Al, 1-5% Ti, 0-6% Mo, 0-7% W, 0-5% Ta, 0-5% Nb, 0-5% Re, 0-2% Hf og 0-2%V, medens resten i hovedsagen består af Ni tillige med mindre betydelige elementer C, B og Zr i de sædvanlige mængder. Summen af Al og Ti vil normalt ligge i området 4-10%, og summen af Mo + W + Ta + Nb vil normalt ligge i området 2,5-12%. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er generelt anvendelig på legeringer på nikkelbasis med gamma'-indhold op til 75 rumfangsprocent, men den er særlig anvendelig i forbindelse med legeringer, som indeholder mere end 40 og fortrinsvis mere end 50 rumfangsprocent gamma'-fase, og som derfor ellers er usmedbar ved gængs teknik (altså ved ikke-pulvermetallurgi).

15

20

25

30

35

- 5 -

TABEL I

	Waspaloy	Astroloy	RENÉ 95	AF 115 ⁽²⁾	RCM 82 ⁽³⁾ MERL 76	IN 100 ⁽¹⁾
5	Co	13,5	17	8	18	15
	Cr	19,5	15	13	12	10
	Al	1,3	4	3,5	3,8	4,5
10	Ti	3,0	3,5	2,5	3,9	4,7
	Mo	4,3	5,25	3,5	3,0	3
	W	-	-	3,5	6,0	-
	Nb	-	-	3,5	1,7	-
15	C	0,08	0,06	0,07	0,05	0,18
	B	0,006	0,03	0,010	0,02	0,014
	Zr	0,06	-	0,05	0,05	0,06
20	Ni	rest	rest	rest	rest	rest
	%gamma ⁽⁴⁾	25	40	50	55	65

(1) Indeholder også 1,0% V

(2) Indeholder også 0,75% Hf

(3) MERL 76 indeholder 0,4% Hf

25 (4) Rumfangsprocent

Opfindelsen skal forklares nærmere i forbindelse med tegningen, hvis eneste figur viser et driftsdiagram af en udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

30 Den første betingelse i forbindelse med fremgangsmåden ifølge opfindelsen er, at udgangsmaterialet er et støbt ma-

35

teriale med fin kornstørrelse. I forprodukter til plader til turbinemotorer til smedning, som er blevet støbt under anvendelse af gængs teknik, vil kornstørrelsen være væsentlig højere end ifølge ASTM-3 med typiske kornstørrelser over 12,7 mm. I forbindelse med den foreliggende opfindelses fremgangsmåde kræves der en kornstørrelse, som er lig med eller under den ifølge ASTM-0 og fortrinsvis finere end ifølge ASTM-2. Nedenstående tabel viser forholdet mellem ASTM-nummer og gennemsnitlig korndiameter.

10

Tabel

	<u>ASTM nr.</u>	<u>Gennemsnitlig korndiameter, mm</u>
	- 1	0,50
15	0	0,35
	1	0,25
	2	0,18
	3	0,125

20 Fordringerne til kornstørrelsen betyder således, at udgangsmaterialet til brug i forbindelse med den omhandlede fremgangsmåde skal være væsentlig mere finkornet end gængs støbt materiale. En metode til opnåelse af et finkornet udgangsmateriale fremgår af USA patentskrift nr. 25 4.261.412. I forbindelse med fremgangsmåden ifølge opfindelsen har man især benyttet et udgangsmateriale fra firmaet bag nævnte patentskrift, Special Metals Corporation, idet dette materiale antages at være fremstillet efter anvisningen i patentskriftet.

30

Det finkornede udgangsmateriale underkastes typisk en HIP-behandling (hot isostatic pressing). Denne behandling består i, at man samtidig udsætter materialet for høje temperaturer, fx 1093°C, og højere ydre fluidumtryk, fx 103,4 MPa. En sådan HIP-behandling vil have den gavnlige virkning at lukke den interne mikroporøsitet, som normalt findes hos støbeemner af legering, og den kan også have en

35

gunstig virkning på hele homogeniteten af materialet. HIP-behandlingen er muligvis ikke nødvendig, hvis den endelige anvendelse af legeringskomponenten er en ikke-kritisk anvendelse, hvor porøsiteten kan accepteres. Hvis der forefindes en proces, hvor der frembringes en porøsfri støbning, kan HIP-behandlingen ligeledes undværes.

Det næste trin i processen er en ældningsvarmebehandling. Formålet med dette trin er at frembringe en grov gamma'-fordeling. Det har vist sig, at en grov gamma'-fordeling i høj grad nedsætter materialets tilbøjelighed til revnedannelse og også nedsætter materialernes flydespænding. Den modnede struktur kan frembringes ved, at man holder materialet ved en temperatur en smule, fx 5,5-55°C, under gamma'-solvustemperaturen i et langt tidsrum. En sådan behandling vil frembringe en gamma'-partikelstørrelse af størrelsesordenen 1-2 μm . I forbindelse med den foreliggende opfindelse er en modnet struktur en sådan, hvor den gennemsnitlige gamma'-partikelstørrelse ved smedetemperaturen overstiger 0,7 μm og fortrinsvis overstiger 1 μm . Til sammenligning forholder det sig på den måde, at når materialet modtager en konventionel varmebehandling bestående i en opløsningsvarmebehandling efterfulgt af en bratkøling og atter efterfulgt af ældning (til frembringelse af gode mekaniske egenskaber), vil gamma'-størrelsen være mindre end ca. 0,5 μm .

Efter ældningsbehandlingen smedes materialet isotermt. Udtrykket isotherm smedning omfatter processer, hvor temperaturen af formen eller sænken ligger tæt ved temperaturen af smedeforproduktet, dvs. $\pm 55-110^\circ\text{C}$, og hvor temperaturændringerne under processen er små, dvs. $\pm 55^\circ\text{C}$. En sådan fremgangsmåde udføres under anvendelse af forme eller sænker, som opvarmes til i nærheden af emnets temperatur. Den isotherme smedning udføres ved en temperatur, som ligger nær ved, men under gamma'-solvustemperaturen, og fortrinsvis 55-110°C under gamma'-solvustemperaturen. Brugen af en smedetemperatur i dette område giver en delvis rekrySTALLI-

seret mikrostruktur med en forholdsvis fin kornstørrelse.

Det kan være nødvendigt at udføre rutineeksperimenter til bestemmelse af den maksimale reduktion, som kan overtages under dette isoterme smedetrin. Normalt vil den nødvendige reduktion til frembringelse af den ønskede endelige form og den ønskede mængde arbejde på materialet ikke kunne opnås i et smedetrin uden revnedannelse. Til undgåelse af revner anvendes der flere smedetrin tillige med de fornødne mellemtiliggende ældningsbehandlingstrin. Når den rette mængde arbejde, bestemt ved forsøg, er blevet opnået, fjernes materialet fra smedeapparatet og underkastes en anden varmebehandling eller valgfrit to varmebehandlinger. Som vist i fig. 1, er den første varmebehandling en sådan, som frembringer en betydelig mængde rekrySTALLISATION, dvs. mere end ca. 20 rumfangsprocent, og den anden varmebehandling er en anden ældningsvarmebehandling. RekrySTALLISATIONSvarmebehandlingen udføres normalt under betingelser, som er meget nær de samme som de betingelser, som kræves til en ældningsvarmebehandling, så at de to varmebehandlinger ofte kan kombineres. RekrySTALLISATIONSvarmebehandlingen udføres fortrinsvis over den isoterme smedetemperatur, men dog under gamma'-solvus, medens ældningsvarmebehandlingen udføres under de ovenfor nævnte betingelser. Det skal bemærkes, at temperaturen for den anden ældningsvarmebehandling muligvis ikke er nøjagtig den temperatur, som er optimal for den første ældningsvarmebehandling. Dette skyldes en lille forandring i gamma'-solvustemperaturen, som kan forekomme under behandlingen som følge af forøget homogenitet.

Efter den anden ældningsvarmebehandling foretages der yderligere isotherm smedning. Det skal igen bemærkes, at de optimale betingelser for den anden isoterme smedning kan afvige noget fra betingelserne for den første isoterme smedning, og typisk kan der accepteres en større mængde deformation i det andet smedningstrin uden revnedannelse. Hvis

den ønskede slutkonfiguration ikke kan opnås under anvendelse af to isoterme smedetrin, kan man foretage yderligere trin omfattende rekrySTALLISATIONS- og ældningsvarmebehandling efterfulgt af isotherm smedning; indtil den ønskede fi-
5 guration er opnået, underkaster man materialet en gængs opløsningsvarmebehandling og ældning med henblik på etablering af et optimum af endelig gamma'-morfologi til opnåelse af maksimale mekaniske egenskaber under brugen.

10 Andre fordele vil fremgå af det følgende og af tegningen, som illustrerer en udførelsesform.

Et materiale indeholdende 18,4% Co, 12,4% Cr, 3,2% Mo, 5% Al, 4,4% Ti, 1,4% Nb, 0,04% C, rest i hovedsagen nikkell,
15 fås i form af et cylindrisk støbelegeme med en diameter på 12,7 cm og en længde på 127 cm. Kornstørrelsen svarer omtrent til ASTM-O (0,35 mm gennemsnitlig korndiameter). Denne støbning fås fra Special Metals Corporation og antages at være fremstillet under anvendelse af teknikken ifølge
20 USA patentskrift nr. 4.261.412. Dette materiale har en eutektisk gamma'-solvustemperatur på ca. 1204°C.

Materialet underkastes HIP-behandling (hot isostatic pressing) ved 1182°C og ved et tryk på 103,4 MPa i 3 timer.
25 Materialet ældes derpå ved 1121°C i 4 timer og smedes isothermt ved 1121°C under anvendelse af forme eller sænker, som er opvarmet til 1121°C. Der opnås en reduktion på 50% under anvendelse af en deformationshastighed på 0,1 cm/cm/min. Materialet rekrySTALLISERES derpå ved 1149°C i 1 time
30 og modnes ved 1121°C i 4 timer.

Sluttrinnet i behandlingen er isothermsmedning ved 1121°C ved en deformationshastighed på 0,1 cm/cm/min. til opnåelse af
35 80%. Der gøres et forsøg på at smede dette materiale uden anvendelse af sekvensen ifølge opfindelsen, og der konstateres revnedannelse ved en reduktion på 30%.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til smedning af finkornede støbte nikkellaserede varrefaste legerede materialer indeholdende gamma'-fase og med en kornstørrelse på 0,25 mm eller finere, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter følgende trin:
- 5 a. ældning af materialet ved en temperatur noget under gamma'-solvustemperaturen i et tidsrum, som er tilstrækkeligt til opnåelse af en gamma'-partikelstørrelse
- 10 over 0,7 μm , og
- b. Isotermisk smedning af det ældede materiale.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at ældningstrinet udføres ved en temperatur på 5,5 til
- 15 55°C under gamma'-solvustemperaturen, og at den isotermiske smedning udføres ved en temperatur ca. 55 til 110°C under gamma'-solvustemperaturen.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at der efter den første isotermiske smedning udføres en rekrySTALLISATION af materialet efterfulgt af en
- 20 ny ældning af materialet, og at det således opnåede ældede materiale smedes yderligere isotermisk.

25

30

35

